

# Die Principien

der

## mechanischen Wärmetheorie.

---

Les causes primordiales ne nous sont point connues; mais elles sont assujetties à des lois simples et constantes, que l'on peut découvrir par l'observation, et dont l'étude est l'objet de la philosophie naturelle.

Fourier.

Im Folgenden ist der Versuch gemacht, eine monographische Skizze der mechanischen Wärmetheorie zu entwerfen; bei Vermeidung jeder mathematischen Deduction die allgemeinen Principien zu entwickeln, welche dieser modernen Anschauungsweise zu Grunde liegen und mit Hilfe derselben die thermischen Naturerscheinungen wenigstens im Allgemeinen zu erklären. Encyclopaedische Oberflächlichkeit, welche die klare Einsicht nicht zu Stande kommen lässt; aphoristische Kürze und ermüdende Details, die zu rasch oder zu langsam dem Ziel entgegenführen wollen; willkürliche Postulate, für deren Berechtigung keine annehmbare Wahrscheinlichkeit spricht: dürfen in einer Darstellung nicht Platz greifen, welche Uebersichtlichkeit und Verständlichkeit zunächst zur Aufgabe hat.

Hiemit ist der Weg, dem ich zu folgen gedenke, hinreichend gekennzeichnet.

---

1. Nach einer schon in den ältesten philosophischen Systemen der Griechen ausgesprochenen, in neuerer Zeit aber durch die tief sinnigen Untersuchungen der berühmtesten Physiker und Chemiker consequent ausgebildeten Hypothese ist alle Materie in letzter Instanz aus Atomen, sehr kleinen, verhältnissmässig weit von einander entfernt liegenden Theilchen zusammengesetzt. Unveränderlich in ihren geometrischen und physikalischen Eigenschaften, gestatten sie blos eine Veränderung ihrer gegenseitigen Position. Diese Bewegungen sind der Grund für den wechselnden Fluss aller Naturerscheinungen; sie bilden das logische Fundament für den eben so einfachen als grossartigen Aufbau der mechanischen Physik.

Kraft ist die letzte Ursache aller Bewegung. In dem unendlichen Atomsystem, das wir Universum nennen, ist eine Quantität wirkungsfähiger Kraft vorhanden, welche alle Naturprocesse, also alle Bewegung, bedingt und beherrscht. Ein Theil dieser Kraft ist den Atomen immanent und wirkt von diesen, als Centren, anziehend oder abstossend auf die übrigen Atome. Ein anderer Theil wieder äussert sich in mannigfaltigen Atombewegungen, welche von jenen Centralkräften verschiedenartig beeinflusst werden und sich von Theilchen zu Theilchen übertragen können, wie im Grossen beim Stoss elastischer Kugeln.

2. Bei allen Veränderungen im Naturganzen beharrt die Substanz, sie bleibt dieselbe ihrer Quantität nach, sie kann nicht vermehrt und nicht vermindert, nicht erzeugt und nicht vernichtet, ihre Atome können nicht umgestaltet oder irgendwie physisch geändert werden. Dieser berühmte Grundsatz von der Beharrlichkeit des Stoffes, früher schon manchmal *a priori* gültig aufgestellt, trat in seiner Reinheit erst hervor, nachdem die exacte Chemie erhebliche Fortschritte gemacht hatte und mit Maass und Zahl den Wanderungen der Materie zu folgen im Stande war. Seit der Zeit ist er dem Empiriker eine erwiesene Thatsache, dem Theoretiker ein evidentes Axiom.<sup>1)</sup>

Der Gedanke lag nahe, neben das Princip von der Beharrlichkeit der Substanz als Correlat das Princip von der Beharrlichkeit der Kraft zu stellen, nach welchem keine Kraft erzeugt und keine vernichtet werden kann. Aber gerade diese Idee war es, welche erst vor drei Decennien klar erfasst und richtig verwendet wurde.

Freilich hat schon Descartes<sup>2)</sup> in seinen berühmten „Principien der Philosophie,“ auf streng theologische Grundsätze sich stützend, dieser Analogie klaren Ausdruck gegeben und dieselbe auch *a priori* zu beweisen gesucht. Dieser fruchtbare Gedanke aber blieb verborgen unter einem Wust metaphysischer Monstrositäten. Seine diesbezügliche Untersuchung hat nur mehr ein historisches Interesse. Der deutsche Arzt Dr. J. R. Mayer<sup>3)</sup> sprach 1842 das Princip der Erhaltung der Kraft in seiner ganzen Allgemeinheit und Strenge zuerst aus und begründete dadurch die moderne Physik. Der berühmte Naturforscher Helmholtz<sup>4)</sup> bewies kurz nachher auf inductorischem Wege, dass alle Naturerscheinungen diesem Grundgesetz unterworfen sind. Auch Grove<sup>5)</sup> hat derartige Beweise zusammengestellt und sucht, jedoch unberechtigterweise, Ansprüche auf Priorität geltend zu machen.

<sup>1)</sup> Immanuel Kant, „Kritik des reinen Vernunft,“ herausgegeben von Kirchmann, pag. 201 ff.

<sup>2)</sup> René Descartes, „Principien der Philosophie,“ herausgegeben von Kirchmann, pag. 66 ff.

<sup>3)</sup> Mayer, „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur,“ Liebig's Annalen XLII; weiter entwickelt in: „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel,“ Heilbronn 1845. „Beiträge zur Dynamik des Himmels,“ ebendasselbst 1848.

<sup>4)</sup> Helmholtz, „Ueber die Erhaltung der Kraft,“ Berlin 1847.

<sup>5)</sup> Grove, „Die Verwandtschaft der Naturkräfte,“ deutsch von Schaper, Braunschweig 1871.

Es kann natürlich nicht meine Aufgabe sein, an dieser Stelle begründende Auseinandersetzungen zu geben. Ich begnüge mich damit, zu bemerken, dass nach diesem Princip die im Weltall wirksame Kraftquantität constant ist und dass Kraftmengen von Atomsystem zu Atomsystem übergehen können, ohne allen Verlust und ohne jeden Gewinn: ein Satz, der von Kennern der Physik längst als ein wirkliches Princip, als evidenter Grundsatz aufgestellt wird.

Diese Hypothesen und Gesetze bilden den Ausgangspunct der heutigen Naturlehre. Sie allein jedoch reichen nicht hin, das Detail der Erscheinungen zu erklären. Bei ihrer grossen Allgemeinheit können sie auf Millionen anderer idealer Weltordnungen angewendet werden: wir aber wünschen, die bestehende zu begreifen. Diese Aufgabe zu lösen, bedarf es genauerer Determinationen, welche sich sowohl auf das Wesen der Materie, als auf die Wirkungsweise der Kräfte erstrecken werden.

3. Bei der sogenannten gemeinen Materie, d. h. derjenigen, welche direct durch den äusseren Sinn wahrgenommen wird und sich dabei als fester, tropfbarer oder luftförmiger Körper repräsentirt, wirken anziehende Kräfte zwischen den Atomen. Ueber das Gesetz dieser actio in distans herrscht auch jetzt noch keine Uebereinstimmung der Ansichten. Am meisten wahrscheinlich ist eine Wirkungsänderung im Sinne des Newton'schen Gravitationsgesetzes, weil dieses Gesetz sich auch bei der Anziehung der Weltkörper auf einander bewährt hat.<sup>1)</sup> Wie dem auch sei, durch derlei Kräfte können die Atome einander näher gebracht werden und sich zu neuen Gruppen, den Molecülen, vereinigen. Die Molecüle sind demnach diejenigen Individualitäten, auf welche Wirkungen, welche gegen das Innere eines Körper's gerichtet sind, zunächst Einfluss haben. Die unendliche Anzahl der denkbaren Verbindungsweisen von Atomen wird durch eine Reihe von Naturgesetzen in der Regel auf einige wenige Modificationen beschränkt. Die Darstellung und experimentelle respective mathematische Begründung dieser Naturgesetze gehören der Chemie, der Krystallographie, der dynamischen Gastheorie . . . an. Bemerket sei nur, dass derartige Verbindungen im Allgemeinen chemische genannt werden und dass durch die Verschiedenheit der in einer Gruppe vereinigten Elemente — deren es mindestens 65 verschiedene geben kann — ebensowohl wie durch Aenderung in ihrer Position innerhalb der erwähnten Gesetze die grosse Mannigfaltigkeit der Naturkörper ihre Erklärung findet.

Die gemeine Materie mit ihren anziehenden Kräften genügt aber noch nicht, alle physikalischen Naturerscheinungen vollständig und rationell zu erklären. Die grosse Anzahl optischer Phänomene erheischte zuerst die Annahme einer anderen Art von Materie mit anderen Kräften, den sogenannten Aether.<sup>2)</sup> Die Atome dieses Aethers, dessen Existenz nur erschlossen ist, welcher also gewissermaassen nur durch den inneren Sinn oder indirect wahrgenommen werden kann, sind sehr klein gegen die Atome der gemeinen Materie und werden durch abstossende Kräfte in verhältnissmässig grossen Entfernungen von einander gehalten. Auch über das Wirkungsgesetz dieser repulsiven Kraft hat man bisher verschiedene, mehr oder minder vage Vermuthungen ausgesprochen. Eine mathematisch begründete Ansicht wurde jedoch erst in neuerer Zeit durch den bekannten Theoretiker Briot aufgestellt. In seinen berühmten „Essais sur la théorie mathématique de la lumière“ weist er auf zwei ganz von einander verschiedenen Wegen übereinstimmend nach, dass die genannte Abstossungskraft eines Aetheratoms im verkehrten Verhältniss mit der sechsten Potenz der Entfernung von demselben sich ändern müsse, ein Resultat, das für die atomistische Hypothese von

<sup>1)</sup> Wiener, „Grundzüge der Weltordnung,“ pag. 31.

<sup>2)</sup> Huyghens, „Traité de la lumière,“ Leiden 1690.

besonderer Wichtigkeit ist und bei der hohen Wahrscheinlichkeit, welche demselben anhaftet, wohl auch als grundlegend betrachtet werden kann.<sup>1)</sup>

Gleichzeitig werden die Aetheratome von den Atomen der gemeinen Materie angezogen, — nach demselben Physiker im Sinn des Newton'schen Gravitationsgesetzes<sup>2)</sup> — sammeln sich um letztere in Form atmosphärenartiger Hüllen, welche mit ihren Kernen die sogenannten Dynamiden bilden.

Im ganzen Universum verbreitet, bildet der Aether die Riesenstrasse für Licht und Wärme bei ihrem Flug von Stern zu Stern, von den in unennbaren Fernen aufglühenden Nebelflecken zu dem luft- und meerumflossenen Erdsphäroid. Durchdringt er auch vermöge seiner Feinheit die Räume zwischen den Atomen und Moleculen der gemeinen Materie, so setzt er doch der Bewegung derselben einen merkbaren Widerstand entgegen, wie Encke, auf Grund einer von Olbers ausgesprochenen Ansicht, aus der fortwährenden Verminderung der Umlaufzeit des nach ihm benannten Cometen geschlossen hat;<sup>3)</sup> und geräth selbst in eine progressive Bewegung, was schon von Fresnel vorausgesagt und von Fizeau<sup>4)</sup> experimentell bestätigt wurde.

Für die Erklärung der Naturerscheinungen sind die erwähnten Stoffe und Kräfte nothwendig und zureichend. Das grosse Ideal der mechanischen Physik ist erreicht, wenn es möglich wird, jedes Phänomen ziffernmässig auf die vier Momente von Raum und Zeit, von Stoff und Kraft zu reduciren.

4. Dieses Problem gelang nicht überall mit gleicher Leichtigkeit, ja eine vollständige Durchführung des Grundgedankens ist bis jetzt noch nicht möglich gewesen.

Die Akustik war es zuerst, welche Mechanik wurde. Jeder etwaige Zweifel über das Wesen des Schalles musste schwinden, nachdem Hauksbee in der Royal society zu London (1707) nachgewiesen hatte, dass Töne sich nicht durch das Vacuum fortpflanzen können.

Die Umwandlung der Hypothesen über die Natur des Lichtes kostete hingegen einen harten Kampf. Nachdem durch ein Jahrhundert die Newton'sche Emanationslehre,<sup>5)</sup> gestützt auf die gewaltige Autorität ihres Begründers, sich der Huyghens'schen Undulationstheorie<sup>6)</sup> gegenüber siegreich behauptet hatte, trat zuerst der geniale Polyhistor Thomas Young<sup>7)</sup> und nach ihm der tief sinnige Denker Augustin Fresnel<sup>8)</sup> mit der ganzen Kraft der exacten Empirie und des mathematischen Raisonnements für die mechanische Anschauung des holländischen Physikers ein. Den Schlag auf Schlag sich mehrenden Thatsachen stand Newton's Lehre fast rathlos gegenüber und verschwand endlich vollständig vom Schauplatz lebender Hypothesen, nachdem direct und indirect der überzeugendste Nachweis für die ausschliessliche und nothwendige Giltigkeit der Undulationstheorie gegeben worden war. Biot und Laplace waren ihre letzten Vertheidiger.

1) Biot, „Essais sur la théorie mathématique de la lumière,“ deutsch von Klinkerfues, Leipzig 1867. pag. 58 und 70.

2) a. a. O. pag. 74.

3) Herschel hat übrigens schon eine ähnliche Erklärung angedeutet, während Bessel in den Bewegungsgesetzen des Cometen allein, nicht im widerstehenden Medium den Grund findet.

4) Fizeau, Compt. rend. XXXIII., pag. 349.

5) Newton, „Optice“; Genevae et Lausannae 1740.

6) Huyghens, „Traité de la lumière,“ Leiden 1690.

7) Young, „On theory of light and colours,“ Phil. Frans. 1802. „Course of lectures in natural philosophy and mechanical arts, London 1807.

8) Fresnel's Untersuchungen sind gesammelt in den „Oeuvres complètes d'Augustin Fresnel,“ Paris 1866—68.

Die ganze physikalische Welt ist heute für die Huyghens'sche Anschauung gewonnen. — Optik ist Mechanik.

Ungleich mühevoller, aber auch fruchtbringender waren die Bestrebungen einer mechanischen Erklärung der Wärmephänomene. Das grosse technische Interesse, das sich an die Benützung derselben knüpft, kann durch befriedigende Erklärungen nur gefördert werden.

Wie jede epochemachende Idee hatte auch der kühne Gedanke, das was wir Wärme nennen, sei nichts als eine besondere Art der Bewegung des Stoffes, vereinzelte Vorboten. René Descartes<sup>1)</sup> Bacon von Verulam<sup>2)</sup> und Isaak Newton<sup>3)</sup> fanden den Grund der Wärmephänomene in Schwingungen der Massentheilchen. Diese Gedanken kamen jedoch zu früh, als dass sie hätten Frucht bringen können. Sie trugen lediglich dazu bei, dem divinatorischen Genie ihrer Urheber Ruhm und Anerkennung zu verschaffen, vermochten aber in den immer exacter sich gestaltenden Naturwissenschaften einen sicheren Halt nicht zu gewinnen. Erst hundert Jahre später wurde durch den Grafen Rumford,<sup>4)</sup> in der Kanonenbohrerei zu München ein Experiment ausgeführt, das mit klarster Evidenz bewies, dass Wärme nichts als Bewegung sein könne und dass ein Imponderabil, wie man es bisher zur Erklärung thermischer Phänomene angenommen hatte, ganz unzureichend und unbrauchbar sei. Durch einen andern Versuch derselben Tendenz, welchen Humphrey Davy<sup>5)</sup> in seiner ersten wissenschaftlichen Publication beschrieb, erwarb und begründete der junge Gelehrte seinen Ruhm als Naturforscher für alle Zeiten, indem von jetzt an die Idee einer mechanischen Wärmelehre sich zu verbreiten begann. Der berühmte Denker Sadi Carnot,<sup>6)</sup> Sohn des Kriegsministers der Revolution, obwohl Anhänger der thermischen Stofftheorie, erwarb sich insofern ein besonderes Verdienst um die Weiterentwicklung der neuen Erkenntniss, als er, freilich in etwas enger Auffassung, den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie entdeckte, welcher von Clapeyron und Clausius nur noch passend geformt und verallgemeinert zu werden brauchte. Kurz nachher wies Melloni<sup>7)</sup> mit seinem berühmten Thermomultiplikator nach, dass auch die Wärmestrahlung nicht durch die Emanation eines Imponderabils, des Wärmestoffes, sondern nur durch schwingende Bewegungen, also nicht durch die materielle, sondern nur durch die mechanische Hypothese erklärt werden könne.

Dies war der Standpunct der Anschauungen über das Wesen der Wärme zu Anfang der vierziger Jahre. Die materielle Hypothese hat ihre höchste Ausbildung und allgemeinste Verbreitung. Doch schon beginnt sie an Sicherheit und innerer Wahrscheinlichkeit zu verlieren. Die neue mechanische Theorie, gestützt auf die siegreiche Macht erwiesener Thatsachen, unternimmt den Kampf mit ihrer Rivalin. Es bedarf nur mehr des Zauberwortes, das ihre zerstreuten Kräfte sammelt, um ihr den Triumph zu sichern.

