

Die Kurven konstanter Erzeugungswärme für elastische Flüssigkeiten.

Von

A. FLIEGNER.

Wenn eine elastische Flüssigkeit aus einem Raum mit höherem Druck vollkommen adiabatisch ausströmt und in einem anderen Raum unter tieferem Druck isoliert zur Ruhe kommt, so nimmt sie schliesslich, wie die Thermodynamik nachweist, aussen dieselbe Erzeugungswärme $A(U + pv)$ an, die sie vorher im Inneren hatte. Für ein vollkommenes Gas, welches sonst genügend genau der Zustandsgleichung $pv = RT$ folgt, sollte man daher erwarten, dass seine Temperatur aussen wieder der inneren gleich wird. Die bekannten Versuche von Joule und Thomson aus dem Jahre 1854 haben aber eine gewisse Abkühlung ergeben, und dieses Verhalten ist später von Linde für seine Maschinen zur Verflüssigung der Gase ausgenutzt worden. Bei weiteren, von anderen Beobachtern unter anderen Verhältnissen angestellten Versuchen hat sich dagegen auch nach der Beruhigung umgekehrt eine Erwärmung des Gases gezeigt. Und zwar trat für gleich bleibende Pressungsgrenzen die Abkühlung bei tieferen, die Erwärmung bei höheren Temperaturen auf. Dazwischen lag eine Grenze, bei der sich die Temperatur nicht änderte. Diese Grenztemperatur wird „Inversionstemperatur“ genannt.

Allerdings versteht man unter dieser Benennung nicht immer genau das Gleiche. So nehmen z. B. Olszewski¹⁾ und Dickson²⁾ zwei bestimmte, endlich verschiedene Pressungen an, innen p_1 , aussen p_2 , und suchen dazu diejenige innere Temperatur T_1 auf, für welche die äussere T_2 der innern T_1 gleich, oder der Quotient

$$\frac{T_1 - T_2}{p_1 - p_2} = 0$$

¹⁾ Phil. Mag. 1907, Bd. 13, S. 722—724.

²⁾ Phil. Mag. 1908, Bd. 15, S. 126—146.

wird. Das ist ihre Inversionstemperatur. Diese ergibt sich dabei als abhängig von beiden Grenzpressungen p_1 und p_2 . Andere dagegen, wie Porter¹⁾ und Vogel²⁾, nehmen die Differenzen unendlich klein an, d. h. sie setzen den Differentialquotienten

$$\frac{dT}{dp} = 0.$$

Die so bestimmte Inversionstemperatur hängt nur noch von einem einzigen Druck ab. Diese zweite Erklärung des Begriffes „Inversionstemperatur“ lässt einfachere Formeln erwarten. Ausserdem dürfte sie auch die für die technischen Anwendungen zweckmässigere sein. Daher will ich mich ihr bei den folgenden Entwicklungen anschliessen.

Um festzustellen, unter welchen Bedingungen eine Abkühlung, unter welchen eine Erwärmung auftritt und wo die Grenze liegt, erscheint es als das Einfachste, unmittelbar die Kurven konstanter Erzeugungswärme, $A(U + pv) = \text{const.}$, nach dem Verlauf der Temperatur gegenüber dem Druck zu untersuchen. Solche Untersuchungen liegen auch schon vor, nur haben sie teilweise auf recht unbequeme Ausdrücke geführt. Namentlich lassen sie aber die Vorgänge in der Nähe und innerhalb des kritischen Punktes ganz unberücksichtigt, und gerade diese spielen bei den Anwendungen auf Verflüssigung der Gase eine wichtige Rolle.

Bei Untersuchungen dieser Art darf natürlich nicht mehr die gewöhnliche Gasgleichung in der einfachen Gestalt $pv = RT$ verwendet, vielmehr muss von einer der allgemeinen Zustandsgleichungen ausgegangen werden. Als solche will ich hier die von van der Waals aufgestellte benutzen, weil sie unter allen vorgeschlagenen Gleichungen noch die einfachste Gestalt besitzt. Sie gibt zwar die wirklichen Verhältnisse durchaus nicht genau wieder, aber doch immerhin wesentlich richtig. Daher können die folgenden Entwicklungen und Ergebnisse allerdings auch keinen Anspruch auf zahlenmässige Genauigkeit erheben. Dagegen sollten sie das Wesentliche der zu untersuchenden Vorgänge ebenfalls richtig erkennen lassen. Soweit übrigens die dabei nötigen Formeln noch nicht in den thermodynamischen Lehrbüchern enthalten sind, soll der Deutlichkeit wegen ihre Herleitung kurz angedeutet werden.

Die Zustandsgleichung von van der Waals hat die Gestalt:

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

¹⁾ Phil. Mag. 1906, Bd. 11, S. 554—568.

²⁾ Sitzungsberichte d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissenschaften, Math. phys. Kl. 1904, S. 1—11.

worin a , b und R Konstanten bedeuten, die für jede Gasart besondere Zahlenwerte besitzen.

Als Vorbereitung für die weiteren Untersuchungen müssen zunächst einige thermodynamische Grössen bestimmt werden, so wie sie dieser Zustandsgleichung entsprechen. Zuerst ist es nötig, das Verhalten der spezifischen Wärmen: c_v bei konstantem Volumen und c_p bei konstantem Druck festzustellen. Für diese Grössen gelten die allgemeinen Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = AT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \quad (2) (3)$$

Die partiellen Derivierten auf den rechten Seiten dieser beiden Ausdrücke müssen aus der Zustandsgleichung berechnet werden. Zu diesem Zwecke differenziert man Gleichg. (1) zunächst einmal vollständig. Das gibt:

$$(v-b) dp + \frac{pv^3 - a(v-2b)}{v^3} dv = R dT. \quad (4)$$

Setzt man in dieser Gleichung erst $dv = 0$, dann $dp = 0$, so erhält man die beiden ersten partiellen Derivierten zu:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{Rv^3}{pv^3 - a(v-2b)}. \quad (5) (6)$$

Nach Gleichg. (5) ist $(\partial p / \partial T)_v$ von T unabhängig. Daher verschwindet die zweite partielle Derivierte $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$, und damit folgt aus Gleichg. (2), dass c_v von v unabhängig sein muss. Dagegen kann es sich vielleicht mit T ändern. Ausreichende Versuche über diese Grösse liegen für die tiefen Temperaturen, die hier in Frage kommen, noch nicht vor. Bisher ist nur atmosphärische Luft von Witkowski¹⁾ untersucht worden. Dieser Beobachter findet, ähnlich wie Lussana, die spezifischen Wärmen vom Druck abhängig. Er gibt für Luft

$$c_v = 0,169 + \alpha(p-1),$$

wo p in Atmosphären zu 760 mm Hg einzusetzen ist. α hängt von der Temperatur ab, und zwar wächst es angenähert hyperbolisch von 0,00008 bei 0° C bis 0,0135 bei -140° C. Dieses c_v wäre also eine Funktion von p und T , oder, wenn p nach der Zustandsgleichung eliminiert wird, von v und T . Eine derartige spezifische Wärme bei konstantem Volumen steht aber mit der van der Waals'schen Gleichung nicht im Einklang. Wollte man Witkowski folgen, so müsste man eine andere, verwickeltere Zustandsgleichung benutzen. Da es aber hier mehr auf wesentliche Ergebnisse abgesehen ist, so

¹⁾ Phil. Mag. 1896, Bd. 42, S. 1-37.

soll der Einfachheit halber das sonst oberhalb 0° C gefundene Verhalten auch unterhalb gültig angenommen und angenähert

$$(7) \quad c_v = \text{const.}$$

gesetzt werden.

Wie sich dabei c_p verhält, lässt sich aus den Glchg. (6) und (3) nicht herleiten, weil sich aus (6) v nach der Zustandsgleichung nicht eliminieren lässt. Um c_p zu bestimmen, muss vielmehr von der anderen allgemeinen Gleichung der Thermodynamik ausgegangen werden:

$$(8) \quad c_p - c_v = A T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Sie gibt mit Glchg. (5) und (6):

$$(9) \quad c_p - c_v = A T \frac{R}{v-b} \frac{R v^3}{p v^3 - a(v-2b)} = f(p, v, T).$$

Eliminiert man hier nach der Zustandsgleichung erst T , dann p , so erhält man:

$$(9a) \quad c_p - c_v = A R \frac{p v^3 + a v}{p v^3 - a(v-2b)} = f(p, v) \text{ oder:}$$

$$(9b) \quad c_p - c_v = \frac{A R^2 T v^3}{R T v^3 - 2a(v-b)^2} = f(v, T).$$

Als $f(p, T)$ lässt sich die Differenz nicht darstellen.

