

Abschnitt III.

Die Lehre von der Wärme.

§ 113. Wir haben bisher im wesentlichen die Erscheinungen besprochen, welche auf Ruhe oder Bewegung grösserer Massen verschiedener Körper beruhen. Wir haben aber gesehen, dass wir uns die Körper zusammengesetzt denken müssen aus kleinsten Teilchen, welche wir Molekeln nennen; diese sind auch noch zusammengesetzt aus Atomen, indem z. B. ein Molekel Wasserdampf noch zwei Atome H und ein Atom O enthält. Diese kleinsten Teilchen können nun in Bewegung sein, ohne dass der Körper als Ganzes sich bewegt; dabei kann die Molekularbewegung von zweierlei Art sein: entweder führen benachbarte Molekeln ähnliche Bewegungen aus, um so ähnlichere, je näher sie sich sind; solche Bewegung heisst geordnete Bewegung, auf ihr beruhen die Erscheinungen der Akustik; oder jedes Teilchen bewegt sich ganz unabhängig von den benachbarten, wir haben ungeordnete Bewegung, welche die Wärme bedingt. Wir wollen zunächst letztere behandeln.

§ 114. Die Wärme lässt sich durch das Gefühl erkennen, wenn auch in sehr unvollkommener Weise, indem je nach dem vorhergehenden Zustande der Gefühlsnerven derselbe Körper uns kalt oder warm erscheinen kann. Immerhin genügt das Gefühl, uns zu lehren, dass die Körper sehr verschieden warm sein können, dass Wärme mitgeteilt, entzogen, geleitet werden kann. Aeusserlich ist dabei an dem Körper kaum eine Aenderung wahrnehmbar, so dass es aussieht, als würde der Körper durch Hinzufügen oder Wegnehmen einer unsichtbaren Substanz von flüssigem Charakter erwärmt oder abgekühlt, und man hielt daher in der That die Wärme für ein unsichtbares Fluidum. Heiss ist aber ein Körper nicht

schwerer als kalt; der bei der Erwärmung hinzugebrachte Wärmestoff muss also gewichtslos sein, und so betrachtete man die Wärme als imponderablen Stoff.

Seit Anfang dieses Jahrhunderts mehrte sich aber die Kenntnis von Fällen, wo Wärme durch Arbeit neu geschaffen wird; dadurch ward man gezwungen, die stoffliche Hypothese der Wärme fallen zu lassen, es wurde die mechanische Wärmetheorie aufgebaut, welche die lebendige Kraft der Molekularbewegung als Wärme auffasst; sie führte zu ungeahnten Erfolgen in der Erkenntnis der Erscheinungen.

Sehr viele Erscheinungen indes, alle, bei denen Wärme nicht neu geschaffen wird oder verbraucht wird, lassen sich sehr bequem so beschreiben, als ob wir es mit einem Stoff von unveränderlicher Quantität zu thun hätten. Wir wollen uns mit diesen Erscheinungen zuerst beschäftigen, und erst dann auf das Wesen der Wärme näher eingehen.

A. Ausdehnung durch die Wärme.

§ 115. Wenn wir einen festen Körper während der Erwärmung genau beobachten, so sehen wir, dass er sich ausdehnt, seine Länge nach allen Richtungen, also auch sein Volumen, zu-

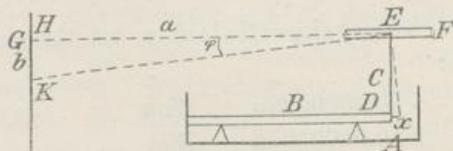


Fig. 104.

nimmt. Die Zahl, welche angibt, um welchen Bruchteil seiner Länge ein Körper sich ausdehnt, wenn er aus schmelzendem Eis in siedendes Wasser gebracht wird, heisst sein linearer Ausdehnungskoeffizient; noch häufiger wird der hundertste Teil jener Grösse so genannt. Da die Ausdehnung sehr klein ist, muss man empfindliche Methoden zu ihrer Messung benutzen. Genaue Bestimmungen wurden von Laplace und Lavoisier in folgender Art ausgeführt: in einem Troge A (Fig. 104), der mit Eiswasser oder mit siedendem Wasser gefüllt werden konnte, ruhte der zu untersuchende Stab B, so dass sein eines Ende fest an der Wand

anlag, das andere D dagegen frei beweglich war. Dies Ende wird sich also bei der Verlängerung verschieben. Gegen das Ende lehnt sich unter leichtem Druck ein Hebel c mit dem Drehpunkt E, welcher ein Fernrohr F trägt, welches sich bei Drehung des Hebels, hervorgebracht durch Verlängerung des Stabes, ebenfalls dreht. Das Fernrohr ist eingestellt auf eine entfernte Skala G; man sieht, mit dem Fadenkreuz zusammenfallend, Teilstriche H und K, wenn der Stab in Eis oder siedendem Wasser liegt. Nennen wir $EH = a$, $HK = b$, den Drehungswinkel φ , so ist $\frac{b}{a} = \operatorname{tg} \varphi$, nennen wir die

Verlängerung x , so ist auch $\frac{x}{c} = \operatorname{tg} \varphi$, also $\frac{x}{c} = \frac{b}{a}$, $x = \frac{cb}{a}$.

Wenn daher a sehr gross ist, erhält auch für sehr kleine x die Strecke b einen erheblichen Wert, so dass sie sich genau messen lässt.

In neuerer Zeit hat man viel empfindlichere Apparate mit feinen Fühlhebeln angewandt, die auch an kurzen Stäben genaue Messungen gestatten.

Es hat sich ergeben, dass die Verlängerung eines Stabes proportional seiner Länge, der Wärmezunahme und abhängig von der Substanz ist, also die Länge L_t bei t° sich aus der L_0 bei 0° berechnen lässt nach der Gleichung

$$L_t = L_0 + \alpha t L_0 = L_0 (1 + \alpha t).$$

Der Ausdehnungskoeffizient α hat für einige Substanzen folgende Werte:

Platin	0,00000900	Zinn	0,0000225
Gusseisen	0,00001070	Blei	0,0000292
Eisen	0,00001210	Zink	0,0000291
Stahl	0,00001239	Glas	0,0000057—95
Kupfer	0,00001688	Kalkstein	0,00000809
Messing	0,00001890	Holz	0,0900026—97
Silber	0,00001930		

Die Ausdehnung ist nicht ganz streng proportional der Temperaturzunahme, oder anders ausgedrückt: der Ausdehnungskoeffizient ist nicht ganz konstant, sondern er wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur, wenn auch nur sehr wenig.

§ 116. Diese Ausdehnung ist in vielen Fällen von grosser praktischer Bedeutung; so ist sie z. B. bei längeren Eisenbauten

zu beachten. Der Ausdehnungskoeffizient von Gusseisen ist etwa 0,00001, d. h. 1 m dehnt sich pro Grad Celsius um 0,01 mm; eine eiserne Brücke von 100 m Länge würde sich daher bei einer Differenz von 50°, die leicht zwischen Sommer und Winter vorkommt, um 5 cm ändern; daher dürfen ihre Enden nicht eingemauert sein. Noch viel mehr kommt das in Betracht bei Eisenbahnschienen, welche daher nicht dicht an einander gelegt werden.

Ferner ist die Ausdehnung zu berücksichtigen bei Längenmessungen, da die Maßstäbe sich ausdehnen; es ist die gemessene Länge daher zu reduzieren auf die Temperatur, bei welcher die Teilung richtig ist.

Wir haben gesehen, dass die Schwingungsdauer eines Pendels von seiner Länge abhängt; also wird sich der Gang einer Pendeluhr mit der Temperatur ändern, so dass sie im Sommer langsamer geht, im Winter schneller. Dem hilft man ab durch die sog. Kompensationspendel oder Rostpendel: Die Pendelstange (Fig. 105) trägt dicht unter ihrem Drehpunkt A einen Querbalken B, von welchem sie sich in zwei Stahlstangen C fortsetzt. An diese schliessen sich durch zwei Querstäbe zwei Zinkstäbe D, die aufwärts gehen, und oben wieder durch einen Querstab verbunden sind; von diesem geht endlich wieder eine Stahlstange E abwärts, welche unten die Linse trägt. Ändert sich nun die Temperatur, so verlängern sich die Stahlstäbe nach unten, die Pendellänge wächst; die Zinkstäbe aber verlängern sich nach oben, die Pendellänge nimmt ab. Nennen wir die Länge der Stahlstäbe C + E, die der Zinkstangen D, so ist die Längenänderung bei t° Temperaturänderung:

$$(C + E) 0,0000124 - D \cdot 0,0000291 t,$$

was durch passendes Verhältnis von C + E zu D gleich 0 werden kann, nämlich für $\frac{C + E}{D} = 2,35$; dann bleibt die Schwingungsdauer für alle Temperaturen die gleiche.

§ 117. Ausser dem linearen Ausdehnungskoeffizienten hat man den kubischen oder Volumenausdehnungskoeffizienten definiert. Haben wir einen Würfel von der Seitenlänge L_0 , so ist dessen Volumen $V_0 = L_0^3$. Bei t° wird die Seite $L_t = L_0 (1 + \alpha t)$, das Volumen $V_t = L_t^3 = L_0^3 (1 + \alpha t)^3 = V_0 (1 + 3 \alpha t + 3 \alpha^2 t^2 + \alpha^3 t^3)$.

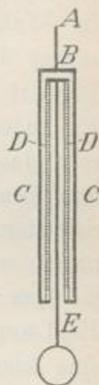


Fig. 105.

Solange nun αt sehr klein ist, können wir die höheren Potenzen vernachlässigen und schreiben $V_t = V_0 (1 + 3 \alpha t) = V_0 (1 + \beta t)$, wo β der kubische Ausdehnungskoeffizient ist. Also ist $\beta = 3 \alpha$.

§ 118. Während wir bei festen Körpern zwei Ausdehnungskoeffizienten definieren können, ist bei Flüssigkeiten und Gasen nur von dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten die Rede, weil wir sie in Gefässen einschliessen müssen, in welchen sich nur das Volumen der Flüssigkeit ändern kann. In dem Volumen der Flüssigkeiten hat man nun ein Mittel, den Wärmegrad eines Körpers genauer zu bestimmen. Man nennt denselben die Temperatur. Die Temperatur einer Flüssigkeitsmasse ist also definiert durch ihr Volumen; wir werden weiterhin sehen, dass die so definierte Temperatur von der Wahl der Flüssigkeit nahezu unabhängig ist, wollen aber zunächst die Temperatur durch das Volumen einer Quecksilbermasse definiert denken. Eine bessere thermometrische Substanz werden wir später (§ 126) kennen lernen. Es ist weiter ein Erfahrungssatz, dass wenn wir zwei Körper für einige Zeit zusammenbringen, ihre Temperatur identisch wird. Bringen wir daher dieselbe Flüssigkeitsmasse mit verschiedenen Körpern nach einander in Berührung, so wird ihre Temperatur stets gleich der des berührten Körpers sein, und wir werden durch das Volumen der Flüssigkeit die Temperatur des Körpers ermitteln können. Instrumente, welche eine kleine Flüssigkeitsmasse enthalten, und so eingerichtet sind, dass wir deren Volumänderung leicht beobachten können, heissen Thermometer.

Als thermometrische Flüssigkeit nimmt man meist Quecksilber, nur für besondere Zwecke Alkohol oder andere Substanzen. Die Flüssigkeit wird in ein Glasgefäss gefüllt, welches aus einem weiteren Teile A (Fig. 106) und einer sehr engen Kapillare B besteht. Das Thermometer wird hergestellt, indem man durch die oben noch offene Röhre B etwas Quecksilber in die Kugel bringt und dasselbe für längere Zeit im Kochen erhält; das verdampfende Quecksilber treibt alle Luft aus, löst auch die an den Glaswänden absorbierte Luft und Feuchtigkeit. Schliesslich ist der ganze Apparat nur mit Quecksilber und Quecksilberdampf erfüllt; man taucht jetzt die Spitze unter Quecksilber, lässt den Apparat sich abkühlen; der Quecksilberdampf kondensiert sich, es entsteht ein Vakuum, der äussere Luftdruck treibt daher Quecksilber in das Gefäss, welches sich

schliesslich bis zur Spitze füllt. Nun erwärmt man das Thermometer bis zu einer etwas höheren Temperatur, als bis zu welcher es benutzt werden soll; dabei dehnt sich das Quecksilber aus, ein Teil fliesst aus. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so schmilzt man oben schnell zu. Bei wieder eintretender Abkühlung und Zusammenziehung des Quecksilbers ist dann in der Kapillare ein luftleerer Raum. Dies ist nötig, damit nicht durch anwesenden Sauerstoff die Quecksilberfläche sich oxydiert, wodurch sie an den Wandungen haften würde.

Dadurch, dass Volumänderungen nur in der sehr engen Kapillare das Quecksilber in die Höhe treiben können, ist man im stande, sehr kleine Volumänderungen noch zu beobachten. Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass, wenn man ein so hergestelltes Thermometer in schmelzendes Eis taucht, das Quecksilbervolumen stets die gleiche Grösse hat, d. h. der Quecksilberfaden stets an derselben Stelle der Kapillare steht. Man hat dadurch einen rein konventionellen Fixpunkt, von dem aus man die Volumänderungen rechnet. Um sie zu messen, muss aber noch die Grösse der Volumänderung, welche man als Einheit betrachtet, festgesetzt werden; das ist auf folgende Weise geschehen: wenn man das Thermometer in Dampf von siedendem Wasser bringt, so stellt sich die Quecksilberkuppe auch stets (mit später zu besprechender Einschränkung, § 133) auf einen bestimmten Punkt ein. Die Volumvermehrung zwischen diesen beiden Punkten, dem Schmelzpunkt des Eises und dem Siedepunkt des Wassers, wird nun der Messung zu Grunde gelegt. Bei der wissenschaftlich allein gebrauchten Teilung nennt man dies Intervall 100. Man sagt, ein Körper habe 0° , wenn das Thermometer, mit ihm in Berührung gebracht, die Stellung hat, wie im schmelzenden Eise; man sagt, er habe 100° , wenn der Quecksilberfaden dieselbe Stellung hat, wie im siedenden Wasser; die Temperaturerhöhung, welche $\frac{1}{100}$ dieser Volumvermehrung hervorbringt, nennt man 1 Grad Celsius oder 1 Centigrad. Nimmt man an, dass die Kapillare durchweg den gleichen Querschnitt hat, so wird die Verschiebung des Quecksilbers stets proportional der Temperaturerhöhung sein, d. h. bei 50° C. wird der Faden gerade zwischen dem Eis- und Siedepunkt stehen u. s. w. Man bringt nun an dem Eis- und Siedepunkt des Thermometers zwei Marken an,



Fig. 106.

die man mit 0° und 100° bezeichnet, und teilt die Röhre dazwischen in 100 gleiche Teile; die gleiche Teilung setzt man nach oben und unten beliebig weit fort. Dann haben wir ein Instrument, an welchem man die Temperatur der Umgebung aus dem Volumen des Quecksilbers jederzeit ablesen kann.

Ausser der wissenschaftlichen und in den romanischen Ländern allein gebrauchten Centigradteilung ist in Deutschland noch eine andere in Gebrauch, welche Réaumur eingeführt hat. Danach wird der Eispunkt mit 0° , der Siedpunkt mit 80° bezeichnet. Endlich ist in England und Amerika eine dritte Teilung üblich, die von Fahrenheit; hier wird der Schmelzpunkt des Eises 32° , der Siedepunkt 212° genannt. Also sind $100^{\circ} \text{ C.} = 80^{\circ} \text{ R.} = 180^{\circ} \text{ F.}$, und wir haben zur Reduktion der einen Angabe auf die andere

$$\frac{\text{R}}{4} = \frac{\text{C}}{5} = \frac{\text{F} - 32}{9}.$$

§ 119. Bei Benutzung des Thermometers zu genauen Messungen sind noch einige Umstände zu beachten. Die Länge zwischen 0° und 100° wird in 100 gleich lange Teile geteilt; soll denselben eine gleiche Volumzunahme, d. h. Temperaturzunahme, entsprechen, so muss der Querschnitt der Kapillare überall konstant sein. Das ist aber fast nie der Fall, und man muss die Differenzen der Volumina gleich langer Stücke untersuchen und daraus eine Korrektion für die Thermometerangaben ermitteln; man nennt dies das Thermometer kalibrieren. Es geschieht so: man kann bei einem fertigen Thermometer mit einiger Geduld einen Quecksilberfaden von beliebiger Länge abreißen von dem Inhalt der Kugel, und ihn dann im Innern der Kapillare verschieben. Ist der Querschnitt ganz konstant, so bleibt es auch die Fadenlänge, da Querschnitt mal Länge gleich dem abgelösten Volum ist. Man löst nun einen Faden von solcher Länge, dass er nahezu ein aliquoter Teil von 100° ist, also von etwa 50° oder 25° oder 20° u. s. w. Sei es ein Faden von etwa 50° . Wir schieben ihn so, dass sein eines Ende genau auf 0° steht, das andere befinde sich dann bei $50,6$; dann stellen wir das untere Ende genau auf 50° , das obere stehe bei $101,1^{\circ}$. Nun wissen wir: der Faden füllte erst $50,6$, dann $51,1$ Grade; der doppelte Faden hätte also $101,7$ Grade gefüllt, die wahre Länge unseres Fadens entspricht also $\frac{101,7}{2} = 50,85^{\circ}$. Der Faden hätte also das erste Mal von 0° bis $50,85^{\circ}$ reichen sollen; da er nur bis $50,6^{\circ}$

reicht, ist die Thermometerangabe falsch, bei der Gegend von 50° hat das Thermometer eine Korrektur von $+0,25^{\circ}$. In ähnlicher Weise kann man durch einen Faden von 25° Korrekturen für den Punkt 25° , 50° , 75° erhalten, durch einen Faden von 20° Korrekturen für 20° , 40° , 60° , 80° u. s. w.

Die wichtigste Voraussetzung ist ferner, dass der Nullpunkt und Siedepunkt richtig bestimmt sind; es zeigt sich aber, dass bei einem neu angefertigten Thermometer die Kugel sich noch sehr lange, Jahre hindurch, etwas zusammenzieht, was eine Folge der elastischen Nachwirkung (§ 92) vom Blasen der Kugel ist; dadurch wird das Quecksilber in der Kapillare in die Höhe getrieben, der Nullpunkt steigt allmählich. Daraus ergibt sich, dass das Thermometer nach der Anfertigung einige Jahre liegen muss, bevor es geteilt und benutzt wird.

Weiter hat sich ergeben, dass jede Erhitzung den Nullpunkt herunterdrückt. Dies ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass beim Steigen des Quecksilbers der Inhalt der Kugel unter grösseren hydrostatischen Druck kommt, die Kugel sich dadurch etwas ausweitet. Nach einer Erhitzung auf 100° kann der Nullpunkt um 1° deprimiert sein, welche Depression nach einigen Stunden oder Tagen wieder verschwindet. Verschiedene Glassorten verhalten sich sehr verschieden; es hat sich gezeigt, dass Glas, welches gleiche Mengen Kali und Natron enthält, am schlechtesten ist, reines Kaliglas und reines Natronglas aber von diesem Fehler fast frei sind.

Endlich ist noch folgendes zu beachten: wie das Quecksilber sich bei Temperatursteigerung ausdehnt, so thut das auch das Glasgefäss, die Kugel wird allmählich geräumiger. Wir beobachten also in Wahrheit gar nicht die wirkliche Volumvermehrung des Quecksilbers, sondern nur die Differenz zwischen dieser und der Ausdehnung des Glasgefässes, die sog. scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers. Stellen wir dies graphisch dar (Fig. 107): auf der x-Axe werden die Temperaturen aufgetragen, als Ordinaten das Volumen; die Kurve 1 gelte für das Quecksilber, Kurve 2 für das Glasvolumen. Dann entsprechen 100° der Volumzunahmendifferenz ab , und 50° werden wir haben, wo die Differenz der Zunahmen $cd = \frac{ab}{2}$. Dies wird aber durchaus nicht der Punkt sein, der der halben Volumzunahme des Quecksilbers allein entspricht, welches etwa der Punkt e wäre. Nun ist schon bemerkt, dass der Ausdehnungskoeffizient der festen Körper nicht ganz konstant ist, sondern

wächst, d. h. die Kurve 2 ist keine gerade Linie, sondern gekrümmt. Diese Krümmung ist verschieden für verschiedene Glassorten. Es stelle 3 die Kurve der Ausdehnung eines Thermometergefäßes von

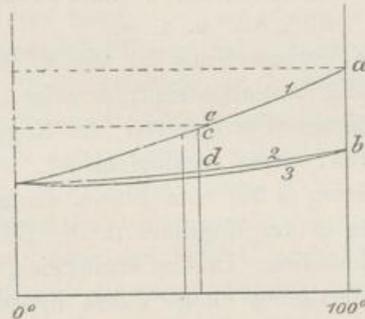


Fig. 107.

anderem Glase dar. Wie man sieht, wird bei einer anderen Temperatur die Differenz $fg = \frac{ab}{2}$ sein, d. h. die beiden Thermometer, welche bei 0° und 100° übereinstimmen, geben für mittlere Temperaturen etwas verschiedene Angaben.

§ 120. Da Quecksilber bei 357° siedet und bei -39° gefriert, ist ein gewöhnliches Quecksilberthermometer höchstens zwischen -30° und $+350^\circ$ zu benutzen. In neuester Zeit hat man Quecksilberthermometer angefertigt, bei denen die Kapillare nicht luftleer, sondern mit Stickstoff unter Druck gefüllt ist. Sie sind bis 500° brauchbar, weil durch den Druck des Gases das Sieden des Quecksilbers verhindert wird (§ 131). Für tiefere Temperatur nimmt man Alkoholthermometer. Von den zu speziellen Zwecken konstruierten Thermometern seien nur die Maximum- und Minimumthermometer angeführt, welche den Zweck haben, die höchste und niedrigste Temperatur, welche in einem längeren Zeitraum, z. B. in 24 Stunden auftrat, nachträglich ablesen zu lassen. Das Maximumthermometer besitzt eine weitere Kapillare und entsprechend grösseres Gefäß und ist mit Quecksilber gefüllt. Ueber dem Quecksilber liegt ein Stückchen Eisendraht, das Thermometer wird horizontal befestigt. Steigt die Quecksilbersäule, so schiebt sie das Eisenstäbchen vor sich her; dasselbe bleibt liegen, wenn das Quecksilber zurückgeht, und markiert so dessen höchsten Stand. Das ebenfalls horizontal befestigte Minimumthermometer hat

Alkoholfüllung und enthält in der Kapillare ein kleines Glasstäbchen; dieses kann wegen Kapillarspannung der Flüssigkeitsoberfläche nicht aus derselben auftauchen; sinkt die Temperatur, so wird es mit zurückgezogen, bleibt aber liegen, wenn die Flüssigkeit wieder steigt.

§ 121. Es gibt noch eine ganz andere Art von Temperaturmessern, die Metallthermometer. Verbinden wir zwei Streifen aus verschiedenem Metall, welche sich daher bei Temperaturänderung verschieden stark ausdehnen oder zusammenziehen, ihrer ganzen Länge nach durch Niete oder durch Zusammenlöten, so müssen sie sich bei Temperaturänderung krümmen, wobei das sich stärker ausdehnende Metall bei Temperatursteigerung die konvexe, bei Senkung die konkave Seite bildet. Es ist klar, dass die Biegung mit der Temperatur ab- und zunehmen muss, letztere sich also aus ersterer ableiten lässt. Je länger der Doppelstab, desto grösser ist die Biegung. Man stellt ihn daher in der Form einer Spiralfeder A (Fig. 108) her, deren eines Ende B befestigt wird, während das andere Ende an einer Axe C angreift, welche also bei Temperaturänderung gedreht wird. Sie trägt einen Zeiger D, dessen Stellung an einer empirisch hergestellten Teilung E die Temperatur abzulesen gestattet.

§ 122. Die Ausdehnung der Flüssigkeiten ist viel grösser, als die der festen Körper. Sie lässt sich am besten bestimmen mit Hilfe des Dilatometers, welches nichts anderes ist, als ein grosses, oben offenes Thermometer. Man füllt die Kugel mit der Flüssigkeit, bringt sie in Bäder von verschiedener bekannter Temperatur und beobachtet die Stellung der Flüssigkeit in der Kapillare. Dadurch erhält man die Volumzunahme v ; diese dividiert durch die Temperaturerhöhung $t_1 - t_0$ und durch das Volumen der ganzen Flüssigkeit V (welches durch Wägung bestimmt wird), ergibt die Ausdehnung der Volumeinheit für 1° zu $\frac{v}{V(t_1 - t_0)}$.

Wie schon bei dem Thermometer besprochen ist, beobachten wir indessen auf diese Weise nicht die wahre Ausdehnung der Flüssigkeit, sondern nur die scheinbare, nämlich die Differenz zwischen der Ausdehnung der Flüssigkeit und des Gefässes. Letztere müssen wir also kennen, um den wahren Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten. Es lässt sich der kubische Ausdehnungskoeffizient eines

Glasgefäßes zwar angenähert aus dem linearen berechnen; aber in den geblasenen Glasgefäßen sind immer Spannungen vorhanden, welche unregelmässige Ausdehnung bewirken, so dass für genaue Messungen stets der Koeffizient des speziellen Gefäßes bestimmt werden muss.

Diese Bestimmung setzt nun wieder die Kenntnis der Ausdehnung einer Flüssigkeit voraus; als solche wird das Quecksilber verwandt. Wir wiegen das Dilatometer leer, das Gewicht sei a ; wir füllen es bis zur Spitze mit Hg, während es in Eis steckt, wiegen es wieder, es finde sich b ; dann ist $b - a$ das Gewicht des Quecksilbers, also $\frac{b - a}{s_0} = v$ das Volumen des Gefäßes und des Quecksilbers, wenn s_0 das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° bedeutet. Nun bringen wir das Gefäß in Dampf von siedendem



Fig. 108.

