

Neunter Abschnitt.

Molekularphysik.

§ 122. Molekularhypothese, Molekularkräfte.

Aus der Formelastizität fester Körper und der Volumenelastizität flüssiger und luftförmiger Körper folgt, daß die einzelnen Teile eines Körpers keine unverrückbare Lage zueinander haben. Überschreiten die den festen Körper verzerrenden Kräfte die Elastizitätsgrenze, so tritt zuerst eine dauernde Verschiebung der einzelnen Teile gegeneinander ein, und es erfolgt dann ein Bruch: der Körper zerfällt in mehrere Teile. Zur Teilung eines festen Körpers sind große Kräfte erforderlich, während Flüssigkeiten schon unter dem Einflusse kleiner Kräfte geteilt werden können, und während endlich die gasförmigen Körper gewissermaßen von selbst das Bestreben haben, sich zu zerlegen, denn eine noch so kleine Gasmenge füllt einen ihr zur Verfügung stehenden Raum vollständig aus.

Beispiele feinsten Verteilung bieten die Farbstoffe. Mit einem Tropfen roter Tinte kann man einen ganzen Eimer Wasser rot färben, so daß jedes Tröpfchen noch Spuren des Farbstoffes enthält. Die außerordentliche Verbreitung von Gerüchen, die von winzigen Substanzmengen ausgehen und ein großes Zimmer dauernd erfüllen können, sind ebenfalls auf weitgehende Teilung zurückzuführen.

Wenngleich es aussichtslos erscheint, daß die Frage, ob die Teilbarkeit eines Körpers unbegrenzt ist, durch eine wirklich praktisch ausgeführte Teilung entschieden wird, so sprechen doch viele experimentelle Tatsachen unzweifelhaft dafür, daß die Materie den Raum nicht stetig im Zusammenhange erfüllt, sondern daß alle Körper aus sehr kleinen Körperelementen von selbständiger Existenz zusammengesetzt sind, die in Gestalt und Größe unveränderlich und durch kleine Zwischenräume von einander getrennt sind. Diese Körperelemente werden *Moleküle*¹⁾ genannt. Schon lange, bevor die Kenntnis gewisser, später zu behandelnder Erscheinungen den sicheren Nachweis des molekularen Aufbaues der Materie erbracht hatte, wurde die Molekularhypothese zur Erklärung vieler physikalischer und chemischer Vorgänge mit Erfolg benutzt, und man hatte aus der Einfachheit der Erklärungen auf die Richtigkeit der Hypothese geschlossen.

Die Erkenntnis vom molekularen Aufbau der Körper zwingt zu der Annahme von Kräften, die die Moleküle einerseits zusammenhalten, sie aber an-

dererseits in der den Aggregatzustand der Körper bedingenden Entfernung voneinander halten. Diese Kräfte werden *Molekularkräfte* genannt.

Da die festen Körper dem Zerteilen einen großen Widerstand entgegensetzen, so müssen ihre Moleküle durch anziehende Kräfte von bedeutender Stärke zusammengehalten werden. Die Tatsache, daß feste und flüssige Körper nur unter Anwendung großer Kräfte eine Volumenverminderung erfahren, zwingt des weiteren zu der Annahme, daß zwischen den Molekülen auch abstoßende Kräfte wirken, die eine weitere Annäherung der Moleküle aneinander verhindern. Anschaulich können wir uns daher in einer vorläufigen Arbeitshypothese den Aufbau eines festen Körpers so vorstellen, als ob er aus Kugeln (die Moleküle können auch andere Gestalt haben) besteht, die durch eine Art Federkraft in einem gewissen Abstände voneinander gehalten werden. Bei der Überschiebung der Elastizitätsgrenze eines festen Körpers werden die die Moleküle verbindenden Federn verbogen und verschoben; sie werden durch neue ersetzt, wenn eine dauernde Formveränderung eintritt; sie werden zerrissen, wenn die Festigkeitsgrenze überschritten wird.