Jetzt gehen die in der Thermodynamik gewöhnlich mit X , Y und Z bezeichneten Funktionen zu berechnen. Es ist nämlich nach Glchg. (7) und (5):

$$(10) \quad X \equiv \frac{c_v}{A} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = c_v \frac{v-b}{A R}$$

und nach Glchg. (9a) und (6), gleich vereinfacht:

$$(11) \quad Y \equiv \frac{c_p}{A} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = c_v \frac{p v^3 - a(v-2b)}{A R v^3} + p + \frac{a}{v^2}.$$

Dieses Y ist eine kürzere Bezeichnung für $Z + p$, so dass weiter folgt:

$$(12) \quad Z = c_v \frac{p v^3 - a(v-2b)}{A R v^3} + \frac{a}{v^2}.$$

X und Z bedeuten die beiden partiellen Derivierten der inneren Arbeit $U = f(p, v)$ nach p und v ; d. h. es ist $dU = X dp + Z dv$, oder mit Glchg. (10) und (12):

$$dU = \frac{c_v}{A R} \left[(v-b) dp + \frac{p v^3 - a(v-2b)}{v^3} dv \right] + \frac{a}{v^2} dv.$$

Die eckige Klammer geht nach Glchg. (4) durch $R dT$ zu ersetzen, daher schreibt sich einfacher:

$$dU = \frac{c_v}{A} dT + \frac{a}{v^2} dv, \quad (13)$$

und hieraus folgt endlich durch Integration:

$$U = \frac{c_v}{A} T - \frac{a}{v} + U_0. \quad (14)$$

Die Zustandsgleichung von van der Waals führt also auf eine innere Arbeit, die nicht nur von der Temperatur abhängt, sondern auch vom Volumen. Sie wächst gleichzeitig mit jeder dieser Zustandsgrößen. Dabei lässt der Ausdruck für U unmittelbar erkennen, dass die Integrationskonstante U_0 den Wert der inneren Arbeit für $T = 0$ und $v = \infty$ bedeutet, also für Ruhe der Molekeln bei unendlicher Zerstreuung. In diesem Grenzzustand würde der Körper keine kinetische Molekularenergie mehr enthalten, während die potentielle Energie umgekehrt ihren grössten Wert erreicht hätte. Der Zahlenwert von U_0 geht aber auch hier nicht anzugeben, und da sich diese Integrationskonstante doch bei allen Rechnungen weghebt, so soll sie weiterhin überhaupt weggelassen werden.

Schliesslich muss noch die Erzeugungswärme $E = A(U + pv)$ dargestellt werden. Sie ergibt sich nach Gleichg. (14) unmittelbar zu:

$$E = c_v T - A \frac{a}{v} + A p v = f(p, v, T). \quad (15)$$

Ersetzt man hierin nach der Zustandsgleichung (1) erst T , dann p , so schreibt sich diese Grösse auch:

$$E = \left[\frac{c_v}{R} (v - b) + A v \right] p + \frac{c_v a}{R v^2} (v - b) - A \frac{a}{v} = f(p, v), \text{ oder } (16)$$

$$E = \left(c_v + \frac{A R v}{v - b} \right) T - 2 A \frac{a}{v} = f(T, v). \quad (17)$$

Die weiteren Entwicklungen und Formeln vereinfachen sich nun wesentlich, wenn man statt der gewöhnlichen Zustandsgrößen p , v und T reduzierte Koordinaten einführt, bezogen auf die Werte p_k , v_k und T_k im kritischen Punkt des Körpers als Einheit. Mit diesen kritischen Grössen hängen die Konstanten a , b und R der van der Waals'schen Zustandsgleichung so zusammen, dass ist:

$$a = 3 p_k v_k^2, \quad b = \frac{1}{3} v_k, \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}. \quad (18)$$

Führt man diese Werte in die Zustandsgleichung (1) ein, und ersetzt man dann die auftretenden Quotienten durch die reduzierten Koordinaten, nämlich:

$$\frac{p}{p_k} \equiv \pi, \quad \frac{v}{v_k} \equiv \varphi, \quad \frac{T}{T_k} \equiv \tau, \quad (19)$$

so erhält man als reduzierte Zustandsgleichung von van der Waals:

$$(20) \quad \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau.$$

Diese Gleichung enthält keinerlei besondere Konstanten mehr. Sie gilt also unverändert für alle Gase, entsprechend dem Gesetz der korrespondierenden Zustände.

Es muss jetzt noch die Erzeugungswärme E in reduzierten Koordinaten ausgedrückt werden. Um dabei die für jedes Gas verschiedenen Grössen a , b , R und c_v aus dem Ausdruck fortzuschaffen, benutzt man zunächst die Beziehung, dass das Produkt aus c_v mal dem Molekulargewicht m , die Molekularwärme, für alle Gase genügend genau den gleichen Zahlenwert:

$$(21) \quad m c_v = 4,85$$

besitzt. Ebenso hat für alle Gase das Produkt mR den gleichen Wert, nämlich:

$$(22) \quad mR = 845,182.$$

Man kann nun die Ausdrücke für die Erzeugungswärme so umformen, dass in ihnen der Quotient:

$$(23) \quad \frac{c_v}{AR} = \frac{m c_v}{AmR} = 2,450 \equiv \alpha$$

auftritt, der dann auch für alle Gase den gleichen Zahlenwert beibehält. A ist dabei mit $1/427$ eingeführt. Wäre $c_v = f(T)$ angenommen worden, so hätte sich auch α von T abhängig ergeben.

Jetzt lässt sich zunächst Gleichg. (17) schreiben:

$$E = AR \left(\frac{c_v}{AR} + \frac{v}{v-b} \right) T - 2A \frac{a}{v}.$$

Ersetzt man hier das R vor der Klammer sowie a und b nach Gleichg. (18), berücksichtigt man noch (23) und führt man endlich statt v und T nach (19) φ und τ ein, so kann man den Ausdruck in die Gestalt bringen:

$$(24) \quad E = A p_k v_k \left[8\tau \left(\frac{\alpha}{3} + \frac{\varphi}{3\varphi-1} \right) - \frac{6}{\varphi} \right].$$

Für den kritischen Punkt $\tau = 1$, $\varphi = 1$ geht er über in:

$$(25) \quad E_k = A p_k v_k \left[8 \left(\frac{\alpha}{3} + \frac{1}{2} \right) - 6 \right] = 4,534 A p_k v_k.$$

Wollte man jetzt eine reduzierte Erzeugungswärme einführen, die sich, wie die übrigen reduzierten Grössen, auf den Wert im kritischen Punkt als Einheit bezieht, so müsste man Gleichg. (24) durch

(25) dividieren. Dabei würde $A p_k v_k$ wegfallen und bei allen reduzierten Werten 4,534 als Nenner zu der eckigen Klammer in (24) hinzukommen. Da erscheint es aber einfacher, diesen Nenner wegzulassen und die Erzeugungswärme lieber auf den Wärmewert der Verdrängungsarbeit $p_k v_k$ im kritischen Punkte zu beziehen. Daher soll als reduzierte Erzeugungswärme, bezeichnet mit ε , die eckige Klammer in Gleichg. (24) eingeführt werden, oder nach einfacher Umformung:

$$\varepsilon = \frac{8}{3} \cdot \frac{3(\alpha+1)\varphi - \alpha}{3\varphi - 1} \tau - \frac{6}{\varphi} = f(\varphi, \tau). \quad (26)$$

So gerechnet wird im kritischen Punkt ε nicht der Einheit gleich, sondern nach Gleichg. (25):

$$\varepsilon_k = 4,534. \quad (27)$$

Ersetzt man noch in (26) τ nach (20) durch π und φ , so erhält man für ε den anderen Ausdruck:

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \left[3(\alpha+1)\varphi - \alpha \right] \pi + \frac{3(\alpha-1)\varphi - \alpha}{\varphi^2} = f(\pi, \varphi). \quad (28)$$

Dagegen lässt sich ε nach der van der Waals'schen Zustandsgleichung nicht als $f(\pi, \tau)$ darstellen, weil φ nicht zu eliminieren geht.

In den früheren Ausdrücken für die Erzeugungswärme E hätte eigentlich noch überall die Integrationskonstante $A U_o$ hinzugefügt werden sollen; bei den letzten Werten für ε wäre es der Quotient $U_o/p_k v_k$. Jedenfalls träte dieses Glied additiv hinzu, da $U_o > 0$ bleibt, und es ist daher möglich, dass die in den Formeln angegebenen Werte von E und ε auf dem Gebiet der Anwendungen auch negativ ausfallen können. Das geschieht allerdings nach Gleichg. (27) nur für Kurven, die innerhalb des kritischen Punktes vorbeigehen.

Um Aufschluss über die Vorgänge beim Ausströmen von Gasen zu erhalten, muss man nun den Verlauf der Kurven konstanter Erzeugungswärme eingehender untersuchen. In reduzierten Koordinaten ist ihre Gleichung:

$$\varepsilon = \text{const}, \quad (29)$$

wobei für ε einer der Ausdrücke aus Gleichg. (26) oder (28) genommen werden muss. Diese Kurven will ich weiterhin kurz als „ ε -Kurven“ bezeichnen.

Betrachtet man zunächst den Wert für ε aus Gleichg. (28), entsprechend dem Arbeitsdiagramm, so ist sofort ersichtlich, dass sich die Gleichung mit wachsendem φ asymptotisch dem Grenzwerte:

$$(\alpha + 1)\pi\varphi = \text{const.}$$

nähert, also einer gleichseitigen Hyperbel, wie es sein muss.

Zur weiteren Untersuchung der Kurve braucht man noch ihre Neigung, also den Quotienten $d\pi/d\varphi$. Dieser findet sich durch Differentiation der Kurvengleichung nach (28) zu:

$$(30) \quad \frac{d\pi}{d\varphi} = -3 \frac{(\alpha+1)\pi\varphi^3 - 3(\alpha-1)\varphi + 2\alpha}{[3(\alpha+1)\varphi - \alpha]\varphi^3}.$$

Von den drei Grössen π , φ und τ haben nur positive Werte wirkliche Bedeutung. Aus der Zustandsgleichung geht auch sofort zu ersehen, dass daher φ sogar $\geq 1/3$ bleiben muss. Nach oben zu können dagegen alle drei Grössen bis in's Unendliche wachsen.