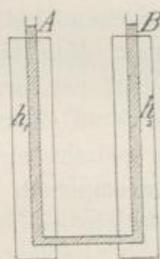


Fig. 109.

Wasser, erhitzen es also auf 100° . Dabei dehnt sich das Quecksilber aus, es fließt ein Teil aus, aber weniger als sollte, weil das Gefäß sich auch ausdehnt. Ist β der kubische Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers, α der des Glases, so sollte $\beta \cdot v \cdot 100$ das Volum des ausfließenden Quecksilbers sein, es fließt aber nur $\beta \cdot v \cdot 100 - \alpha \cdot v \cdot 100$ aus. Das ausgeflossene Volumen ergibt eine dritte Wägung c nach dem Erhitzen zu $\frac{b - c}{s_0}$. Also ist

$\frac{b - c}{s_0} = (\beta - \alpha) \frac{b - a}{s_0} 100$, woraus α zu finden, wenn β bekannt ist.

Es handelt sich also nun darum, den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers kennen zu lernen ohne Benutzung des Dilatometers. Die Methode dazu ist von Dulong und Petit ersonnen und ist im Prinzip folgende: 2 Röhren A und B (Fig. 109) stehen durch

eine enge Kapillare in Verbindung. Sie sind mit Quecksilber gefüllt. Sind die Höhen in den Schenkeln h_1 und h_2 , die Dichten des Quecksilbers s_1 und s_2 , so ist nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren $h_1 s_1 = h_2 s_2$. Die Höhen sind also identisch, wenn die Dichten es sind, d. h. wenn die Temperatur auf beiden Seiten gleich ist. A und B stecken aber bis auf die oberste Kuppe in weiteren Cylindern, welche mit Eiswasser, Wasser oder Wasserdampf von 100° gefüllt werden können; die eine Röhre wird auf 0° erhalten, die andere auf verschiedene Temperaturen gebracht; dadurch werden die Dichten, also die Höhen verschieden. Immer ist $\frac{h_1}{h_2} = \frac{s_2}{s_1} = \frac{v_1}{v_2}$, da das Volum der Dichte umgekehrt proportional. Aus $h_1 : h_2 = v_1 : v_2$ folgt $\frac{v_1 - v_2}{v_1} = \frac{h_1 - h_2}{h_1}$, die Volumzunahme der Volumeinheit lässt sich daher aus der kathetometrisch zu messenden Höhendifferenz erhalten, und die Volumänderung der Gefäße kommt gar nicht in Betracht.

Der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers ist nach den neuesten Bestimmungen: $\beta = 0,0001815$. Er ist, wenn wir die Temperatur nach dem Luftthermometer (§ 126) definieren, nicht konstant, sondern wächst mit der Temperatur. Nach Regnault ist er z. B. bei 0° : $0,00018116$, bei 100° : $0,00018411$, bei 200° : $0,00018832$, bei 300° : $0,00019381$.

Wie beim Quecksilber, so ist auch bei den anderen Flüssigkeiten¹⁾ der Koeffizient von der Temperatur abhängig, so dass man schreibt: $\beta = A + Bt + Ct^2 \dots$, wo die Konstanten A, B, C... aus den Beobachtungen bestimmt werden. So ist z. B. für Alkohol nach Kopp: $\beta = 0,00104139 + 0,000001751 t + 0,000000000212 t^2$.

§ 123. Von besonderer Wichtigkeit ist für uns das Wasser, welches ein abnormes Verhalten zeigt. Von 0° an erwärmt, zieht sich das Wasser zusammen bis 4° , erst von da an dehnt es sich aus; es besitzt also bei 4° ein Dichtemaximum. Folgende Tabelle gibt die Dichte, d. h. das Gewicht von 1 *ccm* in Gramm und das Volumen von 1 *g* in Kubikcentimeter bei verschiedenen Temperaturen:

¹⁾ Zahlenangaben siehe in Landolt-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1894.

Kayser, Physik. 3. Aufl.

Temperatur	Dichte	Volumen
- 10°	0,998145	1,001858
0°	0,999871	1,000129
4°	1,000000	1,000000
10°	0,999747	1,000253
20°	0,998259	1,001744
50°	0,988190	1,011950
100°	0,958866	1,043120

Werden im Wasser Salze gelöst, so sinkt sein Gefrierpunkt; gleichzeitig wird das Dichtenmaximum mit zunehmender Salzmenge immer weniger ausgeprägt.

Die Eigentümlichkeit eines Dichtemaximums bei 4° hat eine für das Tierleben im Wasser wichtige Folge: wird Wasser im Winter von oben abgekühlt, so wird es an der Oberfläche dichter, sinkt also unter, während wärmeres nach oben kommt, um seinerseits abgekühlt zu werden. Dadurch sinkt die Temperatur der ganzen Wassermasse gleichmässig. Das gilt aber nur bis zur Temperatur von 4°; bei noch weiterer Abkühlung der Oberfläche wird das Wasser wieder leichter, und von nun an pflanzt sich die Abkühlung nach der Tiefe nur durch Leitung sehr langsam fort. Auf dem Grunde tiefer Seen herrscht daher eine konstante Temperatur von 4°. Würde sich das Wasser unter 4° auch noch zusammenziehen, so würde es sich durchweg bis 0° abkühlen und dann die ganze Masse sich in Eis verwandeln, wodurch die lebenden Wesen vernichtet würden.

§ 124. Wenden wir uns endlich zur Wirkung der Wärme auf die Gase, so können wir dieselbe auf zwei verschiedene Arten untersuchen: 1. können wir einer Gasmasse Wärme zuführen und dabei ihren Druck konstant halten; wir finden dann, dass das Gas sich ausdehnt, und nennen die Volumzunahme der Volumeinheit pro Grad C. den Ausdehnungskoeffizienten; 2. können wir Wärme zuführen, während das Volumen konstant bleibt; dann finden wir, dass der Druck oder die Spannung des Gases steigt; man nennt die relative Druckzunahme für 1° C. den Spannungskoeffizienten. Vielfach werden die beiden Grössen auch als Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen bezeichnet. Sie

sollten identisch sein, da nach dem Mariotteschen Gesetz der Druck dem Volumen umgekehrt proportional ist.

Die ersten Versuche über Ausdehnung der Gase sind von Gay-Lussac gemacht; er fand, dass 1. die Volumzunahme proportional dem Volumen und der Temperaturzunahme sei, und 2. dass diese Zunahme für alle Gase identisch sei. Nennen wir daher das Volumen bei 0° : v_0 , bei t° : v_1 , so ist $v_1 = v_0 + v_0 \alpha t = v_0 (1 + \alpha t)$, wo α , der Ausdehnungskoeffizient, für alle Gase denselben Wert hat. Diese Gleichung wird das Gay-Lussacsche Gesetz genannt.

Die Versuche von Gay-Lussac sind vielfach wiederholt worden, am genauesten von Regnault, Magnus und Jolly. Dieselben fanden, dass das Gay-Lussacsche Gesetz nur angenähert richtig ist, in Wahrheit aber 1. Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient verschieden sind; 2. für verschiedene Gase die Koeffizienten nicht identisch sind; 3. jeder Koeffizient nicht ganz konstant ist, sondern von der Dichte des Gases abhängt.

Für atmosphärische Luft fanden

Regnault	$\alpha = 0,0036694$
Magnus	$\alpha = 0,0036700$
Jolly	$\alpha = 0,0036702$

Man kann daher setzen $\alpha = \frac{11}{3000}$ oder $\frac{1}{273}$.

Für andere Gase fand Jolly den Spannungscoeffizient, Regnault den Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient:

	Jolly	Regnault	
		Ausdehnungs- koeffizient	Spannungs- koeffizient
H	0,0036562	0,0036613	0,0036678
N	0,0036677	—	—
O	0,0036743	—	—
CO ₂	0,0037060	0,0037099	0,0036856
SO ₂	0,0038453	0,0039028	0,0038453

Nach den neuesten Messungen von Chappuis ist für H: $\alpha = 0,00366254$.

Den Einfluss des Druckes zeigen für atmosphärische Luft folgende Angaben Regnaults:

Druck	Ausdehnungskoeffizient	Druck	Spannungskoeffizient
760 mm	0,0036706	110 mm	0,0036482
2525 „	0,0036944	1678 „	0,0036760
5000 „	0,0037320	3655 „	0,0037091
18000 „	0,0038243		

§ 125. Wir haben für die Gase zwei fundamentale Gesetze gehabt, das Mariottesche und das Gay-Lussacsche. Ersteres bezieht sich auf konstante Temperatur und lautet $p v = p_1 v_1$, letzteres $v = v_0 (1 + \alpha t)$. Beziehen wir die erste Gleichung auf die Temperatur t , für welche die zweite gilt, und setzen wir p_1 gleich dem Normaldruck einer Atmosphäre = 760 mm und nennen es p_0 , so können wir durch Vereinigung beider Gleichungen schreiben:

$$v p = v_0 p_0 (1 + \alpha t).$$

Der Zustand einer Gasmasse ist vollkommen bekannt, wenn die drei Grössen: Druck, Volumen, Temperatur, p , v , t , gegeben sind. Obige Gleichung gibt eine Beziehung zwischen diesen Grössen, sie gestattet eine von ihnen zu berechnen, wenn die beiden anderen gegeben sind, oder sie gestattet den Zustand des Gases unter irgend welchen Bedingungen zu berechnen, wenn derselbe bei normalen Bedingungen (0° und 760 mm) bekannt ist. Man nennt eine solche Gleichung eine Zustandsgleichung. Obige Zustandsgleichung der Gase ist in Wahrheit nur angenähert richtig, da weder das Mariottesche noch das Gay-Lussacsche Gesetz streng richtig sind; ein Gas, welches der Gleichung streng folgen würde, nennt man ein vollkommenes oder ideales Gas; Wasserstoff kommt einem solchen am nächsten.

Wir können die Zustandsgleichung auf eine sehr wichtige andere Form bringen. Setzen wir $\alpha = \frac{1}{273}$, so wird

$$v p = v_0 p_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) = \frac{v_0 p_0}{273} (273 + t).$$

v_0 , das Volumen einer Gasmasse, etwa der Gewichtseinheit, bei 0° und 760 mm ist eine Konstante; ebenso $p_0 = 760$ mm; $\frac{v_0 p_0}{273}$ ist also für jedes Gas eine Konstante, wir schreiben dafür R .

Nehmen wir von verschiedenen Gasen äquimolekulare Massen, oder wie man auch sagt, je ein Gramm-Molekel, d. h. so viele Gramm, als das Molekulargewicht angibt, also z. B. 2 g H₂, 32 g O₂ u. s. w., so wird R für alle Gase denselben Wert erhalten, der sich leicht berechnen lässt.

Nach Regnaults Messungen würden z. B. 2 g H in einem Liter 22,35 Atmosphären Druck ausüben, wir erhalten also, wenn wir den Druck in Atmosphären, das Volumen in Liter nehmen:

$$\frac{p_0 v_0}{273} = \frac{22,35}{273} = 0,0819.$$

Weiter setzen wir $273 + t = T$, wo T die Temperatur in Celsiusgraden vermehrt um 273 angibt, d. h. die Temperatur in Celsiusgraden abgelesen an einem Thermometer, dessen Nullpunkt 273° tiefer liegt, als die Temperatur des schmelzenden Eises ist. Dann wird die Zustandsgleichung: $vp = RT$.

Die Temperatur T heisst die absolute Temperatur, der Nullpunkt derselben = - 273° C. heisst der absolute Nullpunkt. Die physikalische Bedeutung desselben ergibt sich leicht: ein Gasvolumen v von 0° C. zieht sich bei Temperaturerniedrigung um 1° um $\alpha v = \frac{1}{273} v$ zusammen, für 2° um $\frac{2}{273} v$, für 273° um $\frac{273}{273} v$, d. h. bei - 273° ist sein Volumen 0 geworden, — wenn das Gay-Lussacsche Gesetz soweit Geltung behielte. Insofern wir nun die Temperatur durch das Volumen der Körper messen, haben wir die tiefstmögliche Temperatur, den absoluten Nullpunkt erreicht, wenn das Volumen durch Temperaturerniedrigung zu Null geworden ist.

Durch Einführung der absoluten Temperatur nehmen viele Gesetze eine einfachere Form an; so zeigt $vp = RT$, dass bei konstantem Volumen v der Druck proportional der absoluten Temperatur, bei konstantem Druck p das Volumen v proportional der absoluten Temperatur sich ändert.

§ 126. Wir haben gesehen, dass man Temperatur durch Ausdehnung der Körper misst; und zwar nahmen wir Flüssigkeiten, Quecksilber oder Alkohol. Nun fragt sich, ob diese Wahl zweckmässig ist. Da zeigt denn eine einfache Ueberlegung, dass sie die bequemste Form des Thermometers allerdings ergibt, dass aber Gase eine viel vorzüglichere thermometrische Substanz bilden, weil 1. ihre Ausdehnung viel stärker ist, die ungleiche Ausdehnung der Glas-

gefäße also dagegen verschwindet (§ 117). Luft dehnt sich 150mal so stark aus als Glas, Quecksilber nur 7mal so stark; 2. weil bei Gasen die Ausdehnung genauer proportional der Temperatur ist; 3. weil bei allen Gasen die Ausdehnung fast identisch ist, daher nicht von ihrer speziellen Natur abhängt, sondern als eine reine Wirkung der Wärme erscheint.

So ist denn in der That die Ausdehnung der Gase, speziell der Luft oder auch des Wasserstoffs, zur Messung und Definition der Temperatur eingeführt worden. Eine bequeme Form des Luftthermometers ist von Jolly angegeben, Fig. 110: eine Kugel A, die mit trockener Luft gefüllt ist, steht durch eine enge Kapillare B

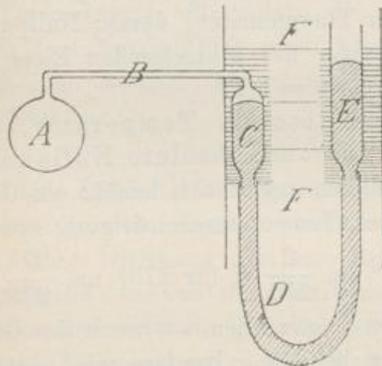


Fig. 110.

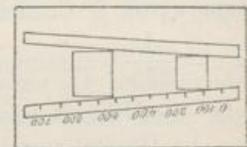


Fig. 111.

mit einem weiteren Glasrohr C in Verbindung. Hieran schliesst sich ein Schlauch D, dessen anderes Ende an dem Rohr E befestigt ist. C, D und E sind mit Quecksilber gefüllt, und im obersten Teil von C ist eine Marke angebracht; wenn bis an diese Marke — eine Spitze aus schwarzem Glas, welche gerade die Quecksilberfläche berühren soll — das Quecksilber steht, so hat die eingeschlossene Luft ein ganz bestimmtes Volumen. C ist an einer Säule befestigt, an welcher E auf und ab geschoben und festgeklemmt werden kann. F trägt eine Millimeterteilung, an welcher der Höhenunterschied der Quecksilberkuppen in C und E abgelesen wird. Dieser Unterschied plus dem herrschenden Atmosphärendruck gibt den Druck, unter welchem die eingeschlossene Luft sich befindet. Die Kugel A wird zuerst in schmelzendes Eis gebracht, E so eingestellt, dass das Quecksilber in C gerade die Spitze berührt, und der Druck der Luft in A bestimmt. Bringt man dann A in irgend

einen anderen Raum, dessen Temperatur bestimmt werden soll, stellt wieder durch Heben oder Senken von E das Quecksilber auf die Spitze ein, so ergibt die relative Druckänderung aus dem bekannten Spannungskoeffizienten die Temperatur.

Wie man sieht, ist das Instrument wenig bequem; es wird daher hauptsächlich gebraucht, um mit seinen Angaben die der Quecksilberthermometer zu vergleichen und für letztere eine Korrektion zu berechnen. Als Beispiel, wie weit die Angaben des Quecksilberthermometers falsch sein können, diene folgende Tabelle:

Luft- thermometer	0°	20	40	60	80	100	200	300	350
Quecksilber- thermometer	0°	20.14	40.20	60.18	80.10	100	201.25	305.72	360.50

§ 127. Noch in anderer Richtung sind die Luftthermometer wichtig, nämlich zur Messung sehr hoher Temperaturen. Instrumente zu diesem Zwecke nennt man Pyrometer. Eine ältere, sehr ungenaue Methode von Wedgwood benutzte dazu die Ausdehnung von Stücken aus feuerfestem Thon: zwei Metallstreifen B (Fig. 111) sind auf einer Unterlage befestigt, so dass sie schwach konvergieren. Eine Thonplatte A wird sich dann je nach ihrer Breite verschieden weit hinausschieben lassen. An den Schienen ist eine Teilung angebracht, welche die Temperatur ergibt, wenn die auf die zu messende Temperatur erhitzte Thonplatte sich bis zu der betreffenden Stelle einschieben lässt. Die Thonplatten sind indes sehr veränderlich, kommen z. B. nach einer Erhitzung nie auf ihr ursprüngliches Volumen zurück.

Das Luftthermometer ist dagegen ganz zuverlässig bis zu sehr hoher Temperatur, etwa 1500°. Man fertigt dann die Kugel aus Platin oder Porzellan, als Kapillare dient meist eine sehr enge Kupferröhre. Für noch höhere Temperatur wird es freilich auch unzuverlässig; Platin und Porzellan lassen dann die Luft durch.

Andere zuverlässige Methoden, die kalorimetrische (§ 146) und die elektrischen (§ 281 und § 304) werden wir später kennen lernen.

B. Aenderung des Aggregatzustandes.

§ 128. Wenn wir einen festen Körper immer mehr erwärmen, so dehnt er sich aus, seine Molekeln kommen in grössere Ent-

fernung, die Anziehung zwischen ihnen wird geringer; bei einer bestimmten Temperatur genügt die Anziehung nicht mehr, die Molekeln fest zusammenzuhalten, der Körper kann nicht mehr als starrer existieren, er schmilzt, verwandelt sich in Flüssigkeit. Wenn wir andererseits eine Flüssigkeit abkühlen, zieht sie sich zusammen, die Anziehung zwischen den Molekeln wächst, schliesslich verwandelt sich die Flüssigkeit in einen starren Körper. Ersterer Punkt heisst der Schmelzpunkt, letzterer der Erstarrungs- oder Gefrierpunkt; beide sind identisch.

Bei manchen Körpern ist der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand kein plötzlicher, sondern sie werden erst weich, dann breiig, endlich flüssig. So verhalten sich z. B. Wachs, Schwefel, Glas, Selen; letzteres wird z. B. schon bei 50° weich, bei 100° breiig und erst über 200° ganz flüssig. Meist ist indes die Schmelztemperatur ganz scharf bestimmbar und zwar auf folgende Weise:

Stecken wir in einen festen Körper ein Thermometer und erwärmen ihn, so steigt das Thermometer; das dauert aber nur bis zu dem Moment, wo der Körper zu schmelzen beginnt. Von da an wird die gesamte zugeführte Wärme verbraucht, den Körper zu schmelzen, nicht seine Temperatur zu erhöhen. Erst wenn alles geschmolzen, wächst wieder die Temperatur. So zeigt uns das Thermometer durch sein längeres Verweilen auf einer Temperatur den Schmelzpunkt an.

Die Schmelzpunkte verschiedener Substanzen sind über das ganze Gebiet der experimentell erreichbaren Temperaturen verteilt.

Folgende Tabelle gibt einige Zahlen.

Wasserstoff	− 257°	Sn	+ 228°
Alkohol	− 180°	Pb	+ 326°
Schwefelkohlenstoff	− 113°	Ag	+ 954°
Quecksilber	− 39°	Au	+ 1035°
Terpentinöl	− 27°	Cu	+ 1054°
Eis	0°	Gusseisen	+ 1050—1200°
Wachs	+ 68°	Stahl	+ 1300—1400°
K	+ 62,5°	Pt	+ 1770°
Na	+ 97°	Ir	+ 1950°
Se	+ 217°		

Nicht alle Substanzen schmelzen, auch wenn sie genügend hoch erhitzt werden, sondern sie gehen aus dem festen unmittelbar in den gasförmigen Zustand über; man nennt dies sublimieren. So verhalten sich z. B. Kohle, Arsen, Jod.

Bei der höchsten erreichbaren Temperatur von etwa 3700° , die im galvanischen Kohlebogen herrscht, scheinen alle Körper zu verdampfen.

Mischungen verschiedener Substanzen, Legierungen, zeigen häufig einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, als die Bestandteile; so schmilzt Rosches Metall, bestehend aus 3 Teilen Zinn, 8 Teilen Blei, 8 Teilen Wismut bei 95° , eine Legierung von 5 Teilen Zinn, 5 Teilen Blei, 5 Teilen Wismut, 4 Teilen Kadmium sogar schon bei $65,5^{\circ}$.

§ 129. Eine Reihe besonderer Eigenschaften zeigt das Wasser. Zunächst ist es möglich, dasselbe weit unter den Gefrierpunkt abzukühlen, ohne dass es erstarrt; es muss dazu nur erschütterungsfrei im luftleeren Raum abgekühlt werden; man kann dann bis -15° gelangen. Man nennt solches Wasser überkühltes; der Fall ist verwandt mit dem der übersättigten Lösungen (§ 95).

Während fast alle Substanzen sich im Moment des Schmelzens stark ausdehnen, im Moment des Erstarrens zusammenziehen, verhält sich Wasser anders. Schon von 4° an abwärts dehnt es sich aus; beim Erstarren tritt eine bedeutende Volumvermehrung ein, so dass das Volum von 1 g Eis etwa 1,1 *ccm* ist, sein spezifisches Gewicht 0,918. Das Volumen des Eises von 0° ist also grösser als das der gleichen Menge Wasser von 100° . Infolge dieser Ausdehnung schwimmt Eis auf Wasser, während sonst der feste Körper in seiner Flüssigkeit untersinkt.

Wenn wir die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren verhindern, indem wir es in einem geschlossenen Gefäss abkühlen, so wird entweder das Gefäss gesprengt oder das Wasser bleibt flüssig. Da es sich auch flüssig ausdehnt, kommt es dabei unter höheren Druck; Druckerhöhung erniedrigt also den Schmelzpunkt des Wassers. Dies wurde zuerst theoretisch aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet, welche ergab, dass für jede Atmosphäre Druckzunahme der Schmelzpunkt um $0,0075^{\circ}$ sinken müsse. Diese Zahl wurde von Thomson genau bestätigt. Mousson zeigte dann, dass man selbst bei -20° Eis durch Druck in Wasser verwandeln könne.

Die mechanische Wärmetheorie ergab, dass bei anderen Substanzen, welche sich in normaler Weise beim Schmelzen ausdehnen, der Druck umgekehrt das Schmelzen verzögern, den Schmelzpunkt erhöhen müsse. Dies wurde zuerst von Bunsen experimentell bestätigt; es fanden sich die Schmelzpunkte von Walrat und Schwefel bei folgenden Drucken in Atmosphären:

Walrat		Schwefel	
Druck	Schmelzpunkt	Druck	Schmelzpunkt
1	47,7	1	107,0
96	49,7	519	135,0
156	50,9	792	140,5

§ 130. Wenn wir Eis von 0° komprimieren, verwandelt es sich also zum Teil in Wasser von etwas geringerer Temperatur, welches beim Aufhören des Druckes sofort wieder gefriert. Denn die zum Schmelzen nötige Wärme wird der komprimierten Masse selbst entzogen, so dass ein Gemisch von Eis und Wasser entsteht, welches stets die Temperatur hat, die der Schmelzpunkt unter dem gerade herrschenden Druck ist, also weniger als 0° . Darauf beruht die sog. Plasticität des Eises: obgleich Eis ein sehr spröder Körper ist, lässt es sich unter Druck in alle beliebigen Formen pressen. Unter dem Druck bricht es in zahllose Teilchen, die in Wasser von weniger als 0° eingebettet sind und sich in jede Form schieben können; sobald der Druck aufhört, gefriert das Wasser und verbindet die Teilchen zu einem festen durchsichtigen Eisstück. Man nennt dies auch Regelation des Eises. Es beruhen darauf auch die grossartigen Gletscherscheinungen: die Gletscher fliessen in den Alpenthälern, schneller, wo das Thal eng oder tief wird, langsamer, wo es breit und flach ist; sie verhalten sich ganz wie eine kontinuierliche flüssige Masse. Kommt ein steiler Absturz, wo Wasser einen Wasserfall bilden würde, so bildet sich hier ein Gletscherabsturz, das Eis stürzt in einzelnen Blöcken hinunter, die sich aber unten wieder zu einer weiterfliessenden Masse vereinen.

§ 131. Salzlösungen erstarren bei einer anderen Temperatur als das Lösungsmittel, und zwar wird der Schmelzpunkt erniedrigt, um so mehr, je konzentrierter die Lösung ist. Es können beim

Abkühlen einer Salzlösung verschiedene Verhältnisse eintreten: Ist die Salzlösung gesättigt und ihre Temperatur höher als der Gefrierpunkt des Lösungsmittels, so scheidet sich beim Abkühlen festes Salz in Krystallform aus. Ist dagegen die Lösung wenig konzentriert, so kann sich beim Abkühlen das Lösungsmittel, z. B. Wasser in fester Form ausscheiden. Dadurch wird aber die übrige Lösung konzentrierter, und es tritt dann der dritte Fall ein, dass sich gleichzeitig Lösungsmittel und Salz in fester Form bilden.

Dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung gesetzmässig erfolgt, ist zuerst von Raoult 1882 experimentell gefunden, dann von van't Hoff theoretisch begründet worden. Bei Lösung äquimolekularer Mengen verschiedener Substanzen in demselben Lösungsmittel ist die Gefrierpunktserniedrigung dieselbe. Löst man daher von den Substanzen je 1 g in derselben Menge des Lösungsmittels, so sind die Gefrierpunktserniedrigungen dem Molekulargewicht der Substanzen umgekehrt proportional. Dadurch ist eine wichtige Methode gewonnen, Molekulargewichte zu bestimmen.