Da erschien im Jahre 1842 in Liebig-Wöhler's Annalen der Chemie und Pharmacie<sup>8)</sup> eine kleine Abhandlung von Dr. Mayer, betreffend „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“, eine Arbeit von kaum einem halben Druckbogen, aber von wahrhaft phänomenaler Bedeutung. Sie enthält das Zauberwort, das die moderne Physik inaugurierte und das

1) René Descartes, „Principien der Philosophie“.

2) Bacon v. V., „Neues Organon“, II. Art. 20.

3) Newton, „Optice“.

4) Rumford, „Philos. Trans.“ 1798. Essays, vol. II.

5) Davy, „West Country contributions“, pag. 16 ff. Works, vol. I.

6) „Reflexions sur la puissance motrice du feu“ 1824.

7) Melloni, „L'Institut“ Nro. 89 (1835). Pogg. Ann. 35.

8) XLII, Maiheft.

die mechanische Wärmetheorie jeder anderen Anschauung gegenüber fest und sicher begründete: das Princip der Erhaltung der Kraft. Jetzt verschwand sofort der Wärmestoff, die ganze physikalische Imponderabilien-Hypothese war gestürzt und die mechanische Wärmetheorie entwickelte sich mit einer sonst bei neuen Ansichten ganz ungewohnten Raschheit. Mayer's theoretische Speculationen wurden durch eine gleichzeitig begonnene fast unübersehbare Reihe von Präcisionsversuchen James Prescott Joule's<sup>1)</sup> wesentlich unterstützt, somit die Richtigkeit derselben auch für den strengsten Empiriker ausser allen Zweifel gestellt. Der eben so geniale als unermüdliche Clausius<sup>2)</sup> entwickelte hierauf ein System der mechanischen Wärmetheorie und versuchte sofort mit Glück eine practische Anwendung der gewonnenen Resultate. Im gleichen Sinn arbeiteten Rankine, Maxwell . . . in England. Hirn<sup>3)</sup> fügte den Joule'schen Versuchen neue hinzu, während Zeuner<sup>4)</sup> die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie in der Maschinenlehre weiter ausbildete.

Bereits ist die Literatur über diesen Gegenstand eine ungemein reichhaltige und fast täglich erscheinen neue Untersuchungen oder populäre Darstellungen der in denselben gewonnenen Resultate. Die mechanische Wärmetheorie reiht sich den übrigen Zweigen der Physik bereits vollkommen ebenbürtig an die Seite.

5. Die Anschauung, dass die Wärme ein Stoff sei, ist nach Obigem die ältere und könnte für den ersten Augenblick auch als die leichtere angesehen werden. In der That gibt es auch heut zu Tage noch eine Reihe von Erscheinungen, welche sich durch diese Hypothese, wenn auch nicht giltig erklären, so doch sehr wohl versinnlichen lassen. Ein hypothetisches Imponderabil, der Wärmestoff oder das Caloricum, ist zwischen den Theilchen der Körper angesammelt und bewirkt, vermehrt, eine Erwärmung, vermindert, eine Erkaltung dieses Körpers. Es überströmt auf angränzende Körper in Form der geleiteten und durchsetzt, dem Licht verwandt, den leeren Raum in Form der strahlenden Wärme.

Die dynamische oder mechanische Wärmetheorie erklärt dagegen die thermischen Phänomene durch Bewegungen der Körper- und Aetheratome, welche man wegen der Kleinheit der bewegten Theilchen und der Bewegungen selbst nicht unmittelbar und im Einzelnen, sondern nur mittelbar durch die Wirkungen ihrer Gesamtheit wahrnehmen kann.

6. Es ist a priori klar, dass in einem System von materiellen Puncten — und die Atome sind ja solche — die durch anziehende und abstossende Kräfte aufeinander wirken, also gleichsam im Zusammenhang mit einander stehen, eine Bewegung, die einem einzigen dieser Puncte mitgetheilt wird, sich auf alle umliegenden Theilchen und von da weiter mit abnehmender Stärke übertragen, d. h. auf das umliegende System von Puncten fortpflanzen wird. Jede Bewegung eines Körperatoms übergeht auf den dasselbe einhüllenden Aether, wird von diesem zum Theil an die nächsten Körperatome fortgepflanzt, von diesen wieder an Aetheratome abgegeben, welche sie vielleicht neuerdings an Körperatome übertragen u. s. w. Die Erscheinung wird analog sein, wenn nicht blos ein einziges Atom als solches, sondern wenn eine ganze Atomgruppe, ein Molecül in Bewe-

<sup>1)</sup> Joule's Untersuchungen finden sich in den Phil. Trans. von 1843-50. Gesammelt und übersetzt sind sie von Spengel, „Das mechanische Wärmeäquivalent“ 1872.

<sup>2)</sup> Clausius' Arbeiten sind gesammelt in den „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, von Clausius,“ Braunschweig 1864.

<sup>3)</sup> Hirn, „Théorie mécanique de la chaleur, sec. edit.“ Paris 1865. „Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur,“ Paris 1858.

<sup>4)</sup> Zeuner, „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie,“ Leipzig 1866.

gung geräth. Dann wird sich letztere entweder auf einzelne Atome oder aber auf Molecüle als solche übertragen.

So wird jeder Impuls, der irgend einen beliebigen Punct des Weltalls trifft, durchs ganze Universum eilen, und da es der bewegten Puncte unendlich viele gibt, so werden in jedem Augenblick unendlich viele Bewegungen durch den Weltraum zucken.

Nach der mechanischen Anschauung ist auch die Wärme eine solche Bewegung. Auch sie wird im Stande sein, sich von Atom zu Atom, von Molecül zu Molecül zu bewegen. Diese Fortpflanzung durch den Aether allein heisst die Wärmestrahlung, die von Körpertheilchen zu Körpertheilchen unter Vermittlung des Aethers vor sich gehende aber die Wärmeleitung.

Hiemit ist freilich noch Nichts über die Art der Bewegung festgesetzt, welche wir Wärme nennen. Die Aetheratome, welche die Wärmeimpulse aufeinander übertragen, können hiedurch in die mannigfaltigsten Bewegungszustände versetzt werden, welche für den Theoretiker zunächst vollkommen willkürlich und unbestimmt sind und erst durch experimentelle Resultate näher fixirt werden können. Und in der That hat die Physik ein so erstaunliches Material wohlbegründeter Erfahrungsthatfachen zu Tage gefördert, dass die Antwort auf diese gewiss nicht leichte Frage keinem Zweifel mehr unterliegt. Allen voran Melloni, ebenso thätig als glücklich, Knoblauch, ausgezeichnet durch ein Denkartalent, Tyndall, hervorragend durch seine geniale Auffassung, hat ein grosser Kreis tüchtiger Physiker bis zur Evidenz bewiesen, dass alle Eigenschaften der strahlenden Wärme mit denjenigen des Lichtes vollkommen übereinstimmen, dass beide Erscheinungen qualitativ identisch sind und nur quantitative Unterschiede sich bemerklich machen lassen. Nun ist es aber bereits als feststehende Thatsache zu betrachten, dass das Licht in einer Bewegung der Aetheratome besteht; vermöge der angeführten Identität wird offenbar auch die strahlende Wärme ausschliesslich auf einer Bewegung der Aetheratome beruhen. Dies ist der erste und wichtigste Beweis für die alleinige Gültigkeit wenigstens eines Theiles der mechanischen Wärmetheorie. Es ist unmöglich, denselben zu umgehen und ich bringe ihn um so lieber mit bei, als in der Entwicklung selbst ein Stück Wärmetheorie liegt.

7. Zunächst ist bekannt, dass Wärme und Licht gleichzeitig die Himmelskörper verlassen und zusammen den Weltraum, also den Aether durchheilen. Durch Baron von Wrede's und Professor Stefan's Untersuchungen ist nachgewiesen, dass dies mit einer für beide gleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit geschieht.

Es ist ein einfacher oft wiederholter Schulversuch, nach der Anordnung Melloni's experimentell zu zeigen, dass Wärmestrahlen nach denselben Gesetzen reflectirt und gebrochen werden, wie die Lichtstrahlen. Noch bevor Mariotte die Existenz einer strahlenden Wärme ausgesprochen hatte, machte man von diesen Gesetzen die vielfältigsten practischen Anwendungen. Brennspiegel, Brenngläser u. s. w. waren allgemein bekannte Instrumente. Ja von Archimedes schon erzählt man, dass er mittelst einer geschickten Combination ebener Spiegel die Wärmestrahlen der Sonne concentrirt und dadurch die vor Syracus liegende römische Flotte auf Bogenschussentfernung in Brand zu stecken versucht habe, eine Idee, welche vielfach bestritten, erst neuestens in Scott einen warmen Vertheidiger gefunden hat. Der bewunderungswürdige Experimentator Tyndall hat Sammellinsen mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gefüllt, welche tief dunkel gefärbte Masse keine Spur von Licht durchdrang. Gleichwol ist derselbe für Wärmestrahlen leicht durchgänglich und diese vereinigten sich genau in dem vorher ermittelten Brennpunct der Linse, wo Zinn- und Zinkblättchen geschmolzen wurden und Schiessbaumwolle explodirte. Also auch die dunkeln, nicht mit Licht vermischten Wärmestrahlen sind denselben Brechungsgesetzen unterworfen wie die Strahlen des Lichtes.

Dies führt weiter auf die Vermuthung, dass es ausser dem Licht- auch noch ein Wärmespectrum geben dürfte. Schon der ältere Herschel hat zu Anfang dieses Jahrhunderts einen hieher gehörigen Versuch angestellt. Mittelst eines Glasprisma's wurden Sonnenstrahlen einer mehrmaligen Brechung unterworfen und die das Prisma verlassenden Strahlen auf einem Schirm aufgefangen. Zunächst zeigte sich das gewöhnliche Spectrum mit seinen zahlreichen Farbennuancen. Eine genauere thermometrische Untersuchung jedoch ergab, dass allerdings in diesem Farbenbild Wärme verbreitet war, dass diese sich aber auch noch jenseits des rothen Lichtes fand, ja sogar, dass das Maximum der Wärmestrahlung gleichfalls an einer solchen „ultrarothen“ Stelle liege. Die Richtigkeit dieses Fundamentalversuches des weltberühmten Astronomen wurde bestätigt, als der Physik die feinsten Hilfsmittel zu Gebote standen. Steinsalzapparate, welche jedem Wärmestrahle fast ohne alle Schwächung den Durchgang gestatten; Alkoholthermometer von Fizeau und Foucault, welche noch für den vierhundertsten, Melloni'sche Thermomultiplicatoren, welche noch für den fünftausendsten Theil eines Centesimalgrades in Temperaturdifferenzen empfindlich sind: erlauben die präcise Nachweisung eines mit dem Lichtspectrum gleichzeitig auftretenden Wärmespectrums, in welchem Fizeau und Foucault sogar noch thermische Frauenhofer'sche Linien, d. h. Stellen ohne auffallende Wärmestrahlen entdeckten.

Diese spectrale Ausbreitung zuvor paralleler Strahlen lässt auf verschiedene Brechbarkeit der einzelnen Wärmestrahlen schliessen. Und wie nach Isaak Newton Lichtstrahlen verschiedener Brechbarkeit Lichtstrahlen verschiedener Lichtfarbe, so müssen auch jetzt Wärmestrahlen verschiedener Brechbarkeit Wärmestrahlen verschiedener Wärmefarbe repräsentiren. Freilich haben wir zur Beobachtung der letzteren kein besonderes Wahrnehmungsvermögen wie für die Farben des Lichtes. Eine directe Beobachtung der Wärmefarbe ist unmöglich. Unser Gefühl lässt höhere und niedrigere Wärmegrade unterscheiden, also mit einer gewissen Genauigkeit Intensitätsdifferenzen erkennen; für Qualitätsänderungen, wie sie hier als Aenderungen der Brechbarkeit auftreten, hat das Gefühl nicht die geringste Empfindlichkeit. Unser Auge sieht das Licht und seine Farbenpracht; von den zahllosen Nuancirungen der Wärmestrahlen jedoch, welche von den Objecten der uns umgebenden Natur ausgehen, gibt es keine Nachricht.

In der bisher bemerkten Uebereinstimmung zwischen Licht und strahlender Wärme lag ein Fingerzeig für weitere Verfolgung dieser Analogien. Knoblauch wies zuerst nach, dass mit der Beugung des Sonnenlichtes allemal eine Beugung der zugehörigen Wärmestrahlen eintrete; ja Fizeau und Foucault zeigten auch die Existenz thermischer Interferenzstreifen. Selbst die umfassendsten und eingehendsten Untersuchungen, welche Knoblauch erst neuestens über diesen Gegenstand angestellt hat, liessen erkennen, dass auch die Wärmestrahlen genau denselben Gesetzen der Beugung und Interferenz unterliegen wie die Lichtstrahlen.

Grimaldi's Entdeckung der Interferenz und Beugung des Lichtes war bekanntlich der erste schwere Schlag, welcher gegen die materielle oder Emanationstheorie des Lichtes geführt wurde. Beide Erscheinungen konnten nur durch die Undulationstheorie genügend erklärt werden. Die Analogie zwischen Licht und strahlender Wärme, ihr gleichzeitiger Durchgang durch den Weltraum und die Gleichheit der Gesetze, welchen beide unterworfen sind, ergeben zwingende Gründe für die Annahme, dass Licht und strahlende Wärme in Schwingungen der Atome eines und desselben Aethers bestehen. Es ist also sichergestellt, dass strahlende Wärme nichts Anderes als Bewegung sei, wie früher behauptet wurde.

Die Beschaffenheit dieser Bewegung ergibt sich durch weitere Verfolgung der entdeckten Analogie zwischen Wärme und Licht.

Die optische Polarisation bewies, dass das Licht auf Transversalschwingungen der Aetheratome beruhe. Derselbe Schluss wird in Betreff der Wärme gemacht werden können, sobald die

Existenz einer vollkommen analogen thermischen Polarisation erkannt ist. Dieser Nachweis wurde schon frühzeitig geliefert und wird heutzutage überall nach dem bekannten Arrangement der Polarisationsversuche ausgeführt. Ein Bündel paralleler Wärmestrahlen, das von einem Satz Glimmerblättchen unter einem Winkel von  $33^\circ$  reflectirt wird, wird nach der Reflexion von einem zweiten Blättchensatz aufgefangen und dann in grösster oder kleinster Menge durchgelassen, jenachdem die Einfallsebenen auf beiden Sätzen senkrecht oder parallel zu einander stehen. Die Wärmestrahlen sind also durch Reflexion polarisirt.

Mittelst eines empfindlichen Thermomultiplifiers konnte Knoblauch bei Wärmestrahlen, welche durch ein Kalkspathrhomboëder gegangen waren, sogar doppelte Brechung, also gewöhnliche und aussergewöhnlich gebrochene Strahlen erkennen, und zwar zeigten die beiden austretenden Strahlenbündel ganz die nämlichen Polarisationsverhältnisse, wie doppelt gebrochene Lichtstrahlen.

Kurz jedem Polarisationsphänomen der Optik entspricht ein analoges, dieselben Gesetze zeigendes bei der strahlenden Wärme.

Das Schlussresultat der ganzen bisher durchgeführten Untersuchung ist demnach: Strahlende Wärme ist nichts als Bewegung. Diese Bewegung besteht in Transversalschwingungen der Atome des Aethers.

8. Es ist aber ein Ergebniss der Erfahrung, dass die strahlende Wärme im Stande ist, in den Körpern selbst wieder allmähig Wärme zu erzeugen, und umgekehrt, dass von erwärmten Körpern nach allen möglichen Richtungen Wärmestrahlen ausgesendet werden. Wenn nun die strahlende Wärme überhaupt nur Bewegung ist, so folgt unmittelbar, dass auch die dadurch in einem Körper erzeugte Wärme unmöglich etwas Materielles, wie ein Imponderabil sein könne, weil die Entstehung eines Stoffes aus einer Bewegung — eine Art generatio aequivoca des Caloricum — denn doch als ungereimt betrachtet werden müsste, nach dem Grundsatz von der Beharrlichkeit der Substanz. Und das Princip der Erhaltung der Kraft besagt wohl nichts Anderes, als dass die bei der Bewegung der Aetheratome arbeitende Kraft nicht vernichtet werden kann, auch wenn die Bewegung aus dem Aether in die Körper übergeht. Die Körperwärme besteht also in Bewegungen der den Körper constituirenden Atome.

Verfolgen wir den Gegenstand weiter. Gelangen Wärmestrahlen auf einen Körper, d. h. in der Sprache der mechanischen Wärmetheorie, pflanzen sich die vibratorischen Bewegungen der Aetheratome bis zu einem Körper fort, so wird zunächst ein Theil derselben von der oberflächlichen Schicht des Körpers zurückgeworfen, ein anderer Theil dringt in den Körper ein.