An der unteren Grenze von φ folgt nun aus der Kurvengleichung (28) und aus (30):

$$(31) \quad \varphi = \frac{1}{3}: \quad \pi = 3(9 + \varepsilon), \quad \frac{d\pi}{d\varphi} = -9(\alpha+1)(18 + \varepsilon).$$

Dieses π wird nur positiv, so lange $\varepsilon > -9$ bleibt, und da für $\varepsilon = -9$ nach Gleichg. (31) $d\pi/d\varphi < 0$ wird, so können Kurven für $\varepsilon < -9$ überhaupt nicht wirklich vorkommen. Soweit die ε -Kurven dann möglich sind, beginnen sie bei $\varphi = 1/3$ für wachsendes ε mit immer grösserem π und immer steiler, aber doch ununterbrochen mit $d\pi/d\varphi < 0$. Die Isothermen $\tau = \text{const.}$ haben dagegen die Vertikale $\varphi = 1/3$ zur Asymptote. Und daraus folgt, dass die ε -Kurven an dieser Grenze flacher verlaufen als die Isothermen, dass also auf ihnen bei Druckabnahme die Temperatur dort ansteigen muss.

Für die obere Grenze von φ ergeben dieselben beiden Gleichungen (28) und (30):

$$(32) \quad \varphi = \infty: \quad \pi = 0, \quad \frac{d\pi}{d\varphi} = 0.$$

Sämtliche ε -Kurven legen sich also asymptotisch an die φ -Achse an.

Nach Gleichg. (28) sind nun die ε -Kurven für φ vom dritten Grade, sie müssen daher diese Achse noch zweimal schneiden, allerdings vielleicht in imaginären Punkten. Das φ dieser Schnittpunkte findet sich, nachdem in (28) $\pi = 0$ gesetzt worden ist, aus der quadratischen Gleichung $\varepsilon\varphi^2 = 3(\alpha-1)\varphi - \alpha$ zu:

$$(33) \quad \varphi_0 = \frac{3(\alpha-1)}{2\varepsilon} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\alpha\varepsilon}{9(\alpha-1)^2}} \right].$$

Diese Gleichung gibt für φ_0 imaginäre Lösungen, so lange

$$\varepsilon > \frac{9(\alpha-1)^2}{4\alpha} = 1,931$$

bleibt. Alle Kurven für $\varepsilon > 1,931$ treffen also die horizontale Achse nur ein einziges Mal im Unendlichen. Die Kurve $\varepsilon = 1,931$ berührt sie ausserdem bei $\varphi_0 = 3(\alpha-1)/2\varepsilon = 1,137$, und nur die tieferen

Kurven schneiden sie noch zweimal. Die reellen Lösungen für φ_0 bleiben dann beide so lange positiv, als noch $\varepsilon > 0$ ist, während für $\varepsilon < 0$ die eine von ihnen negativ wird. Dazwischen fällt für $\varepsilon = 0$ der eine dieser Schnittpunkte mit dem sonst schon im Unendlichen vorhandenen zusammen. Alle diese Schnittpunkte mit der horizontalen Achse gehören aber dem Gebiet des gesättigten Dampfes an und besitzen daher keine wirkliche Bedeutung. Es liegen bei den Kurven konstanter Erzeugungswärme in dieser Richtung ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den Isothermen.

Mit $\varepsilon = -9$ beginnend, verlaufen nun die wirklich möglichen ε -Kurven für $\varphi \geq 1/3$ so, dass sie mit wachsendem φ sinken, bald die innere Grenzkurve schneiden und in diesem Schnittpunkt bis auf Weiteres ihre Geltung verlieren. Das geschieht auch noch mit der durch den kritischen Punkt gehenden Kurve, denn für $\varphi = \pi = 1$, also für $\varepsilon_k = 4,534$, folgt aus Gleichg. (30) die Neigung der ε_k -Kurve zu:

$$\left(\frac{d\pi}{d\varphi}\right)_k = -\frac{12}{2\alpha + 3} = -1,519 < 0.$$

In der Umgebung des kritischen Punktes verläuft nun die Grenzkurve durchaus stetig. Ebenso gehen auch die ε -Kurven vollkommen stetig ineinander über. Daher muss ausserhalb des kritischen Punktes eine Anzahl von ε -Kurven folgen, die, von hohen Pressungen sinkend, durch die äussere Grenzkurve in das Gebiet des gesättigten Dampfes eintreten. Um aber genauer nachweisen zu können, wie die Kurven weiter verlaufen, muss ich eine kurze Untersuchung über die Verhältnisse der gesättigten Dämpfe einschalten.

Bei der Bestimmung der zur Verdampfung nötigen Wärmemengen hat es sich ganz allgemein eingebürgert, wie bei Wasserdampf, von Flüssigkeit von 0°C ausgehen. Für Gase liegt aber diese Temperatur weit oberhalb der kritischen, so dass bei ihr eine tropfbar flüssige Phase gar nicht vorhanden ist. Auch ändert sich, wenn eine allgemeine Zustandsgleichung benutzt wird, auf der Isotherme für 0°C mit dem Druck sowohl die innere Arbeit, als auch die Erzeugungswärme und die Entropie, so dass sie als Ausgangspunkt ungeeignet erscheint. Diese Isotherme nimmt eben bei Gasen keinerlei Sonderstellung irgend welcher Art ein. Ich halte es daher für richtiger, von dem Ausgangspunkt bei Wasserdampf nicht die zufällige Eigenschaft auf andere Dampfarten zu übertragen, dass er zum Nullpunkt der Thermometerskala nach Celsius gewählt wurde, sondern die wesentliche beizubehalten, dass er den Gefrierpunkt der Flüssigkeit bildet. Die Erstarrung erfolgt unter den verschiedensten Pressungen bei so wenig verschiedenen Temperaturen und Volumen, dass diese beiden

Grössen, namentlich gegenüber ihrer bedeutenden Zunahme bei der Verdampfung, mit genügender Genauigkeit als konstant angesehen werden dürfen. Mit dieser Annäherung besitzt der Körper eine Gefrierpunktsisotherme $T_g = \text{const.}$, auf der gleichzeitig das Volumen $\sigma_g = \text{const.}$ bleibt. Diese Linie wird daher eine vertikale Gerade, auf der dann auch die hier nötigen Grössen, nämlich die innere Arbeit U_g und die Erzeugungswärme $E_g = A(U_g + p\sigma_g)$ als je konstant angenommen werden dürfen.

Von diesem Zustand ausgehend müssen dem Körper, um ihn bei konstantem Druck p in einen gesättigten Dampf von der spezifischen Dampfmenge x zu verwandeln, folgende Wärmemengen zugeführt werden: zunächst bis zur inneren Grenzkurve mit dem Volumen σ die Flüssigkeitswärme q , die sich zusammensetzt aus der inneren Flüssigkeitswärme q_i und der äusseren $Ap(\sigma - \sigma_g)$, darauf zur teilweisen Aggregatzustandsänderung die Verdampfungswärme xr , bestehend aus der inneren xq und der äusseren $ApXu$. Der erzeugte Dampf enthält dann eine innere Arbeit vom Wärmewert $AU_g + q_i + xq$, und es wurde bei seiner Entstehung vom Gefrierpunkt aus die äussere Arbeit $p(\sigma - \sigma_g + Xu)$ verrichtet. Bei der Erzeugungswärme wird dagegen die äussere Arbeit von einem Volumen gleich Null aus gezählt, und es muss daher bei ihr noch die Arbeit $p\sigma_g$ hinzugefügt werden. Das gibt als Erzeugungswärme eines gesättigten Dampfes

$$E = AU_g + q_i + xq + Ap(\sigma - \sigma_g + Xu) + Ap\sigma_g,$$

oder, da $q_i + Ap(\sigma - \sigma_g) = q$ ist und $q + ApXu = r$, sowie mit E_g

$$E = E_g + q + xr.$$

Auf der äusseren Grenzkurve wird $x = 1$, daher

$$E_1 = E_g + q + r = E_g + \lambda,$$

wenn λ die Gesamtwärme bezeichnet. Die letzte Gleichung zeigt dann, dass sich auf der äusseren Grenzkurve die Erzeugungswärme wie die Gesamtwärme ändert.

Von den beiden Bestandteilen, aus denen sich λ zusammensetzt, wächst nun q mit wachsendem Druck, während r abnimmt, um im kritischen Punkt ganz zu verschwinden. Das hat zur Folge, dass λ für einen bestimmten Druck einen Grenzwert annimmt, der, wie die Dampftabellen für SO_2 und CO_2 zeigen, ein Maximum wird. Für CO_2 liegt dieses bei etwa $1/4 p_k$. Kleinere Werte von λ treten bis zu einer gewissen Grenze je zweimal auf, der eine bei höherem, der andere bei niedrigerem Druck.

So lange nun eine der vorhin behandelten ε -Kurven einer Erzeugungswärme entspricht, die grösser ist, als die des trockenen ge-

sättigten Dampfes beim Maximum von λ , so kann sie die äussere Grenzkurve überhaupt nicht treffen, sie bleibt vielmehr ganz im Gebiet des überhitzten Dampfes. Geht eine ε -Kurve durch den Punkt der Grenzkurve, in welchem λ seinen grössten Wert erreicht, so kann sie mit der Grenzkurve keinen zweiten Punkt gemein haben, sie muss sie also dort berühren. Die nächsten tiefer liegenden ε -Kurven schneiden dagegen die äussere Grenzkurve in zwei Punkten, sie treten oben in das gesättigte Gebiet ein und verlassen dieses in einem tieferen Punkt wieder. Zwischen diesen Punkten verliert aber die Gleichung der Kurve vorübergehend ihre Geltung; sie müsste dort durch die für gesättigte Dämpfe geltende Gleichung $q + x r = \text{const.}$ ersetzt werden.