Es zeigen sich freilich oft Abweichungen, die sich durch die Annahme erklären lassen, dass die Substanzen bei der Lösung dissociiert, also in mehr Molekeln zerfallen sind. Man spricht in diesem Falle von elektrolytischer Dissociation.

Diese Gefrierpunktserniedrigung erklärt auch, warum Metalllegierungen so oft einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen; sie können als sog. feste Lösungen betrachtet werden.

§ 132. Wenn wir eine Flüssigkeit erhitzen, so dehnt sie sich aus und bei einer bestimmten Temperatur, dem Siedepunkt, geht sie in den dritten Aggregatzustand, den gas- oder dampfförmigen über. Aber auch schon bei viel niedrigerer Temperatur verdampft oder verdunstet die Flüssigkeit, wenn auch nur langsam: Wasser in offenem Gefäss verschwindet allmählich, ebenso verdunstet Quecksilber u. s. w. Die sich bildenden Dämpfe üben nun einen gewissen Druck aus, der als Partialdruck (§ 112) erscheint, wenn die Verdunstung etwa in freier Luft stattfindet. Um die gebildeten Dämpfe und ihre Wirkung zu untersuchen, lässt man sie aber am besten im Vakuum entstehen, was am einfachsten geschieht, indem wir etwas Flüssigkeit in das Torricellische Vakuum bringen. Wir stellen also ein Barometer her, oder am besten zwei derselben, indem wir zwei oben geschlossene Glasröhren mit Quecksilber füllen und in ein tiefes Gefäss mit Quecksilber umkehren; es sinkt dann

in ihnen das Quecksilber bis zur Barometerhöhe h . Bringen wir dann in das eine Rohr B von unten mit einer Pipette etwas Flüssigkeit, z. B. Aether, so steigt dieselbe auf und sammelt sich oben auf dem Quecksilber. Man sieht, dass gleichzeitig die Quecksilbersäule bedeutend sinkt. Im Raum über dem Quecksilber ist jetzt kein Vakuum mehr, sondern Aetherdampf, während noch einige Tropfen Aether auf dem Quecksilber seien. Solchen Dampf, der in Berührung mit seiner Flüssigkeit ist, nennt man gesättigten Dampf. Hat die Quecksilbersäule noch die Höhe h_1 , so sieht man sofort, dass der Aetherdampf den Druck oder die Spannkraft $h - h_1$ ausübt.

Ziehen wir nun B langsam in die Höhe; man sieht, dass dabei h_1 unverändert bleibt, also das Volumen des Dampfes sich vergrößert, ohne dass der Druck abnimmt; gleichzeitig aber erkennt man, dass etwas von dem flüssigen Aether verschwindet. Volumvergrößerung bewirkt also nicht, wie bei Gasen, Druckabnahme, sondern Verdampfen neuer Flüssigkeit. Tauchen wir umgekehrt B tiefer ein, wodurch das Volumen verkleinert wird, so wächst der Druck nicht, sondern ein Teil des Dampfes verwandelt sich in Flüssigkeit, der Druck bleibt $h - h_1$. Wir finden folglich, dass bei einem gesättigten Dampf über Flüssigkeit die Spannung vom Volumen ganz unabhängig ist; Volumänderung bewirkt nur neues Verdampfen oder Kondensation.

Wenn wir das Dampfvolument fortwährend vergrößern, so kann ein Moment kommen, wo der letzte Tropfen Flüssigkeit sich in Dampf verwandelt hat. Bis dahin ist die Spannung konstant geblieben. Bei noch weiterer Vergrößerung des Volumens aber nimmt die Spannung ab, der Dampf verhält sich jetzt ganz wie ein Gas, er folgt dem Mariotteschen Gesetz. Solcher Dampf heisst ungesättigter, trockener oder überhitzter Dampf. Ungesättigter Dampf übt also bei gleicher Temperatur stets einen kleineren Druck aus, als gesättigter, gesättigter Dampf hat das Maximum der Spannkraft. Komprimieren wir ungesättigten Dampf, so folgt er dem Mariotteschen Gesetz, sein Druck wächst, bis zu dem Moment, wo die Spannkraft des gesättigten Dampfes erreicht ist, dann bleibt er konstant, indem nun Kondensation als einzige Folge der Kompression eintritt.

Wir haben nun noch den Einfluss der Temperatur auf die Spannung zu untersuchen. Nehmen wir wieder unser Rohr B mit gesättigtem Dampf und erwärmen den Dampfraum, so finden wir,

dass h_1 kleiner wird, die Spannung $h - h_1$ also mit steigender Temperatur wächst. Gleichzeitig verschwindet flüssiger Aether, es bildet sich also mehr Dampf, dasselbe Volumen nimmt bei höherer Temperatur mehr Dampf von grösserem Druck und grösserer Dichte auf. Bei weiterem Erhitzen verschwindet schliesslich der flüssige Aether ganz, der gesättigte Dampf ist damit in ungesättigten, überhitzten verwandelt, dessen Spannung von nun an nach dem Gay-Lussacschen Gesetz mit der Temperatur wächst.

Wir haben also zwei Arten von Dämpfen: 1. gesättigte, deren Spannkraft nur von der Temperatur abhängt; 2. ungesättigte, deren Spannkraft von Volum und Temperatur abhängt nach dem Mariotteschen und Gay-Lussacschen Gesetz. Wir können letztere in erstere überführen entweder durch Kompression oder durch Abkühlung.

§ 133. Die Spannung des gesättigten Dampfes wächst mit der Temperatur. Bei mässiger Temperatur ist sie für die meisten Flüssigkeiten kleiner als Atmosphärendruck. So lange das der Fall ist, kann aus dem Innern der Flüssigkeit kein Dampf aufsteigen, sondern nur von der Oberfläche; denn aus dem Innern kommende Dampfblasen müssen die Flüssigkeit mit dem darauf ruhenden Atmosphärendruck verdrängen. Da aber mit steigender Temperatur die Spannung wächst, so gibt es für jede Flüssigkeit eine Temperatur, bei welcher ihre Spannung gleich Atmosphärendruck ist. Steigt die Temperatur noch unendlich wenig höher, so entwickeln sich aus dem ganzen Innern Dampfblasen, welche aufsteigen; wir sagen dann: die Flüssigkeit siedet. Wir finden somit, dass der Siedepunkt einer jeden Flüssigkeit die Temperatur ist, bei welcher ihre Dampfspannung gleich dem Atmosphärendruck ist, also 760 *mm* beträgt. Verringern wir den auf der Flüssigkeitsoberfläche lastenden Druck, so siedet die Flüssigkeit bei niedrigerer Temperatur. Man kann somit z. B. Wasser bei jeder beliebigen Temperatur sieden lassen, wenn man in dem Gefäss den Druck verändert.

Da der Barometerdruck schwankt, so wird der Siedepunkt der Flüssigkeiten nicht ganz konstant sein; darauf ist bei Bestimmung des Siedepunktes der Thermometer zu achten. Folgende Tabelle gibt zusammengehörige Werte von Siedetemperatur und Druck oder Dampfspannung des Wassers:

99,0°	733,16	99,7°	751,86	100,4°	771,97
99,1°	735,81	99,8°	754,57	100,5°	773,73
99,2°	738,46	99,9°	757,28	100,6°	776,50
99,3°	741,13	100,0°	760,00	100,7°	779,28
99,4°	743,80	100,1°	762,73	100,8°	782,07
99,5°	746,48	100,2°	765,47	101,0°	787,67
99,6°	749,17	100,3°	768,21		

Man hat diese Thatsache zur Höhenmessung benutzt. Wenn man die Siedetemperatur des Wassers mit einem empfindlichen Thermometer, welches noch hundertstel Grade ablesen lässt, beobachtet, so kann man den Barometerstand und damit die Höhe ermitteln. Solche Instrumente, sog. Hypsometer, bestehend aus Siedegefäß und Thermometer, wurden früher statt der Barometer auf Reisen benutzt, da sie weniger zerbrechlich sind. Auf der Spitze des Montblanc, 4775 *m*, siedet z. B. das Wasser bei etwa 84°.

§ 134. Zur Bestimmung der Dampfspannung werden zwei Methoden benutzt: entweder bringt man Flüssigkeit in das Torricellische Vakuum, wo man sie verschiedener Temperatur aussetzt

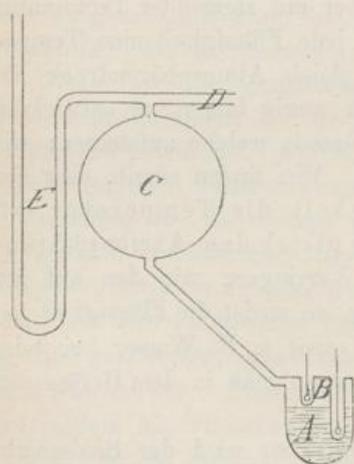


Fig. 112.

und die Druckerniedrigung misst; oder man lässt die Flüssigkeiten unter verschiedenem Druck sieden und beobachtet die Siedetemperatur; dann ist die zu dieser Temperatur gehörige Spannung gleich dem herrschenden Drucke. Fig. 112 skizziert das Prinzip des von Regnault benutzten Apparates: A ist ein kleiner Dampfessel; in denselben ragen zwei eiserne Röhren B verschieden weit hinein, so dass die eine vom Dampf, die andere von der Flüssigkeit umgeben ist. Sie werden teilweise mit Hg gefüllt und Thermometer hineingesteckt, welche so die Temperatur des Dampfes und der Flüssigkeit angeben. In den Kessel selbst darf man die Thermometer nicht bringen, da dort der Druck zu gross ist. Vom Kessel führt

ein Rohr zu einem grossen Gefäss C, der sog. künstlichen Atmosphäre, welches einerseits durch D mit einer Luftpumpe, andererseits mit dem Manometer E kommuniziert. In C werden verschiedene Drucke hergestellt, welche an E abgelesen werden. Dann wird jedesmal die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und ihre Temperatur beobachtet.

Folgende Tabelle enthält einige Zahlen Regnaults für die Dampfspannung des Wassers in Millimeter Hg.

Temperatur	— 30	— 20	— 10	0	10	20	30
Spannung	0,386	0,927	2,151	4,569	9,140	17,363	31,510

Temperatur	40	50	60	70	80	90	100
Spannung	54,865	91,973	148,885	233,308	354,873	525,468	760,00

Temperatur	120	140	160	180	200	230
Spannung	1491,28	2717,63	4651,62	7546,39	11688,96	20926,40

Es sind von verschiedenen Forschern aus ihren Beobachtungen empirische Formeln abgeleitet worden, welche die Dampfspannung des Wassers für jede Temperatur berechnen lassen. So setzt Regnault:

$$\lg E = a + b \alpha^\tau + c \beta^\tau,$$

wo E die Dampfspannung bedeutet, $\tau = t + 20^\circ \text{C}$. ist, a, b, c, α , β fünf Konstanten bedeuten.

Magnus findet $E = E_0 \cdot 10^{\frac{at}{b+t}}$, wo $E_0 = 4,525$; $a = 7,4475$; $b = 234,69$.

Noch für einige andere Flüssigkeiten seien Spannungen gegeben:

Temp.	Alkohol	Aether	CO ₂	NH ₃	SO ₂
- 20°	3,34 mm	69 mm	19,93 Atm.	1,83 Atm.	0,63 Atm.
- 10°	6,50 "	115 "	26,76 "	2,82 "	1,00 "
0°	12,73 "	184 "	35,40 "	4,19 "	1,53 "
20°	44,00 "	433 "	58,84 "	8,41 "	3,24 "
40°	134,00 "	907 "	91,03 "	15,26 "	6,15 "
60°	350,00 "	1725 "	—	25,63 "	11,09 "
80°	812,80 "	3023 "	—	40,59 "	18,09 "
100°	1685,00 "	4953 "	—	61,32 "	27,82 "
120°	3219,70 "	7719 "	—	—	41,56 "

Von besonderer Wichtigkeit ist endlich noch die Dampfspannung des Quecksilbers, weil dieselbe überall in Betracht kommt, wo wir ein Vakuum durch Hg absperren; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur glücklicherweise so klein, dass wir sie stets vernachlässigen können. Sie ist nach Hertz (bis 200°) und nach Regnault (über 200°) in Millimetern:

Temperatur	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Spannung	0,0002	0,0013	0,0064	0,026	0,094	0,287

Temperatur	140°	200°	250°	300°	350°	400°
Spannung	1,94	18,26	75,75	242,15	663,18	1587,96

§ 135. Wenn wir in einem Raum, der Dämpfe enthält, an verschiedenen Stellen verschiedene Temperatur haben, so muss der Druck herrschen, welcher der niedrigsten Temperatur entspricht; von den wärmeren Stellen mit höherem Druck strömt Dampf nach der kälteren Stelle mit kleinerem Druck hinüber, welcher sich dort kondensiert, d. h. es tritt Destillation ein.

Wenn Dämpfe sich in einem Raum entwickeln, welcher schon Gase oder andere Dämpfe enthält, so üben sie doch die der Temperatur entsprechende Spannung aus, und nach dem Daltonschen

Gesetz (§ 112) ist der im Raum herrschende Druck gleich der Summe der Partialdrucke. Der Satz ist für Dämpfe nur angenähert richtig, in Wahrheit findet man den Druck immer etwas kleiner.

Die Dampfspannung gemischter Flüssigkeiten ist angenähert gleich der Summe der einzelnen Spannungen, wenn sich die Flüssigkeiten nicht mischen, z. B. bei Wasser und Aether. Mischen sie sich aber, d. h. sind Verwandtschaftskräfte zwischen ihren Teilchen thätig, so halten sich die Molekeln gegenseitig fest, die Verdampfung und Dampfspannung wird kleiner. Ebenso wird die Dampfspannung des Wassers kleiner, wenn Salze in ihm gelöst sind; die Dampfspannung einer Salzlösung erreicht erst bei einer höheren Temperatur als 100° den Wert 760 mm , d. h. die Salzlösung siedet erst bei höherer Temperatur; der aus einer solchen Lösung aufsteigende Dampf aber, der aus reinem Wasser besteht, nimmt sofort die dem siedenden Wasser entsprechende Temperatur von 100° an.

Auch diese Erscheinung hat zu einer Methode der Bestimmung des Molekulargewichts geführt (vgl. § 131). Wie Raoult experimentell fand und van't Hoff theoretisch begründete, ist die relative Dampfdruckerniedrigung gleich der Anzahl der gelösten Molekeln dividiert durch die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels. Hat also das Lösungsmittel ein Molekulargewicht M_0 , eine Dampfspannung p , ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz M , und lösen wir $m\text{ g}$ in 100 g Lösungsmittel, wobei die Dampfspannung p' wird, so ist

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{m M_0}{M 100}.$$

Aus dem Gesetz ergibt sich, dass äquimolekulare Mengen verschiedener Körper in der gleichen Menge des Lösungsmittels die gleiche Erniedrigung der Dampfspannung bewirken, Mengen von 1 g aber Erniedrigungen, die dem Molekulargewicht umgekehrt proportional sind. Praktisch beobachtet man statt der Erniedrigung der Dampfspannung die ihr proportionale Erhöhung des Siedepunktes.

§ 136. Eine wichtige Grösse ist die Dichte oder das spezifische Gewicht des Dampfes. Wir betrachten zunächst nur überhitzte Dämpfe; ihr spezifisches Gewicht hängt, wie das der Gase, von der Temperatur und dem Volumen oder Druck ab. Nennen

wir das Volumen einer Dampfmasse V , ihre Masse P , so ist das spezifische Gewicht $S = \frac{P}{V}$.

Gewöhnlich aber bestimmt man eine namentlich für die Chemie wichtige Grösse, welche man die Dampfdichte nennt; sie gibt das Verhältnis der Masse eines Dampfvolmens bei gegebener Temperatur und Druck zu der Masse des gleichen Volums Luft bei derselben Temperatur und Druck. Da nun überhitzte Dämpfe ebenso wie Luft dem Mariotteschen und Gay-Lussacschen Gesetz gehorchen, beide sich also einander proportional ändern, so ist die Dampfdichte eine Konstante, von Druck und Temperatur unabhängig. Bei einzelnen Substanzen erweist sich die Dampfdichte nicht konstant, sondern mit steigender Temperatur abnehmend, z. B. beim Chlor; das deutet auf Veränderungen im Molekularbau, auf einen Zerfall zusammengesetzter Molekeln in einfachere, weniger Atome enthaltende (vgl. § 137).

Hat eine Dampfmasse das Volumen V bei dem Druck h , der Temperatur t , und ist ihr Gewicht P , so ist die Dampfdichte $D = \frac{P}{V}$, wenn p das Gewicht des Volumens V Luft bei dem Druck h und der Temperatur t bedeutet.

Ein Kubikcentimeter Luft von 0° und 760 mm wiegt $0,001293\text{ g}$, also ein Volumen V bei t° und Druck h : $p = \frac{0,001293 \cdot V \cdot h}{760 (1 + \alpha t)}$, also ist $D = \frac{P}{V} = \frac{P}{V} \frac{(1 + \alpha t) 760}{0,001293 \cdot h}$.

Zur Bestimmung der Dampfdichte werden besonders drei Methoden benutzt.

1. Die Dumassche Methode. An eine Glaskugel ist eine kurze Röhre angeblasen, welche zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Die Kugel wird leer gewogen; dann bringt man einige Kubikcentimeter der Flüssigkeit hinein, steckt die Kugel in ein Bad, dessen Temperatur über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegt. Diese siedet, der Dampf strömt aus der Spitze und entfernt gleichzeitig alle Luft aus der Kugel. Im Moment, wo der letzte Tropfen Flüssigkeit verdampft ist, hört das Ausströmen des Dampfes auf. Die Kugel ist dann ganz mit Dampf von der Temperatur des Bades und Atmosphärendruck gefüllt; Temperatur und Druck h liest man an einem Thermometer, das im Bad steckt, und dem Barometer ab, und schmilzt die Spitze schnell zu. Nun wiegt man die Kugel

wieder. Die Gewichtszunahme gibt das Gewicht P des Dampfes, welcher die Kugel füllt. Es ist nur noch dessen Volumen V zu bestimmen; dazu füllt man die Kugel vor oder nach dem Versuch mit Wasser und wiegt zum dritten Mal. Das Wassergewicht ergibt das Volumen. So hat man V , P , t , h und kann D berechnen.

2. Hoffmannsche Methode. In ein Barometer führt man von unten eine abgewogene Menge Flüssigkeit, P , ein. Man hat dazu ganz kleine Fläschchen, die nur einen halben oder ganzen Tropfen fassen; sie werden leer und gefüllt gewogen, die Gewichts-differenz ist P . Das Barometerrohr ist in ein weiteres Glasrohr eingeschlossen, durch welches Wasserdampf (100°) oder Anilindampf (160°) geleitet wird. Dadurch wird das Barometerrohr erhitzt, die Flüssigkeit verdampft und nimmt einen bestimmten Raum V ein, den man an dem in Kubikcentimeter geteilten Barometerrohr direkt abliest. Der Druck h endlich ist durch die Differenz zwischen dem Atmosphärendruck und der im Barometerrohr noch befindlichen Quecksilbersäule gegeben.

3. Methode von Victor Meyer (Fig. 113). An ein weiteres Gefäß A schliesst sich eine Röhre B , die sich oben wieder erweitert und hier durch einen Pfropfen C verschlossen werden kann. Seitlich geht noch ein gebogenes Rohr D , ein Entbindungsrohr, ab. Der ganze Apparat ist mit Luft gefüllt. Man setzt A in ein Wärmebad, Wasserdampf, Anilindampf, geschmolzenen Schwefel oder auch Metalle; in diesem Fall darf das Gefäß A natürlich nicht aus Glas sein, sondern aus Porzellan oder Platin. Beim Erhitzen von A dehnt sich die eingeschlossene Luft aus und entweicht durch das Rohr D , welches unter Wasser mündet. Sobald sich aber konstante Temperatur hergestellt hat, hört dies auf. Nun öffnet man C und wirft ein Fläschchen, wie sie bei Hoffmanns Apparat gebraucht werden, mit einer gewogenen Menge Flüssigkeit, P , hinein und schiebt gleichzeitig über die Oeffnung des Entbindungsrohres D eine mit Wasser gefüllte, in Kubikcentimeter geteilte Röhre F .

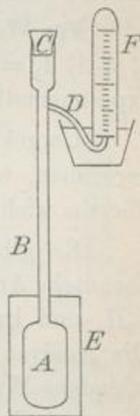


Fig. 113.

Sobald das Fläschchen auf den Boden von A gelangt ist, verwandelt sich die Flüssigkeit in Dampf; dadurch, dass sich das Dampfvolumen V bildet, wird aber das gleiche Volumen Luft verdrängt. Diese Luft entweicht durch das Entbindungsrohr, wird in

F aufgefangen und gemessen. Man erhält so auch hier die zusammenhängenden Werte von P , V , t . h. Diese letzte Methode ist dadurch besonders wichtig, dass sie bei sehr hohen Temperaturen angewandt werden kann.

§ 137. Auch theoretisch lässt sich die Dampfdichte bestimmen nach dem von Gay-Lussac gefundenen fundamentalen Gesetz, dass verschiedene gasförmige Bestandteile sich bei gleicher Temperatur und Druck nach einfachen ganzzahligen Verhältnissen verbinden, und dass das Volumen der Verbindung wieder in einem einfachen ganzzahligen Verhältnis zu den Bestandteilen steht. Ferner ist die von Avogadro ausgesprochene Thatsache zu erwähnen, dass in gleichem Volumen die gasförmigen Körper bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viele Molekeln enthalten, wodurch das Gay-Lussacsche Gesetz erklärt wird, und woraus folgt, dass die Dampfdichte dem Molekulargewicht proportional ist. So verbinden sich z. B. 2 *cbm* Wasserstoff und 1 *cbm* Sauerstoff zu 2 *cbm* Wasserdampf. Nennen wir die Volumina der Bestandteile $v_1, v_2, v_3 \dots$, dass der Verbindung V , die Dichten $d_1, d_2, d_3 \dots$ und D , so muss sein $VD = v_1 d_1 + v_2 d_2 + v_3 d_3 + \dots$

Für Wasserdampf, H_2O , haben wir z. B. $v_1 = 2, d_1 = 0,06927, v_2 = 1, d_2 = 1,10563, V = 2$; daraus folgt $D = 0,62208$, während experimentell gefunden ist $D = 0,623$.

Umgekehrt kann man obige Gleichung benutzen, um V zu berechnen, wenn D bekannt ist, und diese Anwendung ist für die Chemie wichtig.

Es gibt viele Fälle, dass verschiedene Flüssigkeiten für die chemische Analyse gleich zusammengesetzt erscheinen, z. B. Aethylen C_2H_4 und Butylen C_4H_8 . Man nennt solche Substanzen polymer. Die Analyse zeigt nur, dass bei beiden Substanzen, die ganz verschiedene Wirkungen äussern, auf einen Teil Kohlenstoff zwei Teile Wasserstoff kommen; sie gibt aber keinen Aufschluss, wie die Molekeln gebaut sind, ob Aethylen C_2H_4 oder C_3H_6 oder C_4H_8 u. s. w. ist. Diese Frage zu lösen gestattet aber die Dampfdichte auf folgende Weise: angenommen 1 *cbm* C und 2 *cbm* H verbänden sich zu 2 *cbm* der Verbindung. Das entspräche der Formel CH_2 .

Die Gleichung $VD = v_1 d_1 + v_2 d_2$ wird in diesem Fall, da $d_1 = 0,8291$ (für C) und $d_2 = 0,06927$ (für H) ist:

$$2D = 0,8291 + 2 \times 0,06927 = 0,9678, \text{ also } D = 0,48.$$

Wäre daher die Verbindung CH_2 , so müssten wir die Dampfdichte $D = 0,48$ finden. Für Aethylen ergibt aber der Versuch das Doppelte, 0,95, d. h. Aethylen entspricht der Formel C_2H_4 . Für Butylen ergibt der Versuch etwa 1,9; also wissen wir, das Molekulargewicht ist das Vierfache von CH_2 , d. h. Butylen ist C_4H_8 .

Die Dampfdichte gestattet somit, da sie dem Molekulargewicht proportional ist, polymere Modifikationen zu unterscheiden, und zwar genügt es dazu, sie angenähert zu bestimmen, da wir z. B. in obigem Zahlenbeispiel nur zu wissen brauchen, ob sie 0,48, oder 2mal so gross, oder 3, 4 . . . mal so gross ist, um die gewünschte Entscheidung fällen zu können.

Die neueren Methoden zu gleichem Zwecke siehe § 131 und 135.

§ 138. Für gesättigte Dämpfe ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nur wenig ausgeführt worden. Sie ist namentlich wichtig für Wasserdampf wegen der Dampfmaschinen, und hier liegen Bestimmungen von Fairbairn und Tate vor. Fig. 114 erläutert ihren Apparat: A ist ein kugelförmiges Gefäss mit unten offener Röhre; es steckt in dem grösseren Gefäss B von ungefähr derselben Form, aber unten geschlossen. Beide Röhren sind unten mit Hg gefüllt, darüber befindet sich in A wenig Wasser, in B mehr Wasser; daher steht das Hg in A ein wenig höher und man kann von aussen den Niveauunterschied beobachten. Erhitzt man den unteren Teil des Doppelgefässes, so verdampft Wasser in A und B, es bildet sich in beiden Räumen gesättigter Dampf, der Druck auf das Hg wächst in gleichem Maße, der Niveauunterschied bleibt also konstant. Da aber in A weniger Wasser ist, wird bei einer bestimmten Temperatur dasselbe ganz in Dampf verwandelt sein, während aussen noch Wasser vorhanden ist. Sobald die Temperatur noch steigt, wird in A der Dampf überhitzt, daher wird sein Druck kleiner, als der des gesättigten Dampfes in B, die Quecksilbersäule in A wird also in die Höhe getrieben, und dies wird als Kennzeichen für den Moment der völligen Verwandlung des inneren Wassers in Dampf benutzt. Das Gewicht dieses Wassers ist bekannt, ebenso das Volumen seines Dampfes, die Temperatur t wird in dem Moment abgelesen, wo die Hg-Säule zu steigen beginnt, der Druck, die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei dieser Tem-



Fig. 114.

peratur, ist ebenfalls bekannt. Bei verschiedenen Versuchen werden verschiedene Gewichte Wasser in das innere Gefäss gebracht und jedesmal die zugehörige Temperatur t ermittelt.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei in der ersten Zeile die Temperatur, in der zweiten das spezifische Gewicht oder das Gewicht eines Kubikcentimeters gesättigten Dampfes in Gramm, in der dritten endlich das spezifische Volumen oder das Volumen von 1 g gesättigten Dampfes in Kubikcentimetern gegeben ist.