Die anziehenden Molekularkräfte, die den Zusammenhalt der Moleküle desselben Körpers bewirken, heißen *Kohäsionskräfte*.¹⁾ Bei den gasförmigen der Teile verschiedener Körper heißen *Adhäsionskräfte*.²⁾ Bei den gasförmigen Körpern sind die Kohäsionskräfte sehr gering, aber nachweisbar (§ 185). Da ein gasförmiger Körper jeden ihm zur Verfügung stehenden Raum vollständig ausfüllt, so nehmen wir an, daß zwischen den Molekülen der Gase eine abstoßende Kraft wirkt, die *Expansion*³⁾ genannt wird und die Kohäsion bei weitem überwiegt. Die Größe der Molekularkräfte hängt, wie wir später sehen werden, von einer Reihe äußerer Umstände ab, besonders von der Temperatur des Körpers. Beim Zerreißen eines Körpers werden die Kohäsionskräfte überwunden. Daß auch bei flüssigen Körpern Kohäsionskräfte vorhanden sind (§ 87), geht aus folgendem Versuche hervor:

Man hängt unterhalb der kurzarmigen Waagschale einer hydrostatischen Wage (Fig. 467) eine gut gereinigte Glasplatte wagerecht auf und bringt sie durch Gewichte ins Gleichgewicht. Näher man nun der Glasplatte von unten ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so wird die Platte benetzt und vom Wasser festgehalten.

Um die Platte wieder loszureißen, muß man auf die andere Seite der Wage hei einer 20 cm² großen Platte etwa 10 g⁴⁾ auflegen. Da nach dem Abreißen die Platte vollständig benetzt bleibt, so hat man nicht die Platte vom Wasser abgerissen, sondern das Wasser auseinander gerissen: man hat die Kohäsionskräfte des Wassers überwunden.

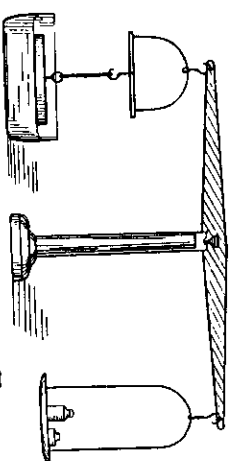


Fig. 467. Nachweis der Kohäsion des Wassers.

1) *cohaerēre* (lat.) = zusammenhängen; *adhaerēre* (lat.) = aneinanderhaften.
2) *expandere* (lat.) = (sich) ausdehnen.

1) *mōles* (lat.) = Masse; *molecula* = kleine Masse

Machen wir denselben Versuch mit einer Glasplatte, der wir eine reine Quecksilberoberfläche bis zur Berührung nähern, so reißt erst 20 g* die Platte wieder los. Da aber jetzt die Glasplatte frei von Quecksilber geblieben ist, so ist die Adhäsion des Glases am Quecksilber überwunden. Will man die Kohäsion des Quecksilbers messen, so muß man eine blanke Kupferplatte, die vom Quecksilber vollständig benetzt (amalgamiert) wird, losreißen. Hierzu ist eine noch größere Kraft erforderlich. Aus dem ersten Versuche folgerte, daß die Adhäsion des Wassers am Glase größer ist als die Kohäsion des Wassers; beim zweiten Versuche war die Kohäsion des Quecksilbers größer als seine Adhäsion am Glase; beim dritten endlich war die Adhäsion des Quecksilbers am Kupfer größer als die Kohäsion des Quecksilbers.

Die Molekularkräfte treten nur bei größter Annäherung der einzelnen Moleküle aneinander in Wirksamkeit. Wir nehmen an, daß die sog. molekulare Wirkungssphäre eine die Moleküle umgebende Kugel ist, deren Radius kleiner als $\rho = 6 \cdot 10^{-6}$ cm ist. Die molekulare Wirkungssphäre ist nur für wenige Körper angenehert bestimmt worden.