Bis zu welchen Werten von ε das schliessliche Wiederaustrreten in das überhitzte Gebiet andauert, lässt sich aus den bisherigen Entwicklungen und auf Grund der vorhandenen Dampf tabellen nicht entscheiden. Nur so viel lässt sich feststellen, dass alle Kurven für $\varepsilon \leq 0$, wenn sie einmal in das gesättigte Gebiet eingetreten sind, in diesem bleiben müssen, da für alle diese Kurven nur einer der Werte von φ_0 aus Gleichg. (33) positiv und endlich ausfällt. Daher können auf ihnen nur auf dem kleinen Gebiet von $\varphi = 1/3$ bis zu diesem positiven φ_0 positive Werte von π auftreten, die aber auch nur bis zur inneren Grenzkurve wirkliche Geltung besitzen.

Für die Anwendung auf Maschinen zur Verflüssigung der Gase sollte noch der Verlauf der Temperatur auf den Kurven konstanter Erzeugungswärme in seiner Abhängigkeit vom Druck bekannt sein. Dazu stellt man die Kurven am besten in einem Koordinatensystem dar, in welchem die Werte von π als Abszissen, die von τ als Ordinaten benutzt werden. Da aber das Volumen aus den Formeln nicht eliminiert werden kann, so muss zu dieser Untersuchung von den beiden Gleichungen (26) und (28) ausgegangen werden, die dann die Doppelgleichung der Kurve in diesem τ - π -Koordinatensystem bilden, mit φ als Urvariabeler.

Um die Neigung der ε -Kurven in der Form $\tau = f(\pi)$ zu erhalten, muss man zunächst Gleichg. (26) für $\varepsilon = \text{const}$ differenzieren. Das gibt:

$$\frac{d\tau}{d\varphi} = 3 \frac{8\tau\varphi^2 - 6(3\varphi - 1)^2}{8[3(\alpha + 1)\varphi - \alpha](3\varphi - 1)\varphi^2}. \quad (34)$$

Dividiert man diese Gleichung durch Gleichg. (30), so hebt sich links $d\varphi$ weg, rechts 3 und der Ausdruck $[3(\alpha + 1)\varphi - \alpha]\varphi^2$, und es bleibt:

$$\frac{d\tau}{d\pi} = -\frac{\varphi}{8} \cdot \frac{8\tau\varphi^2 - 6(3\varphi - 1)^2}{[(\alpha + 1)\pi\varphi^3 - 3(\alpha - 1)\varphi + 2\alpha](3\varphi - 1)} = f(\pi, \varphi, \tau). \quad (35)$$

Ersetzt man hier im Nenner π nach der Zustandsgleichung (20) durch τ und φ , so erhält man den Quotienten in der einfacheren Gestalt:

$$(36) \quad \frac{d\tau}{d\pi} = -\frac{\varphi}{8} \cdot \frac{8\tau\varphi^2 - 6(3\varphi - 1)^2}{8(\alpha + 1)\tau\varphi^3 - 2\alpha(3\varphi - 1)^2} = f(\tau, \varphi).$$

Zur Diskussion der ε -Kurven im τ - π -Diagramm muss man auch von φ ausgehen. An der unteren Grenze von $\varphi = 1/3$ hatte sich nach Gleichg. (31) $\pi = 3(9 + \varepsilon)$ ergeben, während aus der Zustandsgleichung (20) und aus der letzten Gleichg. (36) dafür folgt:

$$(37) \quad \varphi = \frac{1}{3}: \quad \tau = 0, \quad \frac{d\tau}{d\pi} = -\frac{1}{8(\alpha + 1)} = \text{const.}(\varepsilon).$$

Alle ε -Kurven beginnen hiernach in der π -Achse gegenseitig parallel. Dabei entspricht im Arbeitsdiagramm diese Grenze dem tropfbar flüssigen Zustand, der also im τ - π -Diagramm an die horizontale π -Achse zu liegen kommt. Gleichg. (37) bestätigt dann das schon oben gefundene Ergebnis, dass bei Druckabnahme von dieser Grenze aus die Temperatur wächst.

An der anderen Grenze $\varphi = \infty$ war $\pi = 0$ gefunden worden. Dafür geben die Gleichungen (26) und (36):

$$(38) \quad \varphi = \infty: \quad \tau = \frac{3\varepsilon}{8(\alpha + 1)}, \quad \frac{d\tau}{d\pi} = \frac{1}{8(\alpha + 1)} \left(\frac{27}{4\varepsilon} - 1 \right),$$

oder, wenn in $d\tau/d\pi$ das τ aus der davorstehenden Gleichung durch ε ausgedrückt wird:

$$(38a) \quad \varphi = \infty: \quad \frac{d\tau}{d\pi} = \frac{9}{4\varepsilon} - \frac{1}{8(\alpha + 1)}.$$

Diese Grenze entspricht dem gasförmigen Zustand, der also im τ - π -Diagramm von der τ -Achse ausgeht. Die letzten Gleichungen zeigen, dass für $\varepsilon < 0$ auch $\tau < 0$ wird. An dieser Grenze haben daher nur Kurven für $\varepsilon > 0$ wirkliche Bedeutung. Diese treffen aber die τ -Achse unter verschiedenen Neigungen, denn es wird für:

$$(39) \quad \tau \cong \frac{27}{4} \quad \text{oder} \quad \varepsilon \cong \frac{9}{4} 8(\alpha + 1) = 61,29: \quad \frac{d\tau}{d\pi} \cong 0.$$

Die Kurven mit $\varepsilon < 61,29$ kommen hiernach an dieser Grenze mit $d\tau/d\pi > 0$ an, bei abnehmendem Druck sinkt daher die Temperatur ebenfalls. Auf den Kurven mit $\varepsilon > 61,29$ bleibt dagegen auch an dieser Grenze $d\tau/d\pi < 0$, wächst also die Temperatur bei Druckabnahme, wie an der anderen Grenze $\varphi = 1/3$ mit $\tau = 0$. Ob aber solche Kurven im τ - π -Diagramm auf ihrer ganzen Länge zwischen den beiden Grenzen ununterbrochen mit $d\tau/d\pi < 0$ verlaufen, oder ob dieser Quotient Vorzeichenwechsel durchmacht, lässt sich aus den

bisherigen Entwicklungen nicht unmittelbar erkennen. Für die tieferen Kurven folgt dagegen sofort, dass sie mindestens einen Punkt besitzen müssen, in welchem die Zunahme der Temperatur in eine Abnahme übergeht, wo also eine Inversion auftritt.

In einem solchen Inversionspunkt ist $d\tau/d\pi = 0$. Da nun in Glchg. (36) der Nenner nicht allgemein unendlich gross werden kann, so kann $d\tau/d\pi$ nur dadurch verschwinden, dass der Zähler verschwindet. Daher folgt als Bedingung für das Auftreten einer Inversion:

$$8\tau\varphi^2 - 6(3\varphi - 1)^2 = 0. \quad (40)$$

Das ist die Gleichung einer ganz bestimmten Kurve, des geometrischen Ortes aller überhaupt möglichen Inversionspunkte. Aus ihr folgt zunächst unmittelbar:

$$\tau_i = \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2, \quad (41)$$

und damit, wenn man diesen Wert in die Zustandsgleichung (20) einsetzt:

$$\pi_i = 9 \frac{2\varphi - 1}{\varphi^2}. \quad (42)$$

(41) und (42) bilden die Doppelgleichung der Kurve im τ - π -Diagramm. Sie ist schon von Porter (a. o. O.) hergeleitet worden, wenn auch auf ganz anderem Wege. Da aber die Urvariable φ in beiden Gleichungen nur im zweiten Grade auftritt, so kann man sie leicht eliminieren und erhält dadurch die Gleichung der Kurve in der Gestalt:

$$\pi_i = 12\sqrt{12\tau_i} - 12\tau_i - 27. \quad (43)$$

Auch Vogel hat (a. o. O.) diese Elimination schon vorgenommen; er stellt aber umgekehrt $\tau_i = f(\pi_i)$ dar, was ihn auf einen recht unbequemen Ausdruck geführt hat. (43) dürfte wohl die einfachste Gestalt sein, auf welche die Kurvengleichung gebracht werden kann. Vogel nennt die Kurve: „Nullkurve“. Dieser Name ist aber schon früher von Weyrauch für eine ganz andere Kurve eingeführt worden, nämlich für den geometrischen Ort der Berührungspunkte von Adiabaten mit Kurven konstanter spezifischer Dampfmenge bei gesättigten Dämpfen. Ich möchte daher vorschlagen, die hier gefundene Kurve, als den geometrischen Ort der Inversionspunkte, die Inversionskurve zu nennen.

Aus den letzten Gleichungen ist die Grösse α verschwunden. Daher hängt die Gestalt der Inversionskurve nur von der Gestalt der Zustandsgleichung ab, dagegen bleibt es gleichgültig, ob die spezifische Wärme bei konstantem Volumen wirklich genügend genau

von der Temperatur unabhängig angenommen werden darf. Das geht allerdings noch deutlicher aus der von Porter gegebenen Entwicklung hervor.