Temperatur	0	20	50	100
Spezifisches Gewicht	0,00000173	0,0000173	0,0000831	0,0005947
Spezifisches Volumen	203531	57767	12030	1681

Temperatur	120	160	180
Spezifisches Gewicht	0,0010576	0,0031369	0,0072167
Spezifisches Volumen	945	317	140

Die Tabelle zeigt, wie schnell die Dichte des gesättigten Dampfes mit der Temperatur steigt.

§ 139. Wir haben gesehen, dass der Siedepunkt diejenige Temperatur ist, bei welcher die Dampfspannung gleich dem Atmosphärendruck ist. Da derselbe relativ wenig variiert, so ist der Siedepunkt nahe konstant und eine wichtige Grösse. Er lässt sich dadurch bestimmen, dass, wenn wir in eine Flüssigkeit ein Thermometer tauchen und sie erhitzen, die Temperatur nur bis zum Siedepunkt steigt, alle weiter zugefügte Wärme aber nur zur Bildung von Dampf verbraucht wird. Der konstante Stand des Thermometers gibt also die Siedetemperatur.

Folgende Tabelle enthält für einige Körper die Siedepunkte.

Wasserstoff	- 238°	Wasser	+ 100,0°
Stickstoff	- 194°	Terpentinöl	+ 162°
Sauerstoff	- 182°	Anilin	+ 184°
Kohlensäure	- 80°	Quecksilber	+ 357°
Ammoniak	- 33°	Schwefel	+ 448°
Schweflige Säure	- 10°	Zink	+ 950°
Chloräthyl	+ 12°	Blei	+ 1500°
Aether	+ 34,9°	Kohle	+ 3700°
Alkohol	+ 78,4°		

Es kommt vor, dass Flüssigkeiten nicht bei normaler Temperatur sieden. Das rührt von einem Einfluss der Kapillarität her; die Kapillarspannung setzt der ersten Bildung eines Dampfbläschens grossen Widerstand entgegen, da ja ihre Grösse dem Radius umgekehrt proportional ist (§ 73). Enthalten die Flüssigkeiten absorbierte Gase, so werden diese ausgeschieden und in die dadurch gebildeten Bläschen strömt Dampf ein. Ist aber die Flüssigkeit gasfrei, etwa durch längeres Kochen, so muss sie über den Siedepunkt erhitzt werden, um Blasen zu bilden; es tritt dann das stossweise Kochen ein. Luftfreie Wassertropfen kann man in Oel auf 150° erhitzen; dann aber werden sie explosionsartig in Dampf verwandelt.

§ 140. Eine eigentümlich aussehende, aber leicht erklärbare Erscheinung ist das Leidenfrostsche Phänomen: bringt man auf eine hell glühende Platte einen Wassertropfen, so verzischt er nicht, sondern bleibt flüssig, rollt und springt auf der Platte hin und her, wobei sein Volumen langsam abnimmt. Ein in den Tropfen gesenktes kleines Thermometer zeigt, dass er nicht heiss wird. Diesen Zustand des Tropfens hielt man eine Zeitlang für einen besonderen und nannte ihn sphäroidalen Zustand. Die Erscheinung kommt aber dadurch zu stande, dass bei Berührung des Tropfens mit dem glühenden Blech sich sofort eine Dampfschicht bildet, welche die weitere Berührung hindert und den Tropfen trägt. Da der Dampf die Wärme sehr schlecht leitet, so entwickelt sich vom Tropfen nur noch langsam weiterer Dampf, der unter dem Tropfen bald hier, bald dort herausströmt und dadurch den Tropfen in Bewegung setzt. Lässt man die Unterlage sich langsam abkühlen, so verzischt bei niedrigerer Temperatur der Tropfen plötzlich. Flüssigkeiten mit niedrigerem Siedepunkt zeigen

dasselbe schon bei geringerer Temperatur, z. B. Aether auf Platten unter 100°.

§ 141. Wenn wir eine Flüssigkeit immer stärker erhitzen, den auf ihr lastenden Druck aber gleichzeitig erhöhen, so dass sie nicht sieden kann, so wird ihre Dichte immer geringer. Ueber der Flüssigkeit wird sich gesättigter Dampf befinden, und dessen Dichte nimmt, wie z. B. die Zahlen für Wasserdampf (§ 138) zeigen, mit wachsender Temperatur sehr schnell zu. Es wird also eine Temperatur existieren, wo die Flüssigkeit dieselbe Dichte hat, wie der gesättigte Dampf. Diese Temperatur nennt man die kritische Temperatur der betreffenden Flüssigkeit, den Druck, welcher nötig, damit die Flüssigkeit bei dieser Temperatur nicht siede, den kritischen Druck, endlich das Volumen der Masseneinheit in diesem Zustand das kritische Volumen. Wächst die Temperatur noch mehr, so würde die Flüssigkeit sogar weniger dicht werden, als der gesättigte Dampf, d. h. die vorhandene Masse würde ein grösseres Volumen flüssig, als dampfförmig einnehmen. Es ist aber klar, dass das unmöglich ist: die Substanz wird sich immer in die Form verwandeln, wo sie dem hohen Druck am meisten nachgibt, das kleinste Volumen einnimmt, d. h. oberhalb der kritischen Temperatur wird sich die Flüssigkeit ganz in Dampf verwandeln. — Ein Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf existiert in diesem Zustande nicht, dem wir ebensogut den einen wie den anderen Namen geben könnten. Wenn wir ihn Dampf nennen, so geschieht das nur, weil die Substanz bei Zunahme des Volumens allmählich immer mehr die gewöhnlichen Eigenschaften eines Dampfes zeigt, ohne dass irgendwo eine diskontinuierliche Aenderung einträte.

Daraus ergibt sich, dass es nicht immer möglich ist, durch Kompression einen Dampf in den flüssigen Zustand überzuführen, sondern dass noch die zweite Bedingung zu erfüllen ist, dass der Dampf sich unter der kritischen Temperatur befinden müsse. Oberhalb der kritischen Temperatur bringt auch der höchste Druck keine Verflüssigung hervor. Daher war es lange Zeit, bis man auf die kritische Temperatur aufmerksam wurde, bei einer Anzahl von Gasen, z. B. Luft, N, O, H, CO u. s. w., vergeblich versucht worden, sie zu verflüssigen, trotzdem man Drucke von mehreren Tausend Atmosphären anwandte. Man nannte sie daher permanente Gase. In neuerer Zeit ist aber, nachdem Andrews 1869 den

Begriff der kritischen Temperatur klargelegt hatte, auch bei diesen durch Druck und Abkühlung die Verflüssigung gelungen (§ 153), so dass jene Bezeichnung fallen zu lassen ist.

Zwischen Dampf und Gas machte man den Unterschied, dass ein Dampf durch Druck zu verflüssigen sei, ein Gas nicht. Will man diese Definition beibehalten, so hätten wir oberhalb der kritischen Temperaturen Gase, unterhalb derselben Dämpfe. Kohlensäure wäre z. B. bei 30° C. ein Dampf, bei 32° ein Gas.

Der Siedepunkt ist dadurch definiert, dass bei ihm die Flüssigkeit sich in Dampf verwandelt; aber er ist eine variable Temperatur, da er vom Druck abhängt. Dagegen tritt die Umwandlung in den gasförmigen Zustand bei jedem beliebigen Druck ein bei der kritischen Temperatur; Mendelejeff hat sie daher den absoluten Siedepunkt genannt.

Einige Zahlen für kritische Temperaturen und kritische Drucke sind:

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck
Stickstoff	— 146	34 Atm.
Luft	— 140	39 „
Sauerstoff	— 118	50 „
Kohlensäure	+ 31	75 „
Aether	+ 195	36 „
Alkohol	+ 235	65 „
Wasser	+ 365	200 „

C. Messung der Wärmemengen.

§ 142. Wir haben bisher die Wirkungen der Wärme untersucht, ohne zu fragen, welche Mengen von Wärme dabei verbraucht werden. Wir müssen uns nun mit der Messung der Wärmemengen, mit der Kalorimetrie beschäftigen. Zur Messung brauchen wir eine Einheit. Als solche hat man die Wärmemenge genommen, welche nötig ist, um 1 g Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. Man nennt diese Einheit eine Kalorie, oder auch eine kleine Kalorie oder Grammkalorie, im Gegensatz zu der in der Technik meist benutzten grossen Kalorie, welche gleich der Menge ist, welche

1 *kg* Wasser von 0° auf 1° erwärmt, welche also gleich 1000 kleinen Kalorien ist¹⁾.

Teilen wir dieselbe Wärmemenge gleichen Massen verschiedener Körper mit, so zeigt sich, dass sie dadurch verschieden hoch erwärmt werden. Man sagt daher, sie hätten ein verschiedenes Fassungsvermögen, eine verschiedene Kapazität für Wärme. Als Wärmekapazität oder besser als spezifische Wärme einer Substanz definiert man diejenige Wärmemenge, gemessen in Kalorien, welche nötig ist, um die Masseneinheit von 0° auf 1° zu erhitzen. Diese Definition ist identisch mit folgender: spezifische Wärme einer Substanz ist das Verhältnis der Wärmemenge, welche nötig ist, eine beliebige Masse einer Substanz von 0° bis 1° zu erwärmen, zu derjenigen, welche nötig, um die gleiche Masse Wasser von 0° bis 1° zu erwärmen.

Die spezifische Wärme des Wassers ist also = 1.

Vielfach wird die spezifische Wärme nicht aus der Erwärmung von 0° bis 1° bestimmt, sondern aus einer beliebigen Temperaturerhöhung um 1° ; das ist nicht ganz richtig, denn es zeigt sich, dass im allgemeinen mit steigender Temperatur die zur weiteren Erwärmung um 1° zuzuführende Wärmemenge wächst. Aber die Veränderlichkeit ist meist so klein und die genaue Messung so schwierig, dass nur für wenige Substanzen Genaueres bekannt ist, und wir daher unter spezifischer Wärme allgemeiner die Wärmemenge in Kalorien verstehen, die nötig ist, um die Masseneinheit um 1° zu erwärmen.

§ 143. Die Kenntnis der spezifischen Wärme c ist nötig, wenn man die Wärmemenge Q berechnen will, die einem Körper von der Masse P zuzuführen oder zu entziehen ist, um seine Temperatur um t° zu erhöhen oder zu erniedrigen. Da die Masseneinheit die Wärme c für 1° Aenderung braucht, wird die Masse P die Wärme Pc pro Grad gebrauchen, also für t° ist

$$Q = Pct.$$

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme hat man drei Methoden:

¹⁾ Vielfach wird auch der hundertste Teil der Wärmemenge, die nötig ist, um die Gewichtseinheit Wasser von 0° bis 100° zu erhitzen, als Kalorie genommen, da diese Grösse sich genauer bestimmen lässt.

1. Die Schmelzmethode. Sie beruht darauf, dass eine ganz bestimmte Wärmemenge nötig ist, um 1 g Eis von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln. Diese Wärmemenge lässt sich folgendermassen bestimmen: wenn wir 1 g Eis von 0° in 1 g Wasser von x° bringen, so wird Wärme des Wassers verbraucht, um das Eis zu schmelzen, das Wasser kühlt sich ab; für jeden Grad Temperaturerniedrigung gibt es 1 Kalorie an das Eis ab. Man kann nun die Temperatur x ermitteln, die das Wasser haben muss, damit alles Eis geschmolzen wird, und dabei das Wasser sich auf 0° abkühlt; dann hat dasselbe x Kalorien abgegeben, die also zur Schmelzung von 1 g Eis nötig sind. Der Versuch zeigt, dass $x = 80^{\circ}$ ist, d. h. 1 g Eis von 0° und 1 g Wasser von 80° geben zusammen gemischt 2 g Wasser von 0° . Um 1 g Eis zu schmelzen, sind also 80 Kalorien nötig.

Wollen wir nun die spezifische Wärme c einer Substanz bestimmen, so erhitzen wir eine bekannte Masse P derselben auf eine bekannte Temperatur t° (meist 100°). Wir bringen sie dann mit Eis in Berührung; dabei kühlt sich die Substanz bis 0° ab, wobei sie Pct Kalorien abgibt; dieselben werden gebraucht, um eine Masse p Eis in Wasser zu verwandeln. Wir bestimmen p ; da 1 g 80 Kalorien braucht, sind $80 p$ Kalorien vom Eis aufgenommen worden, also ist $Pct = 80 p$, $c = \frac{80 p}{Pt}$.

Sehr einfach und praktisch ist die Methode von Black (1772): derselbe nimmt einen Eisblock, in welchen eine Höhlung gemacht wird; ein zweites Eisstück dient als Deckel. Die Höhlung wird ausgetrocknet, die auf 100° erhitzte Substanz hineingeworfen und der Deckel aufgelegt. Um das Gewicht p des gebildeten Wassers zu bestimmen, wiegt man einen Schwamm trocken, saugt mit ihm das gebildete Wasser auf und wiegt ihn zum zweitenmal; die Gewichts Differenz ergibt p .

Komplizierter und schlechter ist das Eiskalorimeter von Laplace und Lavoisier. In einem Blechgefäss A (Fig. 115) befindet sich ein zweites B; der Zwischenraum wird mit Eisstückchen gefüllt, welche die äussere Wärme vom Innern abhalten sollen. B ist auch mit Eisstücken gefüllt, in der Mitte hängt ein Drahtkorb C, in welchen die erhitzte Substanz geworfen wird. Das Gefäss ist durch einen ebenfalls Eis enthaltenden Deckel D geschlossen. Das in B gebildete Schmelzwasser soll durch den Hahn E in ein Glas

abfließen, um gewogen zu werden. Der Mangel des Apparats besteht darin, dass unbekannte Wassermengen am Eise hängen bleiben.

Am vollkommensten ist das Eiskalorimeter von Bunsen. Bei demselben wird nicht die durch Schmelzung entstandene Wassermenge, sondern die dadurch hervorgebrachte Volumänderung beobachtet. Die erhitzte Substanz wird aufgenommen von einem Reagensglas A; dasselbe ist eingeschmolzen in ein weiteres Glasgefäß B, an dessen unterem Ende eine gebogene Röhre C angesetzt ist. Dieselbe wird mit einem Pfropfen verschlossen, durch welchen eine enge Kapillare D geht. Das Gefäß B ist mit Wasser gefüllt, sein unterster Teil, sowie C und D mit Quecksilber. In Vorbereitung

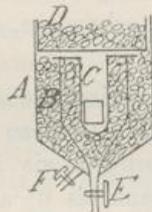


Fig. 115.

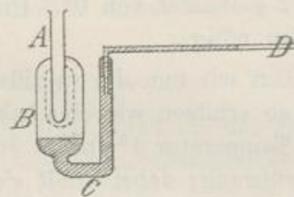


Fig. 116.

des Versuches lässt man einen Teil des Wassers in B als Eismantel um A gefrieren, indem man wiederholt A mit Alkohol füllt, welcher durch eine Kältemischung auf -20° abgekühlt ist. Beim Gefrieren tritt eine Volumvermehrung ein, etwas Quecksilber wird herausgedrängt und fließt aus D aus. Wird nun eine abgewogene Menge der auf 100° erhitzten Substanz in A gebracht, so gibt sie ihre Wärme ab, etwas Eis wird geschmolzen, es tritt eine entsprechende Volumverminderung ein, welche sich durch Zurückgehen des Quecksilberfadens in D kenntlich macht. Man misst die Strecke l , um welche der Faden zurückgeht; ist q der bekannte Querschnitt der Kapillare, so ist die Volumabnahme $v = ql$.

Nach Bunsen ist das Volumen von

$$\begin{aligned} 1 \text{ g Eis} & \quad \text{von } 0^{\circ} = 1,09082 \text{ ccm} \\ 1 \text{ g Wasser} & \text{ von } 0^{\circ} = 1,00012 \text{ ccm.} \end{aligned}$$

Die Differenz von $0,0907 \text{ ccm}$ entspricht also dem Schmelzen von 1 g Eis, d. h. der Zuführung von $80,025$ Kalorien. Eine Kalorie gibt daher eine Volumabnahme von $0,00113339 \text{ ccm}$. Aus der beobachteten Grösse v lässt sich daher die Zahl der abgegebenen Kalorien und somit die spezifische Wärme leicht berechnen.

§ 144. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme benutzt man

2. Die Mischungsmethode. Bringen wir zwei Substanzen mit den Massen m und m_1 , den spezifischen Wärmen c und c_1 , den Temperaturen t und t_1 zusammen, so gleichen sich ihre Temperaturen aus, es entsteht ein Gemisch mit der Endtemperatur t_2 . Dabei hat der wärmere Körper Wärme abgegeben, genau ebensoviel hat der kältere aufgenommen; die Mengen sind $m c (t - t_2)$ und $m_1 c_1 (t_2 - t_1)$. Da sie gleich sind, folgt: $c = \frac{m_1}{m} \frac{(t_2 - t_1)}{(t - t_2)} c_1$. Ist

die zweite Substanz Wasser, so ist $c_1 = 1$, also $c = \frac{m_1}{m} \frac{t_2 - t_1}{t - t_2}$.

Darauf beruht folgende kalorimetrische Methode: in einem Gefäss befindet sich eine gewogene Menge m_1 Wasser; ein empfindliches Thermometer gibt dessen Temperatur t_1 an. Man erhitzt die gewogene Menge m der Substanz auf bekannte Temperatur t (z. B. 100°), und wirft sie ins Wasser, welches man lebhaft umrührt, damit die Temperaturen sich möglichst schnell ausgleichen. Die Temperatur des Gemisches steigt und erreicht den höchsten Punkt t_2 , der abgelesen wird. Damit hat man die nötigen Daten, um nach obiger Gleichung c zu berechnen. Für die Ausführung ist noch folgendes zu bemerken: das Wasser ist notwendig in einem Gefäss enthalten, welches an der Erwärmung des Wassers teilnimmt (ebenso die Kugel des Thermometers), so dass nicht alle frei werdende Wärme dem Wasser zu gute kommt. Dieser Verlust muss berechnet werden; ist g das Gewicht des Kalorimetergefässes, c_1 die spezifische Wärme seiner Substanz, so erwärmt sich das Gefäss auch von t_1° auf t_2° , wozu es $g c_1 (t_2 - t_1)$ Kalorien aufnimmt. Die gesamte vom untersuchten Körper abgegebene Wärme ist daher $(m_1 + g c_1) (t_2 - t_1)$. $g c_1$ nennt man den Wasserwerth des Kalorimeters.

Weiter ist zu bemerken, dass ein Teil der dem Wasser zugeführten Wärme durch Leitung und Strahlung nach aussen verloren geht. Man sucht dies zu verhindern, indem man einmal das Kalorimeter in schlechte Wärmeleiter einhüllt, dann, indem man die Temperatur und Menge des Wassers so wählt, dass dasselbe bei Beginn des Versuchs etwas kühler, bei Schluss ebenso viel wärmer ist, als die umgebende Luft.

Eine für Flüssigkeiten sehr bequeme Form der Mischungsmethode ist von Andrews eingeführt worden. Ein thermometerartiges Gefäss mit grossem Quecksilberbehälter hat am oberen und unteren Ende der Kapillare Marken. Sobald das Quecksilber bei

diesen Marken steht, hat die ganze Quecksilbermasse bestimmte Temperaturen, und einem Sinken von einer Marke zur anderen entspricht die Abgabe einer bestimmten Zahl K von Kalorien. K wird ermittelt, indem man das Gefäß sich in einer bekannten Wassermenge abkühlen lässt und die Temperaturerhöhung beobachtet. Ist das Gewicht des Wassers plus Wasserwerth des Kalorimeters M , steigt die Temperatur von t auf t_1 , so ist $K = M(t_1 - t)$. Lassen wir dann das Instrument sich in einer Masse p einer anderen Flüssigkeit, deren spezifische Wärme c wir bestimmen wollen, abkühlen, steigt die Temperatur von t_2 auf t_3 , so ist $K = p c (t_3 - t_2)$, also

$$c = \frac{K}{p(t_3 - t_2)}$$

§ 145. Mit Hilfe der beschriebenen Methoden sind die spezifischen Wärmen der festen und flüssigen Körper bestimmt worden. Folgende Tabelle enthält einige Resultate:

Wismut	0,0305	Magnesium	0,2450
Blei	0,0314	Natrium	0,2934
Quecksilber (fest)	0,0319	Lithium	0,9408
Platin	0,0323		
Zinn	0,0550	Eis	0,51
Silber	0,0559	Glas	0,1
Kupfer	0,0933	Hölzer	0,5—0,6
Zink	0,0935	Quecksilber (flüssig)	0,3332
Eisen	0,1116	Alkohol	0,5987
Schwefel	0,1764	Aether	0,5207

Bei Flüssigkeiten ändert sich die spezifische Wärme bedeutend mit der Temperatur. Am wichtigsten sind die Zahlen für Wasser; wir müssen unterscheiden zwischen der mittleren spezifischen Wärme zwischen 0° und t° , c_{0-t} , und der wahren spezifischen Wärme c_t bei t° ; es ist gefunden

$$c_{0-t} = 1 + 0,0001515 t; \quad c_t = 1 + 0,000303 t.$$

Geringer ist die Aenderung bei festen Körpern. Die mittlere spezifische Wärme ist für Platin von

$0^\circ - 100^\circ$:	0,0335
$0^\circ - 300^\circ$:	0,0343
$0^\circ - 500^\circ$:	0,0352
$0^\circ - 1200^\circ$:	0,0382.

Eine ganz auffallende Veränderlichkeit zeigen nach den Versuchen von Fr. Weber: Kohlenstoff, Bor und Silicium. So fand sich für Kohlenstoff in Form von Diamant

bei 0°: 0,0947; bei 50°: 0,1435;
 „ 100°: 0,1905; „ 200°: 0,2791.

Wir kommen gleich darauf zurück (§ 147).

Unter allen bekannten Substanzen hat Wasser bei weitem die grösste spezifische Wärme; nur Lithium kommt ihm nahe.

§ 146. Auf der Kenntnis der spezifischen Wärme beruht eine kalorimetrische Methode zur Bestimmung hoher Temperaturen (vgl. § 127). Haben wir eine Kugel vom Gewicht p , der spezifischen Wärme c , der Temperatur t , und kühlen sie ab bis zur Temperatur t_1 , so gibt sie $pc(t - t_1)$ Kalorien ab. Wird diese Wärmemenge von einer Wassermenge w mit der Anfangstemperatur t_2 , der Endtemperatur t_1 aufgenommen, so ist die aufgenommene Wärme: $w(t_1 - t_2)$; also ist

$$w(t_1 - t_2) = pc(t - t_1); t = \frac{w}{pc}(t_1 - t_2) + t_1.$$

Um daher z. B. die Temperatur t eines Ofens zu bestimmen, erhitzt man in ihm eine Kugel aus Eisen oder besser aus Platin. Man bringt sie dann schnell in ein Kalorimeter, dessen Temperatursteigerung man beobachtet; dann lässt sich t berechnen.

In dieser Weise hat Violle die Temperatur der im galvanischen Lichtbogen brennenden Kohlen bestimmt, indem er das glühende Ende in Wasser warf und die Temperaturerhöhung maß.

§ 147. Dulong und Petit entdeckten eine wichtige Beziehung zwischen der spezifischen Wärme S der festen Elemente und ihrem Atomgewicht A ; das Produkt aus beiden Grössen ist für alle Elemente dasselbe: $SA = \text{Konst.}$ So erhält man für SA bei

Bi 6,424; Pb 6,498; Hg 6,384; Pt 6,421 u. s. w.

Der Mittelwert der Konst. ergibt sich zu 6,4. Die Bedeutung dieses Gesetzes ist folgende: die Atomgewichte der Elemente sind Zahlen, welche dem Gewichte eines Atoms proportional sind; Gewicht mal spezifische Wärme ist nun die Wärmemenge, die zur Erwärmung des Gewichtes um 1° C. nötig ist; daher sagt das Dulong'sche Gesetz, dass jedes Atom der verschiedenen Elemente

die gleiche Menge Wärme zur Erhöhung der Temperatur um 1° nötig hat.

Man nennt SA die Atomwärme.

Von dieser Regel weichen nur Kohlenstoff, Bor und Silicium bedeutend ab. Für sie fand Regnault die Atomwärme:

C 2,42; Si 4,94; B 2,68.

Versuche von Weber zeigen aber, dass bei diesen Elementen die spezifische Wärme sehr veränderlich mit der Temperatur ist (§ 145). So war z. B. für

C bei 0° : SA = 1,136, bei 200° : SA = 3,349.