Am auffälligsten zeigt sich die Wirkung der molekularen Kräfte bei den Flüssigkeiten in den Erscheinungen der Oberflächenspannung und der Kapillarität.¹⁾

§ 123. Oberflächenspannung.

Man beobachtet oft an den Ufern ruhiger Gewässer, wie einzelne Insekten (Wasserläufer) auf der Oberfläche des Wassers gleichsam wie Schlittschlüläufer dahingleiten, ohne unterzusinken. Die Wasseroberfläche setzt dem Einsinken dieser Tiere einen gewissen Widerstand entgegen.

Man kann eine dünne Nähnadel, die man vorher etwas eingefettet hat, auf die Wasseroberfläche legen, ohne daß sie untersinkt. Sie ruht auf der Wasseroberfläche wie auf einem dünnen Gummihäutchen. Ein engmaschiges Drahtnetz von etwa 1 dm² Oberfläche vermag, wenn es ein wenig eingefettet, also für Wasser unbenetzbar ist, auf der Wasseroberfläche zu schwimmen; ja, man kann es sogar mit etwa 30 g* belasten, ohne daß es untersinkt.

Drückt man auf das eine Ende der Wasseroberfläche schwimmenden Nähnadel, so daß sie mit diesem Ende in die Oberfläche eintaucht, so schiebt die Nadel durch das hier gewissermaßen in die Oberfläche gerissene Loch schräg hindurch. Die Oberfläche des Wassers verhält sich so, als ob sie mit einem dünnen gespannten Gummihäutchen überzogen wäre. Da die auf der Oberfläche schwimmenden Körper nach Durchbrechung der Oberfläche, der Schwere folgend, untersinken, so folgt, daß dieses eigentümliche Verhalten nur auf die Oberfläche des Wassers beschränkt ist, unabhängig davon, wie tief das Wasser ist, wie dick also die unter der Oberfläche liegende Wasserschicht ist. Darnach ist anzunehmen, daß auch ein dünnes Wasserhäutchen diese Erscheinungen zeigen wird.

1) capillus (lat.) = das Haar.

Man kann ein dünnes Flüssigkeitshäutchen leicht mit einer Seifenlösung herstellen, der man einige Tropfen Glycerin zugesetzt hat, das die Verdunstung des Seifenhäutchens verhindert. Man taucht einen allseitig geschlossenen Drahtkring von beliebiger Gestalt in die glyzerinhaltige Seifenlösung und zieht ihn wieder heraus. Die Fläche des Ringes ist dann mit einer Flüssigkeitlamelle von geringer Dicke überzogen. Verletzt man die Lamelle an einer Stelle, z. B. durch Berühren mit einem Stückchen Filterpapier, so zerreißt von dieser Stelle aus das ganze Häutchen, und die Flüssigkeit zieht sich zu den Rändern des Ringes zurück. Diese Flüssigkeitlamelle verhält sich wie ein gespanntes elastisches Häutchen.

Knüpft man an einer Stelle des Drahtringes einen kurzen, in sich geschlossenen, dünnen Faden, so hat er, wenn der Ring in die Seifenlösung eingetaucht und wieder herausgezogen wird, eine beliebige unregelmäßige Gestalt (Fig. 468). Wenn man dann das Flüssigkeitshäutchen innerhalb der Fadenschlinge an irgendeiner Stelle zerstört, so weitet sich die Schlinge zu einem vollkommenen Kreise auf (Fig. 469), indem die außerhalb der Schlinge liegenden Teile des Flüssigkeitshäutchens nach allen Seiten, unabhängig von der Form der Schlinge, und Größe der einzelnen Oberflächenteile, einen gleichmäßigen Zug am Faden ausüben. Die durch diese Versuche nachgewiesene Erscheinung wird **Oberflächenspannung** genannt.

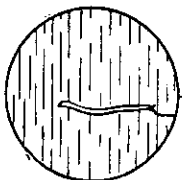


Fig. 468. Geschlossener Faden im Seifenhäutchen.

