

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:

Luftthermometer	0°	20	40	60	80	100	200	300	350
Quecksilberthermometer	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 Dampfolum 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

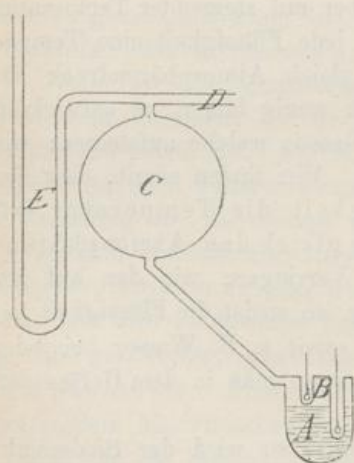


Fig. 112.

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 Dampfkessel; 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 .

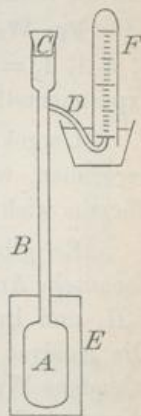


Fig. 113.

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 *cbcm* Wasserstoff und 1 *cbcm* Sauerstoff zu 2 *cbcm* 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 *cbcm* C und 2 *cbcm* H verbänden sich zu 2 *cbcm* 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