Bei noch höherer Temperatur wird also SA wohl den normalen Werth 6,4 erreichen. Wir können diese Erscheinung durch die Annahme erklären, dass der Molekularbau dieser Elemente ein mit der Temperatur sehr veränderlicher sei. Das Molekulargewicht ist nämlich bei sehr hoher Temperatur ermittelt, es entspricht dem Molekel von hoher Temperatur. Wir wissen, dass bei einzelnen Elementen das Molekel bei niedriger Temperatur mehr Atome enthält, als bei hoher. Bei niedriger Temperatur würde also das Molekulargewicht grösser sein, und mit diesem grösseren Wert müssten wir die bei niedriger Temperatur gemessene spezifische Wärme multiplizieren, um die Atomwärme für niedrige Temperatur zu erhalten. Nehmen wir aber das zu kleine Molekulargewicht der hohen Temperatur, so müssen wir zu kleine Werte der Atomwärme finden.

§ 148. Wir kommen nun zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase. Wir können solche entweder erwärmen, indem wir ihr Volum konstant halten; dann ändert sich bei Wärmezufuhr der Druck. Die zur Erwärmung der Gewichtseinheit um 1° nötige Wärmemenge heisst dann die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, c_v . Wir können aber auch Wärme zuführen, während das Gas sich ausdehnt, der Druck konstant bleibt; dann spricht man von der spezifischen Wärme bei konstantem Druck, c_p .

Praktisch lässt sich nur c_p bestimmen aus folgendem Grunde:

Wollen wir eine Gasmenge bei konstantem Volumen erwärmen, so müssten wir sie in ein Gefäss einschliessen, welches mit zu erwärmen ist. Von der Wärmemenge, die zur Erwärmung des Ganzen um z. B. 1° nötig ist, wird wegen der überwiegenden Masse des

Gefässes weitaus der grösste Teil für das Gefäss verbraucht, nur ein sehr kleiner Teil für das Gas. Von der ganzen aufgewandten Wärmemenge müssen wir die vom Gefäss verbrauchte subtrahieren, um die gesuchte vom Gas verbrauchte Wärmemenge zu erhalten; ein sehr kleiner Fehler bei der Bestimmung der Masse oder der spezifischen Wärme des Gefässes würde weit mehr ausmachen, als die ganze zu messende Grösse beträgt, diese lässt sich überhaupt nicht messen. Wir können die Schwierigkeit der geringen Masse eines Gasvolumens nur dadurch umgehen, dass wir ein sehr grosses Gasvolumen dem Versuch unterwerfen, dessen Teile dann aber nach einander das kleine Kalorimeter passieren müssen.

Wir müssen also mit anderen Worten strömende Gase benutzen. Da sich aber beim Durchströmen durch das Kalorimeter die Temperatur ändert, wird sich auch das Volumen der Gewichtseinheit ändern, kurz, wir können das Gas nicht bei konstantem Volumen, sondern nur bei konstantem Druck untersuchen.

Delaroché und Berard waren die ersten, welche strömende Gase benutzten, ihr Apparat ist im Prinzip in Fig. 117 dargestellt: A und A_1 sind zwei Gasbehälter, welche durch die Rohre B mit einander verbunden sind. Das Gas kann aus A nach A_1 , oder um-

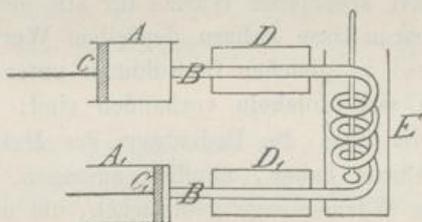


Fig. 117.

gekehrt getrieben werden durch Bewegung der Stempel C und C_1 . Das Gas ströme aus A nach A_1 ; es passiert dabei zunächst ein Wasserbad D, welches auf konstanter Temperatur t gehalten wird; das Gas erwärmt sich also auch auf t . Es tritt dann in das Schlangenrohr des Kalorimeters E, gibt hier seine Wärme an das Kalorimeterwasser ab, wodurch dessen Temperatur vom Anfangswert t_1 sehr wenig wächst. Dann strömt das Gas nach A_1 . Von hier wird es zurückgepresst. Es erwärmt sich in dem Bade D_1 wieder auf die gleiche Temperatur t , gibt seine Wärme ab u. s. w. Ist die Endtemperatur des Kalorimeters nach n -maligem Durchgang

des Gases t_2 , sein Wassergehalt w , die Masse des jedesmal bewegten Gases m , so haben wir $n m c_p (t - t_2) = w (t_2 - t_1)$, woraus c_p zu finden ist.

Nach derselben Methode hat später Regnault die genauesten Bestimmungen gemacht. Ausser c_p wird häufig noch die sog. relative spezifische Wärme bestimmt, d. h. die zur Erwärmung gleicher Gasvolumina nötige Wärmemenge. Regnault erhielt folgende Zahlen:

	Spezifische Wärme	Relative spezifische Wärme
Luft	0,2375	0,2375
O	0,2175	0,2405
N	0,2438	0,2370
H	3,4090	0,2359
CO	0,2479	0,2399
Cl	0,1214	0,2962
CO ₂	0,2164	0,3308

Die Zahlen zeigen, dass, wie schon Delaroche und Berard fanden, die relative spezifische Wärme für alle nicht durch Druck allein verflüssigbaren Gase nahezu denselben Wert hat. Da nun (nach Avogadro) in gleichen Gasvolumen unter denselben Verhältnissen gleich viel Molekeln vorhanden sind, so würde diese Thatsache für die Gase die Bedeutung des Dulong'schen Satzes über die Atomwärme haben, nämlich aussagen, dass alle Gas-molekeln dieselbe Wärmemenge gebrauchen, um um 1° erhitzt zu werden.

Regnault's Versuche zeigten ferner, dass für die nicht kondensierbaren Gase c_p unabhängig von Druck und Volumen ist. Bei den leicht verflüssigbaren Gasen dagegen hängt c_p von der Temperatur ab, wie namentlich E. Wiedemann später genauer nachwies.

§ 149. Ausser c_p lässt sich experimentell noch $\frac{c_p}{c_v} = k$, das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen, bestimmen; aus c_p und k kann man dann c_v berechnen.

Die Bestimmung von k wird durch folgendes ermöglicht: Wenn wir 1 g Luft erwärmen um 1° bei konstantem Druck, also mit

Volumvermehrung, so ist die zuzuführende Wärmemenge $= c_p$. Wenn wir diese Luft dann schnell auf ihr ursprüngliches Volumen komprimieren, so steigt die Temperatur noch etwas (vgl. § 159) um τ . Da dabei neue Wärme nicht zugeführt ist, können wir sagen, dass die gleiche Wärmemenge, welche bei konstantem Druck eine Gasmasse um 1° erwärmt, dieselbe bei konstantem Volumen um $1 + \tau^\circ$ erwärmen würde; da die spezifischen Wärmen sich aber umgekehrt, wie die Erwärmungen durch die gleiche Wärmemenge verhalten, haben wir $\frac{c_p}{c_v} = k = \frac{1 + \tau}{1} = 1 + \tau$. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen ist also gleich $1 + \tau$, d. h. gleich der Erwärmung, welche eintritt bei Kompression eines Gramms Gas auf das Volumen, welches es bei einer um 1° niedrigeren Temperatur haben würde, plus 1. Diese Volumverringerng ist leicht zu berechnen: Hatte die Luft ursprünglich die absolute Temperatur T° und wird ihre Temperatur auf $T + 1^\circ$ gesteigert, so hat sich das Volumen in derselben Proportion geändert, da bei konstantem Druck das Volumen proportional der absoluten Temperatur ist (§ 125).

Wir haben $V = \frac{R}{P} T$ und $V_1 = \frac{R}{p} (T + 1)$, woraus folgt

$$\text{die relative Volumvermehrung } \frac{V_1 - V}{V} = \frac{\frac{R}{p} - \frac{R}{P}}{\frac{R}{P} T} = \frac{1}{T}.$$

Um $\frac{1}{T}$ dehnt sich also das Gas aus, um $\frac{1}{T}$ müssen wir es komprimieren, die dabei eintretende Erwärmung τ ist gleich $k - 1$.

Der Versuch wurde zuerst von Clement und Desormes ausgeführt; dabei komprimierten sie nicht gerade um $\frac{1}{T}$, sondern um einen anderen beliebigen Bruchteil $\frac{1}{B}$, und beobachteten die zugehörige Erwärmung x . Unter der Annahme, dass die Erwärmung proportional der Volumabnahme ist, dass also $\tau : \frac{1}{T} = x : \frac{1}{B}$, lässt sich dann τ berechnen.

Der Versuch wird so ausgeführt: Ein Ballon A (Fig. 118) ist durch einen weiteren Hahn H verschliessbar; A hat ein Seitenrohr B, welches in Quecksilber taucht, so dass es als Manometer dient und den Druck in A (der kleiner als der äussere Druck ist) messen

lässt. A ist mit dem zu untersuchenden Gase, z. B. Luft gefüllt; man pumpt etwas Luft aus, so dass im Manometer eine Quecksilbersäule h steht. Ist der Barometerdruck b, so steht das Gas unter dem Druck $b - h$ und nimmt dabei ein Volumen V ein; es hat die Temperatur T der Umgebung. Nun öffnet man den Hahn;

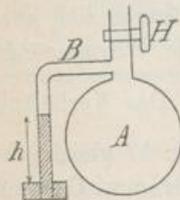


Fig. 118.

von aussen dringt rasch Luft ein, komprimiert die vorher im Ballon vorhandene auf das Volumen V_1 , wobei die Temperatur auf $T + x$ steigt, der Druck innen b wird. Sobald dies geschehen ist, d. h. sobald im Manometer kein Quecksilber mehr steht, schliesst man den Hahn. Die eingeschlossene Luft kühlt sich nun wieder auf T ab, das Volumen bleibt unverändert V_1 (da die kleine Volumänderung, welche dem

Steigen des Quecksilbers im Manometer infolge der Temperaturänderung entspricht, unberücksichtigt bleiben kann), daher sinkt der Druck, d. h. im Manometer steigt eine Quecksilbersäule h_1 auf, so dass der Druck $b - h_1$ wird.

So haben wir:

1. Vor Oeffnen des Hahns: Volum V; Druck $b - h$; Temperatur T
2. Im Moment des Schliessens des Hahns: " V_1 ; " b; " $T + x$
3. Nach Temperaturengleich " V_1 ; " $b - h_1$; " T.

In den Fällen 1. und 3. ist die Temperatur die gleiche, also sind die Volumina den Drucken umgekehrt proportional:

$$V : V_1 = b - h_1 : b - h, \quad \frac{V - V_1}{V} = \frac{h - h_1}{b - h_1} = \frac{1}{B}.$$

In den Fällen 2. und 3. ist das Volumen das gleiche, also der Druck proportional der Temperatur:

$$b : b - h_1 = T + x : T; \quad x = \frac{h_1}{b - h_1} T.$$

Setzt man nun in $\tau : \frac{1}{T} = x : \frac{1}{B}$ diese Werte von x und B

ein, so ergibt sich: $\tau = \frac{h_1}{h - h_1}$, also $k = 1 + \tau = \frac{h}{h - h_1}$.

Wie man sieht, ist also nur die Messung der beiden Quecksilberhöhen zur Bestimmung von k nötig.

Auf diese Weise ist der Wert von k gefunden: für Luft 1,41; Sauerstoff 1,403; Stickstoff 1,405; Wasserstoff 1,385; Kohlensäure 1,308 (vgl. § 162).

Ausser dieser Methode dient noch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles dazu, k zu bestimmen (vgl. § 190).

Ferner können wir c_v aus c_p berechnen mit Hilfe des mechanischen Wärmeäquivalents (§ 160).

§ 150. Wenn wir einem festen Körper Wärme zuführen, so steigt seine Temperatur; sobald aber der Schmelzpunkt erreicht ist, hört das auf, die Temperatur bleibt konstant, Wärmezufuhr bewirkt nur schnelleres Schmelzen. Für die Wahrnehmung durch das Thermometer verschwindet die Wärme, man sagt, sie wird latent. Die Messung zeigt, dass zum Schmelzen der Masseneinheit einer Substanz eine ganz bestimmte Wärmemenge zugeführt werden muss; man nennt sie die Schmelzwärme. Wenn wir umgekehrt einer Flüssigkeit Wärme entziehen, so sinkt ihre Temperatur, bis die Flüssigkeit zu erstarren beginnt; dann aber bewirkt Wärmenziehung nur Aenderung des Aggregatzustandes, die beim Schmelzen latent gewordene Wärme wird wieder freie Wärme. Die zur Ueberführung der Flüssigkeit in den festen Zustand der Gewichtseinheit zu entziehende Wärmemenge nennt man die Erstarrungswärme. Schmelzwärme und Erstarrungswärme sind natürlich identisch.

Die Bestimmung der Schmelz- oder Erstarrungswärme geschieht sehr einfach mittelst des Kalorimeters. Erwärmen wir eine Masse P eines Körpers, dessen Schmelztemperatur t ist, bis zur höheren Temperatur t_1 , und bringen ihn flüssig in ein Kalorimeter mit dem Wassergewicht w und der unter dem Schmelzpunkt t liegenden Anfangstemperatur t_2 , so steigt dessen Temperatur auf t_3 , während der Körper erstarrt und sich bis t_3 abkühlt. Das Kalorimeter hat dabei $w(t_3 - t_2)$ Kalorien aufgenommen, die vom Körper abgegeben sind. Ist c dessen spezifische Wärme im festen, c_1 die im flüssigen Zustande, σ die Schmelzwärme, so setzt sich die abgegebene Wärme aus folgenden Teilen zusammen:

1. bei Abkühlung von t_1 bis zum Schmelzpunkt t : $P c_1 (t_1 - t)$;
2. beim Erstarren bei der Temperatur t : $P \sigma$;
3. beim Abkühlen der festen Substanz von t bis t_3 : $P c (t - t_3)$.

Also ist $\frac{w}{P} (t_3 - t_2) = c_1 (t_1 - t) + \sigma + c (t - t_3)$, woraus σ zu bestimmen ist, sobald c und c_1 bekannt sind.

Eis hat unter allen Körpern die grösste Schmelzwärme, nämlich etwa 80. Für einige andere Substanzen sind folgende Zahlen gefunden:

Schwefel 9,4; Blei 5,4; Silber 21,1; Zinn 14,2; Zink 28,1; Eisen 20—30 u. s. w.

Die Schmelzwärme ist keine konstante, sondern muss von der Temperatur des Schmelzens, also vom Druck abhängen (§ 129), wie folgende Ueberlegung zeigt: Wir wollen graphisch die Zuführung von Wärme zu der Masseneinheit einer festen Substanz untersuchen. Die Wärmemenge werde auf der x-Axe,

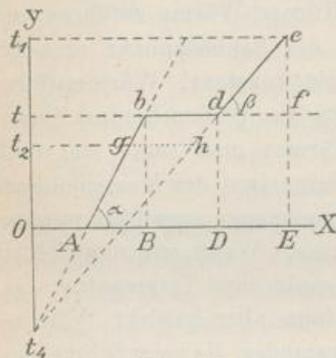


Fig. 119.

die Temperatur auf der y-Axe aufgetragen. Bei 0° habe der Körper den Wärmegehalt, welcher durch den Punkt A repräsentiert wird. t sei die Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck. Führen wir die Wärme AB zu, so steige die Temperatur bis t , die Aenderung geschieht dann längs

der Linie Ab. Ist c die spezifische Wärme des festen Körpers, so ist

$$AB = c(t^\circ - 0^\circ) = cBb, \text{ also } c = \frac{AB}{bB} = \cotg \alpha.$$

Bei weiterer Wärmezufuhr schmilzt die Gewichtseinheit, die Temperatur bleibt konstant, die Kurve bd ist eine horizontale Gerade; dabei ist $BD = bd = \sigma =$ der Schmelzwärme. Dann fängt die Temperatur der Flüssigkeit an zu steigen; entspricht der Wärmezufuhr DE die Temperaturzunahme bis t_1 , und ist c_1 die spezifische Wärme der Flüssigkeit, so ist $\frac{DE}{fe} = \frac{df}{ef} = c_1 = \cotg \beta$. Wir können uns sowohl Ab als de nach oben und unten verlängert denken, die horizontale Verbindungslinie zwischen den Linien gibt immer die Schmelzwärme. Würde daher der Körper bei einer niedrigeren Temperatur geschmolzen werden, z. B. t_2 , so wäre die Schmelzwärme kleiner, gleich gh , da die Linien Ab und de nach unten konvergieren. Diese Konvergenz findet immer statt, wenn $c_1 > c$ ist, wie es meist der Fall ist. Nur wenn $c = c_1$ wäre, würden die Linien parallel sein, d. h. die Schmelzwärme unabhängig von der Schmelztemperatur.

Die Linien Ab und de schneiden sich, nach unten genügend verlängert. Nennt man die dem Schnittpunkt entsprechende Temperatur t_4 , so ergibt die Fig. 118 folgendes:

$$\frac{\overline{tb}}{\overline{tt_4}} = \frac{AB}{bB} = c \text{ und } \frac{\overline{td}}{\overline{tt_4}} = \frac{df}{fe} = c_1.$$

Da ferner $\overline{tt_4} = t + t_4$, $\overline{td} = \overline{tb} + \sigma$, so folgt $\overline{tb} = c(t + t_4)$, $\overline{td} = \overline{tb} + \sigma = c_1(t + t_4)$, also $\sigma = (t + t_4)(c_1 - c)$.

Person hat darauf aufmerksam gemacht, dass für viele Substanzen (aber nicht für die Metalle) $t_4 = -160^\circ \text{ C.}$ ist, so dass $\sigma = (t - 160)(c_1 - c)$ ist. So ist z. B. für Eis: $t = 0_0$; $c_1 = 1,000$; $c = 0,504$. Daraus folgt $\sigma = 79,36$, während der Versuch 79,25 gibt.

§ 151. Ebenso wie beim Schmelzen wird auch beim Verdampfen Wärme latent; um Flüssigkeit zu verdampfen, genügt es nicht, sie bis zum Siedepunkt zu erhitzen, sondern es muss dann noch jeder Masseneinheit eine bestimmte Wärmemenge, die Verdampfungswärme, zugeführt werden. Man hat folgende Bezeichnungen eingeführt: Gesamtwärme des Dampfes bei t° und dem dadurch gegebenen Druck p nennt man die Wärmemenge, welche nötig ist, um die Masseneinheit einer Flüssigkeit von 0° in gesättigten Dampf von t° zu verwandeln, wenn der Druck konstant gleich p ist. Diese Gesamtwärme setzt sich aus zwei Teilen zusammen: aus der Flüssigkeitswärme, welche nötig ist, um die Flüssigkeit von 0° bis t° zu erhitzen, und aus der Verdampfungswärme.

Die genauesten Messungen sind von Regnault gemacht, indem er gesättigten Dampf von verschiedener Temperatur sich in einem Kalorimeter kondensieren liess und die dabei wieder frei werdende Verdampfungswärme maß. Für Wasser ist nach Regnault die Gesamtwärme $\lambda = 606,5 + 0,305 t$, die Verdampfungswärme $r = 607 - 0,708 t$ (nach Clausius). Unter allen bekannten Flüssigkeiten hat Wasser bei weitem die grösste Verdampfungswärme.

§ 152. Die Verdampfung verbraucht sehr viel Wärme; um 1 g Eis zu schmelzen, braucht man 80 Kalorien, um 1 g Wasser von 0° bis 100° zu erhitzen, braucht man 100 Kalorien, um 1 g Wasser von 100° in Dampf von 100° zu verwandeln, dagegen 536 Kalorien. Wenn daher eine Flüssigkeit verdampft, ohne dass

ihr Wärme zugeführt wird, so entzieht sie die nötige Wärme der Umgebung oder kühlt sich ab. Darauf beruht es, dass die feuchte Hand kühl ist, um so kühler, je stärker die Flüssigkeit verdunstet; daher kühlt Alkohol stärker als Wasser, und mit Aether kann man leicht unter 0° abkühlen.

Infolge der Abkühlung wird die Verdampfung geringer. Beseitigen wir den gebildeten Dampf andauernd, z. B. indem wir ihn mit einer Luftpumpe abpumpen, so muss die Flüssigkeit sich abkühlen bis zu ihrem Siedepunkt unter dem betreffenden Druck.

Auf dem Wärmeverbrauch beim Verdampfen beruhen verschiedene Kälte- und Eismaschinen, z. B. die Carrésche Eismaschine; dieselbe besteht (Fig. 120) aus zwei starken Gefässen A und B, welche durch eine Röhre verbunden sind. B hat, wie die Figur zeigt, eine Höhlung, ist also eigentlich ein doppelwandiger Hohlzylinder. A enthält zunächst bei 0° gesättigte Ammoniakflüssigkeit, während B leer ist. Die Flüssigkeit enthält pro Liter Wasser 1300 l NH_3 (siehe § 108). A wird nun erhitzt und dadurch das Ammoniakgas ausgetrieben; dasselbe sammelt sich in B, und da hier viele Hundert Liter hineinkommen, wird das Gas flüssig. Nun füllt man die Höhlung von B mit Wasser und hört mit dem Erhitzen von A auf;

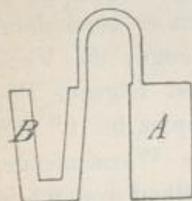


Fig. 120.

das Wasser in A kühlt sich ab, seine Absorptionsfähigkeit steigt wieder, das in B verflüssigte NH_3 verdampft. Die dazu nötige Wärme wird der Umgebung, d. h. dem in der Höhlung von B befindlichen Wasser entzogen, welches schnell gefriert.

Je schneller die Verdunstung ist, desto grösser ist die Abkühlung; daher zeigt sie sich am auffallendsten bei verflüssigten Gasen. Bringt man flüssige Kohlensäure von gewöhnlicher Temperatur plötzlich unter Atmosphärendruck, so sollte sie sich sofort in Dampf verwandeln, da der Siedepunkt weit unter 0° liegt. Aber die Verdampfung nur eines Teiles erfordert schon so viele Wärme, dass die übrige Flüssigkeit unter den Erstarrungspunkt (-58°) abgekühlt wird. So erhält man feste, wie Schnee aussehende CO_2 , die nun wegen der geringen Temperatur nur langsam verdunstet. Befördert man die Verdunstung, indem man die feste CO_2 mit Aether gemischt unter die Luftpumpe bringt und das sich entwickelnde Gas dauernd rasch fortpumpt, so kann man die Temperatur bis -120° sinken lassen.

§ 153. Wir haben (§ 141) gesehen, dass nur unterhalb der kritischen Temperatur Gase sich durch den Druck verflüssigen lassen, und dass es daher früher vergeblich versucht worden war, Gase wie N, O, H u. s. w., die sog. permanenten Gase, zu verflüssigen. Erst in neuerer Zeit (1877) gelang es gleichzeitig Cailletet und noch vollkommener Raoult Pictet durch starke Abkühlung, auch diese Gase flüssig zu machen. Cailletet komprimierte die Gase zunächst in einer engen Röhre auf einige Hundert Atmosphären und kühlte sie durch verdunstende flüssige schwefelige Säure auf -30° ab. Dann liess er plötzlich das komprimierte Gas sich ausdehnen, wodurch das Gas sich selbst um etwa 200° weiter abkühlt und unter die kritische Temperatur gelangt, wobei dann der noch vorhandene Druck genügt, um Nebelbildung oder auch Tropfen des Gases zu erzeugen.

Pictet dagegen komprimierte das Gas in einer eisernen, mit Hahn versehenen Flasche auf 300 bis 600 Atmosphären. Diese Flasche befand sich in einer zweiten, welche mit flüssiger Kohlensäure oder flüssigem Stickoxydul halb gefüllt war und durch zwei Röhren mit Pumpen in Verbindung stand, von welchen die eine das verdampfende Gas sehr schnell wegpumpte, also geringen Druck erzeugte, die andere neues flüssiges Gas als Ersatz zuführte. So war es möglich, die innere Flasche dauernd auf -130° oder -140° abzukühlen. Oeffnete man dann den Hahn, so trat ein Strom flüssigen oder auch zum Teil festen Gases aus.

Später hat sich Wroblewski, in neuerer Zeit namentlich Dewar um die Vervollkommnung der Methoden verdient gemacht. So ist es Dewar gelungen, grosse Mengen flüssigen Wasserstoffs herzustellen, und indem er sie unter stark verminderten Druck brachte, so dass ein lebhaftes Verdampfen und daher weitere Abkühlung eintrat, sogar das Gefrieren des Wasserstoffs zu erreichen. Die auf diese Weise erzielten Temperaturen lassen sich vorläufig nicht genau bestimmen, sie werden aber wohl nicht mehr als 10 bis 15° über dem absoluten Nullpunkt liegen.

Von Linde ist eine Maschine zur Verflüssigung der Luft konstruiert worden, die auf folgendem Prinzip beruht: Luft wird auf etwa 50 Atmosphären komprimiert, die Kompressionswärme durch fliessendes Wasser entfernt. Die Luft strömt durch ein langes Schlangenrohr in ein Gefäss, aus welchem sie durch die Kompressionspumpe fortdauernd abgesaugt und von neuem komprimiert wird. Beim Einströmen in dies Gefäss kühlt sich also

die Luft infolge der Ausdehnung erheblich ab. Die Luft wird abgesaugt durch ein Schlangrohr, in welchem das erste Schlangrohr steckt, so dass das weiter zuströmende Gas durch das abströmende gekühlt ist. Infolge davon sinkt die Temperatur des ankommenden und sich ausdehnenden Gases immer mehr, bis die Siedetemperatur der Luft, etwa -190° erreicht ist; dann wird ein Teil der weiter zuströmenden Luft beim Ausdehnen flüssig.

§ 154. Wir wollen nun die für die Meteorologie wichtige Bestimmung der in der Luft vorhandenen Feuchtigkeit besprechen.