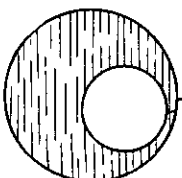


Fig. 469. Durch die Oberflächenspannung aufgeweiteter Faden.

Um die Größe der Oberflächenspannung zu messen, verwendet man einen nach Fig. 470 gebogenen Draht, der an dem freien, wagerechten Ende in einem Korke dreifar mittels eines Ständers befestigt wird. Man dreht den Draht so, daß seine Ebene wagerecht ist, und legt einen dünnen, geradlinigen Eisendraht auf die umgebogenen Schenkel in unmittelbarer Nähe des wagerechten Teiles. Der geradlinige Eisendraht hat in der Mitte eine Schlinge, in die man Drahthaken von verschiedenen Gewichte hineinhängen kann. Mittels eines Pinsels wird etwas Seifenlösung zwischen den wagerechten Teilen des gebogenen Eisendrahtes und den geradlinigen, dünnen Eisendraht gebracht. Dreht man den ganzen Apparat um 90°, so, daß die Schenkel des gebogenen Eisendrahtes lotrecht sind, so fällt der geradlinige Eisendraht nicht herunter, sondern er wird durch die Seifenlamelle festgehalten. Jetzt belastet man den beweglichen, gradlinigen Eisendraht mittels kleiner Drahthaken, bis sich das Gewicht des belasteten Drahtes und der von der Seifenlamelle ausgeübte größte Zug das Gleichgewicht halten, bis also ein kleines Übergewicht die Lamelle zerreißt. Das Gewicht des Drahtes mit Belastung ist dann gleich der Kraft, die von der Seifenlamelle infolge der Oberflächenspannung ausgeübt wird.

Wir wollen die Größe der Oberflächenspannung in Grammewicht für das Zentimeter Länge ausdrücken. Hierbei ist zu bedenken, daß die Seifenlamelle zwei Oberflächen hat. Wenn daher die Länge des Eisendrahtes l , das Gewicht des Eisendrahtes mit Belastung p g* beträgt, und wenn die auf die Längeneinheit bezogene

spezifische Oberflächenspannung T ist, so ist $p = 2T/r$. Verschiebt man den Draht um die Strecke Δs , so ändert man damit die Gesamtoberfläche S um den Betrag $\Delta S = 2l\Delta s$. Bei der Vergrößerung leistet das Gewicht dabei gegen die Kraft der Oberflächenspannung die Arbeit $p\Delta S = 2Tl\Delta s = T\Delta S = \Delta A$. Es ist mithin T auch die Arbeit, welche aufzuwenden ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit um 1 qcm zu vergrößern. Beim Zerspritzen und Zerstäuben von Wasser nimmt diese Arbeit wegen der starken Vergrößerung der Oberfläche namhafte Beträge an. In der Atmosphäre werden bei der Kondensation und Vereinigung vieler Nebeltropfchen zu größeren Tropfen größere Arbeitsbeträge von der Oberflächenspannung geleistet, welche thermischen Einfluß haben.

Für Seifenlösung beträgt der durchschnittliche Wert $T = 0,03 \text{ g}^*/\text{cm}$. — Im absoluten Maßsysteme würde der Wert betragen $T = 0,03 \cdot 981 \text{ Dyn/cm} = 29,4 \text{ Dyn/cm}$. — Die Dimension der Oberflächenspannung ist also $T = [\text{Dyn} \cdot \text{cm}^{-1}] = [\text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$.

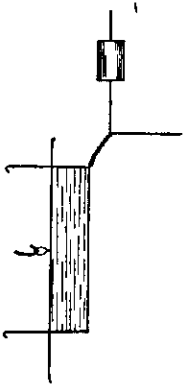


Fig. 470. Messung der Oberflächenspannung.