Die Reflexion kann eine regelmässige, d. h. eine Spiegelung sein, und dann werden die Wärmestrahlen ihrer Qualität nach nicht geändert, einfallender und reflectirter Strahl besitzen dieselbe Wärmefarbe.

Mit der regelmässigen zugleich tritt aber gewöhnlich noch eine diffuse Reflexion ein, theils wegen der Unregelmässigkeiten der Oberfläche, theils auch, weil Strahlen, welche schon bis zu einer gewissen Tiefe in den Körper eingedrungen sind, ebenfalls wieder zurückgeworfen werden können. Hiebei zeigt sich fast immer eine Qualitätsänderung und die reflectirten Strahlen besitzen bei einem und demselben Körper nur ganz bestimmte Wärmefarben. Die eingehendsten Untersuchungen über diesen interessanten Gegenstand hat Knoblauch angestellt.

Die nicht reflectirten, in den Körper eindringenden Wärmebewegungen vertheilen sich auf den Aether und auf die Körpermaterie.

Von jenen kann sich im Allgemeinen eine Partie als Strahlen erhalten, durchsetzt den Körper in bestimmter Richtung, um auf einer anderen Seite aus demselben wieder auszutreten. Dieser durchgelassene Theil erwärmt den Körper nicht. Die mächtigsten Wärmestrahlen können durch die Luft hindurchgehen, ohne die Temperatur derselben besonders zu beeinflussen. Dies ist nicht

bei allen Körpern in gleichem Maasse der Fall. Das Vermögen derselben, auffallende Wärmestrahlen durchzulassen, ihre Durchwärmigkeit (Helmholtz) oder Diathermansie (Melloni) zeigt bedeutende graduelle Unterschiede. Während Steinsalz Wärmestrahlen fast ungeschwächt durchlässt, werden von einer wässrigen Lösung des Alauns fast sämtliche Strahlen zurückgehalten. Nach den genauesten Untersuchungen hängt der Grad der Diathermansie ausser von der Natur und Beschaffenheit des Körpers auch noch von der Qualität (Farbe) der Wärmestrahlen und von ihrer Richtung ab. Wenn qualitativ verschiedene Wärmestrahlen verschieden leicht durchgelassen werden, so wird auch der Diathermansie eine Wärmefarbe des Körpers entsprechen, gerade so wie der diffusen Reflexion, und wenn die Durchwärmigkeit für Strahlen bestimmter Farbe sich ändert, sobald die Richtung, in welcher dieselben den Körper durchsetzen, eine andere wird, so wird auch die der Diathermansie entsprechende Wärmefarbe bei einem und demselben Körper nach verschiedenen Richtungen verschieden sein können, d. h. es wird ein thermischer Pleochroismus möglich sein, was Knoblauch experimentell bestätigt hat.

9. Diejenige Wärme, welche im Körper zurückbleibt, heisst die absorbirte. Sie bewegt den Aether und von der Körpermaterie zunächst die Molecüle, und dann deren Bestandtheile. Damit werden wir uns später genauer beschäftigen.

Es ist sofort klar, dass auch das Absorptionsvermögen verschiedener Körper verschieden sein wird, wie die Diathermansie, und man spricht von einem grösseren oder geringeren Absorptionsvermögen der Körper, wenn diese von den auffallenden Wärmestrahlen eine grössere oder geringere Menge in sich aufnehmen und ansammeln. Die Menge der absorbirten Wärme, in Procenten der einfallenden gemessen, kann direct als Maass des Absorptionsvermögens genommen werden.

Umgekehrt wird ein erwärmter Körper, d. h. ein solcher, dessen Bestandtheile sich in Wärmebewegung befinden, einen Theil dieser Bewegung oder Wärme auf den umliegenden Aether übertragen, d. h. ausstrahlen oder emittiren und wir sprechen von einem grösseren oder geringeren Emissionsvermögen der Körper, wenn diese von ihren Wärmebewegungen einen grösseren oder kleineren Theil an den umliegenden Aether abgeben oder ausstrahlen. Als theoretisches Maass dieses Vermögens kann man die per Secunde von einem Körper ausgestrahlte Wärmemenge wählen, vorausgesetzt, dass während dieser Secunde die Temperatur des Körpers durch Wärmezuffluss fortwährend auf gleicher Höhe erhalten wird. Die gewonnene Zahl drückt das Emissionsvermögen des Körpers für diese bestimmte Temperatur aus.

Es ist ersichtlich, dass bei einer derartigen Uebertragung schwingender Bewegungen von einem Punctsystem auf ein anderes bestimmte Gesetze existiren werden, nach denen dieselbe vor sich geht. Gewisse Oscillationen werden leichter, andere schwieriger von dem zweiten System aufgenommen; jene werden vom Körper stark absorbirt und vermehren rasch die Bewegung seiner Bestandtheile; diese hingegen nehmen einen geringeren, vielleicht gar einen verschwindenden Antheil an einer solchen Aenderung, werden also auch sehr schwer absorbirt.

Diese Erscheinung einer auswählenden Absorption tritt überall bei schwingenden Bewegungen ein. Jedermann kennt die Helmholtz'schen Resonatoren, hohle Messingkugeln mit zwei diametral angebrachten Oeffnungen, davon die eine ankommende Töne aufnimmt, die zweite an das Ohr abgibt, nachdem sie die Luft im Inneren dieser Kugeln durchsetzt haben. Diese Luftmasse ist hier derjenige Körper, welcher die Töne, d. h. die Schallschwingungen der umgebenden Luft aufnimmt, dadurch selbst in vibratorische Bewegungen geräth, welche dann weiter ins Gehörorgan fortgepflanzt werden. Allein nur eine gewisse Reihe von Tönen und unter diesen ganz vorzugsweise nur ein einziger, ist im Stande, diesen Effect zu erzeugen; die eingeschlossene Luftmasse bleibt beinahe oder ganz ruhig, wenn andere als diese Töne an sie herantreten, sie geräth dagegen besonders

durch jenen einzigen Ton, in so mächtige Vibrationen, dass Helmholtz die Anwendung derartiger Instrumente wegen ihrer allzu intensiven Wirkung besonders auf schwächere Personen nicht immer rathsam findet.

Hier ist ersichtlich, dass der abgeschlossene Luftkörper nur eine einzige Art von Schwingungen absorbiren, und einmal selbst in vibratorischer Bewegung begriffen, nur diese einzige Schwingungsart emittiren kann.

Auch jede Saite bleibt, wenn sie auf einem resonirenden Körper ausgespannt ist, im Allgemeinen in Ruhe, wenn Töne in ihrer Nähe angeschlagen werden; sie beginnt jedoch sanft zu klingen, wenn unter jenen Tönen auch solche sind, welche sie selbst schwingend zu geben vermag. Hier ist die Saite derjenige Körper, welcher gewisse Schwingungen der Luft in sich aufnimmt und dadurch selbst zu oscilliren anfängt.

Ein den Wärmestrahlen ausgesetzter Körper bietet alle hier nothwendigen Eigenschaften dar. Jene abgeschlossene Luftmasse und diese ausgespannte Saite sind hier ersetzt durch einen Körper, dessen Bestandtheile eine bestimmte Anordnung zeigen, und zwischen welchen gewisse Kräfte wirksam sind. Was früher Luftschwingungen waren, sind jetzt als Wärmestrahlen auftretende Vibrationen des Aethers.

Der Fall ist vollkommen analog und daher die Behauptung nicht zu bestreiten, dass auch der Effect analog sein werde, dass also bestimmte Aetherschwingungen, d. h. bestimmte Gattungen der Wärmestrahlen stärker, andere schwächer absorbirt werden und dass dieselben Gattungen bei der Ausstrahlung von demselben Körper stärker oder schwächer emittirt werden.

Erinnern wir uns an die früher gegebenen Definitionen des Absorptions- und Emissionsvermögens, so können wir diesen Satz präciser fassen und sagen: Die nämliche Temperatur vorausgesetzt, ist bei allen Körpern das Verhältniss zwischen Absorptions- und Emissionsvermögen für eine und dieselbe Strahlengattung dasselbe.

In dieser strengen Fassung wurde der Satz zuerst von Kirchhoff<sup>1)</sup> ausgesprochen und mathematisch bewiesen. Analogieschlüsse, wie sie oben angeführt wurden, sind natürlich nicht im Stande, einen solchen Beweis zu ersetzen; sie ergeben kein mathematisches Detail und lassen das Naturgesetz nur seinem allgemeinen Character nach erkennen.

Um den Kirchhoffschen Satz, welcher für Wärme und Lichtstrahlen — denn beide sind ja qualitativ identisch — in gleicher Weise gilt, etwas klarer zu machen, nehmen wir zwei beliebige Körper, z. B. Zink und Kupfer und bringen beide auf die nämliche Temperatur etwa von 100° C. Setzt man jetzt beide einer bestimmten Gattung von Wärmestrahlen aus, so werden sie von diesen gewisse, aber von einander verschiedene Quantitäten absorbiren. Die entsprechenden Zahlen ergeben das Absorptionsvermögen für Zink und Kupfer bei 100° C. und für diese bestimmte Strahlengattung. Lässt man dagegen beide Körper für sich ihre Wärme ausstrahlen, so wird im Allgemeinen auch diese bestimmte Strahlengattung emittirt werden, von beiden Körpern mit verschiedener Stärke. Die entsprechenden Zahlen ergeben das Emissionsvermögen für Zink und Kupfer bei 100° C. und für diese bestimmte Strahlengattung. Bildet man nun den Quotienten aus der Zahl, welche das Emissionsvermögen des Zinkes angibt, und der Zahl, welche das Absorptionsvermögen dieses Metalles darstellt; bildet man ferner ebenso den entsprechenden Quotienten für das Kupfer: so müssen nach dem Kirchhoffschen Satz beide Quotienten einander genau gleich sein.

Dies gilt für jeden beliebigen Körper und für irgend welche Strahlengattung, gleichgiltig ob diese wärmt oder leuchtet.

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. CIX.

Daher wählen wir jetzt noch ein anderes Paar von Körpern, z. B. Platin und einen sogenannten optisch vollkommen schwarzen Körper. Dies ist ein solcher, welcher Lichtstrahlen weder zurückwirft noch durchlässt, also alles ihn treffende Licht absorbirt. Ein solcher Körper ist freilich nur ein Ideal, dem sich die wirklich schwarzen Körper mehr oder weniger nähern. Unter gewöhnlichen Verhältnissen zeigt keiner von beiden Körpern eine Lichtausstrahlung; in ein verfinstertes Zimmer gebracht, ist weder der eine noch der andere bemerkbar. Erhitzt man sie jetzt und lässt ihre ursprünglich gleiche Temperatur um gleich viel gleichzeitig zunehmen, so werden sie immer heisser und heisser, die Wärmestrahlung wird immer fühlbarer, endlich dämmert ein rothes Licht auf — die Körper beginnen zu glühen. In diesem Moment sendet der schwarze Körper eine ganz bestimmte Strahlengattung, das rothe Licht, aus, während er vor demselben keine Spur rothen Lichtes zeigte. Genauer ausgedrückt heisst das: Vor diesem Augenblicke war das Emissionsvermögen des schwarzen Körper's für rothes Licht gleich Null, und erst bei Beginn des Glühens hörte es auf Null zu sein. Demnach ist auch der oben berechnete Quotient, welcher die Zahl für das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers zum Dividenden hat, der Null gleich, vor dem Glühen, und von Null verschieden, nach Beginn des Glühens.

Das Platin wurde aber gleichzeitig in gleichem Grad erhitzt und hat jetzt ebenfalls die Rothgluthtemperatur des schwarzen Körpers. Jener Quotient, auf rothes Licht bezogen, musste nun in allen Stadien der Erwärmung für beide Körper genau denselben Werth haben. So lange also für den schwarzen Körper dieser Quotient Null war, musste er es auch fürs Platin sein, und er musste für letzteres von Null verschieden werden, sobald er es für den ersteren ward. Wenn wir also wieder auf den Bau des Quotienten Rücksicht nehmen, so ergibt sich, dass das Emissionsvermögen beider Körper für rothes Licht bis zu einer bestimmten Temperatur gleich Null ist, dass also vor Eintritt derselben keiner von beiden roth glüht; dass ferner dasselbe Emissionsvermögen für beide Körper bei der nämlichen Temperatur von Null verschieden wird, also einen bestimmten, messbaren Werth annimmt, d. h. dass beide Körper bei einer und derselben Temperatur in Rothgluth gerathen.

Und da wir statt des Platins jeden beliebigen anderen Körper hätten wählen können, ohne das Schlussresultat zu alteriren, so können wir sagen: Alle Körper fangen, allmählich erhitzt, bei einer und derselben Temperatur (530°) roth zu glühen an.

Dieser merkwürdige Satz wurde bereits im Jahre 1847, also mehr als ein Decennium vor Publication des Kirchhoffschen Satzes, für verschiedene Substanzen, wie Kalk, Flusspath, Kupfer, Antimon, Blei, Platin und Coaks, durch Draper <sup>1)</sup> experimentell nachgewiesen.

10. Bereits früher wurde es als eine zwingende Nothwendigkeit erkannt, auch die Körperwärme als eine Bewegung der die Körper constituirenden Bestandtheile anzunehmen, weil eine derartige Wärme direct durch die strahlende, welche erweislich blos auf Aetherschwingungen beruht, producirt werden kann. Dieser Schluss ist logisch vollkommen richtig, allein er ist nicht derjenige, welcher dem historischen Entwicklungsgange der mechanischen Wärmetheorie entspricht. Indem wir uns jetzt eingehender mit dieser Körperwärme, ihrer Entstehung und ihren Veränderungen beschäftigen, wird es gut sein, die mechanische Anschauung derselben noch mehr zu begründen und nachzuweisen, dass sie allein auf Richtigkeit Anspruch erheben dürfe und dass nur mit ihr es möglich sei, sonst ganz unerklärliche thermische Phänomene bis in ihre letzten Consequenzen zu begreifen. Hiebei sollen besonders diejenigen Versuche angegeben werden, welche zur Entstehung und allgemeineren Verbreitung der mechanischen Wärmetheorie wesentlich mit beigetragen haben.

<sup>1)</sup> Draper, Phil. Mag. XXX.

Es ist eine der urältesten, jedoch erst von der modernen Physik richtig aufgefassten Erfahrungen, dass durch Reibung der Körper Wärme entwickelt werden könne. Graf Rumford hat im Grossen ein hieher gehöriges Experiment angestellt, das ich erwähnen will, weil es grundlegend ist.

In der Kanonenbohrerei zu München wurde eine fertige Kanone, mit der Mündung nach oben, in eine mit Wasser gefüllte hölzerne Büchse gestellt. Auf dem Boden der Kanone wurde mit einem Druck von 10000 englischen Pfund ein stumpfer Bohrer angedrückt und jene hierauf durch Pferde um ihre verticale Achse gedreht, so dass sie etwa 32 Umdrehungen per Minute machte. Durch die dabei entstehende Reibung wurde das Kanonenrohr und dadurch das Wasser allmählig erwärmt. Nach einer Stunde stieg die Temperatur desselben auf 42° C., nach anderthalb Stunden auf 61°, und nach dritthalb Stunden fieng es zum Staunen aller Anwesenden wirklich zu sieden an, hatte also eine Temperatur von 100° erreicht.

Hier wird eine sehr bedeutende Wärmemenge durch mechanische Arbeit hervorgerufen. Ist dieser Process ein directer, d. h. entsteht die Wärme unmittelbar aus der mechanischen Arbeit, so kann nach dem, was früher bemerkt wurde, über das Wesen dieser Wärme nicht der geringste Zweifel mehr obwalten und man ist sofort zum Schlusse berechtigt, dass die entwickelte Wärmemenge nichts Anderes als Bewegung der kleinsten Theilchen, etwa des Wassers, sei, eine Bewegung, welche aus der mechanischen Arbeit des Bohrers hervorgieng. Allein man könnte einwenden, dass sich möglicherweise durch den starken Druck und die fortgesetzte Reibung das Kanonenmetall innerlich geändert und einen Theil der schon vor Beginn des Versuches in ihm enthaltenen Wärmemenge an das Wasser abgegeben habe, wodurch dieses ebenfalls erwärmt würde. Dieser Process wäre ein indirecter und die mechanische Arbeit würde nur dazu verwendet, die Wärme aus dem Metall herauszupressen. Die genauesten Versuche zeigten jedoch, dass eine so einflussreiche Veränderung des Metalls nicht vorhanden sei, demnach auch einen Erklärungsgrund für die Wärmeentwicklung nicht abgeben könne. Es wurde also mechanische Arbeit direct in Wärme verwandelt und diese kann nichts Anderes als Bewegung sein. Eine solche Anschauung gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass durch fortgesetzte Reibung die Wärmeproduction beliebig vermehrt werden kann und dass die Quelle der Wärme durch Reibung augenscheinlich unerschöpflich ist, was nicht möglich sein würde, wenn die Wärme als bestimmte Menge des Caloricum in den Körpern aufgespeichert wäre.

