**XIII. Ueber eine mögliche, aus den Joule-Thomson'schen Abkühlungsversuchen herzuleitende Form der Zustandsgleichung für Gase;
von N. Schiller.**

Die von Bouty vor kurzem ausgeführten Berechnungen in Bezug auf die innere Arbeit der Gase¹⁾ veranlassen mich, einige Folgerungen aus den bekannten Joule-Thomson'schen Abkühlungsversuchen²⁾ etwas eingehender in Betracht zu ziehen.

Man stelle sich eine Gewichtseinheit des Gases vor, welche aus dem Raume, wo dieselbe unter gewissen Zustandsbedingungen sich befindet, durch eine Oeffnung in einen anderen Raum und somit zu anderen Zustandsbedingungen übergeht. Man bezeichne die Grössen, welche den Zustand des Gases diesseits der Oeffnung charakterisiren, folgendermassen:

das Volumen mit v , den Druck mit p ,
die innere Energie mit U ,
die Energie der sichtbaren Bewegung mit T .

Aehnlicherweise seien v' , p' , U' , T' diejenigen Grössen, welche entsprechend auf den Zustand des Gases jenseits der Oeffnung sich beziehen, wohin die Ausströmung vor sich geht. Es sei Q die gesammte Wärmemenge, welche von der betrachteten Gewichtseinheit während der Ausströmung empfangen und abgegeben wird. Dann hat man die bekannte Beziehung:

$$\frac{Q}{A} = p'v' - pv + U' - U + T' - T,$$

wobei A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet.

Bei den Versuchen von Joule und Thomson strömte das Gas durch die mit porösen Substanzen zugestopfte Oeff-

1) Bouty, Journ. de phys. (2) 8. p. 20. 1889; Beibl. 13. p. 471. 1889.

2) Joule's scientific papers 2. p. 216—362.

nung mit einer so geringen Geschwindigkeit hindurch, dass man den Werth von $T' - T$ in der obigen Gleichung vernachlässigen dürfte; ausserdem wurde dem ausströmenden Gase dabei keine Wärme ab- oder zugeführt. Dementsprechend erhält man also:

$$p'v' - pv + U' - U = 0,$$

oder für den Fall, wo die beiden betrachteten Zustände des Gases nur unendlich wenig sich voneinander unterscheiden:

$$(1) \quad d(pv) + dU = 0.$$

Wählt man nun p und θ als unabhängige Variablen, wobei θ die Temperatur des Gases, vom absoluten Nullpunkt gerechnet und nach der absoluten Scala abgemessen, bezeichnet, so erhält man:

$$(2) \quad \left(p \frac{\partial v}{\partial p} + v + \frac{\partial U}{\partial p}\right) dp + \left(p \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\partial U}{\partial \theta}\right) d\theta = 0.$$

Es bestehen aber bekanntlich folgende Gleichungen:

$$(3) \quad A \frac{\partial U}{\partial p} = h - Ap \frac{\partial v}{\partial p}, \quad A \frac{\partial U}{\partial \theta} = C - Ap \frac{\partial v}{\partial \theta},$$

wobei C die Wärmecapacität beim constanten Druck und h die latente Wärme der Druckänderung bezeichnen; ausserdem gelten für die Functionen C und h die Gleichungen:

$$(4) \quad \frac{\partial C}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial \theta} = A \frac{\partial v}{\partial \theta}, \quad h = -A\theta \frac{\partial v}{\partial \theta}.$$

Berücksichtigt man nun die Gleichungen (3), so erhält man aus (2):

$$(5) \quad (Av + h) dp + Cd\theta = 0.$$

Die Versuche von Joule und Thomson führten bekanntlich zur folgenden Beziehung zwischen den dabei stattfindenden Druck- und Temperaturänderungen dp und $d\theta$ (wobei dp als negativ zu betrachten ist):

$$d\theta = \frac{n}{\theta^2} dp;$$

die Grösse von n ergab sich für alle untersuchten Gase, Wasserstoff ausgenommen, als positiv. Führt man die erwähnte Beziehung in die Gl. (5) ein, so erhält man:

$$(6) \quad Av + h + C \frac{n}{\theta^2} = 0,$$

oder indem man die Gl. (6) nach θ differenzirt und die erste von den Gl. (4) in Betracht zieht:

$$(7) \quad \frac{\partial C}{\partial p} + \frac{n}{\theta^2} \frac{\partial C}{\partial \theta} - \frac{2n}{\theta^2} C = 0,$$

woraus, nachdem man die Integration ausführt:

$$(8) \quad C = \theta^2 F(\theta^3 - 3np)$$

sich ergibt, wobei F eine willkürliche Function bezeichnet:

Eliminirt man andererseits h aus der Gl. (6) mit Hülfe der zweiten von den Gl. (4), so erhält man:

$$(9) \quad A \theta \frac{\partial v}{\partial \theta} - A v = C \frac{n}{\theta^2},$$

woraus folgt:

$$(10) \quad v = \theta \left(\int \frac{C}{A} \frac{n}{\theta^4} d\theta + f(p) \right),$$

wobei $f(p)$ eine neue willkürliche Function bezeichnet und C aus der Gl. (8) zu substituiren ist.