Von der Oberfläche der Erde, namentlich den Meeren, gelangen fortdauernd bedeutende Wasserdampfmenngen in die Atmosphäre, nach ungefährender Rechnung nämlich unter dem Aequator jährlich 6000 kg pro Quadratmeter, im mittleren Deutschland 600 kg . Durch diese Verdunstung steigt allmählich der Wassergehalt und der Partialdruck (§ 112) des Wasserdampfes und kann das bei der betreffenden Temperatur mögliche Maximum erreichen, wenn nämlich die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist. Dann würde die weitere Verdunstung aufhören oder eine Wiederausscheidung des Wassers aus der Luft in flüssiger oder fester Form auftreten. Die Sättigung und Uebersättigung eines ungesättigten Dampfes kann aber auch hervorgebracht werden durch Abkühlung oder durch Kompression (§ 132). In der Natur kommt fast nur das erste vor, indem auf warme Luft kalte Luftströme treffen und die Temperatur des Gemisches sinkt, oder indem die Luft aufsteigt, wobei sie sich ausdehnt und abkühlt. Dann tritt die Ausscheidung als Tau, Nebel, Regen, Schnee, Hagel ein.

Man pflegt nun zu bestimmen 1. die absolute Feuchtigkeit; man versteht darunter die Masse p des in einem Kubikmeter Luft enthaltenen Wasserdampfes oder den Partialdruck e , welchen dieser ausübt; oder 2. die relative Feuchtigkeit, worunter man das Verhältnis der absoluten Feuchtigkeit zu dem bei der betreffenden Temperatur möglichen Maximum (bei mit Wasserdampf gesättigter Luft) ausgedrückt in Prozenten versteht.

Folgende Methoden werden verwandt:

1. Das Gewichtsverfahren beruht darauf, dass man ein gemessenes Luftvolumen durch eine Röhre hindurchsaugt, welche hygroskopische Körper, z. B. Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid, enthält, und dieselbe vorher und nachher wiegt. Die Gewichts-

zunahme ergibt leicht die Masse p der im Kubikmeter enthaltenen Feuchtigkeit.

2. Das Volumverfahren: ein mit der Luft gefülltes Gefäß von bekanntem Volumen ist mit einem empfindlichen Manometer versehen, sonst verschlossen. Man lässt einige Tropfen Schwefelsäure hineinfließen; dieselbe absorbiert allen Wasserdampf, nimmt sein ganzes Volumen fort, so dass der Druck in der Flasche sinkt. Man lässt dann aus einer Pipette Schwefelsäure zufließen, bis der Druck wieder der gleiche geworden ist. Dann ist das Volumen Wasserdampf durch ein gleiches Volumen Schwefelsäure ersetzt, welches an der Pipettenteilung direkt abgelesen wird. Tabellen über die Dichte des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen ergeben dann sofort p .

3. Das Danielsche Hygrometer gestattet den sog. Taupunkt zu bestimmen, d. h. die Temperatur, bei welcher der vorhandene Wasserdampf ausreichen würde, die Luft zu sättigen. Der Apparat (Fig. 121) besteht aus zwei mit einander verbundenen Kugeln A und B, welche luftleer, aber zum Teil mit Aether gefüllt sind. Man bringt zuerst allen Aether nach B, in welchem sich ein empfindliches Thermometer befindet. Nun wird A abgekühlt, indem man Aether auftrüpfelt, welcher verdampft. Dann muss in A die Dampfspannung des Aethers abnehmen; infolge davon destilliert Aether von B nach A hinüber. Die Verdampfung in B kühlt aber auch dieses und die umgebende Luft ab. Bei einer bestimmten Temperatur ist letztere mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt, bei der kleinsten weiteren Abkühlung kondensiert sich Wasser, die Kugel B beschlägt. In diesem Moment liest man die Temperatur t in B ab. Dann weiss man: der vorhandene Wasserdampf sättigt bei der Temperatur t die Luft. Aus Tabellen, welche angeben, wie viel Wasserdampf bei jeder Temperatur die Luft sättigt, kann man dann entweder das Gewicht p oder die Spannung e des Dampfes entnehmen.

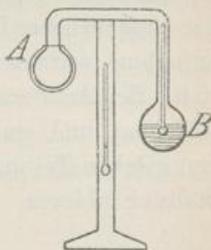


Fig. 121.

Nach ganz demselben Prinzip, aber wesentlich besser ist das Regnaultsche Hygrometer gebaut.

Die genannten Methoden haben das Unbequeme, dass sie jedesmal einen Versuch nötig machen, nicht aber die gesuchte Grösse direkt abzulesen gestatten, wie Thermometer und Barometer. Dies

ist möglich bei den folgenden, freilich auch weniger zuverlässigen Apparaten.

4. Das Psychrometer von August besteht aus zwei Thermometern. Das eine gibt die Lufttemperatur an, die Kugel des anderen ist in ein Lämpchen gewickelt, welches durch einen Docht mit einem Wassergefäss in Verbindung steht und dadurch stets feucht gehalten wird. Von dem Lappen verdunstet Wasser, um so stärker, je trockener die äussere Luft ist. Daher wird die vom Lappen umhüllte Kugel abgekühlt, und aus der Differenz der Temperatur zwischen dem feuchten und trockenen Thermometer kann man einen Schluss auf den Feuchtigkeitsgehalt ziehen. Die Stärke der Verdunstung hängt aber auch noch davon ab, wie schnell die vom Lappen gebildeten Dämpfe fortgeführt werden. Bei Wind ist daher die Temperaturniedrigung grösser, ebenso in grossen Räumen grösser als in kleinen. Dies wird durch empirische Konstanten ausgeglichen.

5. Endlich ist noch das Haarhygrometer zu erwähnen: ein entfettetes Frauenhaar ist mit seinem oberen Ende festgemacht, während das untere Ende um ein Rädchen geschlungen ist und ein kleines Gewicht trägt. Wenn dies Ende sich senkt oder hebt, wird daher das Rädchen nach rechts oder links gedreht. Das Haar ist nun hygroskopisch, nimmt daher je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft mehr oder weniger Wasser auf; bei Wasseraufnahme verlängert sich aber das Haar, bei Abgabe verkürzt es sich. Bei Aenderung des Feuchtigkeitsgehalts dreht sich daher das Rädchen, und ein an ihm angebrachter Zeiger, der sich vor einer empirischen Teilung dreht, lässt die relative Feuchtigkeit aus seiner Stellung ablesen.

§ 155. Als ganz allgemeine Wirkung der Wärme haben wir bisher gefunden, dass sie den Zusammenhang zwischen den Molekeln lockert; das macht sich kenntlich, indem sie erst den festen Körper ausdehnt, dann ihn in Flüssigkeit verwandelt, dann diese ausdehnt, endlich sie in Dampf überführt, welcher sich auch wieder ausdehnt.

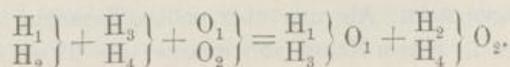
Damit sind aber die möglichen Wirkungen noch nicht erschöpft, sondern es kommt noch eine in derselben Richtung: die Dissociation. Man versteht darunter die Zerfällung eines Molekels in kleinere Molekeln oder in seine Atome. Nachdem wir z. B. Eis in Wasserdampf verwandelt haben, bewirkt die weitere Wärmezufuhr die Zerfällung in Wasserstoff und Sauerstoff; ebenso aber

wird z. B. das Chlormolekel mit steigender Temperatur immer mehr zerspalten, wie die abnehmende Dampfdichte (§ 136) zeigt. Das endliche Ziel der Wärmewirkung ist offenbar die Zerfällung in lauter isolierte Atome.

Bei der Dissociation wird Wärme verbraucht, und zwar auch wieder pro Masseneinheit eine ganz bestimmte Zahl von Kalorien, gerade wie beim Schmelzen oder Verdampfen. Ebenso wie bei jenen Aenderungen ist aber der Prozess auch in umgekehrter Weise ausführbar, und dann wird genau dieselbe Wärmemenge frei, die für die Dissociation verbraucht wird. Diese Umkehrung ist die Herstellung einer chemischen Verbindung. In den letzten Jahrzehnten sind die Wärmevorgänge beim Mischen zweier Flüssigkeiten, welches von Zerlegung und Bildung chemischer Verbindungen begleitet ist, beim Auflösen, bei Verbindung mit Sauerstoff u. s. w. namentlich durch Thomsen und Berthelot sehr eingehend studiert worden. Thomsen hat für die dabei entwickelte oder verbrauchte Wärme den Namen Wärmetönung eingeführt, welche also positiv oder negativ sein kann.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Wärmeentwicklung, welche fast stets eine Verbindung begleitet, nur vom Anfangszustand und Endzustand abhängt, nicht aber vom Wege, auf welchem man von einem in den anderen kommt. Wir können z. B. 1 Molekel Kohle mit 2 Molekeln Sauerstoff verbrennen zu Kohlensäure; dabei werde die Wärme A entwickelt. Wir erreichen aber denselben Endzustand, indem wir zuerst C mit 1 O zu Kohlenoxyd verbrennen — die entwickelte Wärme sei B —, dann das Kohlenoxyd mit 1 O zu CO_2 verbrennen, dabei sei die Wärme C. Dann ist $A = B + C$.

Weiter hat sich gezeigt, dass der Verbindung zweier Elemente unter allen Umständen die Entwicklung derselben Wärmemenge entspricht. Die entwickelte Wärme ist in gewissem Sinne ein Aequivalent für die verloren gegangene potentielle Energie der chemischen Affinität; wir können die Wärme aber nicht direkt als Maß der Affinität nehmen, weil mit den Verbindungen stets auch Zerlegungen verknüpft sind; die Bildung zweier Wassermolekeln aus 2 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffmolekel geschieht wahrscheinlich nach folgendem Schema



Ausser den beiden Verbindungen, die Wärme entwickeln, kämen also auch drei Trennungen vor, die Wärme verbrauchen, und wir beobachten nur die Differenz.

Es ist weiter die wichtige Thatsache gefunden worden, dass, wenn verschiedene Verbindungen sich bilden können, z. B. beim Zusammenbringen mehrerer Substanzen, stets die entstehen, welche mit der grössten Wärmeentwicklung verbunden sind.

D. Mechanische Wärmetheorie und kinetische Gastheorie.

§ 156. Wir sind bei den bisher besprochenen Erscheinungen aus dem Gebiet der Wärme nicht auf das wirkliche Wesen der Wärme eingegangen, sondern haben die Wärme als einen seiner Menge nach unveränderlichen Stoff behandelt, welcher eventuell „latent“ werden kann, aber bei Umkehrung des Prozesses immer wieder erscheint.

Es gibt indessen zahlreiche andere Erscheinungen, bei denen das nicht geht und welche uns das wirkliche Wesen der Wärme erkennen lassen.

Als ein Grundprinzip haben wir gefunden, dass Energie nicht verloren gehen kann, sondern nur in andere Form verwandelt wird. Wenn aber ein schwerer Körper auf eine Unterlage fällt, wenn wir mit einem Hammer aufschlagen, wenn durch Reibung Geschwindigkeit verloren geht, so sind das alles Fälle, in welchen scheinbar Arbeit verloren geht, indem die kinetische Energie der Massen verringert wird, ohne dass dafür potentielle Energie auftritt. Aber dieser Verlust ist nur scheinbar; sehen wir genauer zu, so findet sich, dass in allen diesen Fällen die Körper sich erhitzen. Graf Rumford hat zuerst Versuche angestellt, welche bewiesen, dass man durch mechanische Arbeit beliebige Mengen Wärme erzeugen könne, indem er durch stumpfe Bohrer Metallmassen ausbohren liess. Aus diesen Versuchen folgte unmittelbar, dass Wärme kein Stoff sein könne, denn ein solcher lässt sich weder schaffen noch vernichten. Daher wurde der Rumfordsche Versuch viel bestritten, es wurde auch wohl angenommen, die spezifische Wärme des Metallpulvers sei kleiner als die des festen Metalls, und bei der Verwandlung in Pulver werde sozusagen die Wärme aus dem Metall herausgedrückt. Als nun aber andere Versuche zeigten, dass zwei Eisstücke in einem Raum von weniger als 0° an einander ge-

rieben schmelzen, war diese Erklärung unhaltbar, denn die spezifische Wärme des Wassers ist doppelt so gross, als die des Eises.

Wir sind so zu dem Schlusse gezwungen, dass die Wärme kein Stoff sei, sondern eine Form der Energie; man hat daher angenommen, die Molekeln der Körper seien in fortwährender Bewegung und die lebendige Kraft der Molekularbewegung sei die Wärme. Dass wir von einer solchen Bewegung nichts sehen, ist kein stichhaltiger Einwand, denn alle Annahmen und Schlüsse führen zu so kleinen Dimensionen der Molekeln — etwa 1 milliontel *mm* Durchmesser —, dass wir sie nicht sehen können.

Wenn Wärme Energie ist, so muss, wie zuerst R. Mayer 1842 ausgesprochen hat, durch eine bestimmte Arbeit eine ganz bestimmte Wärmemenge entwickelt werden, es wird eine Anzahl Kilogrammometer zu leisten sein, um 1 Kalorie zu erzeugen. Die experimentelle Bestimmung dieser Zahl, des mechanischen Wärmeäquivalentes, ist James Prescott Joule durch zahlreiche, ausgezeichnete Untersuchungen gelungen. Er verfuhr meist so, dass er fallende Gewichte eine bekannte Arbeit leisten liess, welche ganz auf Hervorbringung von Reibung in Flüssigkeiten oder zwischen festen Körpern verwandt, d. h. in Wärme verwandelt wurde, die nun kalorimetrisch bestimmt wurde. Joule fand für das mechanische Wärmeäquivalent: $E = 424$ Kilogrammometer, d. h. zur Erzeugung einer grossen Kalorie sind 424 Kilogrammometer nötig, oder 1 Kalorie repräsentiert so viel Energie, wie nötig ist, um 1 *kg* 424 *m* hoch zu heben. Der reziproke Wert, $\frac{1}{424}$, welcher angibt, wie viel Kalorien 1 Kilogrammometer hervorbringt, wird das kalorische Aequivalent der Arbeit genannt.

§ 157. Bei dieser Auffassung der Wärme, und indem wir die Wärme nach mechanischem Maß messen, d. h. jede Kalorie gleich 424 Kilogrammometer rechnen, bestätigt sich das Prinzip von der Erhaltung der Energie auch bei allen den Erscheinungen, bei denen Wärme in Betracht kommt. Bei Verlust von kinetischer Energie der Massen, z. B. beim Hämmern, tritt kinetische Energie der Molekeln, d. h. Wärme auf, und zwar genau dieselbe Menge.

Wir nehmen also an, die Molekeln aller Körper, der festen, flüssigen und gasförmigen, seien in dauernder Bewegung, deren Geschwindigkeit wächst mit steigender Temperatur.

Wenn wir einem Körper Wärme zuführen, wächst also die kinetische Energie der Molekeln, sie prallen heftiger an einander und aus einander. Wahrscheinlich beruht die scheinbare Abstossungskraft der Molekeln nur in dieser Wirkung der Stösse. Kommen wir zum Schmelzpunkt oder Siedepunkt, so wird der Molekularzusammenhang erheblich gelockert, die Molekeln werden getrennt gegen ihre Anziehungskraft. Dazu wird Arbeit verbraucht, denn die getrennten Molekeln besitzen mehr potentielle Energie, und diese Arbeit wird von der Wärme geleistet, die „latent“ wird. In Wahrheit ist also die latente Wärme gar nicht mehr als Wärme, als kinetische Energie, vorhanden, sondern in die gleichwertige Menge potentieller Energie verwandelt. Dasselbe ist der Fall bei der Dissociation. Wenn umgekehrt eine chemische Verbindung hergestellt wird, oder Kondensation, Krystallisation oder Gefrieren eintritt, so verwandelt sich die potentielle Energie wieder in kinetische, in Wärme.

Wenn wir irgend eine Masse auf kleineres Volumen bringen, die Molekeln nähern, so nimmt die potentielle Energie ab, dafür muss kinetische auftreten. Daher haben wir bei Kompression Erwärmung, bei Dilatation Abkühlung.

Damit sind die Hauptwirkungen der Wärme nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie flüchtig skizziert.

§ 158. Es sei hier noch eine interessante Anwendung der Jouleschen Zahl erwähnt. Die Sonne sendet seit Millionen Jahren enorme Mengen von Wärme aus; die Wärme ist so gross, wie sie durch das jährliche Verbrennen einer Kohlschicht von 17 Meilen Dicke auf der ganzen Sonnenoberfläche erzeugt werden würde. Dieser Wärmeverlust muss nun irgendwie ersetzt werden, wenn sich die Sonne nicht in bemerkbarer Weise abkühlen soll. Thomson nahm an, es fielen in die Sonne bedeutende Mengen von Meteoren; deren lebendige Kraft wird dabei vernichtet und dafür Wärme erzeugt. Er berechnete, dass, wenn die Erde plötzlich in die Sonne hineinfiele, die durch den Stoss entwickelte Wärme für 95 Jahre den Wärmeverlust decken könnte, während ein Hineinfallen des Jupiter sogar für 32000 Jahre genügen würde.

v. Helmholtz hat eine andere, wahrscheinlichere Hypothese aufgestellt: bei Abkühlung muss sich die Sonnenkugel zusammenziehen; diese Zusammenziehung, die Annäherung der Molekeln, macht aber Wärme frei. v. Helmholtz berechnet, dass die Ver-

kleinerung des Durchmessers um $\frac{1}{10000}$ so viel Wärme entwickelt, wie für 2000 Jahre nötig ist, und eine Zusammenziehung der Sonne bis zur Dichte der Erde würde für 17 Millionen Jahre den Wärmeverlust ersetzen.

§ 159. Die Auffassung der Wärme als lebendige Kraft der Molekularbewegung gestattet die Wärmeerscheinungen auf die gleiche Stufe wie die mechanischen Vorgänge zu stellen und der Rechnung zu unterwerfen; so ist namentlich durch Clausius¹⁾ die mechanische Wärmetheorie ausgebildet worden, welche sich ungemein fruchtbringend erwiesen hat. Die ganze Theorie beruht im wesentlichen auf zwei Sätzen; der erste Hauptsatz sagt aus, dass Wärme und Arbeit sich ersetzen können, dass also — wenn man den Satz von der Erhaltung der Energie zu Hilfe nimmt — eine zugeführte Wärmemenge sich wiederfindet, teils in der Zunahme des Wärmeinhalts des Körpers, teils in geleisteter äusserer Arbeit.

Während der erste Hauptsatz lehrt, dass jede Kalorie gleich 424 Kilogrammometer ist, zeigt der zweite Hauptsatz — der hier nicht ausführlicher erörtert werden kann —, dass doch nicht immer jede Kalorie auch wirklich in Arbeit verwandelt werden kann. Sadi Carnot (1824) verglich die Arbeitsleistung durch Wärme mit der durch Wasser. Letzteres kann Arbeit nur leisten, indem es von einem höheren Niveau auf ein niedrigeres herabsinkt. Bei Dampfmaschinen haben wir zuerst die Wärme bei der hohen Temperatur des Dampfkessels, am Schluss bei der niedrigen des Kondensators, und Carnot meinte daher, durch dieses Herabsinken der Wärme von hoher Temperatur zu niedriger werde Arbeit geleistet, ohne dass Wärme verbraucht werde, die er für einen Stoff hielt. Clausius führte dann aber aus, dass, während ein Teil der Wärme zu Arbeit verbraucht werde, wirklich gleichzeitig immer ein anderer Teil zu niedriger Temperatur herabsinken müsse. Er sprach diesen Satz umgekehrt aus: Wärme kann ohne Arbeitsverbrauch nicht von einem kühleren zu einem wärmeren Körper übergehen.

Der zweite Hauptsatz ergibt das Verhältnis der Wärmemengen, die bei einem solchen Prozess in Arbeit verwandelt werden, resp. herabsinken.

¹⁾ Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 3 Bände, Braunschweig, Vieweg. — Zeuner, Technische Thermodynamik, Leipzig 1887.
Kayser, Physik. 3. Aufl.

Es ergibt sich daraus, dass eine Kalorie zwar immer gleich 424 Kilogramm-meter ist, aber in diese nur verwandelt werden kann, wenn sie sich in einem Körper befindet, der heisser ist, als seine Umgebung. Wärme von niedriger Temperatur können wir nicht in Arbeit verwandeln. Da nun bei allen wirklichen Vorgängen Wärme von hoher Temperatur durch Leitung und Strahlung in Wärme von niedriger Temperatur verwandelt wird, also für Umsetzung in Arbeit verloren geht, so wächst im Weltall die nicht mehr in Arbeit umsetzbare Wärme, sie strebt einem Maximum zu. Wenn dies erreicht ist, wenn keine Arbeit, keine Bewegung mehr existiert, herrscht absoluter Tod.

§ 160. Ein Resultat der mechanischen Wärmetheorie haben wir schon erwähnt (§ 129): den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt. Hier sei noch ein zweites Resultat angeführt: Es ist schon mehrfach erwähnt, dass, wenn wir einen Körper komprimieren, derselbe sich erwärmt. Ist der komprimierte Körper ein Gas, so wächst daher dessen Druck nicht nur durch die Volumabnahme, sondern auch durch die Temperatursteigerung. Das Mariottesche Gesetz, dass der Druck umgekehrt proportional dem Volumen ist: $\frac{p_1}{p} = \frac{v}{v_1}$, sieht von der Temperaturänderung ab, es gilt nur für konstante Temperatur, für einen isothermen Prozess, bei welchem die Kompression oder Ausdehnung so langsam vor sich geht, dass die entstehende Erwärmung oder Abkühlung sich nach aussen ausgleichen kann. Es sind aber solche Vorgänge gar nicht selten, wo die Ausgleichung nicht stattfinden kann, entweder weil das Gas in eine die Wärme schlecht leitende Hülle eingeschlossen ist, oder häufiger, weil die Aenderung zu schnell vor sich geht. Man nennt solche Aenderungen adiabatische oder isentropische. Die mechanische Wärmetheorie lehrt, dass für solche Aenderungen die Gleichung gilt: $\frac{p_1}{p} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^k$, wo k das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeutet. Daraus kann man durch die Gleichung $p v = R T$ erhalten: $\frac{T_1}{T} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{k-1}$. Diese Gleichung gestattet die Temperaturerhöhung zu berechnen, welche einer bestimmten schnellen Volumänderung entspricht. Nehmen wir z. B. ein Volum v von Luft bei $t^\circ = 0^\circ \text{C.}$, d. h. $T = 273^\circ$, und komprimieren es bis $v_1 = \frac{1}{2} v$,

$\frac{1}{4} v, \frac{1}{10} v$, so berechnet sich, da für Luft $k = 1,41$ ist, die entstehende Temperatur zu $T_1 = 363, 482, 702$ oder $t_1 = 90^\circ \text{C.}, 209^\circ \text{C.}, 429^\circ \text{C.}$, d. h. also: Luft von 0° auf $\frac{1}{10}$ komprimiert erhitzt sich auf 429°C.

Das wird z. B. beim pneumatischen Feuerzeug benutzt: es besteht aus einer unten verschlossenen Röhre, in welcher durch einen dicht schliessenden Stempel Luft komprimiert werden kann. Dieselbe erhitzt sich dabei so stark, dass ein an der unteren Stempelfläche befestigtes Stück Feuerschwamm oder Schiessbaumwolle sich entzündet.

Andererseits wird die Abkühlung bei Ausdehnung zu Maschinen für Kälteerzeugung benutzt. Man komprimiert die Luft und beseitigt die Kompressionswärme, etwa indem das Kompressionsgefäss in fließendem Wasser steht; lässt man dann die Luft sich wieder rasch ausdehnen, so kühlt sie sich sehr bedeutend ab, weit unter 0° ; durch sie kann man Wasser zum Gefrieren bringen oder Räume kühlen.

Die Kenntnis des mechanischen Wärmeäquivalents gestattet auch c_v , die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, aus c_p zu berechnen.

Wenn wir eine Gasmasse, denken wir 1 kg , einmal bei konstantem Volumen, das andere Mal bei konstantem Druck erwärmen, so muss sich im zweiten Fall das Gas gegen den äusseren Druck ausdehnen und dabei Arbeit leisten, im ersten Fall nicht. Die Differenz der beiden spezifischen Wärmen wird daher das Äquivalent dieser Arbeit sein müssen. Die Arbeit ist leicht auszurechnen, wenn wir uns das Gas etwa in einem cylindrischen Gefäss abgeschlossen denken durch einen gewichtslosen Stempel, auf welchem der Atmosphärendruck ruht. Der Querschnitt des Stempels sei q , der Atmosphärendruck p , so ist qp die auf den Stempel wirkende Kraft. Dehnt sich das Gas vom Volumen v_1 bis v_2 aus bei der Erwärmung um 1° , so werde der Stempel verschoben um h . Dann ist die Arbeit = Kraft \times Verschiebung = hqp . Es ist aber hq gleich der Volumzunahme = $v_2 - v_1$, also die Arbeit $A = p(v_2 - v_1)$. Sie ist äquivalent $c_p - c_v$, d. h. dem mechanischen Wert dieser Wärmemenge gleich, also $A = p(v_2 - v_1) = E(c_p - c_v)$. Weiter ist nach dem Gay-Lussacschen Gesetz $p v_1 = p v_0(1 + \alpha t)$, wenn die Anfangstemperatur der Gasmasse t war, und nach Erwärmung

um 1° : $p v_2 = p v_0 (1 + \alpha [t + 1])$, daher $A = p (v_2 - v_1) = p v_0 \alpha$,
 folglich: $c_p - c_v = \frac{p v_0 \alpha}{E}$.

Für p hat man den Druck der Atmosphäre, für v_0 das Volumen der Gasmasse bei 0° , für α den Ausdehnungskoeffizienten, $\frac{1}{273}$, für E den Wert 424 Kilogramm-meter einzusetzen. Rechnen wir z. B. für Luft $c_p - c_v$ aus: da die Einheiten für E Kilogramm und Meter sind, wollen wir sie auch bei den anderen Grössen beibehalten. p ist dann in Kilogramm der Atmosphärendruck auf 1 qm , also $p = 10333$ (§ 101), v_0 das Volumen von 1 kg Luft in Kubikmetern, $v_0 = 0,7733$ (§ 96). Daher wird: $p v_0 \alpha = 29,27$ und $c_p - c_v = 0,0690$. Da $c_p = 0,2375$ (§ 150), folgt $c_v = 0,1685$, während das Verhältnis der spezifischen Wärme $k = 1,41$ ergibt: 0,1684.