Einen zweiten, entscheidenden Versuch stellte, wie früher, bemerkt, Humphrey Davy an. In dem Recipienten einer Luftpumpe, welcher unter den Gefrierpunct des Wassers abgekühlt war, wurden zwei trockene Eisstücke von 0° an einander gerieben. Sie verwandelten sich in flüssiges Wasser von 0°. Nun weiss man aber, das Wasser von 0° viel mehr Wärme enthält, als Eis von 0°. So auch bei dem Davy'schen Experiment. Das Plus an Wärme, welches das entstehende Wasser dem Eise gegenüber in sich birgt, konnte hier nicht aus der Umgebung entnommen sein, denn diese war ja selbst unter den Gefrierpunct des Wassers abgekühlt. Es blieb also nur die Reibung als letzter Erklärungsgrund übrig. Da diese nichts als Bewegung ist, so kann auch ihr Product unmöglich etwas Materielles sein: Wärme ist Bewegung.

Die bisher aufgestellten Beweise für die Immaterialität der Wärme sind vollkommen hinreichend; sie vermehren, hiesse Eulen nach Athen tragen. Es kann jetzt nur mehr unsere Aufgabe sein, auf dieser sicheren Erkenntniss fussend, die allgemeinen, als richtig befundenen Gesetze zu entwickeln, welche sich von dieser Art der Bewegung aussagen lassen.

11. Jede mechanische Arbeit kann in andere und andere Formen gebracht werden, sie kann aus sichtbarer Massenbewegung (Reibung z. B.) in unsichtbare Molecularbewegung (Wärme) übergehen und umgekehrt; sie kann sich theilen und jeder einzelne Theil unabhängig vom anderen

eine Reihe von Wanderungen und Wandelungen durchmachen: aber niemals wird von dieser Arbeit auch nur der kleinste Theil vernichtet werden.

Wenn sich also überhaupt einmal eine bestimmte Menge von Arbeit in Wärme verwandelt, so muss in dieser neuen Form jene Arbeit ganz enthalten sein, so dass bei Umwandlung jener Wärme in sichtbare Bewegung die ganze ursprüngliche Arbeit wieder erscheint. Würden wir also jene Bewegung, welche wir Wärme nennen, genau nach demselben Maasse messen, nach welchem wir die Quantität einer Arbeit beurtheilen, so könnten wir sofort den Satz aussprechen, dass die in Wärme verwandelte Quantität von Arbeit und die durch diese Verwandlung entstehende Quantität von Wärme genau einander gleich sein müssen. Oder anders, dass aus einer und derselben Arbeitsmenge, wenn dieselbe vollständig in Wärme verwandelt wird, immer eine und dieselbe der Arbeit gleiche Wärmemenge entsteht, und umgekehrt, aus einer und derselben Wärmemenge immer dieselbe der Wärme gleiche Quantität von Arbeit.

Jene Uebereinstimmung in den Grundmaassen für Wärme und Arbeit konnte aber nicht vorliegen, als dieser Satz zum erstenmal erkannt wurde, und noch heutzutage hat man die älteren Maassbestimmungen im Allgemeinen beibehalten. Man nimmt nämlich als Maass der Arbeit oder als Arbeitseinheit das Product aus der Gewichtseinheit (Kilogramm) in die Längeneinheit (Meter) und nennt diese ein Kilogramm-meter. Für die Arbeit hat man also ein sogenanntes absolutes Maass, d. h. ein solches, welches blos durch die absoluten Einheiten von Länge, Zeit, Gewicht bestimmt ist.

Als Maass für Wärmequantitäten, demnach als Wärmeeinheit, wählt man dagegen diejenige Wärmemenge, welche einem Kilogramm reinen, flüssigen Wassers von 0° zugeführt werden müsste, um die Temperatur desselben auf 1° zu erhöhen, und nennt diese Wärmemenge eine Calorie. Für Wärmemengen hat man also nicht ein absolutes, sondern ein willkürliches Maass, das von der Arbeitseinheit gänzlich verschieden ist.

Wird demnach eine bestimmte Arbeitsmenge, nachdem man sie in ihrer Einheit gemessen d. h. angegeben hat, wie viel Kilogramm-meter sie enthält, vollständig in Wärme umgesetzt und die Menge der letzteren hierauf in Calorien gemessen, so kann jene Anzahl der Kilogramm-meter nicht dieser Zahl der Calorien gleich sein. Der oben ausgesprochene Satz wird daher, blos formell geändert, jetzt besagen, dass allemal einer bestimmten Zahl von Kilogramm-metern, als Arbeit, eine bestimmte, unabänderliche Zahl von Calorien, als Wärmequantität, und umgekehrt entspricht. Diese unabänderliche Beziehung zwischen Arbeit und Wärme heisst ihre Aequivalenz und man hat daher kurz den Satz:

#### Wärme und Arbeit sind einander aequivalent.

Man nennt ihn den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Dieses berühmte Theorem war es, welches von Rumford geahnt, von Mayer klar erkannt und von Joule experimentell bestätigt wurde. In wahrhaft erstaunlich kurzer Zeit bereits in der ganzen wissenschaftlichen Welt verbreitet, wegen seiner grossen Einfachheit und Verständlichkeit Gegenstand der vielfältigsten Popularisationen, hat es nahezu phänomenale Berühmtheit erlangt und bildet bei der universalen Verbreitung und Verwerthung der thermischen Erscheinungen das sichere Fundament für eine unabsehbare Reihe von Forschungen, deren fruchtbare Resultate bereits mächtig das Beste des Menschengeschlechtes zu mehren und zu fördern behilflich sind.

12. Gehen wir indess weiter den Schlüssen nach, welche sich aus den gemachten Bemerkungen ergeben. Unmittelbar nach dem ersten Hauptsatz ist klar, dass eine Arbeitseinheit, in Wärme

umgesetzt, eine ganz bestimmte Zahl von Calorien ergeben wird. Diese ganz bestimmte Zahl heisst das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit. Umgekehrt wird eine Calorie, in Arbeit verwandelt, eine bestimmte Zahl von Arbeitseinheiten erzeugen. Diese ganz bestimmte Zahl heisst das mechanische Aequivalent der Wärmeinheit, oder kurz das mechanische Wärmeäquivalent.

Diese Zahlen sind von höchster Bedeutung. Mit der Kenntniss derselben allein ist es möglich, die gewonnenen Resultate ihres mehr speculativen, theoretischen Characters zu entkleiden und ihnen practisch brauchbare Formen zu geben. Ja die Möglichkeit ihrer Entdeckung wird die letzte sichere Bestätigung jener Resultate selbst ergeben.

Zur Lösung dieser Aufgabe will ich die wichtigsten Wärmephänomene betrachten, ihre verschiedenartige Verwendung zur Ermittlung jener Zahlenwerthe angeben und dadurch den Einblick in die mechanische Wärmelehre mehr und mehr erweitern.

Die sogenannten Bewegungshindernisse, Widerstand des Mittels und Reibung, sind bekanntlich reiche Wärmequellen. Ein Meteor, das aus dem Weltraum, wo es bisher ungehindert seine Kreise zog, in die Atmosphäre der Erde stürzt, hat mit der lebendigen Kraft seiner Bewegung den Widerstand der Luft zu überwinden. Diese lebendige Kraft verschiebt zum Theil die atmosphärische Luft, theils setzt sie sich um in eine unsichtbare Molecularbewegung der Luft und des Meteors selbst, d. h. in Wärme. Letztere ist nach den Rechnungen, welche man darüber angestellt hat, im Stande, das aus leicht entzündlichen Stoffen zusammengesetzte Meteor in Glut und Brand zu versetzen, eine Erscheinung, welche fast in jeder klaren Nacht beobachtet werden kann.

Ueber die Reibung in ihrem Verhältnisse zur Wärme ist oben bereits gesprochen worden. Joule<sup>1)</sup> machte zuerst die Bemerkung, dass beim Durchfluss des Wassers durch enge Röhren Wärme entwickelt wird, und zwar fand er, dass zur Erzeugung einer Calorie eine Arbeit von 421 Kilogrammetern erforderlich war, d. h. er fand als mechanisches Aequivalent der Wärme die Zahl 421, ein Werth, welcher der Wahrheit schon sehr nahe kommt.

Viel wichtiger und viel präciser durchgeführt ist eine andere Versuchsreihe Joule's zur Ermittlung des mechanischen Wärmeäquivalents.<sup>2)</sup>

Der Apparat bestand aus einem cylindrischen mit Wasser gefüllten Metallgefäss, in welchem die verticale Achse eines Doppelschaufelrades gedreht werden konnte. Die Schaufeln wurden gebildet durch sechzehn verticale Metallplatten, welche in zwei Partien zu je acht senkrecht übereinander angeordnet waren. Sie bewegten sich zwischen Metallamellen, welche an der Wand des Gefässes befestigt waren, und den Zweck hatten, die Reibung der Flüssigkeit auf sich selbst sowohl, als auf die in derselben rotirenden Bestandtheile zu vergrössern. Zwei Schnüre, welche in gleichem Sinn um die Rotationsachse geschlungen waren und hierauf in gerade entgegengesetzter Richtung über zwei leicht bewegliche Rollen liefen, trugen Gewichte an ihren Enden, deren Fall die Rotation der Achse und der damit verbundenen Bestandtheile zu erzeugen hatte. Diese Rotation bewirkte eine Reibung in der Flüssigkeit, indem sowohl die Metallschaufeln als auch die bewegten Flüssigkeitstheilchen sich durch Flüssigkeit bewegen mussten. Die Reibung selbst wird nach und nach vollständig in Wärme umgesetzt und kann die entsprechende Temperaturerhöhung leicht erkannt werden. Also war die Wärmemenge vollkommen bestimmt, in welche eine gewisse Arbeitsmenge (Fall der Gewichte) verwandelt wurde und konnte jetzt durch eine leichte Rechnung das Verhältniss beider

<sup>1)</sup> Joule, Phil. Mag. XXIII.

<sup>2)</sup> Joule, Phil. Mag. vol. XXXI.

ermittelt werden. Durch eine grosse Reihe sehr genau ausgeführter Versuche mit verschiedenen Apparaten fand Joule nach Anbringung der nöthigen Correctionen für das mechanische Wärmeäquivalent die Zahl 425.

Durch das mechanische Aequivalent der Wärme ist auch das calorische Aequivalent der Arbeit vollkommen bestimmt. Um letzteres zu finden, brauchen wir uns nur an die Bedeutung desselben zu erinnern und zu bemerken, dass, wenn eine Wärmeeinheit 425 Arbeitseinheiten erzeugt, umgekehrt, eine Arbeitseinheit den 425. Theil einer Wärmeeinheit erzeugen müsse. Das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit ist also  $\frac{1}{425}$ . Diese Zahl bedeutet Calorien.

13. Wie die Reibung ist auch der Druck eine fast unerschöpfliche Wärmequelle. Durch Druck werden die Körper im Allgemeinen verdichtet und erwärmt; dehnen sie sich wieder aus, so nimmt ihre Dichte und ihre Temperatur im Allgemeinen ab. Im ersten Fall wird die Arbeit der drückenden Kraft theils zur Positionsänderung der Körpermolecüle verwendet, theils in unsichtbare Wärmebewegung der letzteren umgewandelt. Im zweiten Fall dagegen wird zum Theil die im Körper als Spannung enthaltene Druckkraft, theils die Wärmebewegung seiner Molecüle zur Positionsänderung der letzteren verwendet. Hierbei wird in der Regel gleichzeitig eine äussere Arbeit, welche z. B. in der Ueberwindung des Luftdruckes bestehen kann, zu leisten sein, wozu abermals ein Theil der Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, verbraucht wird. Die expandirende Bewegung des Körpers geschieht also unter Verlust von Wärme, d. h. der Körper erkaltet.

Die mannigfaltigsten Erfahrungen bestätigen diese Forderung der Theorie. Metallstücke können durch das wiederholte Aufschlagen eines Hammers bedeutend erhitzt werden. Büchsenkugeln erwärmen sich bei ihrem Anprallen an der Scheibe in hohem Grade und die erzeugte Wärme wäre wohl hinreichend, eine Schmelzung ihres Metalls zu bewirken,<sup>1)</sup> wenn sie nicht allzu rasch an die Umgebung vertheilt würde. Ja Mayer und Waterston glaubten sogar in dem Herabstürzen meteorischer Massen auf den Sonnenkörper die Ursache der colossalen Licht- und Wärmeentwicklung dieses Gestirnes finden zu können. Das sogenannte Tachopyrion oder pneumatische Feuerzeug hat speciell den Zweck, durch die bei Compression von Luft entwickelte Wärme leicht entzündliche Körper in Flammen zu setzen.

Andererseits wird comprimirt Luft, wenn sie sich plötzlich wieder ausdehnen kann, eine bedeutende Wärmemenge verlieren, wenn sie eine äussere Arbeit zu leisten, z. B. einen Stempel zu bewegen oder den Widerstand der äussern Luft zu überwinden hat.

Strömt comprimirt Luft aus der Oeffnung eines Recipienten in die freie Athmosphäre, so erkaltet sie, ja wenn die Compression einen hohen Grad erreicht hatte und jene Oeffnung eng ist, kann eine kleine in den Luftstrom eingeführte Wassermenge nach Peclet zum Gefrieren gebracht werden. Gorie<sup>2)</sup> und neuestens der Civilingenieur Windthausen<sup>3)</sup> in Braunschweig haben die Kälteerzeugung comprimirt Luft mit besonderem Vortheil zu Eisapparaten verwendet. Der heisse Dampf, welcher das Sicherheitsventil eines Dampfkessels verlässt, condensirt sich wegen Wärmeverlust alsbald zu einer sichtbaren Wolke von Wasserbläschen, welche nur mässige Wärme zeigen. Andererseits hat die Expansionskälte schon sehr oft empfindliche Nachtheile gehabt. Sommeiller, der Erbauer des Mont-Cenis-Tunnels, hat eine Gesteinbohrmaschine construirt, welche durch comprimirt Luft ganz ähnlich in Betrieb gesetzt wird, wie die Watt'sche Dampfmaschine durch Dampf von hoher Spannung. Da zur Verkleinerung des schädlichen Raumes der Compressionsluft-

<sup>1)</sup> Bodynski, Pogg. Ann. Bd. CXLI.

<sup>2)</sup> Gorie, Dingler's polyt. Journal. 1850, CXV, 159.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. Bd. CXLV.

pumpe Wasser verwendet wird, so besitzt die verdichtete Luft immer einen hohen Feuchtigkeitsgrad. Diejenige Luftmenge, welche gearbeitet hat, wird dann frei unter heftiger Expansion, die dadurch erzeugte Kälte bewirkt einen Niederschlag der Feuchtigkeit und reicht vollkommen hin, das niedergeschlagene Wasser auch noch zum Gefrieren zu bringen. Wie Versuche zeigten, bilden sich bei Anwendung comprimierter Luft von mehr als fünf Atmosphären ganze Eiskrusten, welche den Weiterbetrieb der Maschine bald unmöglich machen.

Ein interessantes, hieher gehöriges Experiment ist von Tyndall<sup>1)</sup> angegeben, jedoch erst kürzlich durch Volpicelli<sup>2)</sup> genauer untersucht und richtiger gedeutet worden. In einem Recipienten wird atmosphärische Luft comprimirt, hierauf abgesperrt und durch längeres Stehenlassen auf die Zimmertemperatur gebracht, welche auch die Thermosäule eines Melloni'schen Thermomultiplifiers zeigt. Wird dann der Hahn des Recipienten geöffnet und der herausstürzende Luftstrom auf eine von den empfindlichen Flächen der Thermosäule geleitet, so zeigt die Ablenkung der Multiplifiernadel eine Temperaturerhöhung, wenn der Anfang des Luftstromes nahe an der getroffenen Fläche; eine Temperaturerniedrigung, wenn derselbe weit genug entfernt von dieser Fläche liegt; die Nadel zeigt endlich keinerlei Temperaturveränderung an und bleibt vollkommen ruhig, wenn der Anfang des Luftstromes eine bestimmte intermediäre Lage zwischen den beiden angeführten Positionen einnimmt.

Nach der mechanischen Wärmetheorie bietet die Erklärung dieses Experimentes nicht die geringste Schwierigkeit. Ein Theil der bewegten Luftmasse prallt an die Fläche der Thermosäule und wird wieder zurückgeworfen, jedoch nicht ohne Verlust einer lebendigen Kraft, die an die Metalltheilchen übergeht und diese in Bewegung versetzt, welche von der Nadel als Erwärmung signalisirt werden. Ein zweiter Theil des auffallenden Luftstromes adhärirt an der Fläche, dringt sogar in die Poren des Metalls und wird absorbirt. Adhäsion und Absorption bedingen eine Verdichtung, also nach dem Früheren auch eine Erwärmung der Luft, wodurch die Nadel abermals im Sinne einer Temperaturerhöhung abgelenkt wird. Der gesammte Luftstrom endlich hat den seiner Bewegung entgegengesetzten Widerstand der äusseren Luft zu überwinden, also unter Verlust seiner Wärme mechanische Arbeit zu leisten, seine Temperatur sinkt unter die ursprüngliche im Recipienten, also auch unter die der Thermosäule, er gelangt demnach als kalter Luftstrom auf die empfindliche Fläche derselben. Diese drei Ursachen der Temperaturänderung sind gleichzeitig wirksam, bewirken gleichzeitig eine Temperaturänderung der empfindlichen Säulenfläche, also auch gleichzeitig die Einstellung der Multiplifiernadel, deren Gleichgewichtslage die Resultirende aus allen diesen Wirkungen sein wird.