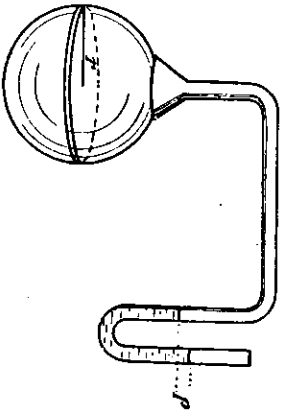


Fig. 471. Messung der Oberflächenspannung.

Bläst man an einem kleinen Glasstricher, den man in die Seifenlösung eintaucht, eine Seifenblase auf, so wird beim Zurückziehen des Mundes die Seifenblase kleiner und die Luft wird mit einem solchen Drucke aus dem Trichterrohre herausgetrieben, daß man eine kleine Kerzenflamme zur Seite lassen kann. Die Größe des in der Seifenblase herrschenden Luftdruckes kann ebenfalls zur Bestimmung der Oberflächenspannung dienen, wenn man den Luftdruck im Innern der Blase mit Hilfe eines empfindlichen Manometers mißt (Fig. 471).

Denken wir uns die kugelförmige Seifenblase durch einen größten Kreis in der Mitte geteilt, so werden diese beiden Hälften durch die Oberflächenspannung zusammengehalten. Beträgt der Radius der Seifenblase r cm, so ist der Umfang des größten Kreises $2\pi r$ cm. Die Kraft, mit der die beiden Hälften zusammengedrückt werden, beträgt $2\pi r \cdot 2T \text{ g}^*$, wo T die Größe der Oberflächenspannung bedeutet (die doppelt zu rechnen ist, weil die Seifenblase eine innere und eine äußere Oberfläche besitzt). Infolge dieses Druckes erfährt die Luft auf der Fläche des größten Kreises von der Größe πr^2 einen gewissen Druck. Beträgt der Druck auf den Quadratzentimeter $p \text{ g}^*$, so ist der Gesamtdruck $\pi r^2 p \text{ g}^*$. Durch Gleichsetzung der beiden Werte ergibt sich $4\pi r^2 T = \pi r^2 p$, woraus folgt

$$T = \frac{r p}{4}, \text{ oder } p = \frac{4T}{r}.$$

Die erste Formel dient zur Bestimmung von T , wenn p gemessen ist; aus der zweiten folgt, daß der Druck, der im Innern der Seifenblase herrscht, dem Radius

der Seifenblase umgekehrt proportional ist, daß er also um so größer ist, je kleiner die Seifenblase ist.

Der Druck der in der Seifenblase eingeschlossenen Luft, welcher der Oberflächenspannung das Gleichgewicht hält, kann auch auf Grund des Prinzips der virtuellen Arbeit ähnlich berechnet werden, wie wir früher (§ 76) die Zugspannung in einem Schwungrad fanden. Man läßt die Seifenblase durch Vergrößerung ihres Radius um den Betrag Δr eine virtuelle Verschiebung ausführen. Die Druckkraft auf die gesamte Oberfläche der Kugel ist $4\pi r^2 \cdot p$, also die virtuelle Arbeit des Luftdruckes bei der Verrückung $4\pi r^2 \cdot p \cdot \Delta r$. Diese Arbeit wird gegen die Oberflächenspannung geleistet, deren Arbeitsbetrag $T \cdot \Delta S$ ist, wo ΔS die Oberflächenänderung bedeutet. Da $\Delta S = 2 \cdot 8\pi r \Delta r$ (Faktor 2 wegen des Vorhandenseins einer inneren und äußeren Oberfläche), so ist

$$p = \frac{4T}{r}.$$

Beispiel: Bei einer Seifenblase von $r = 4$ cm Radius beträgt der Druck, da $T = 0,03 \text{ g}^*/\text{cm}$ ist, $p = 0,03 \text{ g}^*/\text{cm}^2$. Die Niveaudifferenz in einem mit Wasser gefüllten Manometer, mit dem der Luftdruck in der Seifenblase gemessen wird, beträgt daher 0,03 cm oder 0,3 mm.