Was nun die wirklich beobachtete Abhängigkeit der Function C von der Temperatur betrifft, so kommt dieselbe gewöhnlich auf die Weise vor, dass man nur das Vorhandensein solcher auf die Temperatur sich beziehenden Glieder vermuthen könnte, welche etwa von der Ordnung der bei den Beobachtungen angebrachten Correctionen sein müssten. Daher dürfte man wohl zur folgenden Voraussetzung in Bezug auf die wahrscheinlichste Form der Function F kommen:

$$(11) \quad F = B(\theta^3 - 3np)^{-\frac{2}{3}},$$

wobei B eine Constante sei. Indem man weiter nur die ersten Potenzen der kleinen Grösse n beibehält, kommt man zum folgenden Ausdruck für die Function C :

$$C = B \left(1 + \frac{2n}{\theta^3} p \right).$$

Die Constante B lässt sich ermitteln, wenn man für einen gewissen Druck p_0 und eine gewisse Temperatur θ_0 , den Werth von C , welcher mit C_0 zu bezeichnen sei, aus den Beobachtungen bestimmt; dann hat man:

$$(12) \quad C = C_0 \left[1 + 2n \left(\frac{p}{\theta^3} - \frac{p_0}{\theta_0^3} \right) \right].$$

Führt man den gefundenen Ausdruck (12) in die Gl. (10) ein und behält man nur die ersten Potenzen von n bei, so findet man:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{C_0}{A} \frac{n}{\theta^2} + \theta f(p).$$

Zieht man nun weiter in Betracht, dass die zu ermittelnde Zustandsgleichung jedenfalls als eine Annäherung zum Boyle'schen Gesetz sich ergeben müsste, und setzt man deshalb:

$$f(p) = \frac{R}{p},$$

so erhält man schliesslich:

$$(13) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{n C_0}{3 A \theta^2}.$$

Die von Clausius aufgestellte Zustandsgleichung für Gase hat bekanntlich die Form:

$$(14) \quad \left(p + \frac{b}{\theta(v + \beta)^2} \right) (v - \alpha) = R\theta,$$

wobei b, β, α die Grössen von der Ordnung der Correctionen sind. Vernachlässigt man die zweiten und höheren Potenzen von den erwähnten Grössen, so gelangt man zu einfacheren Formen von der Clausius'schen Gleichung:

$$(15) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{C}{R\theta^2} + \alpha$$

oder:

$$(16) \quad p = \frac{R\theta}{v} - \frac{b}{\theta v^2} + \frac{R\theta}{v^2} \alpha,$$

wo β gar nicht vorkommt. Vergleicht man die Gleichungen (13) und (15) miteinander, so ersieht man, dass die beiden durch das Glied α , welches von den Dimensionen der Gas-theilchen abhängt, sich von einander unterscheiden; dagegen sind die Glieder, welche von den Capillarkräften herrühren, in den beiden Gleichungen von derselben Form.

Die Ergebnisse der Joule-Thomson'schen Versuche führen zu einer noch grössern Uebereinstimmung mit der Clau-

siaus'schen Gleichung, wenn man die willkürliche Function $f(p)$ auf die Weise wählt, dass:

$$f(p) = \frac{R}{p} + \gamma$$

sei, wo R und γ Constanten bezeichnen. In diesem Falle nimmt die Gl. (13) die Form an:

$$(13') \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{n C_0}{3 A \theta^2} + \gamma \theta,$$

welche von der Clausius'schen Gleichung nur dadurch sich unterscheidet, dass das Glied α der letzteren von $\gamma \theta$ ersetzt wird.

Was nun die Gleichung von van der Waals:

$$\left(p + \frac{b}{v^2}\right)(v - \alpha) = R \theta$$

betrifft, so ersieht man, indem man derselben einfachere Formen:

$$v = \frac{R\theta}{p} - \frac{b}{R\theta} + \alpha,$$

oder:

$$p = \frac{R\theta}{v} - \frac{b}{v} + \frac{R\theta}{v^2} \alpha$$

gibt, dass sie eine grössere Abweichung von der Gl. (13) oder (13') bietet, als die Clausius'sche.