Herrschen nun die Effecte der beiden ersten Ursachen vor, wie das in der Nähe der empfindlichen Fläche auch wirklich eintritt, wo der zu überwindende Widerstand der äusseren Luft wegen Kürze der durchlaufenen Strecke gering, dagegen die Menge und Gewalt der die Fläche treffenden Lufttheilchen bedeutend ist, so wird die Erwärmung der Fläche, gegenüber der Erhaltung derselben vorwiegen und die Nadel zeigt eine Temperaturerhöhung an. Wirken die Ursachen der Erwärmung und die der Erkaltung der Fläche mit gleicher Intensität auf letztere ein, so kann diese weder eine Erwärmung noch eine Erkaltung zeigen und die Multiplifiernadel verbleibt in Ruhe. In grösserer Entfernung von der empfindlichen Fläche endlich ist der zu überwindende Widerstand der äusseren Luft wegen Länge der durchlaufenen Strecke, also auch die entsprechende Erkaltung bedeutend, dagegen fallen die Lufttheilchen in kleinerer Menge und mit geringerer Gewalt auf,

<sup>1)</sup> Tyndall, Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung, übers. v. Helmholtz u. Wiedemann 1867.

<sup>2)</sup> Volpicelli, Pogg. Ann. CXLVI.

Absorption und Adhäsion werden schwächer, die Verdichtung also die Erwärmung ist weniger bemerklich und die Nadel zeigt eine Temperaturerniedrigung an.

Derlei Thatsachen liessen sich ins Unendliche vermehren. Sie sind sämmtlich eben nichts Anderes, als einzelne Erscheinungsformen eines und desselben Principis, das bei seiner riesigen Verbreitung überall dem forschenden Geist entgegentritt. Ich will nur noch zeigen, wie man diese Phänomene selbst wieder zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes mit Nutzen verwenden kann.

14. Mayer war es zuerst, welcher auf theoretischem Wege mit Zugrundelegung der entwickelten Principien diese für die gesammte mechanische Wärmetheorie so hochwichtige Zahl aufzufinden wusste. Seine Methode besteht hauptsächlich in Folgendem: Wird einem Gas, das zuerst ein ganz bestimmtes unveränderliches Volumen besitzt, also etwa in einem Gefäss mit vollkommen unbeweglichen Wänden eingeschlossen ist, Wärme mitgetheilt, so wird diese, da hier weiter keine mechanische Arbeit zu leisten ist, vollständig und ohne irgend eine Umwandlung in dasselbe übergehen, also seine Temperatur etwa von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  erhöhen. Gestattet man jedoch demselben Gas, ebenfalls bei Wärmezufuhr, eine Expansion, so wird der Widerstand der umgebenden Luft zu überwinden, also eine äussere Arbeit zu leisten sein, deren Grösse sehr leicht angegeben werden kann. Die Wärmemenge aber, welche jetzt die Temperatur des Gases von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  bringen soll, muss grösser sein als im vorhergehenden Fall, weil nicht nur die Temperatur derselben Gasmenge genau so wie früher geändert, sondern nebstbei noch eine äussere Arbeit geleistet werden soll. Die Wärmemenge also, welche im zweiten Fall mehr verwendet wurde als im ersten, ist lediglich zur Leistung äusserer Arbeit verbraucht oder in letztere umgesetzt worden.<sup>1)</sup> Dieses Wärmequantum aber ist durch Versuche gegeben, kann demnach mit der bekannten Arbeit ins Verhältnis gesetzt werden, woraus das mechanische Wärmeäquivalent erfolgt.

Meyer's Rechnung ergab jedoch ein unbrauchbares Resultat, was nicht Wunder nehmen darf, wenn man bedenkt, dass zur Zeit der Durchführung derselben die physikalischen Constanten der atmosphärischen Luft noch nicht mit derjenigen Präcision bestimmt waren, welche ihnen der berühmte Physiker Regnault gegeben hat. Mit Benützung der Regnault'schen Zahlenwerthe erhält man für das mechanische Aequivalent der Wärme den Werth von 425 Kilogrammeter, genau dasselbe, was Joule's Versuche ergeben hatten.

Diese grosse Uebereinstimmung der von verschiedenen Beobachtern auf so ganz verschiedenen Wegen gefundenen Resultate ist die sicherste Bürgschaft für ihre grosse Genauigkeit, ja für die Wahrheit des ersten Hauptsatzes und damit der mechanischen Wärmetheorie selbst, welche allen diesen Rechnungen zur Grundlage diene.

Joule<sup>2)</sup> hat auch aus der Compressionswärme und der Expansionskälte das mechanische Wärmeäquivalent zu ermitteln gesucht. Seine diesbezüglichen Experimente sind in Kurzem folgende:

Ein gut gearbeiteter kupferner Recipient konnte an eine Compressionspumpe geschraubt werden, welche Luft in jenem zu verdichten gestattete. Der ganze Apparat stand in einem mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllten Behälter. Wurde nun mit Hilfe der Luftpumpe trockene Luft im Recipienten comprimirt, so erwärmte sie sich selbst, dadurch den Recipienten und das denselben umgebende Wasser, dessen erhöhte Temperatur an empfindlichen Thermometern abgelesen werden konnte.

<sup>1)</sup> Es wird später gezeigt werden, dass eine innere Arbeit hierbei nicht geleistet wird.

<sup>2)</sup> Joule, Phil. Mag. ser. III. vol. 26, 1845.

Hier liess sich die mechanische Arbeit, welche in Wärme umgesetzt wurde, leicht bestimmen: es war dieselbe, welche zur Bewegung des Kolbens verwendet wurde. Aber auch die gesammte entwickelte Compressionswärme liess sich unschwer mit Rücksicht auf die nöthigen Correctionen ermitteln, demnach auch das Verhältniss derselben zu jener Arbeitsmenge, also das mechanische Wärmeäquivalent. Joule fand 451 Kilogrammeter, eine Abweichung von dem früher gewonnenen Resultat, das bei der Schwierigkeit derartiger Versuche durchaus nicht befremden kann.

Bei einem anderen Experiment wurde ein Recipient mit trockener, comprimierter Luft gefüllt und durch eine kleine metallene Röhre mit der Auffangflasche einer pneumatischen Wanne in Communication gesetzt. Letztere konnte durch einen Hahn nach Belieben unterbrochen oder wieder hergestellt werden. Der Recipient wurde nun, während der Hahn abgesperrt war, in Wasser von bekannter Temperatur gebracht, die Flasche der pneumatischen Wanne mit Wasser gefüllt und hierauf der Hahn geöffnet. Jetzt drang die comprimerte Luft aus dem Recipienten in die Flasche und nahm allmählig den Platz des dort befindlichen Wassers ein. Dies wurde so lang fortgesetzt, bis die Luft in der Flasche den Druck der Atmosphäre zeigte.

In diesem Fall trat also eine Expansion der comprimierten Luft mit Arbeitsleistung auf, letztere dadurch herbeigeführt, dass die von dem Druck der atmosphärischen Luft getragene Wassersäule in der Auffangflasche der pneumatischen Wanne von der aus dem Recipienten kommenden Luft zurückgeschoben wurde. Gleichzeitig musste also die Temperatur der sich ausdehnenden Luft erniedrigt werden, was leicht an dem empfindlichen Thermometer erkannt werden konnte, welches in das den Recipienten umgebende Wasser gesenkt wurde.

Beide Grössen, geleistete Arbeitsmenge und verbrauchte Wärmequantität, konnten leicht ermittelt werden und es ergab sich aus dem Verhältniss derselben für das mechanische Aequivalent der Wärme der Werth von 450 Kilogrammeter. Auch dieser Werth weicht nur etwa um ein Siebenzehntel von dem genauesten ab.

15. Allein auch bei blosser Deformation der Körper kann Wärme entstehen. Natürlich wird dann ein Theil der wirksamen Kraft zur Erzeugung von Molecularbewegung verwendet, welche wir Wärme nennen. Hirn<sup>1)</sup> hat einen hierher gehörigen Versuch zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes verwendet.

Ein schwerer Eisencylinder war an Seilen horizontal aufgehängt, so, dass er in einer verticalen Ebene seiner Achse parallel schwingen konnte. In ähnlicher Weise war gegenüber ein prismatischer Sandsteinblock suspendirt, welcher an seinem dem Eisencylinder zugewendeten Ende eine eiserne Platte trug. Ein der Achse nach theilweise ausgehöhltes Bleistück stand zwischen den beiden Blöcken, so, dass es von den ruhig hängenden Blöcken gerade berührt wurde. Wurde nun der Eisencylinder mittelst eines Flaschenzuges etwas zurückgezogen und hierauf wieder losgelassen, so stiess er an das hohle Bleistück, welches dadurch deformirt und erwärmt wurde. Zum Theil übertrug sich jedoch die lebendige Kraft auf den Steinblock, welcher deshalb bis auf eine gewisse Strecke zurücksprang. Ein Theil endlich verblieb im Eisencylinder und dieser flog, nach seinem Zusammenstoss wieder ein Stück zurück.

Es war unschwer, die zur Deformation des Bleies, also zur Erwärmung desselben verwendete Arbeit, sowie die wirklich erzeugte Wärmemenge zu berechnen. Das Verhältniss beider ergab, übereinstimmend mit Joule's Versuchen, 425 Kilogrammeter als mechanisches Wärmeäquivalent.

16. Es ist allgemein bekannt, dass die physischen Körper hauptsächlich in drei verschiedenen Formen erscheinen können, als feste, tropfbarflüssige und ausdehnbarflüssige Körper.

<sup>1)</sup> Hirn, Théorie mécanique de la chaleur; II. ed. tome 1. pag. 54 ff

Man kann nicht sagen, dass dies eine streng gültige, logisch erschöpfende Eintheilung sei; es ist lediglich eine von den zahlreichen Trichotomieen, welche die Wissenschaft zur leichteren Orientirung in dem grossen Gebiet der Naturerscheinungen zu verwenden pflegt. Zwischen die bestimmt markirten Eintheilungsglieder derselben fällt gewöhnlich noch eine grosse Reihe von sogenannten „Uebergangsformen,“ welche Merkmale zweier oder mehrerer der Hauptglieder in sich vereinigen.

Wie dem auch sei: die obigen drei Aggregationsformen können als Hauptformen betrachtet werden, sie sind am genauesten untersucht und sind auch für unsere folgenden Bemerkungen ganz genügend. Es fragt sich nur, wie die neuere Physik diese Unterschiede erklärt und welches die Principien sind, auf die sie dieselben zurückführt.

Die Erfahrung lehrt, dass es am öftesten Veränderungen in dem Wärmeverrath der Körper sind, aus welchen die Veränderungen ihrer Aggregationsformen entspringen. Aber Wärme ist nichts Anderes als Bewegung der kleinsten Körperbestandtheile, also auch Aenderung des Wärmeverrathes und dadurch bedingte Aenderung der Aggregationsform, Nichts als Aenderung dieser Bewegung, vielleicht ihrer Menge und Beschaffenheit nach. Hieraus können wir mit Sicherheit schliessen, dass der Aggregationszustand überhaupt, da er durch Wärme beliebig geändert werden kann, blos in einer Bewegung der Körperbestandtheile und selbstverständlich in den zwischen diesen wirksamen Kräften begründet ist. Welcher Natur aber diese Bewegung sei, darüber macht die strenge Theorie der Wärme zunächst allerdings keine Annahme. Sie sucht die Resultate ihrer Entwicklungen auf Fundamente zu stellen, deren Richtigkeit für alle Zeit sicher verbürgt ist, nicht auf Hypothesen, welche im Lauf der Zeiten sich ändern können.

Jener erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie stützt sich auf zwei streng erwiesene Thatsachen, einmal, dass Wärme überhaupt irgend eine, sonst nicht näher definirte Bewegung der materiellen Theilchen sei, und dann auf das Gesetz der Erhaltung der Kraft. Für die weitere Verwerthung solcher wohl begründeter Theoreme auf die Erklärung von Naturerscheinungen sind erst nähere Bestimmungen nothwendig, die entweder selbst wieder sichere Erfahrungen oder wahrscheinliche Hypothesen sein können. Eine solche durch ihre grosse Uebereinstimmung mit den Beobachtungen sehr brauchbare Hypothese ist es auch, welche von Clausius<sup>1)</sup> zur Erklärung der Aggregationsformen und ihres Zusammenhanges mit den Wärmeerscheinungen aufgestellt wurde.

Feste Körper haben bekanntlich ein selbstständiges Volum und eine selbstständige Form, welche nur durch Kraftaufwand geändert werden können. Ihre Molecüle bewegen sich also nach Clausius um gewisse Gleichgewichtslagen, welche sie erst unter Einwirkung äusserer, bedeutender Kräfte ganz verlassen können, während minder intensiv wirkende Kräfte blos eine zeitweilige Verschiebung aus denselben hervorzurufen im Stande sind. Die Bewegungen der Molecüle sind also zunächst oscillirende. Nebenbei können, wie Clausius in der dynamischen Gastheorie mathematisch nachgewiesen hat, noch Bewegungen anderer Art bestehen, rotirende der Molecüle um ihre Schwerpunkte, progressive und rotirende ihrer Atome und ebenso des Aethers, welcher letzteren freilich der geringste Theil der lebendigen Kraft entsprechen wird.

Tropfbar flüssige Körper haben ein selbstständiges Volum, jedoch im Allgemeinen keine selbstständige Form. Ganz schwache Kräfte sind schon hinreichend, Flüssigkeiten zu vertheilen. Hier besitzen demnach die Molecüle keine bestimmten Gleichgewichtslagen mehr, sie können um ihre Schwerpunkte rotiren und auch diese können sich ganz aus ihrer Lage fortbewegen. Die aus-

<sup>1)</sup> Clausius Pogg. Ann. Bd. C.

einander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um letztere ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, die von anderen Molecülen aus thätig sind, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Flüssigkeiten können sich also auch ohne äusseren Druck immer noch in einem gewissen Volumen erhalten. Ja wie Plateau's<sup>1)</sup> interessante Versuche nachweisen, ist sogar die Erhaltung einer bestimmten Gestalt unter besonders günstigen Umständen zu erreichen. Olivenöl, das durch Suspension in einer specifisch gleich schweren Mischung von Weingeist und Wasser dem Einfluss der Schwere entzogen ist, bildet Kugeln bis zu ein Decimeter Durchmesser. Führt man einen Draht mit Metallkragen in diesen Riesentropfen und lässt den Draht um seine verticale Achse rotiren, so kann man nach und nach auch die Flüssigkeitskugel in Rotation versetzen, diese plattet sich ab, ja bei Anwendung gehöriger Vorsichtsmassregeln wird sich sogar ein Ring davon ablösen, welcher sich selbstständig weiter dreht. Dieses Phänomen erinnert sehr an den Planeten Saturnus mit seiner kleinen Welt von Ringen und Monden und in der That lässt die Kant-Laplace'sche Kosmogonie nach diesem Principe die Sonnensysteme sich entwickeln. Noch mehr. Taucht man das Kantengerüst eines Tetraeders aus Draht in eine Seifenlösung, so zeigen sich beim Herausziehen äusserst zarte Flüssigkeitshäutchen, welche von den Kanten des Tetraeders zu dessen Mittelpunkt gehen. Sie erhalten sich geraume Zeit in prachtvollstem Glanze und bilden, wie oft man auch das Experiment wiederholen mag, immer und immer dieselbe Gestalt, nämlich die, welche unter den gegebenen Umständen die kleinste Oberfläche besitzt.

Gasförmige Körper endlich besitzen weder ein selbstständiges Volum, noch eine selbstständige Form und nur durch äussere Hindernisse kann ihrer Ausbreitung und allgemeinen Zerstreuung gesteuert werden. Die Molecüle derselben sind ganz aus den Sphären ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen und bewegen sich geradlinig nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen. Auf diesen ihren Bahnen treffen sie fortwährend mit anderen und anderen Molecülen zusammen, wodurch sowohl die Richtung als auch die Geschwindigkeit ihrer Bewegung mannigfach modificirt werden kann. Die Strecken, auf welchen sich ein Theilchen gefadlinig bewegt, sind also ausserordentlich klein, jeder Zusammenstoss mit Nachbarmolecülen ändert die Bewegungsrichtung. Der Mittelwerth dieser Strecken, von Clausius auch die mittlere Weglänge der Molecüle genannt, ist bereits für jedes Gas theoretisch ermittelt und z. B. für die atmosphärische Luft bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand auf etwa ein Zehntausendstel eines Millimeters berechnet worden. Die Bewegungsgeschwindigkeit hingegen ist enorm: für atmosphärische Luft circa 480, für Wasserstoff etwa 1844 Meter per Secunde.