Zur Erklärung der Oberflächenspannung nimmt man an, daß jedes einzelne Flüssigkeitsteilchen auf jedes ihm benachbarte, innerhalb seiner molekularen Wirkungssphäre befindliche eine anziehende Wirkung ausübt. Ein im Innern der Flüssigkeit befindliches Flüssigkeitsmolekül (Fig. 472 I) übt gleichzeitig nach allen Seiten gleiche anziehende Kräfte aus und wird von den umgebenden Molekülen ebenfalls gleichmäßig angezogen, woraus folgt, daß die anziehenden Kräfte sich gegenseitig aufheben. Hat die Wirkungssphäre den Radius ϱ , so befinden sich alle Moleküle, die von der Oberfläche oder von den Begrenzungsflächen der Flüssigkeit weiter als ϱ entfernt sind, im Gleichgewichte. Dagegen werden die an der Oberfläche und den Gefäßwänden befindlichen Moleküle von einseitig wirkenden Kräften beeinflußt. Ein Molekül in der Oberfläche selbst (Fig. 472 II) erfährt nur anziehende Wirkungen von denjenigen Molekülen, die sich innerhalb eines halbkugelförmigen Raumes mit dem Radius ϱ unterhalb des Moleküles befinden. Die Resultierende dieser Anziehungskräfte ist eine nach abwärts, nach dem Innern der Flüssigkeit, gerichtete Kraft. Ein Teilchen, das sich in einer Entfernung von der Oberfläche befindet (Fig. 472 III), die kleiner ist als ϱ , erfährt infolge der molekularen Anziehungskräfte ebenfalls eine nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Kraft, die aber kleiner ist als die Kraft, die ein Molekül an der Oberfläche selbst erfährt, da sich noch einige Flüssigkeitsmoleküle in der Wirkungssphäre über dem betrachteten Moleküle befinden. Unter Annahme der beschriebenen Molekularkräfte erfahren alle in der Oberfläche und

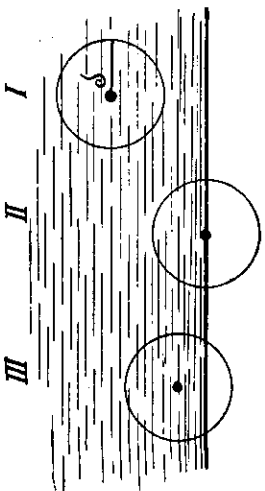


Fig. 472. Zur Erklärung der Oberflächenspannung.

unmittelbar unter ihr befindlichen Teile eine nach innen gerichtete Kraft, die von der Oberfläche ab nach innen rasch abnimmt und sich nur auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt, deren Dicke dem Radius der Wirkungssphäre gleich ist. Die nach innen gerichtete Kraft auf die Flüssigkeitsmoleküle wird, auf die Flächeneinheit bezogen, Kohäsionsdruck genannt.

In Fig. 473 sei O die Oberfläche einer Flüssigkeit, und SS sei um den Radius d der molekularen Wirkungssphäre von der Oberfläche entfernt. Alle Moleküle, die sich innerhalb der zwischen OO und SS liegenden Oberflächenschicht befinden, erfahren einen Kohäsionsdruck D in das Innere der Flüssigkeit hinein, und zwar nimmt der Druck von OO nach SS hin ab. Beträgt er an der Oberfläche selbst k , und machen wir die durch die Erfahrung gerechtfertigte Annahme, daß er dem Quadrate des Abstandes x von der Grenzschicht SS proportional ist, so hat er an der Stelle F den Wert $D = \frac{x^2}{d^2} k$.

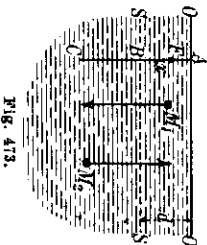


Fig. 473.