Nach Gleichg. (43) ist die Inversionskurve für die van der Waals'sche Zustandsgleichung eine Parabel mit geneigter Achse. Das negative Vorzeichen der Wurzel im ersten Glied würde einen Ast der Kurve ergeben, der ganz im Gebiet der negativen Werte der π liegt, der also keine wirkliche Bedeutung besitzt. Dieses Vorzeichen ist daher gleich weggelassen worden. Aber auch der andere Ast für das positive Vorzeichen der Wurzel gilt nicht auf seiner ganzen Länge. Denn da π immer positiv bleiben muss, so darf nach Gleichg. (42) φ nicht kleiner werden als $1/2$. An dieser unteren Grenze selbst wird nach Gleichg. (42) und (41).

$$(44) \quad \varphi = 1/2: \quad \pi_u = 0, \quad \tau_u = 3/4.$$

Nach oben zu kann dagegen φ beliebig wachsen, und es folgt daher als obere Grenze:

$$(45) \quad \varphi = \infty: \quad \pi_o = 0, \quad \tau_o = 27/4 = 9\tau_u.$$

Zwischen diesen Punkten bleibt π_i positiv, aber auch endlich. Daher muss es einen grössten Wert annehmen. Die zugehörigen Koordinaten ergeben sich aus Gleichg. (42) und (41) oder (43) zu:

$$(46) \quad \varphi = 1, \quad \pi_m = 9, \quad \tau_m = 3.$$

Die Inversionskurve ist in Fig. 1¹⁾ im τ - π -Diagramm als kräftig ausgezogene Linie ACB dargestellt, wobei Punkt A den Gleichungen (44), B den Gleichungen (45) und C den Gleichungen (46) entspricht. Hinzugefügt sind dann noch in dünneren Linien eine Anzahl von ε -Kurven. Um die Krümmung dieser Kurven leichter erkennbar zu machen, musste der Masstab für die τ doppelt so gross genommen werden, wie für die π .

Eine besondere Untersuchung erfordern die Verhältnisse, sobald sich das Gas zu verflüssigen beginnt, sobald es also in einen gesättigten Dampf übergegangen ist. Das Gebiet der gesättigten Dämpfe befindet sich in Fig. 1 in der linken unteren Ecke, vom Koordinatenanfangspunkt bis $\pi = \tau = 1$. Es nimmt aber einen zu kleinen Raum ein, um alles Nötige genügend deutlich darin einzeichnen zu können. Ich habe daher diesen Teil in Fig. 2 in grösserem Masstabe noch einmal dargestellt, dabei aber die τ und π gegenseitig gleich gross angenommen.

¹⁾ Die dieser Arbeit beigegebenen Figuren sind von meinem derzeitigen Assistenten, Herrn E. Häuser, berechnet und gezeichnet. Ich spreche ihm auch hier für seine Mitwirkung meinen besten Dank aus.

Ausserdem habe ich in einem Arbeitsdiagramm eine Anzahl von Isothermen $\tau = \text{const.}$ für $\tau < 1$ nach der van der Waals'schen Zustandsgleichung zeichnen und ihr welliges Stück durch eine Horizontale so ersetzen lassen, dass diese zwischen sich und den Wellen gleiche Flächen abschneidet. Diese Horizontale gibt dann den der Temperatur entsprechenden Sättigungsdruck, wie er angenommen werden muss, um mit der van der Waals'schen Gleichung im Einklang zu bleiben. Soweit der Zusammenhang zwischen Sättigungsdruck

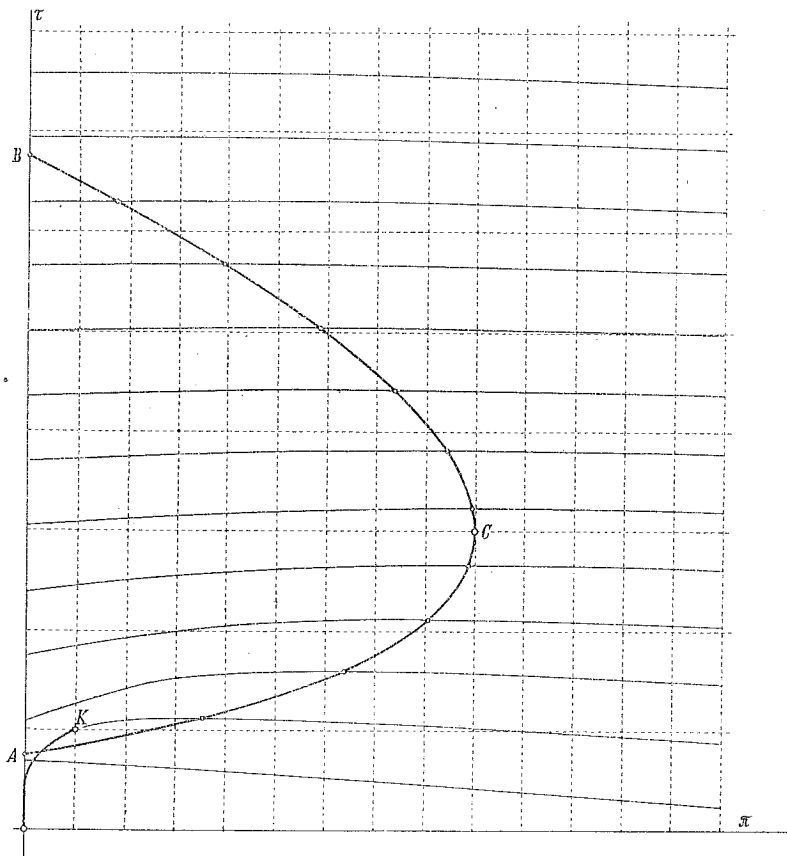


Fig. 1.

und zugehöriger Siedetemperatur für kleinere Werte von τ und π aus dieser Zeichnung nicht mehr gut bestimmt werden konnte, wurde er nach den verschiedenen Dampftabellen ergänzt und auf zeichnerischem Wege schätzungsweise ausgeglichen.

In den Figuren bezeichnet nun K den kritischen Punkt mit $\pi = 1$ und $\tau = 1$. Der Zusammenhang $\tau = f(\pi)$ für den gesättigten Dampfzustand ist dann dargestellt durch die kräftig gezeichnete von

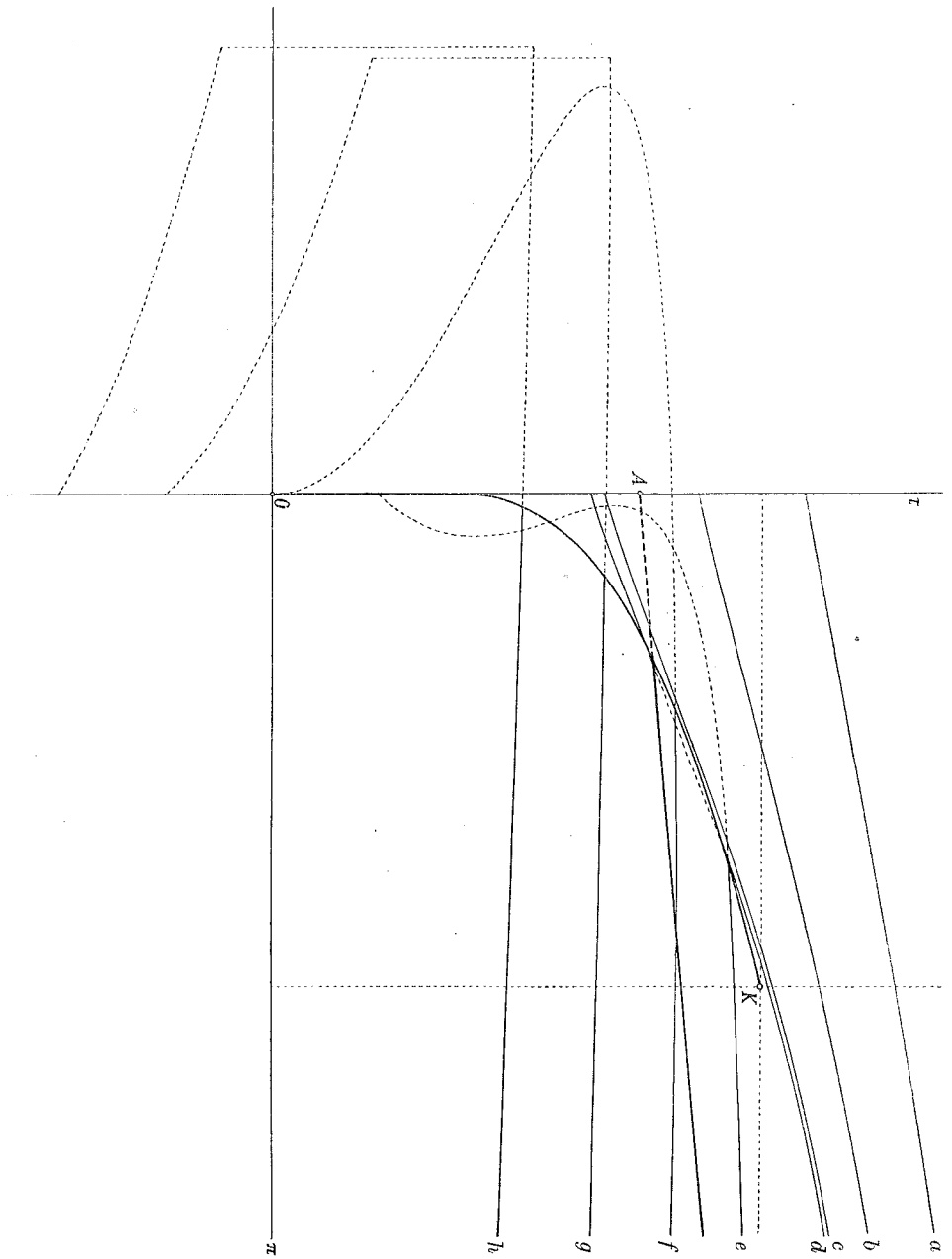


Fig. 2.