§ 161. Die mechanische Wärmetheorie braucht keine Kenntnis über die Art der Bewegung der Molekeln; eine solche ist auch unmöglich, solange wir nichts Näheres über das Gesetz wissen, nach welchem die Molekeln sich anziehen. Diese Anziehung ist stark bei den festen und flüssigen Körpern; bei den Gasen dagegen wird durch das Expansionsbestreben nachgewiesen, dass die Anziehung nur sehr klein sein kann. Vernachlässigen wir sie zunächst ganz, so wirken auf die Gasmolekeln (ausser der sehr unbedeutenden Schwere) gar keine Kräfte, dieselben müssen sich dann infolge der Trägheit mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig fortbewegen, bis sie irgendwo anstossen. Auf dieser Annahme ist zuerst von Krönig eine mathematische Theorie der Gase, die kinetische Gastheorie¹⁾, begründet worden, welche dann durch Clausius und Maxwell ausgebaut worden ist und zu sehr wichtigen Resultaten geführt hat; es lassen sich alle Erscheinungen der Gase aus dieser einfachen Annahme ableiten. Es soll im folgenden ganz kurz einiges von diesen Ergebnissen mitgeteilt werden.

Befindet sich das Gas in einem geschlossenen Gefäss, so stossen die Molekeln fortwährend gegen die Wände und prallen zurück; die Wirkung der Stösse nehmen wir als den Druck des Gases wahr. Wir können diese Wirkung und damit den Druck folgendermassen berechnen: Ein Gas fülle einen parallelepipedischen

¹⁾ O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau.

Raum mit den Kanten α , β , γ , dann ist das Volumen $v = \alpha\beta\gamma$. In der Volumeinheit seien N Molekeln, im Volumen v also $N\alpha\beta\gamma$. Diese sollen sich mit der Geschwindigkeit u nach allen Richtungen bewegen. Wir können dann annehmen, $\frac{1}{3}$ aller Teilchen bewege sich in jeder der drei Koordinatenrichtungen hin und her, also $\frac{1}{3} N\alpha\beta\gamma$ fliege parallel zu α hin und her; diese Teilchen treffen auf die Flächen $\beta\gamma$ und bewirken hier den Druck. Wir fassen eine dieser Flächen ins Auge, denken sie uns als Stempel, den wir festhalten müssen, damit die Stösse der Molekeln ihn nicht heraus-treiben; ein Molekel sei eben angestossen, es prallt zurück, durchläuft den Weg α , stösst an der gegenüberliegenden Wand an, prallt zurück, durchläuft wieder α und stösst zum zweitenmal an der ersten Wand an. Zur Durchlaufung dieses Weges 2α braucht das Molekel bei seiner Geschwindigkeit u die Zeit $t = \frac{2\alpha}{u}$, es stösst

also in der Zeiteinheit $\frac{u}{2\alpha}$ mal gegen die erste Wand. Bei jedem Stoss ändert es die Richtung seiner Geschwindigkeit; nennen wir die des ankommenden Teilchens $+u$, so ist die des zurückprallenden $-u$, die Geschwindigkeit ändert sich also um $2u$, folglich ist der Verlust an Bewegungsmenge beim Stoss $2mu$. Genau dieselbe Bewegungsmenge gewinnt aber die Wand nach dem Satz über die Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung (§ 52). Bei einem Stoss gewinnt also die Wand $2mu$. Da jedes Teilchen in der Sekunde $\frac{u}{2\alpha}$ mal anstösst, gewinnt die Wand von ihm $2mu \cdot \frac{u}{2\alpha} = \frac{mu^2}{\alpha}$.

Da nun $\frac{1}{3} N\alpha\beta\gamma$ in dieser Richtung hin und her fliegen und anstossen, ist also die Wirkung aller Teilchen auf die Wand $\beta\gamma$:

$$\frac{1}{3} N\alpha\beta\gamma \cdot \frac{mu^2}{\alpha} = \frac{1}{3} Nmu^2\beta\gamma.$$

Dies ist der Druck auf die Wand. Bezeichnen wir den Druck auf die Flächeneinheit mit p , so ist der auf die Wandfläche $\beta\gamma$ gleich $p\beta\gamma$, also haben wir

$$p\beta\gamma = \frac{1}{3} Nmu^2\beta\gamma \text{ oder } p = \frac{1}{3} Nmu^2.$$

m ist die Masse jedes Teilchens, N ihre Zahl in der Volumeinheit,

also Nm gleich der ganzen Masse in der Volumeinheit, gleich der Dichte ρ , folglich $p = \frac{1}{3} \rho u^2$.

Diese Gleichung enthält das Mariottesche Gesetz, dass der Druck p proportional der Dichte ρ ist.

Für den Einfluss der Temperatur finden wir folgendes: das Gay-Lussac-Mariottesche Gesetz ist $p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, oder wenn wir für $\frac{1}{v}$ die Dichte ρ setzen: $p = k \rho (1 + \alpha t)$. Durch Vergleich mit $p = \frac{1}{3} \rho u^2$ folgt $k(1 + \alpha t) = \frac{1}{3} u^2$ (1). Wenden wir ferner beide Gleichungen auf $t = 0$ an, nennen für diese Temperatur die Molekulargeschwindigkeit u_0 , so ist $p = k \rho$ und $p = \frac{1}{3} \rho u_0^2$, also $k = \frac{1}{3} u_0^2$ (2). Dividieren wir (1) durch (2), so folgt $\frac{u^2}{u_0^2} = (1 + \alpha t)$ oder $u^2 = u_0^2 (1 + \alpha t)$. Führen wir die absolute Temperatur ein, setzen $\alpha = \frac{1}{273}$, so ist $u^2 = \frac{u_0^2}{273} T$, oder, da $\frac{u_0^2}{273}$ eine Konstante für jedes Gas: $u^2 = C^2 T$, $u = C \sqrt{T}$, d. h. die Molekulargeschwindigkeit ist proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur. Die Gleichung $p = \frac{1}{3} \rho u^2$ gibt daher auch das Gay-Lussacsche Gesetz.

Da die Wärme eines Gases gleich der kinetischen Energie seiner Molekularbewegung ist, also $= \Sigma \frac{1}{2} m u^2$, folgt, dass die Wärme proportional der absoluten Temperatur wächst, dass beim absoluten Nullpunkt die Wärme und die Molekulargeschwindigkeit $= 0$ sind.

Wenn Gase die gleiche Temperatur haben, so bedeutet das also, dass ihre Molekeln die gleiche kinetische Energie besitzen, also gleich starke Stöße gegen die Wand ausführen. Ist auch der Druck gleich, so müssen daher auch gleich viel Stöße gegen die Wand stattfinden, d. h. es müssen gleich viel Molekeln vorhanden sein. Wir haben so die Avogadrosche Regel, dass Gase von gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viel Molekeln besitzen.

Die Gleichung $p = \frac{1}{3} \rho u^2$ gestattet eine höchst interessante Rechnung; da wir nämlich für die Gase für jede Temperatur T

und Druck p die Dichte ρ kennen, so können wir u , die Molekulargeschwindigkeit bei dieser Temperatur, ausrechnen. So findet man z. B. bei 0°C . für H: $1843 \frac{m}{sec}$, O: $461 \frac{m}{sec}$, N: $492 \frac{m}{sec}$, Luft: $485 \frac{m}{sec}$.

In Wahrheit bewegen sich aber nicht alle Molekeln mit der gleichen Geschwindigkeit; was wir berechnet haben, ist nur ein Mittelwert aus allen vorkommenden Geschwindigkeiten, die zwischen 0 und ∞ liegen. Ein von Maxwell mittelst Wahrscheinlichkeitsrechnung gefundener wichtiger Satz gestattet, die Verteilung der Geschwindigkeiten unter die Molekeln zu berechnen; es zeigt sich, dass die grosse Mehrzahl der Molekeln Geschwindigkeiten haben, die dem Mittelwert sehr nahe kommen, nur sehr wenige weichen weit davon ab.

§ 162. Die Molekeln auch der chemischen Elemente sind noch zusammengesetzt aus Atomen. Durch die Zusammenstösse zwischen den Molekeln werden auch die Atome in ihnen erschüttert und erhalten Energie. Clausius zeigt, dass die Atomenergie immer proportional zur Molekularenergie wachsen muss. Nur wenn ein Dampf einatomige Molekeln hätte, wie es die Chemie z. B. für Quecksilber annimmt, würde die besondere Atomenergie gleich 0 sein. Es lässt sich zeigen, dass in dem Fall das Verhältnis der spezifischen Wärme für das Gas gleich $\frac{5}{3}$ werden muss, und zwar auf folgende Weise:

Die Wärme-(Molekular-)Energie der Volumeinheit des Gases ist, wenn ρ die Dichte bedeutet: $K = \frac{1}{2} \rho u^2$, der Druck $p = \frac{1}{3} \rho u^2$, also $K = \frac{3}{2} p$. — Die Gesamtenergie H des Gases, oder die Summe von Molekular- und Atomenergie erhalten wir in der Wärmemenge, welche nötig ist, um die Volumeinheit bei konstantem Volumen von 0° bis T° zu erwärmen, also $H = \rho c_v T$, oder wenn wir die Wärme nach mechanischem Mass messen: $H = E \rho c_v T$, wo E das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet. Um damit K zu vergleichen, wollen wir es umformen: Um die Masse ρ von 0° bis auf T° zu erwärmen bei konstantem Druck oder konstantem Volumen, sind verschiedene Wärmemengen nötig: $c_p \rho T$ und $c_v \rho T$. Ihre Differenz

ist gleich der Arbeit, welche im ersten Falle bei der Ausdehnung geleistet wird. (Vgl. § 160.) Sie ist gleich der Volumänderung mal dem Drucke, also wenn das Volumen, wie hier, von 0 bei 0° auf v bei T° wächst, gleich $p v$, oder da bei uns $v = 1$ sein soll, einfach gleich p . Also $E(c_p - c_v) \rho T = p$. Folglich können wir schreiben:

$$K = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} E(c_p - c_v) \rho T \text{ und } \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v}.$$

Ist nun das Gas einatomig, so ist die Gesamtenergie H gleich der Molekularenergie K , $\frac{K}{H} = 1 = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v}$, also $\frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{2}{3}$,
 $\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$.

Für Quecksilberdampf fanden Kundt und Warburg dies Verhältnis in der That $\frac{5}{3}$, der Dampf ist also einatomig. Dasselbe fand sich für Argon und Helium.

§ 163. Die wichtigsten Folgerungen hat die kinetische Gastheorie in Bezug auf Reibung, Diffusion und Wärmeleitung in den Gasen ergeben, welche alle als unmittelbare Folge der Molekularbewegung erscheinen.

Grenzen zwei Gasschichten, 1 und 2, an einander, so werden Molekeln aus 1 auch nach 2 hinüberfahren, teils nach 1 zurückgestossen werden, teils weiter eindringen; ebenso werden Molekeln von 2 nach 1 kommen, kurz, es wird allmählich eine Mischung in der Grenzfläche eintreten, die dann weiter fortschreitet. Bestehen nun die Molekeln aus verschiedener Masse, sind sie chemisch different, so nennen wir diese Mischung Diffusion. — Ist die Gasschicht 1 in Ruhe, d. h. haben die Molekeln nach allen Richtungen die gleiche Wärmegeschwindigkeit u , strömt dagegen die Schicht 2 an 1 entlang, d. h. haben die Molekeln 2 ausser der Geschwindigkeit u alle noch eine Komponente v in der Strömungsrichtung, so wird durch Eintreten der Molekeln 1 ohne diese Komponente in 2 der Mittelwert von v sinken, d. h. die Schicht 2 wird verzögert werden; umgekehrt kommen nach 1 Teilchen mit v , so dass der Mittelwert von v in 1 von 0 an wächst, d. h. die Schicht 1 wird mit fortgerissen. Diese Erscheinung haben wir Reibung genannt. — Haben endlich die Schichten verschiedene Temperatur, d. h. haben

z. B. die Molekeln 1 grössere lebendige Kraft als die Molekeln 2, so wird durch die Mischung der Mittelwert der lebendigen Kraft in 1 sinken, in 2 steigen, d. h. 1 wird kälter werden, 2 wärmer; das nennen wir Wärmeleitung.

Diffusion, Reibung, Wärmeleitung stellen sich also dar als Uebertragung von Masse, Geschwindigkeit, lebendiger Kraft durch die Molekularbewegung; alle drei scheinbar gar nicht verwandten Erscheinungsklassen werden also in ganz gleicher Weise von der Molekulargeschwindigkeit abhängen.

Mit welcher Schnelligkeit die Gase sich mischen, das wird hauptsächlich bedingt durch die Strecke, welche ein Molekel durchlaufen kann, bevor es anstösst; denn je grösser diese Strecke ist, desto weiter wird ein Molekel 1 gleich nach 2 eindringen. Diese Grösse, der Weg zwischen zwei Stössen, heisst freie Weglänge.

Da also von ihr z. B. der Reibungskoeffizient abhängt, kann man aus letzterem die freie Weglänge berechnen, dann auch aus ihr und der Molekulargeschwindigkeit, d. h. dem in einer Sekunde durchlaufenen Weg, die Zahl der Zusammenstösse in der Sekunde.

So findet man für 0° und 760 mm Druck:

	H	O	N
Freie Weglänge	0,0000185 mm	0,0000106 mm	0,0000099 mm
Stosszahl	9480 Mill.	4065 Mill.	4760 Mill.

Andere Betrachtungen haben endlich auch Durchmesser, Volum, Gewicht und Zahl der Molekeln im Kubikcentimeter angenähert berechnen lassen. So ist der Durchmesser des Luftmolekels 0,0000003 mm, sein Gewicht 1 Zehntillionstel mg, und im Kubikcentimeter sind 21 Trillionen enthalten bei 0° und 760 mm Druck.

§ 164. Die Gleichung der kinetischen Gastheorie:

$$p = \frac{1}{3} N m u^2$$

ergab das Mariottesche und Gay-Lussacsche Gesetz. Wir wissen aber, dass beide nur angenähert richtig sind (§ 103 und § 124), folglich werden die Grundlagen der Theorie auch nicht ganz richtig sein, und wir können sie noch verbessern. Wir berücksichtigen

dazu die, wenn auch sehr geringe Anziehung zwischen den Molekeln und ihr Volumen. Wir wollen obige Gleichung auf ein Gasvolumen v anwenden; in demselben befinden sich vN Molekeln, nennen wir diese Zahl n , so ist $vN = n$, $N = \frac{n}{v}$. Setzen wir das in die Gleichung ein, so können wir sie schreiben: $p v = \frac{1}{3} n m u^2$ oder $\frac{1}{2} n m u^2 = \frac{3}{2} p v$. Dies können wir in Worten so interpretieren: links steht die lebende Kraft der vorhandenen n Molekeln; diese Energie findet auf der rechten Seite ihr Aequivalent darin, dass das Volumen v , unter dem Druck p von den Molekeln erfüllt, durchschwirrt wird.

Nun ist es aber nicht nur der äussere Druck p , der die Molekeln zusammenhält, sondern die eigene Anziehung kommt hinzu; wir können ihre Wirkung ausdrücken durch Zusatz des sehr kleinen äusseren Druckes p' . p' aber muss mit der Gasdichte wachsen, da die Molekeln dabei näher kommen, und zwar proportional dem Quadrat der Dichte, weil bei zunehmender Dichte sowohl die anziehenden als die angezogenen Molekeln näher kommen, oder umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens, also $p' = \frac{a}{v^2}$.

Weiter aber steht den Molekeln nicht der ganze Raum v zur Bewegung zur Verfügung, da die Molekeln selbst einen Teil dieses Raumes einnehmen. Nennen wir das Volumen aller Molekeln in v , oder vielmehr eine dem proportionale Grösse, b , so haben die Molekeln nur $v - b$ zur Verfügung und erfüllen dies unter dem Druck $p + p' = p + \frac{a}{v^2}$.

So haben wir $\frac{1}{2} n m u^2 = \frac{3}{2} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)$. Berücksichtigen wir endlich, dass u^2 proportional der absoluten Temperatur ist, oder $u^2 = u_0^2 (1 + \alpha t)$, so können wir schreiben:

$$\frac{1}{2} n m u_0^2 (1 + \alpha t) = \frac{3}{2} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b),$$

oder: $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = C (1 + \alpha t).$

Diese Gleichung, welche von van der Waals¹⁾ abgeleitet wurde, ist eine Zustandsgleichung der Gase, welche an Stelle der nur angenäherten $p v = R T$ zu setzen ist. Sie gibt in der That nahezu richtig das Verhalten der Gase bei Kompression und Erwärmung, gestattet die kritische Temperatur zu berechnen u. s. w. Sie ist also viel vollkommener als die alte Gleichung.

E. Leitung und Strahlung der Wärme.

§ 165. Wir haben bisher das Wesen und die Wirkung der Wärme untersucht, nicht aber die Art, wie wir einem Körper Wärme zuführen oder entziehen.

Wenn zwei verschieden warme Körper in Berührung sind, oder verschiedene Stellen desselben Körpers verschieden warm sind, so findet ein Ausgleich statt, welcher mit gleicher Temperatur endet. Wir nennen dies Wärmeleitung. Hier ist der Wärmeübergang sozusagen ein kontinuierlicher, die Wärme fließt von Teilchen zu Teilchen der ponderablen Materie.

Wir kennen aber noch eine andere Art der Uebertragung von einem Körper auf einen beliebig entfernten zweiten, wobei im Zwischenraum die Wärme nicht bemerkbar zu sein braucht, weil keine ponderable Substanz vorhanden ist. Derart ist die Wärmezufuhr von der Sonne, welche durch das Vakuum des Weltraumes stattfindet, derart ist auch die Hitze, die man in der Nähe eines Ofens empfindet, wobei die Luft ganz kühl sein kann. Man spricht hierbei von Wärmestrahlung. Da die Wärme Energie der Molekularbewegung ist, ist es klar, dass sie im Vakuum als solche gar nicht existieren kann, dass die strahlende Wärme also etwas prinzipiell anderes ist, als die gewöhnliche Wärme.

Wir beschäftigen uns zunächst mit der Wärmeleitung.

§ 166. Die tägliche Erfahrung lehrt schon, dass die Körper die Wärme sehr verschieden gut leiten: ein glühender Holzstab ist dicht neben der brennenden Stelle kalt, ein glühender Eisenstab leitet die Hitze viel weiter fort. Man unterscheidet danach gute und schlechte Wärmeleiter. Eine alte Methode von Ingenhous lässt ungefähr die Leitungsfähigkeit vergleichen. Stäbchen von

¹⁾ Van der Waals, Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von Roth, Leipzig 1881.

gleicher Form aus den verschiedenen Substanzen ragen mit einem Ende durch die Wand eines Kastens; sie werden mit einer dünnen Wachsschicht überzogen. Füllt man den Kasten mit heissem Wasser, so schmilzt das Wachs je nach der Leitungsfähigkeit verschieden weit ab. So findet man, dass Metalle, voran Silber, die besten Wärmeleiter sind, organische Substanzen die schlechtesten.

Die Benutzung der Kleidungsstücke beruht darauf; die gewöhnliche Bezeichnung, dass dieselben erwärmen, ist falsch, sie halten nur die vom Körper entwickelte Wärme zurück, verhindern durch ihre schlechte Leitung deren Abgabe an die umgebende Luft. Andererseits wird die gute Leitung der Metalle benutzt, um die starke Erhitzung einer Stelle, der die Wärme z. B. durch eine Flamme zugeführt wird, zu vermeiden. So legt der Chemiker und Physiker beim Kochen in Glas- und Porzellengefäßen zwischen Flamme und Gefäß ein Drahtnetz, damit nicht eine Stelle des Glases viel stärker erhitzt wird, wodurch das Gefäß springen würde. Sehr wichtig ist diese Benutzung bei der Davyschen Sicherheitslampe, die zur Vermeidung von Explosionen in Kohlenbergwerken verwandt wird. Es strömt bekanntlich aus den Spalten der Kohlenflöze Grubengas aus; ist dasselbe in einem bestimmten Prozentsatz mit Luft gemischt, so ist die Mischung explosibel, d. h. bei Erhitzung auf 1200—1500° verbrennt die ganze Masse, es ist ein schlagendes Wetter vorhanden, dem schon unzählige Menschenleben zum Opfer gefallen sind. Mit offenen Lampen darf man daher in ein solches Bergwerk nicht eintreten. Davy hat daher die Lampen mit einem dichten Drahtnetz umgeben, welches das Licht durchlässt, aber die durch die Flamme erzeugte Wärme der Verbrennungsgase durch Leitung schnell über die ganze Lampe verteilt, so dass keine Stelle heiss genug wird, um die Explosion hervorzurufen.

Die verschiedene Leitungsfähigkeit ist sehr maßgebend für das Wärme- oder Kältegefühl beim Anfassen eines Körpers. Berühren wir einen guten Wärmeleiter, der heisser ist als die Hand, so wird der berührten Stelle Wärme entzogen, es fließt neue nach, die wieder abgegeben wird u. s. w.; die Hand wird dabei stark erhitzt, der berührte Körper scheint sehr warm. Einem Holzstück dagegen, welches ebenso heiss sein kann, entzieht die Hand nur die wenige Wärme der berührten Stelle, das Holz erscheint daher lange nicht so heiss. Sind umgekehrt die Körper kälter als die Hand, so ent-

zieht der gute Wärmeleiter der Hand viel mehr Wärme als der schlechte, er erscheint viel kälter.

§ 167. Die Wärmeleitung kann in demselben Körper von einer Stelle zur anderen stattfinden, oder von einem Körper durch die Oberfläche zu einem anderen. Man unterscheidet danach innere und äussere Wärmeleitungsfähigkeit. Erstere lässt sich so definieren: wir denken uns eine Masse an zwei gegenüberliegenden Seiten auf konstanter Temperatur erhalten, z. B. indem die eine Seite von Dampf aus siedendem Wasser getroffen wird, die andere mit Eis in Berührung ist. Dann stellt sich im Inneren ein stationärer Zustand her, d. h. wenn wir uns dort eine Schicht von der Einheit der Dicke denken, empfängt dieselbe von der einen Seite ebensoviel Wärme, wie sie nach der anderen Seite abgibt. Man nimmt nun an — und die Versuche bestätigen die Annahme —, dass der Wärmestrom proportional der Temperaturdifferenz zweier Flächen ist, die um die Einheit der Länge von einander abstehen. Die ganze in der Zeiteinheit durchströmende Wärmemenge Q ist daher proportional 1. dem Querschnitt q , 2. der Temperaturdifferenz $t - t'$ der äussersten Grenzflächen, 3. umgekehrt proportional der Zahl der Schichten von der Einheit der Dicke, auf welche diese Temperaturdifferenz sich verteilt, d. h. der Dicke d des Körpers.

So ist $Q = lq \frac{t - t'}{d}$, der Proportionalitätsfaktor l ist abhängig von der Substanz; er heisst der Koeffizient der inneren Leitungsfähigkeit; er ist, indem wir $q = d = t - t' = 1$ setzen, gleich der Wärmemenge, die in einer Sekunde durch einen Würfel von 1 cm Seitenlänge fliesst, bei dem zwei gegenüberliegende Seiten um 1° verschieden warm sind.

Die ersten genauen vergleichenden Bestimmungen sind von Wiedemann und Franz gemacht. Sie fanden, indem sie die Leitungsfähigkeit des Silbers = 100 setzten:

Ag	100,0	83	Fe	12,0	10
Cu	73,6	61	Pb	8,5	7
Au	53,2	44	Pt	8,5	7
Zn	19,0	16	Bi	1,8	1,5
Sn	14,5	12			

Die zweite Zahlenreihe gibt die Wärmeleitungsfähigkeit in kalorimetrischem Maß, d. h. sie gibt an, wieviel Kalorien per Minute durch die Würfel hindurchgehen. Es sei hier gleich darauf aufmerksam gemacht, dass die Wärmeleitungsfähigkeit proportional der elektrischen Leitungsfähigkeit ist (§ 280).

Die äussere Wärmeleitungsfähigkeit wird ganz analog definiert: der Wärmestrom, d. h. die in der Zeiteinheit durchgehende Wärmemenge Q ist proportional der Oberfläche O und der Temperaturdifferenz zu beiden Seiten, also $Q = kO(t-t')$.

k wird bestimmt, indem man das eine Ende eines Stabes dauernd erhitzt und die Temperaturen des Stabes in gleichen Abständen misst. Die Theorie zeigt, dass die Temperaturen in geometrischer Reihe sinken, wenn der Abstand in arithmetischer Reihe wächst; aus den Zahlenwerten lässt sich k berechnen.

§ 168. Die Erscheinungen der Wärmeleitung in festen Körpern sind nur an der Hand der sehr schwierigen Theorie genauer zu verfolgen, welche namentlich von Biot, Poisson, Fourier, Neumann entwickelt worden ist. Hier seien nur noch einige interessante Resultate in Bezug auf die Erde erwähnt.

An der Erdoberfläche finden tägliche und jährliche periodische Schwankungen statt; dieselben werden nach dem Inneren fortgepflanzt, wobei aber die Temperaturdifferenzen sehr schnell abnehmen.

Die schnell erfolgenden täglichen Schwankungen, welche mit einer Geschwindigkeit von 1 m pro Tag eindringen, verschwinden schon wenige Fuss unter der Oberfläche, die grösseren jährlichen dringen tiefer ein. Nach Versuchen von Quetelet beträgt ihre Geschwindigkeit 0,046 m pro Tag. Die jährliche Temperaturschwankung an der Oberfläche beträgt im mittleren Deutschland 15—20°, dagegen in

0,58 Fuss	Tiefe	13,3°
2,31	" "	11,4°
6,00	" "	7,6°
12,00	" "	4,5°
24,00	" "	1,5°.