Aber auch an die Wände des Gefässes, in welches das Gas eingeschlossen ist, stossen die Theilchen und die rasch auf einander folgenden Stösse sind es, welche uns als continuirlich wirkende Kraft, als Druck des Gases auf die Gefässwände erscheinen. Aus dieser Theorie der „molecularen Stösse“ (starting molecules nach Maxwell) ergibt sich sofort ein wichtiger Satz. Ist in demselben Gefäss nicht mehr die einfache, sondern etwa die doppelte Gasmenge der nämlichen Art eingeschlossen, ist also das jetzt im Gefäss abgesperrte Gas doppelt so dicht als früher, so enthält es auch doppelt so viel Theilchen, und doppelt so viele prallen in demselben Augenblick an die Wände, üben demnach einen doppelten Druck aus. Also, ein bestimmtes Volum Gas ergibt bei doppelter Dichte den doppelten Druck, analog bei dreifacher Dichte den dreifachen Druck u. s. w.,

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. LV. LVI.

das heisst, bei demselben Volum sind Druck und Dichte eines Gases einander direct proportional. Dies ist das berühmte zuerst von Boyle<sup>1)</sup> entdeckte Grundgesetz der Aërostatik.

Tritt der Bewegung der Gastheilchen kein Hinderniss entgegen, so wird dieselbe nach dem Beharrungsgesetz fortgeführt werden. Die ganze Gasmasse wird eine Expansion nach allen Richtungen erfahren, ohne dass irgend eine Arbeit geleistet, also Wärme aufgewendet werden müsste. Letzteres wurde von Gay Lussac und Joule<sup>2)</sup> experimentell bewiesen. Joule's Arrangement war etwa das Folgende. Zwei gleich grosse Recipienten von Kupfer wurden durch eine Röhre mit einander in Verbindung gesetzt und konnte die Communication zwischen beiden durch einen Hahn in der Röhre nach Belieben hergestellt und unterbrochen werden.

Bei letzterer Stellung des Hahnes wurde nun einer der Recipienten mit Luft von 22 Atmosphären gefüllt, dagegen der andere möglichst vollständig evacuirt, der ganze Apparat in Wasser gestellt und abgewartet, bis alles eine gleichmässige Temperatur angenommen hatte. Jetzt wurde der Hahn geöffnet, also die Communication zwischen den Recipienten hergestellt und die comprimirt Luft stürzte in den entleerten Cylinder. Hiebei aber zeigte sich nirgends auch nur die geringste Temperaturänderung, wie sie nothwendig hätte auftreten müssen, wenn bei gedachtem Uebergang irgendwie Arbeit geleistet worden wäre.

Diese Bemerkungen enthalten die Grundzüge der dynamischen Gastheorie.

17. Jetzt bietet es keine Schwierigkeit mehr, auch den Vorgang bei Aggregationsänderungen der Körper zu erklären.

Schmilzt ein fester Körper, das heisst, geht er aus dem festen in den tropfbar flüssigen Zustand über, so müssen die Molecüle aus bestimmten Bahnen, in welchen sie unter dem vorherrschenden Einfluss attractorischer Kräfte sich um gewisse Gleichgewichtslagen bewegten, in neue Bahnen versetzt werden, wo sie, durch jene Kräfte minder gestört, freiere Bewegungen ausführen können. Zu dieser Verschiebung ist Arbeit erforderlich, mittelst deren Kräfte überwunden werden müssen, welche bewegte Massen in bestimmten Bahnen erhalten. Diese Arbeit wird durch die zugeführte Wärmemenge geleistet.

Hat die Verschiebung ihr Ende erreicht, so ist die verwendete Arbeit keineswegs vernichtet. Aeussert sie sich auch nicht mehr als thermische Molecularbewegung, das heisst als fühlbare Wärme, so ist sie doch immer noch als Spannung vorhanden, mit welcher das verschobene Theilchen seiner ursprünglichen Position zustrebt.

Die Spannung aber kann jeder Zeit wieder in Arbeit, in fühlbare Molecularbewegung oder Wärme umgesetzt werden. Dies ist auch sonst häufig zu beobachten. So ist z. B. die zum Aufziehen einer Uhr verwendete Arbeit nicht verschwunden oder vernichtet, sobald das Gewicht in der Höhe anlangt, sie ist vielmehr in eine Spannkraft umgesetzt, welche das Uhrwerk sofort bewegt, wenn es nur nicht arretirt ist. Die zur Ueberführung des festen Körpers in den flüssigen Aggregationszustand verbrauchte Wärmemenge ist demnach in der entstandenen Flüssigkeit vorhanden, ohne von unserem Gefühl empfunden oder vom Thermometer angezeigt zu werden, sie ist latent. Nach Clausius nennt man diese Wärmemenge die Schmelzwärme und ist dieselbe bereits für eine grosse Zahl von Körpern auf experimentellem Weg ermittelt worden.

<sup>1)</sup> Dieses Gesetz führt gewöhnlich den Namen Mariottés, was nicht ganz correct ist. Wenn auch beide Physiker gleichzeitig auf dasselbe gekommen sind, so gebührt doch Boyle die Priorität der Publication, da er schon in den „Nova experimenta physicomachica de vi aëris elastica, Londini 1662“ von diesem Gesetz spricht, während Mariotte es erst in dem 1679 zu Paris erschienenen Werke „De la nature de l'air“ behandelte.

<sup>2)</sup> Joule, Phil. Mag. ser. III., vol. 26.

Hiemit stimmt auch der Vorgang bei der Schmelzung aller derjenigen Körper vollkommen überein, welche wir nach den oben angegebenen Kriterien als fest bezeichnen. Erwärmt man einen solchen Körper bis zu seiner Schmelztemperatur, so fängt er an theilweise flüssig zu werden und geht bei weiterer Wärmezufuhr nach und nach vollständig in die zweite Aggregationsform über. Die einfachsten Beobachtungen jedoch zeigen, dass während dieser Uebergangsperiode eine Aenderung in der Temperatur des Körpers durchaus nicht eintritt, sondern dass sich die Schmelztemperatur bis zur vollständigen Liquefaction erhält und erst von da ab wieder zu steigen beginnt.<sup>1)</sup>

Ebenso einfach als interessant ist ein hieher gehöriger Versuch Black's (1763). In Wasser von 80° C. wirft man eine dem Wasser an Gewicht gleiche Quantität fein zerstoßenes Eis von 0° und rührt die Mischung gehörig um. Dabei schmilzt das Eis vollständig und entnimmt die nöthige Schmelzwärme dem heissen Wasser. Nach der gänzlichen Verflüssigung zeigt das Gemenge eine Temperatur von 0°. Zur Schmelzung des Eises wurde demnach genau dieselbe Wärmemenge gebraucht, welche nöthig gewesen war, die Temperatur einer gleich grossen Gewichtsmenge Wasser von 0° auf 80° zu erhöhen.

Umgekehrt lässt sich nach Lavoisier und Laplace<sup>2)</sup> diese Thatsache zur Ermittlung der specifischen Wärme der Körper, d. h. derjenigen Wärmemenge, welche die Temperatur eines Kilogramms derselben von 0° auf 1° zu erhöhen vermag, mit Vortheil verwenden. Ein dichtes Eisstück von 0° hat zur Aufnahme des zu untersuchenden Körpers eine Höhlung, welche wieder durch einen Eisdeckel geschlossen werden kann, so dass eine Wärmezufuhr von aussen nicht möglich ist. Ist nun die Temperatur des in der Höhlung befindlichen Körpers höher als der Schmelzpunkt des Eises, so wird derselbe Wärme an letzteres abgeben, wo flüssiges Wasser von 0° sich bildet. Dies geschieht so lange, bis der Körper selbst die Temperatur 0° erreicht hat. Nun lässt sich offenbar sehr leicht die Eismenge bestimmen, welche im Wasser umgesetzt wurde; es lässt sich demnach ebenfalls das Wärmequantum berechnen, welches hiezu nothwendig war und gänzlich von dem in Untersuchungen stehenden Körper geliefert werden musste. Da man ferner das Gewicht und die Anfangstemperatur des Körpers kennt, so ist unschwer zu ermitteln, welche Wärmemenge das Kilogramm desselben verlieren müsste, um von 1° auf 0° erkaltet, oder umgekehrt, welche es gewinnen müsste, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden. Letztere Ziffer ist aber die gesuchte specifische Wärme.

Eine andere hieher gehörige Erscheinung ist von Faraday<sup>3)</sup> beobachtet worden. Zwei Eisstücke, welche durch und durch die Temperatur 0° besitzen und oberflächlich zu schmelzen beginnen, werden mit den aufthauenden Flächen aneinander gedrückt. Durch die beim Schmelzen gebundene Wärme, welche jetzt nicht von aussen, sondern den Eisstücken selbst entnommen werden muss, werden letztere unter 0° abgekühlt und ihre Berühungsflächen gefrieren an einander.

Ja diese Erscheinung der „Regelation“ des Eises findet auch dann noch statt, wenn die Stücke sich unter heissem Wasser berühren. Die Bildung jedes Schneeballes sogar beruht auf demselben Princip. Der Schnee muss 0° haben und feucht sein, wenn ein Ball daraus geformt werden soll. Im trockenen Zustande und bei tieferer Temperatur zeigt er das Verhalten des Salzes.

Dem Schmelzungs Vorgang direct entgegengesetzt ist der Process der Erstarrung. Wenn beim Schmelzen Wärme, d. h. Arbeit verbraucht wurde, so muss, da diese Arbeit nach dem Princip von der Erhaltung der Kraft nicht verloren gehen kann, beim umgekehrten Process die ganze geleistete

1) Fischer, Geschichte der Physik, Bd. VII, pag. 363.

2) Lavoisier und Laplace, Mémoires de l'Acad royal 1870. Oben ist die Dulong'sche Methode, eine Modification des von genannten Physikern vorgeschlagenen Verfahrens, angegeben.

3) Athenäum 1850, pag. 640.

Arbeit, also die ganze Schmelzungswärme wiedergewonnen werden. Diese Wahrnehmung machte schon Fahrenheit im Jahre 1714. Wasser, oder irgend ein anderer tropfbar flüssiger Körper, wird kälter und kälter, sobald ihm Wärme entzogen wird. Die Temperaturabnahme findet aber nicht mehr statt, wenn die Flüssigkeit zu gefrieren beginnt oder aus dem tropfbaren in den festen Zustand übergeht, was bei 0° eintritt. Es wird dann die ganze Schmelzungswärme frei und kann entzogen werden, ohne dass eine Temperaturänderung bemerklich wäre. Ist die ganze Masse fest geworden, so erkaltet dieselbe bei weiterer Wärmeabgabe.

Man hat noch andere Erfahrungen gemacht. Reines Wasser kann im ruhigen Zustande tief unter 0, bis auf  $-10^{\circ}$  C. etwa abgekühlt werden, ohne dass es erstarrt. Die geringste Erschütterung jedoch ist hinreichend, um durch die ganze Wassermasse hindurch die Entstehung von Eiskryställchen zu bewirken und den Erstarrungsprocess einzuleiten. Im Moment der Eisbildung aber steigt die Temperatur im Ganzen sofort auf 0°. Beim Gefrieren eines Theils der „überkalteten“ Flüssigkeit wird nämlich soviel Wärme frei, um die ganze Wassermasse auf 0° zu bringen. Mit dem fortwährenden Verschwinden dieser Wärme geht die fortwährende Bildung neuen Eises parallel, so dass sich allmählig die ganze Flüssigkeit in Eis von 0° verwandelt.

Dufour<sup>1)</sup> gieng weiter. Er verwendete das Plateau'sche Verfahren der Suspension in gleichdichten Flüssigkeiten. In einer passenden Mischung von Chloroform, Mandelöl und Steinöl wurden Wasserkugeln zum Schweben gebracht und konnten sogar bis  $-20^{\circ}$  erkaltet werden, ohne zu gefrieren. Die oben beschriebene Erstarrung trat aber bei Berührung mit einem Eisstückchen sofort ein. In Chlorzinklösung suspendirte Tropfen flüssigen Schwefels konnten bis  $+50^{\circ}$  C., also etwa 60° unter den Gefrierpunct, erkaltet werden; die Erstarrungserscheinung war genau dieselbe wie früher.

18. Wenn die Bahnen der Molecüle ihre gegenseitigen Lagen ändern, so wird im Allgemeinen der Körper auch ein anderes Volumen annehmen müssen. Da während des Schmelzungs- oder Erstarrungsprocesses die Wärme vorzugsweise in diesem Sinne verwendet wird, so ist begreiflich, dass die Aenderung des Aggregationszustandes eines Körpers von bedeutenden Aenderungen seines Rauminhaltes wird begleitet sein müssen. Die Erfahrung hat das bestätigt und noch gezeigt, dass schon in der Nähe des Gefrierpunctes enorme, oft auch abnorme Volumänderungen einzutreten pflegen. Ueber diesen Gegenstand hat bereits früher Ermann<sup>2)</sup> gearbeitet; erst in neuerer Zeit jedoch unterwarf der Physiker Kopp<sup>3)</sup> denselben einem mit grösster Sorgfalt ausgeführten Detailstudium. Den Resultaten seiner Forschung verlieh er durch graphische Darstellung besondere Verständlichkeit und Uebersicht.

Phosphor, so fand er, dehnt sich bis zur Schmelztemperatur (44°) regelmässig aus, für 1° C. etwa um 0.4% seines Volumens bei 0°. Beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand aber wird er plötzlich um etwa vierthab Procent seines Volumens grösser, worauf er fast genau wieder in demselben Verhältniss zunimmt, wie vor der Liquefaction. Besonders merkwürdig verhält sich in dieser Hinsicht das Stearin. Bis 50° dehnt es sich ganz regelmässig aus, zieht sich bei dieser Temperatur plötzlich zusammen, um von da ab bis 60° seinen Rauminhalt wieder zu vergrössern. Bei dieser Temperatur (Schmelzpunkt) dehnt es sich plötzlich aus und nach geschehener Verflüssigung zeigt sein Volumen wieder eine regelmässige Zunahme. Das merkwürdige Zusammensintern des Stearins bei 50° erklärt sich daraus, dass es, längere Zeit erwärmt, bei dieser Temperatur

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. CXIV. Liebigs Ann. CXXI.

<sup>2)</sup> Ermann, Pogg. Ann. IX.

<sup>3)</sup> Kopp, Liebigs Ann. XCIII.

in eine dichtere allotropische Modification übergeht. Von allgemeinem Interesse ist das Verhalten des Wassers. Im Momente des Schmelzens zieht sich das Wasser plötzlich zusammen, so dass das Volumen des Wassers von 0° um etwa 10% kleiner ist als dasjenige des Eises von 0°. Bei weiterer Wärmezufuhr zieht es sich noch bis gegen 4° zusammen, worauf wieder das Wachsthum des Volumens eintritt.<sup>1)</sup>

Man sieht, dass die Contraction beim Schmelzen des Eises eine ganz enorme ist. Bunsen<sup>2)</sup> hat neuestens diesen Umstand zur Construction eines äusserst empfindlichen Eis calorimeters verwendet, welches besonders dadurch vor allen Instrumenten ähnlicher Art ausgezeichnet ist, dass es mit erstaunlicher Sicherheit die specifischen Wärmen der Körper aus ganz kleinen Quantitäten derselben bestimmt, während die besten bisher verwendeten Apparate mindestens 10 Gramm Prüfungs-substanz verlangen, ohne an Präcision dem Bunsen'schen gleich zu sein.

19. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sind für eine und dieselbe Substanz genau dieselben. Unter übrigens gleichen Umständen sind sie ganz bestimmt und unveränderlich, so dass sie als charakteristische Kriterien für die betreffenden Substanzen betrachtet und verwendet werden können. So bildet die Schmelztemperatur des Wassers unter den Normalverhältnissen nach Rénaldini einen Fundamentalpunkt für die gebräuchlichen Thermometer. Im Prinsep'schen Pyrometer bildet eine Reihe von Metallen und Metallgemischen (Silber-Gold-Platin) die pyrometrische Scala. Beim Gebrauche werden dieselben einzeln in graphitenen Testen dem zu bestimmenden Hitzgrade ausgesetzt. Diejenige Nummer der Scala, welche hiebei noch in Fluss geräth, gibt die gesuchte Temperatur. Ein derartiges Instrument wäre unbrauchbar, wenn man die Voraussetzung fixer Schmelzpunkte nicht machen dürfte.<sup>3)</sup> Nur wenn moleculare oder gar chemische, also überhaupt innere Veränderungen in einem Körper vorgehen, wodurch er factisch ein anderer wird, oder wenn bestimmende, äussere Verhältnisse wechseln, kann der Schmelzpunkt andere und andere Lagen erhalten. Das Stearin z. B. hat drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 63° und 66° welche sich aus inneren Veränderungen erklären lassen. Analog verhält sich das Palmitin.<sup>4)</sup>

Unter den äusseren Einflüssen spielt eine besondere Rolle der Druck. Denken wir uns einen starren Körper, welcher sich beim Schmelzen ausdehnt, wie z. B. Phosphor, Stearin, Paraffin, Wallrath, Wachs und Schwefel, so wird die demselben zugeführte Wärme theils zur Temperaturerhöhung, theils zu einer expansiven Volumänderung verwendet. Ein äusserer Druck, welcher auf dem Körper lastet, wirkt letzterer entgegen. Die Schmelzungswärme, welche sonst gerade hinreicht, um den Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand zu bringen, hat jetzt ausser der Aggregationsänderung auch noch diesen Druck zu überwinden, ist also nicht mehr genügend, die Schmelzung zu erzeugen, und der Körper bleibt starr. Es muss noch mehr Wärme zugeführt d. h. die Temperatur des Körpers erhöht werden, um denselben bis zum Schmelzpunkt zu bringen. Also allgemein: Bei Körpern, welche während des Schmelzungsprocesses ihr Volumen vergrössern, steigt die Temperatur der Schmelzung mit dem Druck.<sup>5)</sup> Die Richtigkeit dieses Satzes wurde auch von Bunsen<sup>6)</sup> für Wallrath und Paraffin und von Hopkins<sup>7)</sup> für

<sup>1)</sup> Meister behauptet (Pogg. Ann. Bd. CIV.) luftfreies Eis von 0° sei dichter als Wasser von 0°. Allein schon die genaueren Versuche Brunner's (Pogg. Ann. Bd. LXIV.) bewiesen das Gegentheil.

<sup>2)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. Bd. CXLI 1870.

<sup>3)</sup> Die Brüder Appolt bestimmen mittelst der billigeren Zinnkupferlegierungen entsprechend hohe Hitzgrade. Dingler, Polyt. Journ. CXXXIX.

<sup>4)</sup> Gorup-Besanez, Chemie, Bd. II, pag. 471.

<sup>5)</sup> Grove, Verwandtschaft der Naturkräfte, deutsch von Schaper, pag. 46.

<sup>6)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. LXXXI.

<sup>7)</sup> Hopkins, Cosmos, V.

Wachs, Schwefel und Stearin experimentell nachgewiesen. Letzterer brachte die genannten Substanzen in einen Messingcylinder und erzeugte mittelst eines belasteten Hebels einen Druck auf den im Cylinder befindlichen Stempel und damit auf die eingeschlossene zu prüfende feste Substanz. An der Oberfläche derselben befand sich ein kleines Eisenkügelchen, dessen etwaige Bewegungen eine ausserhalb des Apparates aufgestellte Magnetnadel sofort signalisirte. Wurde nun die zu untersuchende Substanz unter irgend einem äussern Druck zum Schmelzen gebracht, so sank das Kügelchen im Moment der Liquefaction in die weich werdende Masse ein, und die Magnetnadel verliess ihre bisherige Ruhelage. In diesem Momente wurde die Temperatur des erwärmenden und die Schmelzung herbeiführenden Mittels bestimmt, wodurch auch die Schmelztemperatur des Prüfungsobjectes bekannt war. So fand er, dass Schwefel, der im Vacuum bei etwa  $107^{\circ}$  flüssig wurde, bei einem Druck von 529 Atmosphären erst in der Nähe von  $135^{\circ}$  seine Aggregationsform änderte.

Augenscheinlich wird die gerade entgegengesetzte Erscheinung eintreten, wenn eine Substanz, wie z. B. Wasser, Gusseisen, Wismuth, Antimon, beim Schmelzen ihr Volumen vermindert. Dann wird der Schmelzpunkt sinken mit wachsendem Druck. Für Wasser wurde dieser Satz zuerst von William Thomson<sup>1)</sup> später von Mousson<sup>2)</sup> nachgewiesen. Letzterer füllte einen hohlen Stahlcylinder, welcher an dem einen Ende mittelst einer Schraube, an dem anderen mittelst eines stählernen Stempels geschlossen werden konnte, mit Wasser, warf in dasselbe einen Kupferstift und liess es alsdann gefrieren, ohne den Stempel zu belasten. Der Kupferstift fand sich da fest im dichten glasigen Eise. Wurde dagegen der Stempel mit circa dreizehntausend Atmosphären ange-drückt, so blieb das Wasser flüssig, trotzdem der ganze Apparat einer Kälte von  $-18^{\circ}$  ausgesetzt wurde. Die flüssige Form liess sich daran erkennen, dass der Kupferstift beim Umkehren des Apparates auf die entgegengesetzte Seite, also durch die Masse hindurchfiel und beim Oeffnen auch dort liegend gefunden wurde. Dieser gewaltige Druck war also im Stande, das Wasser auch noch bei  $-18^{\circ}$  flüssig zu erhalten und man erkennt sogleich, dass es möglich ist, festes Eis zu flüssigem Wasser zu comprimiren.

Die beiden hier entwickelten Sätze über die Veränderung der Schmelztemperatur durch äusseren Druck wurden vor ihrer experimentellen Sicherstellung bereits durch James Thomson<sup>3)</sup> und Clausius<sup>4)</sup> theoretisch aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet.

20. Dem Schmelzungs- und Erstarrungsprocess nahe verwandt ist der Vorgang beim Auflösen von Salzen in Flüssigkeiten und beim Herauskrystallisiren jener aus diesen. Um ein Salz in einer Flüssigkeit aufzulösen, ist zunächst die Ueberführung des festen Salzes in die flüssige Form nothwendig, weil sich nur dann die Theilchen desselben nach allen Seiten hin leicht bewegen können. Hierzu ist eine gewisse Wärmemenge erforderlich, welche von der Quantität des aufgelösten Salzes abhängt. Die Theilchen des so geänderten Körpers müssen dann im Lösungsmittel verbreitet werden, wozu Arbeit gebraucht wird. Kommt diese nicht von Aussen in die Flüssigkeit, so muss sie durch die Wärme der letzteren geleistet werden, und zwar wird um so mehr Wärme nothwendig sein, je weiter das Salz vertheilt werden soll, je grösser also die Quantität des Lösungsmittels ist. Diese Forderungen der Theorie werden durch zahlreiche, besonders von Favre und Silbermann<sup>5)</sup> mit grösster Sorgfalt ausgeführte Experimente bestätigt. Wirft man pulverisirtes Kochsalz in Wasser und befördert die Auflösung durch Umrühren, so zeigt sich eine Temperaturerniedrigung um mehrere Grade. Eine Mischung von Schnee und Kochsalz, beide von

<sup>1)</sup> W. Thomson, Phil. Mag. III. sér. XXXVII, Pogg. Ann. LXXXI.

<sup>2)</sup> Mousson, Pogg. Ann. CV.

<sup>3)</sup> J. Thomson, Trans. of Edinb. Soc. XVI.

<sup>4)</sup> Clausius, Abhandlungen I., pag. 96.

<sup>5)</sup> Favre und Silbermann, Ann. de chimie III. sér., XXXVII.

der Temperatur 0°, verwandelt sich bald in eine flüssige Salzlösung. Dabei werden zwei Körper aus dem festen in den flüssigen Aggregationszustand überführt und es wird soviel Wärme gebunden, dass die Temperatur der Mischung bis auf — 21° sinken kann. Der Nullpunct der Fahrenheit'schen Thermometerscala (— 17° 8 C.) wird durch die Temperatur einer passenden Mischung von Salmiak und Schnee bestimmt. Solcher „Kältemischungen“ hat man wegen ihrer hohen wissenschaftlichen und practischen Brauchbarkeit bereits eine grosse Menge zusammengestellt. Sie sind nicht immer rein physikalische Prozesse, sondern pflegen von chemischen Verbindungen — Bildung von Hydraten u. dgl. — begleitet zu sein.

Person<sup>1)</sup> hat auch die zweite der oben aufgestellten theoretischen Folgerungen durch eine grosse Reihe von Versuchen bestätigt. Ein einfaches Experiment zeigt übrigens auch im Princip die Richtigkeit derselben. Giesst man zu einer concentrirten Salzlösung reines Wasser von derselben Temperatur, so wird schliesslich die Mischung einen tieferen Wärmegrad zeigen. Die Salztheilchen haben sich jetzt in einer grösseren Quantität von Wasser zu verbreiten, wozu eine mechanische Arbeit nöthwendig ist, welche, da sie nicht von Aussen zugeführt wird, nur durch die Eigenwärme der Mischung beschafft werden kann.

Wenn umgekehrt das Salz aus dem Lösungsmittel herauskristallirt, so muss die zu seiner Auflösung verwendete Wärme offenbar wieder frei werden. Wegen des äusserst langsamen Fortganges des Krystallisationsprocesses jedoch ist von dem Auftreten dieser Wärme in der Regel nichts oder nur sehr wenig zu bemerken. Durch folgendes Experiment aber lässt sie sich leicht zeigen. Man bildet bei hoher Temperatur eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat (Glaubersalz) im Wasser, hängt ein Thermometer hinein und lässt das Ganze in einem mässig warmen Zimmer ruhig erkalten, wodurch die Lösung offenbar übersättigt wird. Ein einziges Körnchen des Sulfats, in die Lösung hineingeworfen, genügt jetzt vollständig, eine rasche Krystallisation des Salzes hervorzurufen, wobei das Thermometer um 7—8 Grade steigt.

21. Dem Uebergang aus dem festen in den tropfbar flüssigen Aggregationszustand analog ist der Process der Verdampfung, des Ueberganges aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand. Die am weitesten verbreitete Erklärung dieser bekannten Erscheinung ist die folgende, welche Clausius<sup>2)</sup> gegeben hat.

Bereits unter Nr. 16 wurde mitgetheilt, dass in Flüssigkeiten ein Molecül bei seiner Bewegung in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmolecüle bleibt, oder diese nur verlässt, um dafür zu andern Nachbarmolecülen in eine ähnliche Lage zu kommen. Dieses gilt aber nur von dem Mittelwerthe der Bewegungen und man kann annehmen, dass diejenigen der einzelnen Molecüle innerhalb weiter Grenzen von diesem Mittelwerthe abweichen. Bei einer solchen Unregelmässigkeit und Mannigfaltigkeit der Bewegungen tritt hin und wieder der Fall ein, dass ein Molecül an der Oberfläche der Flüssigkeit durch ein günstiges Zusammentreffen schwingender und drehender Bewegungen mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dass es die Wirkungssphäre der Molecularanziehung verlässt und in dem Raume über der Flüssigkeit weiter fliegt. Ist dieser Raum begränzt und anfänglich leer, so wird er sich jetzt allmählig mit solchen fortgeschleuderten Molecülen füllen. Die Flüssigkeit verdampft. Die fortgeschleuderten Molecüle verhalten sich dann wie diejenigen eines Gases, stossen bei ihren Bewegungen gegen die Wände des begränzten Raumes und gegen die Oberfläche der Flüssigkeit. In letzterem Falle werden sie im Allgemeinen durch die Molecularanziehung festgehalten und wieder in die Flüssigkeit aufgenommen. Es findet also fortwährendes Wogen statt, eine Zunahme der Dichte des Dampfes durch den Andrang neuer die

<sup>1)</sup> Person, Ann. de chimie III. sér., XXXIII.

<sup>2)</sup> Clausius, Abhandlungen, Abth. II, pag. 237 ff.

Flüssigkeit verlassenden Molecüle, und eine Abnahme durch das Zurückgehen anderer in die verdampfende Flüssigkeit. Der Gleichgewichtszustand wird erst dann eintreten, wenn sovieler Molecüle im oberen Raume verbreitet sind, dass von der Flüssigkeit in einer bestimmten Zeit genau die nämliche Zahl derselben fortgeschleudert und aufgenommen wird. Ein Ruhezustand ist dies jedoch nicht, sondern ein solcher, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die sich gegenseitig compensiren. Er ist aber zugleich der Grenzpunkt für die Dichte, welche hier das Maximum erreicht hat und nicht weiter mehr wachsen kann. Dieses Maximum hängt davon ab, wieviel Molecüle in bestimmter Zeit die Flüssigkeitsoberfläche verlassen und die Anzahl wird offenbar für eine und dieselbe Flüssigkeit bei höheren Temperaturen grösser sein, weil dann die Bewegungen innerhalb der Flüssigkeit lebhafter werden. Da aber von der Dichte die Anzahl der Stösse abhängt, welche die Oberfläche von den anprallenden Molecülen erfährt, d. h. der Druck, den der Dampf, gleich allen Gasen ausübt, so wird das Maximum des Druckes oder der Spannung des Dampfes irgend einer Flüssigkeit ausser von der Natur derselben einzig durch die Temperatur bedingt sein. Es wird verschieden sein von Flüssigkeit zu Flüssigkeit und wachsen mit steigender Temperatur.

Diese hypothetischen Resultate stimmen sehr gut mit bekannten Ergebnissen der Erfahrung. Bringt man in das Vacuum einer Barometerröhre etwas Schwefeläther, so entwickeln sich aus demselben rasch Dämpfe, deren Spannung fortwährend wächst und die Quecksilbersäule mehr und mehr herabdrückt. Aber das Sinken des Quecksilbers erreicht bald ein Ende, obwohl noch Aether auf demselben vorhanden ist, und der Meniskus stellt sich auf einen Punkt ein, welcher für die Temperatur von  $0^{\circ}$  nach Regnault<sup>1)</sup> 184 Millimeter unter der ursprünglichen Position liegt. Dann hat der Dampf das Maximum der Spannung für die vorhandene Temperatur von  $0^{\circ}$  erlangt. Er heisst gesättigt, saturirt. Lässt man die Temperatur von  $0^{\circ}$  auf  $10^{\circ}$  steigen, so tritt eine weitere Verdampfung ein, das Quecksilber sinkt noch um 103 Millimeter, wo es verbleibt, obwohl noch Aether auf demselben schwimmt. Bei  $10^{\circ}$  ist also das Maximum der Spannung dem Druck einer Quecksilbersäule von 287 Millimeter gleich. Bei  $35^{\circ}$  ist das Maximum der Spannung schon gleich dem Druck einer Atmosphäre, bei  $89^{\circ}$  beträgt es 5, bei  $119^{\circ}$  aber 10 Atmosphären. Für den technisch so wichtigen Wasserdampf hat Magnus<sup>2)</sup> alle Maxima von  $-6^{\circ}$  bis  $+105^{\circ}$  und gleichzeitig Regnault<sup>3)</sup> alle von  $-32^{\circ}$  bis  $+230^{\circ}$  bestimmt. Letzterer fand das Maximum für  $0^{\circ}$  nur 4.6, für  $10^{\circ}$  etwa 9.2 Millimeter Quecksilber, für  $100^{\circ}$  eine, und für  $230^{\circ}$  über 27 Atmosphären. Andere Flüssigkeiten entwickeln gesättigte Dämpfe von noch viel geringerer Spannung. Die Dämpfe des Quecksilbers einer Barometerröhre sammeln sich im Toricelli'schen Vacuum, welches deswegen nicht als absolut leer gelten kann. Allein die Spannung derselben ist verschwindend. Bei  $0^{\circ}$  etwa 0.02, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur etwa 0.04 Millimeter Quecksilber. Faraday liess im Winter ein blankes Goldblättchen mehrere Wochen nahe über Quecksilber liegen, ohne dass ein Weisswerden in Folge Amalgamirung sichtbar geworden wäre. Nach Bellani wurde blankes Zink über starker Schwefelsäure selbst nach zwei Jahren noch nicht angegriffen.

Es ist bis heute noch nicht gelungen, das Gesetz für den Zusammenhang zwischen Temperatur und Spannungsmaximum der Dämpfe festzustellen.

Eine andere, über der Flüssigkeit befindliche Gasart kann die Verdampfung derselben keineswegs verhindern. Der Dampf breitet sich wegen seiner Gasnatur dem Dalton'schen Gesetze gemäss genau so aus, als ob der Raum über der Flüssigkeit leer wäre, nur wird der Verdampfungsprocess ein langsamerer sein als früher. Dieser ebenfalls zuerst von Dalton aufgestellte Satz

<sup>1)</sup> Regnault, Mém. de l'Inst. XXVI.

<sup>2)</sup> Magnus, Pogg. Ann. Bd. LXI.

<sup>3)</sup> Regnault, Mém. de l'Inst. XXI.

wurde neuestens durch Regnault <sup>1)</sup> der genauesten Prüfung unterzogen. Hierbei zeigte sich eine Abweichung der Beobachtungsergebnisse von der Theorie, indem das Maximum bei Verdampfung in Gasen stets um etwas kleiner als im Vacuum war. Bei Wasser zeigte sich eine Differenz von 1, bei Aether von 20 Millimeter Quecksilber. Diese Abweichung ist aber gerade aus der Theorie sehr leicht zu erklären. Die von der Flüssigkeit fortgeschleuderten Moleküle prallen auch an die Wände des Gefässes, in welchem sich der Dampf ansammelt und werden zum Theil zurückgehalten. Es findet ein Niederschlag statt, welcher selbst wieder der Verdampfung unterworfen ist. Weil diese im gaserfüllten Raume langsam vor sich geht, so muss, um das Maximum der Dichte zu erhalten, von der Flüssigkeit Ersatz geleistet werden, was wieder nur langsam geschieht. Der Niederschlag mehrt sich, rinnt von den Wänden herab, wodurch neuer Niederschlag möglich, der Unterschied in der Spannung also dauernd wird.