K nach links unten zu verlaufende „Sättigungslinie“. Auf ihrer hohlen Seite, rechts unten, befindet sich das Gebiet der tropfbaren Flüssigkeit, auf der vollen, links oben, das Gebiet des überhitzten Dampfes und des Gases. Das ganze grosse Gebiet, das im Arbeitsdiagramm zwischen den beiden Grenzkurven zur Darstellung der gesättigten Dämpfe dient, schrumpft im τ - π -Diagramm auf die Sättigungslinie allein zusammen.

Die Figuren zeigen nun zunächst, dass die Inversionskurve die Sättigungslinie schneidet, aber nur ein einziges Mal. Sie tritt also dort in das Gebiet des gesättigten Dampfes ein, um weiter ganz darin zu bleiben. Auf diesem Gebiet gilt jedoch die van der Waals'sche Zustandsgleichung gar nicht mehr, ebensowenig alle aus ihr hergeleiteten Formeln. Infolgedessen verliert auch die Inversionskurve in diesem Schnittpunkt ihre Geltung. Sie ist daher zwischen der Sättigungslinie und der vertikalen τ -Achse nur noch gestrichelt angegeben.

Da eine Inversion nur auf der Inversionskurve auftreten kann, so müssen, wie es Fig. 1 auch zeigt, die ε -Kurven auf dem ganzen Gebiet ausserhalb der Inversionskurve überall mit $d\tau/d\pi < 0$ verlaufen, so dass eine Druckabnahme eine Erwärmung zur Folge hat. Innerhalb der Inversionskurve ist dagegen $d\tau/d\pi > 0$, ist also mit einer Druckabnahme eine Abkühlung verbunden. Bei den höchsten Kurven bleibt allerdings diese Abkühlung sehr klein. Mit Abnahme von ε wächst sie aber, und die Kurven schneiden die τ -Achse immer schleifender, was übrigens schon aus Gleichg. (38) zu ersehen war. Auf diesen Gebieten besitzen auch die ε -Kurven auf ihrer ganzen Länge von $\pi = \infty$ bis $\pi = 0$ wirkliche Geltung.

Die Verhältnisse ändern sich jedoch sofort, sobald die ε -Kurven die Sättigungslinie treffen. Das geschieht zuerst in der Weise, dass eine der Kurven die Sättigungslinie von aussen her berührt, entsprechend der Berührung mit der äusseren Grenzkurve im Arbeitsdiagramm. In Fig. 2 wäre es eine Kurve wenig unterhalb der mit c bezeichneten. Die Berührung erfolgt aber sehr schleifend, und ich habe es daher der Deutlichkeit wegen vorgezogen, nicht die berührende Kurve selbst einzeichnen zu lassen. Bei den aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung hergeleiteten ε -Kurven fällt allerdings der Berührungspunkt auf angenähert $\pi = 1/2$, aber nicht, wie bei Kohlensäure, auf etwa $\pi = 1/4$.

Unterhalb der berührenden Kurve folgt ein kleines Gebiet, auf welchem die ε -Kurven die Sättigungslinie zweimal schneiden, s. Fig. 2, Kurve d . Sie kommen von der Seite der überhitzten Dämpfe, bleiben ein kurzes Stück auf der inneren Seite der Sättigungslinie

und treten dann wieder auf deren äussere Seite, also in das Gebiet der überhitzten Dämpfe über. Das Stück zwischen den beiden Schnittpunkten gilt aber nicht, weil sich der Körper dort in Wirklichkeit im gesättigten Dampfzustand befindet. Der Zustandspunkt bleibt daher im τ - π -Diagramm auf dieser Strecke auf der Sättigungslinie. Der nicht geltende Teil dieser ε -Kurve ist nur gestrichelt eingezeichnet. Das Gleiche ist auch mit solchen nicht geltenden Teilen von später noch zu besprechenden Kurven geschehen. Der Gruppe der ε -Kurven mit zwei Schnittpunkten entspricht im Arbeitsdiagramm die Gruppe, welche dort die äussere Grenzkurve zweimal schneidet. Dieser Gruppe gehören auch die ε -Kurven an, auf denen sich gesättigte, aber doch genügend trockene Dämpfe nach dem Ausströmen aus einem Dampfkessel überhitzen. Die letzte Kurve dieser Gruppe ist die durch den kritischen Punkt K gehende. In Fig. 1 wäre es angenähert die zweitunterste Kurve, die der Deutlichkeit wegen nur bis unmittelbar rechts von Punkt K hingezeichnet ist.

Die nächsten, tiefer liegenden ε -Kurven kommen an der Sättigungslinie von deren innerer, der Flüssigkeitsseite her an. Sie winden sich in eigentümlicher Weise um diese Linie herum, schneiden sie dreimal und verlassen sie schliesslich auf deren voller, der Dampfseite. Kurve e in Fig. 2 zeigt eine solche Kurve, nur ist die Sättigungslinie an der Austrittsstelle schon so nahe an die τ -Achse herangerückt, dass das letzte Stück zwischen Sättigungslinie und τ -Achse nicht mehr erkannt werden kann. Bei diesen ε -Kurven hört das ganze Stück auf zu gelten, das zwischen ihren beiden äussersten Schnittpunkten mit der Sättigungslinie liegt. Dieses nicht geltende Stück tritt übrigens, sobald $\varepsilon < 1,931$ geworden ist, zwischen den beiden ersten Schnittpunkten teilweise in das Gebiet der negativen Werte von π über, und zwar so lange, als aus Gleichg. (33) beide Werte von φ_0 positiv ausfallen, so lange also, als noch $\varepsilon > 0$ bleibt. Im Arbeitsdiagramm würden diese Kurven durch die innere Grenzkurve in das gesättigte Gebiet eintreten und dieses durch die äussere Grenzkurve wieder verlassen.

Für die Kurve $\varepsilon = 0$, f in Fig. 2, ergibt Gleichg. (33) einen der Werte von φ_0 unendlich gross. Gleichzeitig folgt aus Gleichg. (38) und (38a) für $\varphi = \infty$: $\pi = 0$, $\tau = 0$ und $d\tau/d\pi = \infty$. Man muss hieraus schliessen, dass für diese Kurve die beiden untersten Schnittpunkte mit der Sättigungslinie in einen einzigen zusammenfallen, der ausserdem in den Koordinatenanfangspunkt zu liegen kommt. Die Kurve verläuft, allerdings in dem nicht geltenden Teil, so, dass sie sich der τ -Achse von der Seite der negativen Werte der π her nähert und im Koordinatenanfangspunkt diese Achse und gleichzeitig die

Sättigungslinie berührt. Der Berührungspunkt selbst wäre noch ein isolierter geltender Punkt der Kurve.

Alle übrigen ε -Kurven für $\varepsilon < 0$, soweit sie überhaupt noch möglich sind, schneiden die Sättigungslinie nur noch einmal. Sie treten gleich darauf in das Gebiet der negativen Werte der π über, sinken dann in das Gebiet auch der negativen Werte der τ und treffen endlich für $\varphi = \infty$ die τ -Achse bei $\tau < 0$ mit $d\tau/d\pi < 0$. Die Kurven g und h in Fig. 2 zeigen zwei dieser Kurven, nur sind die Stücke für $\pi < 0$ nicht vollständig hingezeichnet. Alle diese Kurven gelten tatsächlich nur bis zu ihrem Schnitt mit der Sättigungslinie. Bei weiterer Druckabnahme bleibt der Körper bis zum absoluten Vakuum im gesättigten Dampfzustand, der Zustandspunkt im τ - π -Diagramm also auf der Sättigungslinie.

Die höheren Kurven der letzten Gruppe schneiden die Inversionskurve noch, treffen daher die Sättigungslinie mit $d\tau/d\pi > 0$, d. h. unter Abnahme der Temperatur. Sobald sie aber unterhalb des Schnittpunktes der Inversionskurve mit der Sättigungslinie vorbei gehen, kommen sie an dieser Linie mit $d\tau/d\pi < 0$ an, wie die Kurven g und h . Daher wächst auf ihnen bei Druckabnahme die Temperatur bis zum Schnitt mit der Sättigungslinie und nimmt erst nachher im gesättigten Zustand ab, so dass die Inversion dabei auf diesen Schnittpunkt fällt. Die Inversionskurve findet daher ihre Fortsetzung und ihr Ende in dem unteren Stück der Sättigungslinie. Im Arbeitsdiagramm wäre es das entsprechende Stück der inneren Grenzkurve.

Es zeigt sich also, dass der Verlauf der ε -Kurven im τ - π -Diagramm leichter zu übersehen geht, als im Arbeitsdiagramm. Das geschieht, weil die dort bis ins Unendliche reichenden Teile der äusseren Grenzkurve hier auf ein kleines Gebiet im Endlichen zusammengedrängt erscheinen.

Wie weit aber diese Entwicklungen nach unten zu überhaupt noch gelten, lässt sich in reduzierten Koordinaten nicht entscheiden. Mit stetig abnehmender Temperatur wird schliesslich einmal der Gefrierpunkt des Körpers erreicht. Dieser liegt für Wasser bei $T_g = 273$, während dessen kritische Temperatur $T_k = 638$ beträgt. Das gibt für den Gefrierpunkt $\tau_g = 0,43$. Für Kohlensäure gelten dagegen die Werte $T_g = 216$ und $T_k = 304$, so dass $\tau_g = 0,71$ wird. Aus der grossen Verschiedenheit dieser beiden Werte von τ_g muss man schliessen, dass der Gefrierpunkt dem Gesetz der korrespondierenden Zustände nicht mehr folgt. Daher gehen über ihn auch keine allgemeinen Rechnungen mehr durchzuführen, es müsste vielmehr jeder Körper besonders untersucht werden.