Würde ein in der Oberflächenschicht liegendes Molekül M_1 , dem Kohäsionsdrucke folgen können, so würde es sich in die Flüssigkeit hinein bewegen und hierbei eine Arbeit leisten, die durch das Produkt aus dem Drucke und dem zurückgelegten Wege bestimmt ist. Nun ist aber der Druck auf dem Wege durch die Schicht nicht unveränderlich; daher müssen wir alle Arbeiten summieren, die das Molekül auf den einzelnen Wegelementen leistet. Wenn sich ein Molekül von der Stelle F aus um das Wegelement Δx nach innen bewegt wird, so leistet es hierbei die Arbeit $\Delta A = D \cdot \Delta x$, also beträgt die gesamte Arbeit bei der Bewegung von A bis B

$$A = \sum D \cdot \Delta x = \sum \frac{x^2}{d^2} \cdot k \cdot \Delta x = \frac{k}{d^2} \sum x^2 \cdot \Delta x.$$

Die Summation führen wir durch Integration aus für alle Werte von x , die zwischen 0 und d liegen. Dann erhalten wir

$$A = \frac{k}{d^2} \int_0^d x^2 dx = \frac{k}{d^2} \cdot \frac{d^3}{3} = \frac{k d}{3}.$$

Wollen wir ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche bringen, so müssen wir eine äußere Arbeit von derselben Größe aufwenden, die von den Kohäsionskräften an dem Molekül geleistet wird. Bezeichnen wir den Kohäsionsdruck, den die Gesamtheit der in der Flächeneinheit der Flüssigkeitsoberfläche liegenden Moleküle erfährt, mit K , so ist die Arbeit, die von diesen Molekülen bei ihrer Verschiebung in das Flüssigkeitsinnere geleistet wird, oder die Arbeit, die man an den Molekülen leisten muß, wenn man sie aus dem Innern an die Oberfläche bringen will, bestimmt durch $E = K \cdot \frac{d}{3}$, wo d der Radius der molekularen Wirkungssphäre oder die Dicke der Oberflächenschicht ist. Hiervaus folgt:

Alle in der Oberfläche einer Flüssigkeit liegenden Moleküle besitzen einen gewissen Vorrat an freier potentieller Energie. Die freie Energie der Gesamt-

heit aller in der Oberfläche liegenden Moleküle ist der Größe der Oberfläche proportional, sie soll Oberflächenenergie genannt werden.

Wenn man die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößern will, so muß man die Oberflächenenergie vergrößern; d. h. man muß der Flüssigkeitsoberfläche von außen Energie zuführen. Andererseits wird die Oberflächenenergie einer Flüssigkeit verringert, wenn ihre Oberfläche verkleinert wird.

Der sichere (stabile) Gleichgewichtszustand irgendeines Systemes ist dann erreicht, wenn die potentielle Energie des Systemes am kleinsten ist (§ 51); folglich ist eine Flüssigkeitsoberfläche dann im sicheren Gleichgewichte, wenn ihre Oberflächenenergie den kleinstmöglichen Wert hat; mit anderen Worten:

Die Oberfläche einer Flüssigkeit ist bestrebt, einen möglichst kleinen Wert anzunehmen.

Dieses Bestreben äußert sich in der Oberflächenspannung, also dadurch, daß die Oberfläche ähnlich wie eine gespannte Haut, z. B. wie eine gespannte Gummimembran, wirkt. Denken wir uns eine (als gewichtslos angenommene) Flüssigkeitsmasse von einer allseitig gleichmäßig gespannten Haut umschlossen, so hat sie dann die kleinstmögliche Oberfläche, wenn sie die Form einer Kugel hat. Ein in der Oberflächenschicht dieser Kugel (Fig. 474) liegendes Molekül M_1 hat das Bestreben, sich dem Kugelmittelpunkte zu nähern und demnach die Oberflächenenergie zu verkleinern; es kann diesem Bestreben aber nicht folgen, weil im Innern der Kugel kein Platz mehr ist. Wollte man umgekehrt ein im Innern befindliches Molekül M_2 an die Oberfläche bringen, so müßte man durch äußere Arbeit die Oberflächenenergie vergrößern. Gleichzeitig würde hierbei die Oberfläche ausgedehnt. Die Gesamtwirkung ist so, als ob in einem beliebigen Querschnitte Q der Oberflächenschicht die beiden gleichen und entgegengesetzt gerichteten Kräfte R_1 und R_2 wirkten.