22. Aber auch im Innern der Flüssigkeit kann bei wachsender Temperatur der Fall eintreten, dass die lebhaft bewegten Moleküle sich mit solcher Kraft von einander schleudern, dass der Zusammenhang des Ganzen momentan gestört wird. Dadurch entsteht ein kleiner leerer Raum, welchen die Flüssigkeit von allen Seiten umgibt und sofort mit Dampf füllt. Ist die Spannung dieses Dampfes im Stande, dem Druck der Flüssigkeit und der Gase über derselben das Gleichgewicht zu halten, so verschwindet dieser Dampf nicht, sondern vergrößert sich zu einer Dampfblase, welche als specifisch leichter in der Flüssigkeit emporsteigt. Dies tritt auch an anderen Stellen ein, die Flüssigkeit geräth durch den entweichenden Dampf in wallende Bewegung, sie siedet oder kocht. Ihre Temperatur in diesem Moment ist die Siedetemperatur. Je grösser der äussere Druck, um so grösser muss die Spannung der im Innern der siedenden Flüssigkeit entstehenden Dämpfe, um so höher also auch die Temperatur derselben und der Flüssigkeit sein. Die Siedetemperatur verschiedener Flüssigkeiten ist verschieden; für eine und dieselbe Flüssigkeit aber steigt sie mit wachsendem Druck. Die Howard'schen Vacuumapparate, die thermometrische Höhenmessung gründen sich auf diesen Zusammenhang zwischen Druck und Siedepunct. Nach Faraday siedet flüssige Kohlensäure bei  $-82^{\circ}$ , flüssige schweflige Säure bei  $-10^{\circ}$ ; dagegen kocht Wasser erst bei 100 und Quecksilber bei  $350^{\circ}$ .

Es ist bisher noch nicht gelungen, einen Zusammenhang zwischen der Constitution und dem Siedepunct einer Flüssigkeit zu entdecken. Man weiss nur, dass der Siedepunct bei Flüssigkeiten von grösserer Cohäsion (Synaphie nach Frankenheim <sup>2)</sup>) höher zu liegen pflegt (Schwefelsäure, Quecksilber). Für gewisse organische Substanzen fand Kopp <sup>3)</sup>, dass einer gleichen Differenz in der chemischen Constitution eine gleiche Differenz der Siedetemperatur entspricht, z. B.:

Ameisensäure . . . . .	$C_2 H_2 O_4$	siedet bei $99^{\circ}$	Benzol . . . . .	$C_{12} H_6$	siedet bei $80^{\circ}$
Essigsäure . . . . .	$C_4 H_4 O_4$	" " $118^{\circ}$	Toluol . . . . .	$C_{14} H_8$	" " $104^{\circ}$
Propionssäure . . . . .	$C_6 H_6 O_4$	" " $137^{\circ}$	Xylol . . . . .	$C_{16} H_{10}$	" " $128^{\circ}$
Buttersäure . . . . .	$C_8 H_8 O_4$	" " $156^{\circ}$	Cumol . . . . .	$C_{18} H_{12}$	" " $152^{\circ}$

Einem Zuwachs um  $C_2 H_2$  entspricht in der ersten Reihe eine Zunahme der Siedetemperatur um  $19^{\circ}$ , in der zweiten um  $24^{\circ}$ . Dies sind jedoch rein empirische Gesetze, welche einer Ableitung aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie noch entgegensehen.

Beim Process der Verdampfung findet eine vollständige Trennung einzelner Moleküle von der übrigen Masse statt. Hierzu ist Arbeit nöthig, da die attractorischen Molecularkräfte überwunden werden müssen, welche dieser Trennung entgegen wirken. Diese Arbeit wird durch die zugeführte

<sup>1)</sup> Regnault, Mém. de l'Inst. XXVI. Pogg. Ann. LXV.

<sup>2)</sup> Frankenheim, Die Lehre von der Cohäsion. Breslau 1825.

<sup>3)</sup> Kopp, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. I.

oder durch die Eigenwärme der Flüssigkeit geleistet, so dass unter übrigen gleichen Umständen zur Bildung einer und derselben Dampfmenge immer dieselbe Wärmemenge verbraucht wird und verschwindet. Diese heisst im Allgemeinen Verdampfungswärme. Sie ist bei der bedeutend grösseren Volumänderung der ganzen Masse auch viel grösser als die zur Schmelzung nothwendige Wärmemenge. So braucht ein Kilogramm Wasser von  $100^{\circ}$ , um ganz in Dampf derselben Temperatur verwandelt zu werden, etwa 537 Calorien. Bei der oberflächlichen Verdunstung wird diese Wärme gewöhnlich der Flüssigkeit selbst entnommen, welche dadurch erkaltet (Nasskälte). Dies geschieht besonders bei den rasch sich abwickelnden Verdampfungsprocessen liqueficirter Gase, der Kohlensäure z. B. Durch die Verdampfung flüssiger Kohlensäure, besonders wenn sie mit Schwefeläther gemischt ist, lassen sich Temperaturen bis zu  $-115^{\circ}$  erreichen, die tiefsten, bei welchen sogar absoluter Alcohol etwas consistenter, aber noch nicht fest wird. Der Carré'sche Eisapparat gründet sich auf die bedeutende Kälteerzeugung beim Verdampfen flüssigen Ammoniaks. Den starken Wärmeverbrauch beim Sieden kann man aus der Constanz der Temperatur während dieses Processes erkennen. Aehnlich wie beim Schmelzen, wird auch hier alle Wärme zur Aggregations-, keine zur Temperaturänderung verwendet.

Werden umgekehrt die Molecüle eines Dampfes durch Druck oder durch Erkaltung einander genähert, so treten sie theilweise wieder zur tropfbaren Flüssigkeit zusammen, es findet ein Niederschlag, eine Condensation statt. Nach dem Früheren wird sich nur solcher Dampf noch erhalten können, welcher für die vorhandene Temperatur das Maximum der Spannung besitzt. Dass hiebei die Verdampfungswärme wieder frei wird, darf jetzt bereits als selbstverständlich gelten. Dämpfe von Quecksilber und Schwefelsäure können sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen kaum halten; wohl aber die von Wasser. Andere Dämpfe, z. B. von Kohlensäure, hat man lange nur als solche (Gase) gekannt, bis Davy und Faraday flüssige Kohlensäure herstellten. Wieder andere, z. B. Wasserstoff, liessen sich auch beim höchsten angewendeten Druck ( $40^{\circ}$  Atmosphären) nicht verflüssigen.

Die Spannung des Dampfes, welche durch die Temperatur, also durch die Wärmemenge desselben bestimmt ist, bildet eine der wichtigsten Kraftquellen der Technik. Diese Expansivkraft, d. h. nach der dynamischen Gastheorie, die unsichtbare Bewegung der Dampfmoecüle, wird mittelst Dampfmaschinen in sichtbare Bewegung oder Arbeit umgesetzt, welche nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre der verbrauchten Moleculararbeit oder Wärme proportional sein muss. Dass dies in der That der Fall ist, hat Hirn<sup>1)</sup> in Logelbach gezeigt und aus seinen Versuchen für das mechanische Wärmeäquivalent die Zahl 415 abgeleitet.

23. Die grössten Wärmequantitäten liefern ohne Zweifel die chemischen Verbindungen. Von den unmerklichsten Temperaturänderungen bei ruhigen chemischen Processen bis zu der enormen Hitzeentwicklung der Knallgasflamme und des electrischen Kohlenlichtes hinauf gibt es eine unübersehbare Reihe von Phänomenen mit verschiedenen thermischen Effecten, welche die vielfältigste practische Verwendung gefunden haben. So bemerkt man z. B. heftige Erhitzung, wenn die Oxyde der alkalischen Erdmetalle Baryum, Calcium und Strontium mit Wasser in Berührung gebracht werden und sich mit denselben zu Hydroxyden verbinden. Terpentinöl entzündet sich sofort, wenn eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure in dasselbe gegossen wird. Jede Verbrennung lässt sich auf chemische Verbindungen, meistens Oxydationen, zurückführen. Kohlenoxyd und

<sup>1)</sup> Hirn, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur présentés à la société de physique de Berlin. Paris 1858. Clausius, Bericht über die Untersuchungen von Hirn. Berlin. Fortschritte der Physik im Jahre 1855.

Sauerstoff, in richtigem Verhältniss gemischt, verbrennen beim Durchschlagen eines electrischen Funkens unter Explosion zu Kohlensäure, und bewirken in der auf constantem Volumen gehaltenen Masse eine Temperaturerhöhung von 0° auf 3033°. <sup>1)</sup>

Die Erklärung dieser Wärmeentwicklung ist nach Thomson <sup>2)</sup> ungefähr folgende. Verbinden sich zwei Körper chemisch mit einander, so treten ihre Atome vermöge gegenseitiger Anziehung zu neuen Gruppen oder Molecülen zusammen. Nun bewegen sich aber die Atome jedes Körpers, sowohl für sich, als mit den Molecülen, deren Bestandtheile sie sind. Diese Bewegungen sind bei chemisch verschiedenen Körpern sehr verschieden. Beim chemischen Process müssen die verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Atome, welche auf einander stürzen und zu neuen Molecülen vereinigt werden, sich ausgleichen, mithin einen mittleren Werth annehmen. Hiebei tritt aber nach den Grundsätzen der Mechanik ein Verlust an lebendiger Kraft ein, welcher unter sonst gleichen Umständen offenbar um so grösser sein wird, je grösser die Geschwindigkeit mit der die Atome an einander prallen, d. h. je grösser die Anziehungskraft oder Affinität derselben ist.

Die in Verlust gerathene lebendige Kraft setzt sich um in fühlbare Molecularbewegung oder Wärme, welches eben die Verbindungswärme ist. Hieraus folgt zunächst der Satz: Jede directe chemische Verbindung entwickelt Wärme. Diese ist um so grösser, je grösser die Affinität der sich verbindenden Stoffe ist. Man hat daher öfter die Verbindungswärme als Maass der chemischen Affinität genommen.

In Wirklichkeit verwickeln sich die chemisch-thermischen Erscheinungen bedeutend durch das gleichzeitige Auftreten physikalischer Phänomene, wie Aenderungen des Volumens und der Aggregationsform, welche je nach Umständen Wärme verbrauchen oder frei machen. Die Wärmetönung, wie Thomson die entstehende thermische Veränderung nennt, ist demnach die Resultirende aus chemischen und physikalischen Vorgängen. Die reinsten Ergebnisse kann man nur von denjenigen chemischen Processen erwarten, welche physikalische Aenderungen gänzlich oder nahezu ausschliessen.

Man denke sich jetzt etwa ein inniges Gemenge zweier Körper, die sich chemisch mit einander verbinden können. Wird dieser Masse keine Wärme zugeführt und keine entzogen, so bleibt die lebendige Kraft der unsichtbaren Molecularbewegung unveränderlich dieselbe. Tritt jetzt aber in der ganzen Masse ein chemischer Process ein, so ist damit gleichzeitig eine andere Vertheilung des vorhandenen Wärmequantums verbunden, eine bestimmte Partie desselben wird frei und äussert sich als Verbindungswärme. In einem zweiten, genau eben solchen Gemenge, das sich in den nämlichen Verhältnissen befindet, wird auch eine ebenso grosse Wärmemenge enthalten sein. Nun ist es aber ein Erfahrungssatz der Chemie, dass unter diesen Voraussetzungen beim chemischen Process allemal ein und derselbe Körper gebildet wird. Die Atome gruppieren sich also genau so wie im ersten Fall, erleiden denselben Verlust an lebendiger Kraft, welcher wieder als freie Verbindungswärme genau von derselben Quantität wie früher erscheint. Unter sonst gleichen Umständen (nämliche Quantität und physikalische Beschaffenheit der gleichnamigen Bestandtheile) wird demnach bei jeder chemischen Verbindung eine für diese immer gleich grosse Wärmemenge frei. Wie oft man auch ein Kilogramm der nämlichen englischen Schwefelsäure mit einem Aequivalent reinen Wassers (etwa 0.18 Kilogramm) vermischen mag, jedesmal entwickelt sich dieselbe Wärmemenge von 65 Calorien.

Noch mehr. Ein chemischer Process ist selten ein momentanes Phänomen, er bedarf immer einer gewissen Zeit; auch kann er künstlich unterbrochen werden und in Zwischenacten erfolgen. Wie dem auch sei, die frei werdende Verbindungswärme bleibt immer das Aequivalent der verlore-

<sup>1)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. CXXXI.

<sup>2)</sup> Thomson, Pogg. Ann. LXXXVIII, XCI, u. s. w.

nen lebendigen Kraft der Atome und dieser Verlust ist, wie die Mechanik nachweist, blos von der Geschwindigkeit der Atome zu Anfang und zu Ende des ganzen Processes abhängig. Sobald also zwei Gemenge Anfangs genau denselben Verhältnissen unterworfen sind, und sobald das schliessliche Product des chemischen Processes in beiden Gemengen genau dasselbe ist — was erfahrungsgemäss wirklich stattfindet — so muss auch die frei gewordene Wärmemenge in beiden Fällen dieselbe sein, welches immer auch der Gang des Processes in dem einen oder anderen Gemenge sein mag. Dieser wichtige zuerst von Hess ausgesprochene Satz mag durch ein Beispiel erläutert werden.

Das erste Hydrat der Schwefelsäure mit einem Aequivalent Wasser vermischt, gibt wie oben bemerkt circa 65 Calorien. Fügt man ein weiteres Aequivalent Wasser hinzu, so entwickeln sich etwa noch 30 Calorien, so dass jetzt die Mischung im Ganzen 95 Einheiten der Verbindungswärme enthält.

Hier wurde also aus dem ersten Hydrat der Schwefelsäure durch Zugiessen von Wasser das dritte Hydrat gebildet. Es fand ein chemischer Process statt, jedoch nicht momentan, er beanspruchte eine gewisse Zeitdauer und war sogar unterbrochen, indem nicht zwei Wasseräquivalente auf einmal verwendet wurden, sondern zuerst ein Aequivalent zur Bildung des zweiten Hydrates aus dem ersten, dann noch ein Aequivalent zur Bildung des dritten Hydrates aus dem zweiten.

Ist eine derartige Unterbrechung im Verlaufe des Processes nicht vorhanden, sondern werden die zwei Aequivalente Wasser auf einmal in die Schwefelsäure gegossen, so entsteht gleichfalls eine bedeutende Wärmeentwicklung und zwar ergaben die Versuche 95 Calorien als Quantum der Verbindungswärme, also der Theorie entsprechend genau dieselbe Menge wie beim ersten Process.

Wird die chemische Verbindung wieder gelöst und werden ihre Bestandtheile genau in die ursprünglichen Verhältnisse zurückversetzt, so muss auch die ursprüngliche Summe der lebendigen Kräfte wieder hergestellt, also die bei der Verbindung frei gewordene Wärmemenge bei der Zersetzung gebunden werden, es nach dem früheren ganz gleichgiltig ist, ob dieser Process plötzlich ob er allmählig oder mit Unterbrechungen vor sich geht. Dies gibt den Satz: Bei der Zerlegung einer chemischen Verbindung verschwindet gerade soviel Wärme, als bei der Bildung derselben entwickelt wird. Favre hat denselben, obwohl nur indirect, bestätigt.

Dies sind die Grundzüge des zuerst von Thomsen entwickelten thermo-chemischen Systems.

Ich schliesse. Die grosse Fruchtbarkeit der Principien, welche hier entwickelt worden sind, würde noch eine unabsehbare Reihe anderer Untersuchungen gestatten.

Der erste Hauptsatz allein hat genügt, eine grosse Perspective in den Gang der Naturprocesse zu gewinnen. Der berühmte zweite Hauptsatz, welcher mit dem ersten das vollständige Fundament der mechanischen Wärmetheorie bildet, ist dagegen so schwierig zu begreifen, dass er über Fachkreise bisher kaum hinausgedrungen ist. Zwar haben gleichzeitig (1867) Clausius und Rankine leichter verständliche Darstellungen zu geben versucht, wodurch allerdings Einiges, aber noch lange nicht Alles gethan ist. Die Schwierigkeit der neuen Begriffe, welche vorausgesetzt werden; die grosse Reihe der subtilsten Syllogismen, welche der Geist zu bewältigen hat, dürften wohl noch geraume Zeit unübersteigliche Hindernisse für die Popularisirung des zweiten Hauptsatzes bilden.

W. Grünert.