Für die Anwendungen auf Verflüssigung der Gase nach Linde lassen sich aus den vorstehenden Entwicklungen folgende Schlüsse ziehen:

Eine Abkühlung kann überhaupt nur erreicht werden, wenn die Ausgangstemperatur in dem von der Inversionskurve eingeschlossenen Gebiet liegt. Nun hat z. B. die atmosphärische Luft eine kritische Temperatur $T_k = 133$, während die Zimmertemperatur $T_z = 288$ beträgt. Das gibt als zugehörigen Wert $\tau_z = 2,17$. Da dieser Wert der obigen Bedingung genügt, so kann Luft von der Zimmertemperatur aus abgekühlt und schliesslich verflüssigt werden. Dagegen hat z. B. Wasserstoffgas $T_k = 32,2$, so dass für dieses Gas τ_z auf fast 9 ansteigt. Da nun der höchste Punkt der Inversionskurve bei nur $\tau_o = 27/4$ liegt, so folgt, dass Wasserstoffgas von Zimmertemperatur aus nicht zu verflüssigen geht, dass es vielmehr dazu vorher durch z. B. verdampfende flüssige Luft auf eine genügend niedrige Temperatur $\tau < 27/4$ vorgekühlt werden muss, wie es auch gemacht worden ist.

Auf jeder überhaupt verwendbaren ε -Kurve tritt eine bestimmte Temperatur je bei zwei verschiedenen Pressungen auf, von denen die eine, kleinere im Abkühlungsgebiet liegt, die andere, grössere ausserhalb der Inversionskurve. Dabei wäre die angenommene Temperatur nach der ersten der eingangs erwähnten Erklärungen die Inversionstemperatur zwischen diesen beiden Pressungen. Von welcher dieser Pressungen man ausgeht, ist für die erreichbare Abkühlung gleichgültig. Dagegen stellt sich der Betrieb wirtschaftlicher, wenn man das Gas nur bis zur niedrigeren Pressung verdichtet. Man sollte also mit dem Kompressionsdruck in dem von der Inversionskurve umschlossenen Gebiet bleiben.

Eine gewisse Bedeutung besitzt auch die Frage nach der Zeit, die vom Ingangsetzen der Maschine bis zum Beginn der Verflüssigung erforderlich ist. Diese Zeit würde am kürzesten ausfallen, wenn man immer auf der Inversionskurve beginnen würde, weil man dann bis zum tiefsten für den ganzen Prozess angenommenen Druck die grösste überhaupt mögliche Abkühlung erhielte. Dazu müsste aber der Anfangsdruck entsprechend der fortschreitenden Abnahme der Anfangstemperatur vor der Drosselstelle stetig mitgeändert werden. So geht jedoch der Betrieb nicht zu leiten, der höchste Druck muss vielmehr angenähert konstant gehalten werden. Und da der Ausgangspunkt gleichzeitig innerhalb der Inversionskurve bleiben sollte, so wird der höchste Druck etwa dem gleich genommen werden können, bei welchem die tiefste noch benutzte ε -Kurve die Inversionskurve schneidet. Welche Kurve das ist, hängt von der Annahme über den tiefsten Druck ab.

Dieser tiefste Druck muss natürlich kleiner gewählt werden als der kritische Druck, damit überhaupt eine Verflüssigung eintreten kann. Es darf aber auch nicht zu viel kondensieren, da das abgekühlte, unter dem niedrigen Druck zurückströmende Gas im Beharrungszustand der Maschine die Aufgabe hat, das unter dem hohen Druck zuströmende Gas von der Temperatur der Umgebung auf die nötige niedrige Temperatur vor der Drosselstelle zu bringen und gleichzeitig die eingestrahlte Wärme abzuleiten. Welcher Teil zu diesem Zwecke nicht verflüssigt werden darf, geht jetzt noch nicht mit Sicherheit zu berechnen, weil der Verlauf der spezifischen Wärme bei konstantem Druck auf diesem Gebiet noch nicht genügend bekannt ist.

Um noch zeigen zu können, wie sich die spezifische Dampfmenge auf Kurven konstanter Erzeugungswärme im gesättigten Gebiet ändert, habe ich untenstehende Tabelle für Kohlensäure berechnet,

t	τ	π	Werte von x für $q + xr =$									
			55	45	35	34	32,91	32	31	30	20	10
+31,35	1	1	D	D	D	D	%	F	F	F	F	F
+31	0,999	0,992	D	D	0,751	0,644	0,505	0,397	0,277	0,158	F	F
+30	0,996	0,971	D	D	0,650	0,563	0,511	0,450	0,383	0,317	F	F
+25	0,979	0,889	D	0,916	0,601	0,567	0,529	0,498	0,463	0,429	0,084	F
+20	0,963	0,773	D	0,871	0,601	0,574	0,544	0,519	0,492	0,465	0,194	F
+15	0,946	0,685	D	0,839	0,606	0,583	0,557	0,535	0,513	0,489	0,256	0,023
+10	0,930	0,607	D	0,823	0,614	0,593	0,570	0,551	0,530	0,509	0,299	0,090
+ 5	0,913	0,535	D	0,815	0,622	0,603	0,582	0,564	0,545	0,526	0,333	0,140
\pm 0	0,897	0,470	0,992	0,812	0,631	0,613	0,594	0,577	0,559	0,541	0,361	0,180
- 5	0,881	0,412	0,982	0,811	0,641	0,624	0,605	0,590	0,573	0,556	0,385	0,214
-10	0,864	0,360	0,976	0,813	0,651	0,634	0,617	0,602	0,586	0,569	0,407	0,244
-15	0,848	0,312	0,973	0,817	0,661	0,645	0,628	0,614	0,598	0,583	0,427	0,270
-20	0,831	0,270	0,973	0,822	0,671	0,656	0,640	0,626	0,611	0,595	0,445	0,295
-25	0,815	0,232	0,974	0,828	0,682	0,667	0,652	0,638	0,624	0,609	0,463	0,317
-30	0,798	0,199	0,977	0,835	0,693	0,679	0,663	0,650	0,636	0,622	0,480	0,338

den einzigen Körper, für den die zu einer solchen Rechnung nötigen Grössen zur Verfügung stehen. Die gefundenen Zahlenwerte werden allerdings nicht ohne weiteres auf andere Körper übertragen werden dürfen, dagegen dürfte doch wohl der wesentliche Verlauf überall der gleiche sein. Die Tabelle gibt in der ersten Spalte die Temperaturen nach Celsius, in den beiden folgenden die zugehörigen Werte von τ und π . Die übrigen Spalten enthalten die Werte der spezifischen Dampfmenge x für einige Kurven $q + xr = \text{const.}$, deren Konstante sich in der zweiten Zeile angegeben findet. Wo ein D steht, befindet

sich der Körper im Zustand des überhitzten Dampfes ausserhalb der äusseren Grenzkurve, während F dem tropfbar flüssigen Zustand innerhalb der inneren Grenzkurve angehört. Unter dem letzten D einer Spalte beginnt die Verflüssigung mit $x = 1$, unter dem letzten F die Verdampfung mit $x = 0$. $q + xr = 32,91$ entspricht der durch den kritischen Punkt gehenden Kurve. In diesem Punkt selbst ergibt die Formel für x den unbestimmten Wert $0/0$. Aus dem Verlauf der Zahlen in der zugehörigen Spalte folgt aber, dass im kritischen Punkt $x_k = 0,5$ gesetzt werden muss.

Die Tabelle zeigt nun, dass auf all den ε -Kurven, welche die äussere Grenzkurve zweimal schneiden, der auf ihnen auftretende kleinste Wert von x umso kleiner wird und auf eine umso höhere Pressung fällt, je näher die Kurve an den kritischen Punkt heranrückt. Auf allen diesen Kurven bleibt aber $x > 0,5$. Wenn dagegen die Kurven unter dem kritischen Punkt vorbeigehen, so tritt der Körper durch die innere Grenzkurve, also mit $x = 0$, d. i. als tropfbare Flüssigkeit in das gesättigte Gebiet und fängt dort an zu verdampfen. Bei den höchsten dieser Kurven erfolgt die Verdampfung anfänglich sehr rasch, bei den tieferen immer langsamer. Die Tabelle reicht aber nicht weit genug, um feststellen zu können, ob die Zunahme von x bei sinkendem Druck ununterbrochen anhält, und wo und ob überhaupt die äussere Grenzkurve getroffen wird.

Weiterhin ist aus der Tabelle ersichtlich, dass jeder gewünschte Wert von x erreicht werden kann, wenn nur die ε -Kurve und auf ihr der Druck gegenseitig richtig gewählt werden. Und zwar geht jedes x auf verschiedene Weise zu erreichen. Auch wenn man den Druck wählt, kann man immer eine ε -Kurve finden, aber nur je eine einzige, auf welcher x dabei den gewünschten Wert annimmt. Hieraus lassen sich also keine Regeln für die Wahl des unteren Druckes herleiten. Das müsste vielmehr mit Rücksicht auf die Arbeitsverhältnisse geschehen. Da ich hier aber keine eingehendere Theorie der Gasverflüssigung zu entwickeln beabsichtige, so verweise ich in dieser Richtung auf die einschlagenden Untersuchungen von Zeuner und von H. Lorenz.

Dagegen möchte ich noch einige allgemeinere Bemerkungen anschliessen.

Die anfänglich allein beobachtete Abkühlung der Gase nach dem Ausströmen hat man als Folge einer merkbaren Anziehung zwischen den Molekeln angesehen. Diese Erklärung ist auch durchaus richtig, nur reicht sie nicht aus, da nicht umgekehrt aus der anderweitig gefundenen Erwärmung auf eine Abstossung geschlossen werden darf.