In grösserer Tiefe als 50 Fuss wird die Temperatur konstant.

Dringt man weiter in das Erdinnere ein, so findet man, dass für je 25 m Tiefezunahme die Temperatur um 1° C. steigt. Das beweist, dass das Erdinnere sehr heiss sein muss und dauernd Wärme nach aussen abgibt. Die Erde muss also früher sehr viel

heisser, flüssig gewesen sein. Die Theorie gestattet die interessante Rechnung auszuführen, wieviel Zeit seit der Erstarrung der Erdoberfläche bis heute vergangen sein kann. Die flüssige Erdkugel wird durchweg dieselbe Temperatur besessen haben, da die äussersten abgekühlten Teile stets gleichzeitig schwerer wurden und unter-sanken, und die Strömungen die Temperatur ausglich. Schliesslich wurde die Erstarrungstemperatur erreicht, es bildete sich eine feste Kruste, die sich sehr schnell abkühlte; Thomson, der die Rechnung ausgeführt hat, meint, dass sie schon nach einem Jahr bewohnbar gewesen sei. Je nach den Annahmen über die Erstarrungstemperatur, die mittlere spezifische Wärme und die Leitungsfähigkeit der Erdmasse lässt sich berechnen, dass bis zur heutigen Wärme-verteilung mindestens 20, höchstens 40 Millionen Jahre vergangen sein müssen.

§ 169. Bei isotropen, d. h. nach allen Richtungen gleich beschaffenen Körpern ist die Leitungsfähigkeit nach allen Richtungen identisch. Bei den Krystallen dagegen existiert eine Richtung mit geringster, eine mit grösster Leitungsfähigkeit, welche senkrecht auf einander stehen. Sénarmont hat das dadurch sichtbar gemacht, dass er Krystallplatten mit einer dünnen Wachsschicht überzieht; berührt man dann eine Stelle mit einem heissen Draht, so schmilzt das Wachs in Form einer Ellipse, deren Axen jenen Richtungen entsprechen.

§ 170. Viel schwieriger als bei festen Körpern ist die Messung der Wärmeleitungsfähigkeit bei Flüssigkeiten; bei diesen ist mit Aenderung der Temperatur auch Aenderung des spezifischen Gewichts verbunden, es entstehen Strömungen, welche die Temperaturdifferenzen viel schneller ausgleichen, als es durch Leitung geschehen würde. Man nennt diese Fortführung der Wärme durch bewegte Teilchen Konvektion der Wärme. — Die Bestimmungen sind an dünnen Flüssigkeitsschichten durch Erwärmen von oben gemacht worden. Die Leitungsfähigkeit ist sehr gering; setzt man die für Silber = 100, so fand sich: für Wasser 0,093, für Alkohol 0,090, Glycerin 0,045.

Genauer untersucht sind die Gase. Die meist benutzte Methode ist die, dass man ein erhitztes Thermometer sich in einem Gefäss abkühlen lässt, dessen Wände auf konstanter Temperatur gehalten werden, und welches mit den verschiedenen Gasen gefüllt wird;

man beobachtet dann die Zeit, welche zur Abkühlung zwischen zwei bestimmten Temperaturen nötig ist. So fand sich in kalorimetrischem Maß pro Minute bei Luft 0,00335. Wasserstoff leitet 6,33mal, Kohlensäure 0,604mal so gut.

Auf der sehr geringen Leitungsfähigkeit der Gase, sobald Konvektion verhindert wird, beruht die Wirkung der Doppelfenster, mehrfacher Kleidungsstücke, Watte, Federbetten u. s. w.

§ 171. Die zweite Art, wie Wärme von einem Körper zu einem anderen übergehen kann, ist die Wärmestrahlung. Da dieselbe durch das Vakuum hindurch stattfindet, kann dabei die Wärme nicht als solche existieren, denn sie besteht in Molekularbewegung. — Die Erscheinungen der Optik zwingen uns, im Vakuum und überall, wo nicht gerade ein ponderables Molekel sich befindet, die Existenz eines Stoffes anzunehmen, welchen man Lichtäther genannt hat. Derselbe ist im stande, Schwingungen auszuführen, welche sich mit der Geschwindigkeit von 300 000 *km* pro Sekunde fortpflanzen; je nach ihrer Beschaffenheit nehmen wir sie als Licht oder als strahlende Wärme wahr. Ein volles Verständnis der Erscheinungen kann erst bei der Optik erreicht werden, hier müssen wir uns mit wenigem begnügen. Wir können uns den Vorgang folgendermaßen denken: Bei einem heißen Körper befinden sich die Molekeln in lebhafter Bewegung, der dazwischenliegende Aether wird dadurch in Schwingungen versetzt, die sich durch den Aether nach allen Seiten fortpflanzen. Gelangen die Schwingungen in Aether, der sich wieder zwischen ponderablen Teilchen befindet, so werden diese mit in Bewegung versetzt, es entsteht Wärme. So haben wir am Anfang und Ende Bewegung von Molekeln, Wärme, dazwischen aber Aetherschwingungen.

Strahlende Wärme und Licht unterscheiden sich nicht anders von einander, als etwa rotes und blaues Licht; es hängt nur von der Zahl der Schwingungen pro Sekunde ab, ob wir sie als Wärmestrahlung, als rotes oder blaues Licht auffassen.

§ 172. Die Wärmestrahlung der Körper, die Emission der Wärme, hängt von der Temperatur des Körpers, von seiner chemischen Natur und von der Beschaffenheit seiner Oberfläche ab. Wir betrachten zuerst die Quantität der ausgestrahlten Wärme. Melloni, dem wir die ersten genaueren Messungen mit Hülfe der Thermosäule (§ 304) verdanken, benutzte einen hohlen Metallwürfel, dessen

Seitenflächen mit verschiedenen Stoffen überzogen waren; in ihm wurde z. B. Wasser im Kochen erhalten, und die von den Seiten bei der gleichen Temperatur von 100° ausgestrahlte Wärmemenge gemessen. Nennt man die Wärmemenge für Russoberfläche 100, so fand er z. B. Russ 100, Bleiweiss 100, Tusche 85, polierte Metallfläche 12. Wenn im letzten Fall die Politur beseitigt wird, z. B. durch Smirgelpapier, so wächst die Emission bedeutend. Verschiedene Metalle emittieren verschiedene Mengen.

Newton versuchte zuerst ein Gesetz aufzustellen, welches angibt, wie die Wärmeemission mit der Temperatur des strahlenden Körpers wächst, und meinte, die Emission sei proportional der Temperaturdifferenz des strahlenden und des bestrahlten Körpers. Dulong und Petit stellten ein anderes Gesetz auf, welches aber ebenfalls als falsch erwiesen wurde. Nicht besser gelang es Rossetti. Stefan fand, die Gleichung $W = A(T^4 - T_1^4)$ (wo W die ausgestrahlte Wärmemenge bedeutet, T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, T_1 die des bestrahlten, A endlich eine Konstante, welche von der Natur des Körpers und seiner Oberfläche abhängt) stelle die Beobachtungen gut dar. Die Gleichung ist in neuester Zeit theoretisch und experimentell vollkommen bestätigt.

Auch die Qualität der Strahlung ist veränderlich, indem je nach der Natur des Körpers und nach seiner Temperatur Strahlen von verschiedener Schwingungszahl ausgesandt werden. Wir kommen darauf in der Optik bei der Spektralanalyse zurück.

§ 173. Die verschiedenen Körper verhalten sich sehr verschieden gegen auffallende Wärmestrahlen; einige lassen die Strahlen fast vollständig hindurch — solche nennt man diatherman, andere absorbieren die Strahlen fast vollständig, d. h. verwandeln sie in Wärme — sie heissen atherman. So fand Melloni, dass von den auffallenden Strahlen folgende Mengen in Prozenten hindurchgelassen werden durch Platten von der Dickeneinheit:

Steinsalz	92	Schwefelkohlenstoff	63
Glas	62	Aether	21
Schwerspat	33	Alkohol	15
Gips	20	Wasser	11
Alaun	12		

Atherman sind die Metalle, Kohle, feste organische Substanzen. Im allgemeinen sind die durchsichtigen Körper auch diatherman,

die undurchsichtigen atherman, doch in sehr verschiedenem Maße, wie obige Tabelle zeigt, und mit Ausnahmen: so ist eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff sehr undurchsichtig, ebenso Ebonit, beide sind aber diatherman.

Wie feste und flüssige Körper, so sind auch Gase in Bezug auf die Absorption sehr verschieden. So gibt Tyndall folgende Zahlen; nennen wir die bei gegebenen Verhältnissen von Luft absorbierte Menge 1, so absorbieren unter denselben Bedingungen:

Luft	1	H ₂ S	390
Cl	39	SO ₂	970
CO	90	NH ₃	1195

Unter den Dämpfen absorbieren einzelne noch viel stärker.

Uebrigens ist die Absorption der Körper noch abhängig von der Beschaffenheit der Wärmestrahlen, also von der Natur und Temperatur der Wärmequelle. Von Kirchhoff ist ein ungemein wichtiges Gesetz bewiesen worden, welches wir in der Optik näher besprechen werden (§ 386). Dasselbe sagt aus, dass ein Körper die Strahlen stark absorbiert, welche er selbst stark aussendet. Danach müssen die schwarzen Körper, z. B. Russ, welche auffallende Strahlen am vollständigsten absorbieren, dieselben auch am stärksten emittieren. Ebenso erklärt sich daraus, dass matte Metallflächen, welche von auffallendem Licht weniger reflektieren als polierte, also mehr absorbieren, auch stärker emittieren müssen.

§ 174. Von den Strahlen, welche auf einen Körper auffallen, geht ein Teil hindurch, ein anderer Teil wird absorbiert, in Molekularbewegung umgesetzt, ein dritter endlich wird an der Oberfläche reflektiert. Es findet sich, genau wie bei der Reflexion des Lichtes, diffuse und regelmässige Reflexion, beide folgen genau den optischen Gesetzen (§ 340 und 344). Die Reflexion ist am stärksten bei polierten Metallen, fast 0 für Russ, hängt übrigens vom Einfallswinkel (§ 344) und der Beschaffenheit der Wärmestrahlen, also von der Wärmequelle ab. Ebenso werden die Wärmestrahlen wie die Lichtstrahlen gebrochen, polarisiert u. s. w.

§ 175. Von besonderer Wichtigkeit ist für uns die Strahlung der Sonne. Die ausgestrahlte Wärmemenge ist zuerst von Pouillet mit Hilfe seines Pyrheliometers gemessen worden. Dasselbe besteht aus einer dünnen Silberkapsel A (Fig. 122), welche mit

Wasser gefüllt ist und als Kalorimeter dient. Sie ist auf der Vorderfläche mit Russ bedeckt, um die auffallenden Wärmestrahlen möglichst vollständig zu absorbieren. Man beobachtet die in bestimmter Zeit eintretende Temperaturerhöhung an dem Thermometer B. — Es gelangt nun nur ein Teil der Wärme zur Erdoberfläche, ein anderer Teil wird von der Atmosphäre absorbiert. Die Erwärmung des Pyrheliometers hängt also von der Stellung der Sonne am Himmel, von der Dicke s der auf normale Dichte reduziert gedachten, durchstrahlten Schicht der Atmosphäre ab. Diesen Einfluss kann man ermitteln durch Beobachtung zu verschiedenen Tageszeiten. Pouillet findet die Erwärmung $t = T b^s$, wo b eine Konstante ist. T nennt er die Solarkonstante; sie ist die Erwärmung für $s = 0$, d. h. wenn keine Atmosphäre vorhanden wäre. Er findet, dass die Atmosphäre $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ der Sonnenwärme absorbiert, dass bei Abwesenheit der Atmosphäre auf jedes Quadratcentimeter der Erde jährlich 231700 Kalorien gelangen, welche genügen würden, eine Eisschicht von 30 m Dicke zu schmelzen.

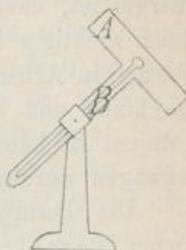


Fig. 122.

In neuerer Zeit nimmt man an, dass die Sonne jedem Quadratcentimeter 3 bis 4 Kalorien in der Minute zustrahlt.

Aus diesen Messungen lässt sich auch leicht berechnen, welche Wärmemenge die Sonne pro Quadratcentimeter und Sekunde ausstrahlt. Nimmt man das Stefansche Gesetz über die Abhängigkeit der ausgestrahlten Wärmemenge von der Temperatur zu Hilfe, so lässt sich daraus die Sonnentemperatur berechnen. Aber diese Rechnung ist sehr zweifelhaft; denn 1. kennen wir für die Sonne nicht die Grösse der Konstante A im Stefanschen Gesetz; 2. ist die Sonne selbst, wie die Spektralanalyse lehrt, von einer dicken absorbierenden Schicht umgeben, deren Absorption wir nicht berechnen können. Je nach den Annahmen, die man gemacht hat, sind denn auch die verschiedensten Zahlen gefunden worden zwischen 1500°C. , was sicher viel zu gering ist, bis zu vielen Hunderttausend Grad.

In neuerer Zeit hat man auf anderem Wege mit ziemlicher Sicherheit 7000° bis 8000° gefunden.

F. Wärme als Triebkraft.

§ 176. Wir haben gesehen, dass die Wärme eine Form der Energie ist, dass wir Arbeit in Wärme verwandeln können. Ungleich wichtiger ist aber der umgekehrte Prozess, bei welchem wir Wärme in Arbeit verwandeln. Dies geschieht durch die Dampfmaschinen und die ihnen verwandten Heissluftmotoren und Gasmotoren. Es kann hier nur ganz flüchtig auf diese Maschinen eingegangen werden.

Die Dampfmaschine besteht aus zwei Hauptteilen: dem Dampfkessel, in welchem das Wasser in Dampf von hoher

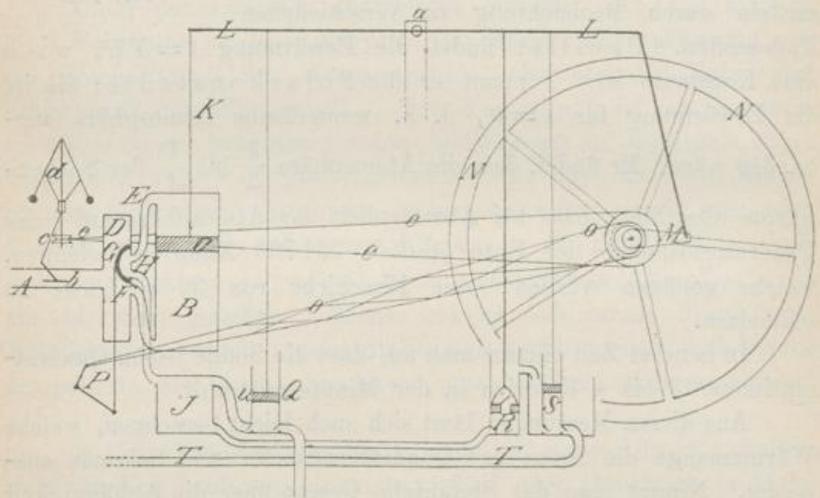


Fig. 123.

Spannung verwandelt wird durch die Feuerung. Der Dampfkessel ist mit folgenden Teilen versehen; Wasserstandrohr, welches das Niveau des vorhandenen Wassers erkennen lässt; Manometer, welches die Spannung des Dampfes angibt; Ventil, welches bei zu hoch gesteigerter Spannung sich öffnet und einen Teil des Dampfes entweichen lässt; Wasserhahn und Dampfhahn, welche Wasser oder Dampf abzulassen gestatten. Vom oberen Teile des Dampfkessels führt das Rohr A (Fig. 123¹⁾) zur eigentlichen Maschine.

¹⁾ Die Figur zeigt rein prinzipiell die Teile der Dampfmaschine, ohne dass die Lagerung und die Grössenverhältnisse der einzelnen Teile richtig wiedergegeben werden.

Der wesentlichste Teil derselben ist der Cylinder B, in welchem sich der Stempel C luftdicht auf und ab bewegen kann. Das Dampfrohr A führt zunächst in einen Kasten D, aus welchem der Dampf durch die Röhren E oder F oben oder unten in den Cylinder eintreten kann und je nachdem den Stempel hinauf oder herunter drückt mit einer Kraft, welche durch den Querschnitt q des Stempels und die Spannkraft p des Dampfes gegeben ist, gleich pq . Um den Dampf abwechselnd oben oder unten eintreten zu lassen, ist der Schieber G vorhanden, welcher in der Stellung der Zeichnung die Mündung von F nach D freilässt, also den Dampf unter dem Stempel eintreten lässt. Gleichzeitig ist dann E, durch welches der über dem Stempel vorhandene Dampf ausgetrieben wird, mittelst der Höhlung des Schiebers durch ein Rohr H mit J verbunden. Wird der Schieber heruntergeschoben, so ist umgekehrt E mit D verbunden, F mit J, der Dampf tritt über dem Stempel ein, treibt diesen hinunter, und der vorher unterhalb des Stempels eingeströmte Dampf wird nach J herausgedrückt.

Die Verstellung des Schiebers besorgt die Maschine selbst. Der Stempel C bewegt nämlich die Kolbenstange K mit auf und ab, deren anderes Ende an dem Balancier L befestigt ist, einem um den Punkt a drehbaren Hebel. Das andere Ende des Balanciers wirkt mittelst der Kurbel M auf das Schwungrad N und bringt dieses in Drehung. An der Axe des Schwungrades sitzt eine excentrische Scheibe, mit welcher die Stange O verbunden ist, deren anderes Ende mittelst des Winkelhebels P auf den Schieber wirkt. Bei Drehung des Schwungrades wird die excentrische Scheibe nach rechts und links geschoben, daher der Schieber auf und ab, und die Verbindungen sind so gemacht, dass der Schieber gerade dann umgestellt wird, wenn der Stempel unten oder oben angekommen ist.

Das Schwungrad N hat den Zweck, der Maschine durch seine Trägheit (§ 53) über die toten Punkte fortzuhelfen, d. h. über die Momente, wo während der Umstellung des Schiebers der Dampf weder von oben nach unten zuströmt, also keine Triebkraft vorhanden ist. Von der Axe des Schwungrades aus wird weiter die Verbindung durch Zahnräder oder Riemen mit den zu bewegenden Apparaten hergestellt. Die Kraft des Dampfes ist, wie schon bemerkt, pq ; aber nicht diese ganze Kraft kann zur Arbeitsleistung verwendet werden, sondern ein Teil geht verloren bei Austreibung des Dampfes aus dem anderen Teil des Cylinders. Ist hier der

Druck p_1 , so ist dieser Gegendruck auf den Stempel $p_1 q$, es bleibt also nur $(p - p_1) q$ als verwertbare Kraft. Je nach dem Werte von p_1 unterscheidet man verschiedene Maschinen: wird der verbrauchte Dampf durch H direkt in die äussere Luft ausgestossen, so ist p_1 gleich einer Atmosphäre. Es muss dann der Druck des Dampfes ziemlich hoch sein, damit $p - p_1$ einen erheblichen Wert behält. Solche Maschinen heissen daher Hochdruckmaschinen, sie werden mit einer Dampftemperatur von etwa 150° , d. h. 5 Atmosphären Dampfspannung betrieben. Bei den Niederdruckmaschinen wird dagegen p_1 kleiner gemacht: Der auszutreibende Dampf gelangt in den Kondensator J, in welchen fortwährend durch das Rohr U kaltes Wasser eingespritzt wird; dadurch kondensiert sich der Dampf sofort, und der Gegendruck p_1 sinkt auf etwa $\frac{1}{4}$ Atmosphäre. Diese Maschinen werden durchschnittlich bei 120° betrieben, d. h. mit einer Dampfspannung von 2 Atmosphären.

An den Niederdruck-Dampfmaschinen sind noch einige Nebenteile zu erwähnen. Zunächst wird durch den Balancier die Pumpe Q, die Kaltwasserpumpe, betrieben, durch welche das kalte Wasser aus einem Reservoir in den Kondensator gespritzt wird durch das Rohr U. Dann ist eine zweite Pumpe R, die Kondensatorpumpe, vorhanden, welche das eingespritzte und das aus dem Dampf kondensierte Wasser aus dem Kondensator herauspumpt, und endlich wird eine dritte Pumpe S, die Heisswasserpumpe, betrieben, welche dieses warme Kondensatorwasser in den Dampfkessel durch das Rohr T zurückpresst, so dass dessen Wasserverlust stets ersetzt wird. Die Notwendigkeit dieser Pumpen und des Kühlwassers beschränkt die Anwendung der Niederdruckmaschinen; alle beweglichen Dampfmaschinen, z. B. die Lokomotivmaschine, sind notwendig Hochdruckmaschinen. Endlich ist noch eine Vorrichtung zu erwähnen, welche den Gang der Maschinen reguliert, ihn konstant hält, auch wenn der Dampfzufluss und Druck sich infolge von ungleichmässiger Feuerung ändert: In dem Rohr A sitzt eine Klappe b, eine sog. Drosselklappe, welche bei Drehung das Rohr mehr oder weniger öffnet. Ihre Axe ist durch die Hebel und Stangen c mit einem Centrifugalregulator (§ 27) d verbunden, welcher mittelst des Schnurlaufs e durch das Schwungrad gedreht wird. Wächst etwa der Dampfdruck, so läuft die Maschine schneller, dadurch heben sich die Kugeln des Regulators, und dadurch wird die

Klappe *b* etwas mehr geschlossen, so dass der Dampf weniger zuströmt und die Geschwindigkeit wieder sinkt. Fällt dagegen der Dampfdruck, so lässt das Ventil mehr zuströmen, und so wird möglichst konstanter Gang erhalten.

§ 177. Während die Dampfmaschine in ihren Prinzipien durch James Watt (1763) ausgebildet wurde, ist seit Mitte dieses Jahrhunderts eine andere Maschine in Aufnahme gekommen, die Heissluftmaschine, bei welcher durch abwechselnde Erwärmung und Abkühlung der Luft ein Kolben in Bewegung gesetzt wird. In Bezug auf diese Maschinen, welche nach verschiedenen Systemen ausgeführt werden, Rider, Lehmann, Ericson u. s. w., müssen wir uns noch kürzer fassen. Das Prinzip der Lehmannschen Maschine ist folgendes:

In einem cylindrischen Raume bewegen sich zwei Stempel, ein schmaler *A* und ein sehr viel grösserer *B*, welcher etwa die

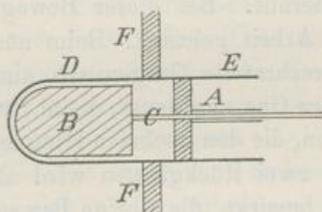


Fig. 124.

Hälfte des ganzen Raumes füllt, aber nicht eng an den Wänden anliegt. Die Führungsstange *C* des zweiten Kolbens geht in einer Stopfbüchse durch den ersten hindurch. Der cylindrische Raum wird durch eine, die Wärme schlecht leitende Wand *F* aussen in zwei Teile geteilt: *D* liegt in der Feuerung, *E* ist von kaltem Wasser umspült. Wenn sich nun *B*, der Verdränger, in der gezeichneten Lage befindet, so ist die gesamte Luft in der kühlen Abteilung, übt eine kleine Spannung aus, und *A*, der Arbeitskolben, wird durch den äusseren Druck der Atmosphäre hineingeschoben. Wird aber *B* nach rechts in den kalten Raum gebracht, so wird die Luft in den heissen gedrängt, ihre Spannung wächst und *A* wird hinausgetrieben. Durch Verschieben von *B* wird also *A* in hin und her gehende Bewegung versetzt, wodurch ein Schwungrad getrieben wird, welches seinerseits den Verdränger *B* bewegt

— ähnlich wie bei der Dampfmaschine der Schieber von der Maschine selbst passend umgestellt wird.

Bei anderen Systemen (Rider und Lauberau-Schwartzkopff) bewegen sich Verdränger und Arbeitskolben in getrennten Räumen, bei wieder anderen wird jedesmal eine neue Luftmasse erhitzt, die alte ausgestossen u. s. w.

Endlich sind die jetzt sehr viel benutzten Gasmotoren zu erwähnen; der erste ist von Lenoir (1860) angegeben, während die beste Konstruktion von Otto (1865) herrührt. Hier bewegt sich in einem Cylinder ein Kolben; geht der Kolben vom Boden des Cylinders nach aussen, so saugt er durch zu dieser Zeit geöffnete Ventile ein Gemisch von Luft und Gas in den Cylinder, welches explosibel ist. Kehrt der Kolben seine Bewegung um, so sind die Ventile geschlossen, das Gas wird komprimiert. Im Moment, wo der Kolben wieder seine dem Boden des Cylinders nächste Stellung erreicht hat, wird ein Schieber geöffnet, so dass eine Flamme mit dem Cylinderinhalt, in Berührung kommt; das Gas explodiert und treibt den Kolben heraus. Bei dieser Bewegung allein wird also durch die Maschine Arbeit geleistet. Beim nächsten Rückgang des Kolbens wird das verbrannte Gasgemisch ausgetrieben, beim folgenden Hingang neues Gas angesaugt, beim Rückgang komprimiert, dann erfolgt Explosion, die den nächsten Hingang beschleunigt u. s. w. Von zwei Hin- und zwei Rückgängen wird also nur ein Hingang durch die Explosion bewirkt, die übrige Bewegung muss durch die Trägheit des Schwungrades bewirkt werden, welches auch die Regulierung der Ventile und Schieber besorgt. Die Wichtigkeit der Gasmotoren beruht darauf, dass sie jeden Augenblick in Bewegung gesetzt werden können, während die Dampfmaschinen, welche billiger arbeiten, lange Zeit vorher angeheizt werden müssen, bis die grosse Wassermenge zum Sieden erhitzt ist.