Wollte man nun auf Grund der Clausius'schen Gleichung die Abkühlung ermitteln, welche beim Joule-Thomson'schen Process stattfinden sollte, wenn der Zustand des Gases nach der erwähnten Gleichung sich änderte, so hätte man zuerst die Function C aus der Gleichung:

$$(18) \quad \frac{\partial C}{\partial p} = -A\theta \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2}$$

zu finden. Da aber nach der Gl. (15):

$$\frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} = -\frac{6b}{R\theta^4}$$

ist, so gibt die Integration:

$$(19) \quad C = B + \frac{6Ab}{R\theta^3} p,$$

wobei B eine willkürliche Function von θ ist; nimmt man die letztere für eine Constante an und bezeichnet man mit

C_0 den Werth von C für die Argumente p_0 und θ_0 , so erhält man:

$$(20) \quad C = C_0 \left[1 + \frac{6Ab}{C_0 R} \left(\frac{p}{\theta^3} - \frac{p_0}{\theta_0^3} \right) \right].$$

Hierauf folgt die Ermittlung von h , welche aus den Gleichungen (4) und (15) geschieht:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} h &= -\frac{AR\theta}{p} - \frac{2Ab}{R\theta^2}, \\ &= -Av - \alpha - \frac{3Ab}{R\theta^2}. \end{aligned} \right.$$

Da aber nach der Gl. (5):

$$d\theta = -\frac{Av + h}{C} dp$$

ist, so erhält man schliesslich:

$$(22) \quad d\theta = \frac{A}{C_0} \left(\frac{3b}{R\theta^2} - \alpha \right) dp,$$

was mit den Versuchen von Joule und Thomson nicht völlig übereinstimmt. Gibt man aber der Clausius'schen Gleichung folgende etwas abgeänderte Form:

$$(23) \quad \left(p + \frac{b}{\theta(v + \beta)^2} \right) (v - \gamma\theta) = R\theta,$$

welche bei Beibehaltung nur der ersten Potenzen der Correctionsglieder in die Formen:

$$(24) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{b}{R\theta^2} + \gamma\theta \quad \text{und} \quad p = \frac{R\theta}{v} - \frac{b}{\theta v^2} + \frac{R\theta^2}{v^2} \gamma$$

übergeht, so erhält man:

$$(25) \quad h = -Av - \frac{3Ab}{R\theta^2} \quad \text{und somit:}$$

$$(26) \quad d\theta = \frac{A}{C} \frac{3b}{R\theta^2} dp,$$

was vollständig den Joule-Thomson'schen Versuchen entspricht.

Die Untersuchungen, welche E. Natanson im Jahre 1887 unternahm, indem er die Versuche von Joule und Thomson wiederholte¹⁾, liessen den erwähnten Naturforscher

1) E. Natanson, Wied. Ann. **31**, p. 502. 1887.

zu dem Schlusse kommen, dass die Abkühlung des Gases beim Joule-Thomson'schen Process nicht nur von der dabei stattfindenden Druckdifferenz, sondern auch vom absoluten Werth des Druckes abhängen sollte. Dementsprechend sollte die Beziehung zwischen $d\theta$ und dp in der Gl. (15) auf folgende Weise dargestellt werden:

$$(27) \quad d\theta = \frac{a + bp}{\theta^3} dp,$$

wobei a und b Constanten bezeichnen.

Die Gl. (7) würde dann die Form annehmen:

$$(28) \quad \frac{\partial C}{\partial p} + \frac{a + bp}{\theta^3} \left(\frac{\partial C}{\partial \theta} - \frac{2C}{\theta} \right) = 0,$$

woraus ein Integral folgen würde:

$$(29) \quad C = \theta^3 F \left[\theta^3 - \frac{3}{2b} (a + bp)^2 \right].$$

Bei denselben Voraussetzungen wie in der Gl. (11), d. h. indem man:

$$F = B \left[\theta^3 - \frac{3}{2b} (a + bp)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$$

setzt, erhält man:

$$C = B \left[1 - \frac{3}{2b\theta^3} (a + bp)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$$

und wegen der Kleinheit des zweiten Gliedes des Binoms:

$$(30) \quad C = B \left[1 + \frac{(a + bp)^2}{b\theta^3} \right].$$

Bezeichnet man ferner mit C_0 den Werth C für die Argumente p_0 und θ_0 , so erhält man:

$$(31) \quad C = C_0 \left[1 + \frac{(a + bp)^2}{b\theta^3} - \frac{(a + bp_0)^2}{b\theta_0^3} \right].$$

Führt man die gefundene Function C in die Gl. (10) ein, indem man dabei die frühere Annäherung beibehält, und setzt man:

$$f(p) = \frac{R}{p} + \gamma,$$

so kommt man zur folgenden auf den Versuchen von E. Natanson begründeten Zustandsgleichung:

$$(32) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{(a + bp) C_0}{3 A \theta^2} + \gamma \theta.$$

Die Abänderung, welche in die Clausius'sche Gleichung einzuführen wäre, um dieselbe in Einklang mit den Versuchen von Natanson zu bringen, würden zur folgenden Form der Zustandsgleichung führen:

$$(33) \quad \left(p + \frac{\lambda + \mu p}{\theta (v + \beta)^2} \right) (v - \gamma \theta) = R\theta,$$

wobei λ , μ , β , γ , R die von der Natur des Gases abhängenden Constanten bezeichnen.

Kiew, Februar 1890.