Tatsächlich liegen verwickeltere Verhältnisse vor. Die Differentiation von Gleichg. (15) für $E = \text{const.}$ ergibt nämlich:

$$0 = c_v dT + Aa \frac{dv}{v^2} + Ad(pv). \quad (47)$$

Hierin bedeuten die einzelnen Glieder auf der rechten Seite die Änderung folgender Grössen: $c_v dT$ der kinetischen, $Aadv/v^2$ der potentiellen Energie der Molekeln, $Ad(pv)$ des Wärmewertes der beim Strömen auftretenden Verdrängungsarbeit pv . Nun zeigt eine Zahlenrechnung, dass auf den Kurven konstanter Erzeugungswärme das Produkt pv gleichzeitig mit dem Druck p abnimmt. Ausserhalb der Inversionskurve erfolgt diese Abnahme sehr rasch, so dass aus dem Überschuss der Verdrängungsarbeit am Anfang über die am Ende nicht nur die potentielle, sondern auch die kinetische Energie vergrössert werden kann. Im Inversionspunkt genügt $d(pv)$ gerade genau, um die Anziehungskraft der Molekeln zu überwinden, daher ändert sich dort die Temperatur vorübergehend nicht. Innerhalb der Inversionskurve wird dagegen $Ad(pv)$ kleiner als die Zunahme der potentiellen Energie. Dann muss die kinetische Energie das Fehlende ersetzen, was eine Abkühlung zur Folge hat.

Es soll noch, soweit das überhaupt möglich ist, geprüft werden, wie sich die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen gegenüber Beobachtungen stellen.

Bei seinen eingangs schon erwähnten Versuchen hat Olszewski Gase, Luft und Stickstoff, aus einem Raum mit verschiedenen höheren Pressungen in einen anderen Raum strömen lassen, in welchem Atmosphärendruck herrschte. Für jede der höheren Pressungen hat er die Temperatur aufgesucht, von der er ausgehen musste, um aussen weder Abkühlung noch Erwärmung zu erhalten. Das war seine Inversionstemperatur. Nun lagen seine Ausgangswerte für π zwischen rund 4 und 0,5, wofür π anfänglich ganz langsam, nachher immer rascher von rund 4 auf 3 sank. Diese Ausgangspunkte fallen nun sämtlich mitten in das von der Inversionskurve umschlossene Gebiet hinein, so dass eigentlich eine Abkühlung hätte erwartet werden sollen. Auch Dickson findet (a. o. O.) gegenüber seinen Rechnungen den gleichen Widerspruch. Er gibt als Ursache an, dass Olszewski die Gase nicht durch einen Wattepfropfen ganz langsam überströmen liess, sondern dass er die beiden Räume durch eine mit einer Öffnung versehene Zwischenwand getrennt hatte. Durch diese Öffnung mussten die Gase mit grosser Geschwindigkeit strömen, angenähert der Schallgeschwindigkeit, wobei ihre Temperatur ziemlich tief sank. Bei den höchsten benutzten Temperaturen hat die vorübergehende Abkühlung

etwa 90° C. betragen, bei den tiefsten noch fast 70°. Daher hat das Gas während der Bewegung jedenfalls von der Umgebung Wärme aufgenommen. Dann ist aber der Vorgang gar nicht mehr adiabatisch verlaufen, so dass sich aus diesen Versuchen keine Schlüsse ziehen lassen.

Vogel dagegen findet a. o. O., dass in der von Rankine aufgestellten Formel für die Joule-Thomson'sche Abkühlung, nämlich:

$$(48) \quad \frac{dT}{dp} = \beta \left(\frac{273}{T} \right)^2$$

der Koeffizient β für Luft nicht, wie bisher angenommen wurde, konstant gesetzt werden darf, sondern dass er für eine Anfangstemperatur von 12° C. den Wert

$$(49) \quad \beta = 0,280 - 0,000\ 932\ p \quad (p \text{ in kg/cm}^2)$$

annimmt. Mit diesem Wert für β würde dT/dp bei rund $p = 300 \text{ kg/cm}^2$ verschwinden. Auf reduzierte Koordinaten umgerechnet gäbe das $\tau = 2,14$ und $\pi = 7,67$, während für dieses τ aus Gleichg. (43) $\pi = 8$ folgt. Das ist zwar keine volle Übereinstimmung, aber noch weniger ein Widerspruch, namentlich, wenn berücksichtigt wird, dass die van der Waals'sche Gleichung nur angenähert richtig ist und dass Vogel zur Berechnung des Inversionspunktes seine unmittelbaren Versuchsergebnisse stark extrapolieren musste.

Die empirische Formel (49) für β entspricht übrigens der Annahme, dass die ε -Kurven im τ - π -Diagramm auf dem Gebiet der Abkühlung genügend genau als Parabeln mit vertikaler Achse und mit dem Scheitel in der Inversionskurve angenommen werden dürfen. Und das ist wohl auch, dem Aussehen nach zu urteilen, bei den meisten dieser Kurven wirklich zulässig. Nur unmittelbar oberhalb des kritischen Punktes nehmen sie in dessen Nähe, wie Fig. 1 zeigt, stärkere Krümmungen an. Ausserdem lassen die Kurven *a* und namentlich *b* in Fig. 2 erkennen, dass auf ihnen bei kleineren Werten von π ein Wendepunkt auftritt. Für solche Kurven kann eine Parabel keine befriedigende Annäherung mehr ergeben. Aber auch bei den höher gelegenen Kurven, bei denen die Parabel brauchbar sein kann, müssten die Konstanten in dem Ausdruck für β jedenfalls vom Ausgangszustand abhängig gesetzt werden.

Aus Gleichg. (48) für dT/dp hat Linde für die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Druck die Formel

$$(50) \quad c_p = c_0 \left(1 - \frac{3\gamma p}{T^3} \right)^{-\frac{2}{3}}$$

hergeleitet, die auch schon in die Lehrbücher über Thermodynamik Eingang gefunden hat. c_0 und γ bedeuten darin Konstanten. Glchg. (48) besitzt aber nur beschränkte Gültigkeit, und daher muss das nämliche mit Glchg. (50) der Fall sein. Das lässt sich auch in der Tat leicht nachweisen. Wenn nämlich Glchg. (50) überhaupt brauchbar sein soll, so muss sie im kritischen Punkt $c_{pk} = \infty$ ergeben, und damit das geschieht, muss

$$\gamma = \frac{T_k^3}{3p_k} \quad (51)$$

genommen werden. Setzt man diesen Wert in Glchg. (50) ein, und geht man dann zu reduzierten Koordinaten über, so erhält man für c_p den einfacheren Ausdruck:

$$c_p = c_0 \left(1 - \frac{\pi}{\tau^3}\right)^{-\frac{2}{3}}. \quad (52)$$

Das ist aber ein Ausdruck, der nicht nur für den kritischen Punkt mit $\pi = \tau = 1$: $c_{pk} = \infty$ ergibt, sondern auch für alle Punkte, die im $\pi - \tau$ -Diagramm auf der kubischen Parabel

$$\pi = \tau^3 \quad (53)$$

liegen. Für π und τ gleichzeitig kleiner als die Einheit fallen die Punkte dieser Parabel allerdings in das Gebiet der gesättigten Dämpfe, haben also keine wirkliche Bedeutung. Dagegen erstreckt sich der Teil der Kurve für π und τ grösser als die Einheit vom kritischen Punkt aus, langsam steigend, im Gebiet der überhitzten Dämpfe und der Gase bis ins Unendliche. Nach allen unter sich vollkommen übereinstimmenden Versuchen verlaufen aber die Isothermen auf der ganzen Ausdehnung dieses Gebietes mit $dp/dv < 0$. Die Kurven konstanten Druckes schneiden daher überall die Isothermen, so dass dort Werte von $c_p = \infty$ gar nicht vorkommen können. Unendlich gross wird c_p nur im Gebiet der gesättigten Dämpfe, mit Einschluss der inneren Seiten der beiden Grenzkurven und des kritischen Punktes als Grenzen.

Bei Untersuchungen über Linde's Maschinen zur Verflüssigung der Gase muss man nun die Wärmeabgabe für das unter höherem Druck zuströmende Gas auf einem Gebiet berechnen, durch welches der geltende Teil der kubischen Parabel aus Glchg. (53) mitten hindurch geht. Benutzt man dabei c_p nach Glchg. (52), integriert man also über unendlich grosse Werte von c_p an Stellen, an denen es unbedingt endlich bleiben muss, so können die Rechnungsergebnisse keinen Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben. Bis einmal weitere

Versuche durchgeführt sind und genauere Formeln zur Verfügung stehen, dürfte es besser sein, nach einer der Gleichungen (9), oder nach einer ähnlich entwickelten, für die benutzte Pressung einige Werte von c_p zu berechnen, diese zeichnerisch über T aufzutragen und dann den Wärmeaustausch durch Planimetrieren zu bestimmen.

Anmerkung. Das Manuskript befand sich schon in der Druckerei, als ich in den „Beiblättern“, Bd. 34, S. 242, 1910, die Angaben fand, dass auch J. P. Dalton „Untersuchungen über den Joule-Kelvin-Effekt“ angestellt hatte. Die Originalveröffentlichung befindet sich in den Verslagen v. d. K. Akademie van wetensch., Amsterdam, sie ist aber in keiner der hiesigen Bibliotheken vorhanden. Dalton komme auch zu dem Schluss, dass das Ausströmen bei den Versuchen von Olszewski nicht adiabatisch erfolgt sei.
