

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

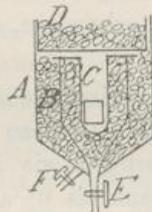


Fig. 115.

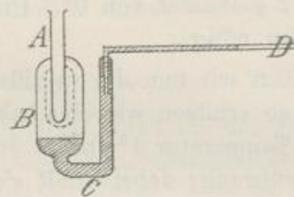


Fig. 116.

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-

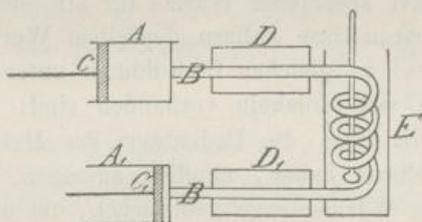


Fig. 117.

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 Volumverringernng 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;

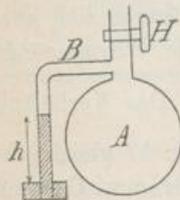


Fig. 118.

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, 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

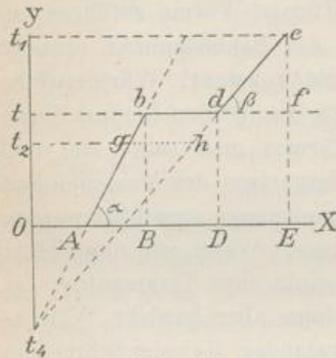


Fig. 119.

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;

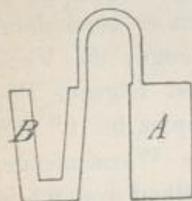


Fig. 120.

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 Schlangenrohr, in welchem das erste Schlangenrohr 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 Wasserdampfmen gen in die Atmosphäre, nach ungefäh rer 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.

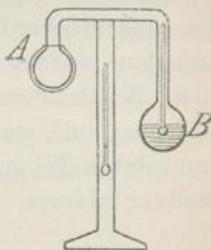


Fig. 121.

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.

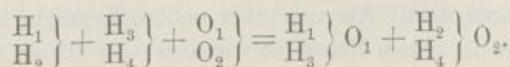
Damit sind aber die möglichen Wirkungen noch nicht erschöpft, sondern es kommt noch eine in derselben Richtung: die Dissociation. Man versteht darunter die Zerfällung eines Molekels in kleinere Molekeln oder in seine Atome. Nachdem wir z. B. Eis in Wasserdampf verwandelt haben, bewirkt die weitere Wärmezufuhr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