Auf dieser Wirkungsweise beruht die Tropfenbildung, die wir an den fallenden Regentropfen beobachten können. Daß auch größere Flüssigkeitsmengen infolge der Oberflächenspannung Kugelform annehmen, wenn sie dem Einflusse der Schwere entzogen werden, hat zuerst Plateau¹⁾ durch den in Fig. 475 abgebildeten Versuch nachgewiesen: In einer Mischung aus Weingeist und Wasser, die dasselbe spezifische Gewicht wie Öl hat, nimmt auch eine größere Ölmasse die Gestalt einer frei schwebenden Kugel an. Versetzt man die Ölkugel mittels einer durch sie hindurchgehenden Achse in langsame Umdrehung, so nimmt sie die Form

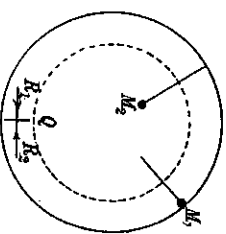


Fig. 474.

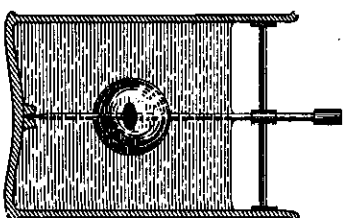


Fig. 475. Versuch von Plateau.

1) J. A. F. Plateau (1801–1883), von 1835–1871 Prof. in Gent, infolge optischer Studien über subjektive Farben seit 1873 erblindet. Grimsehl, Physik. I. Große Ausgabe. 6. Aufl.

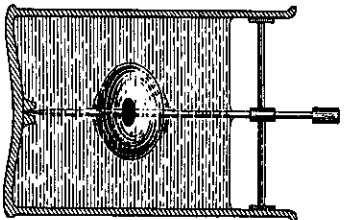


Fig. 476. Versuch von Plateau.

eines abgeplatteten Umdrehungselipsoides (Fig. 476) an. Durch die Umdrehung der Achse wird der Energie zugeführt, die zur Vergrößerung der Oberfläche nötig ist. Wird die Umdrehungsgeschwindigkeit der Achse vergrößert, so plattet sich das Ellipsoid immer mehr und mehr ab; dann löst sich die Ölmasse in der Form eines Ringes ab, der bei weiter gesteigerter Drehgeschwindigkeit in kleinere Tropfen zerfällt. Der Plateausche Versuch wird zur Veranschaulichung der Abplattung der sich drehenden Himmelskörper und der Bildung der Saturnringe benutzt.

Auf Grund der obigen Überlegung erklärt sich der in Fig. 470 abgebildete Versuch folgendermaßen: Wir legen durch das Flüssigkeitshäutchen, das die Breite b haben möge, einen lotrechten Schnitt senkrecht zur Ebene der Zeichnung und erhalten so einen Querschnitt des Häutchens, der in übertriebener Dicke durch Fig. 477 dargestellt sei. Hier bedeutet AA einen Querschnitt durch die obere und BB durch die untere Begrenzung des Häutchens, also einen Querschnitt durch die untere Fläche des oberen und die obere Fläche des unteren Drahtes. Beträgt die gesamte Oberflächenspannung des Häutchens $2G$ (wegen zweier Oberflächen), so ist der untere Draht BB im Gleichgewichte, wenn auf ihn nach abwärts die Kraft $2Gx$ (Gewicht des unteren Drahtes einschl. Belastung) wirkt. Die gesamte Oberfläche des Häutchens besitzt einen gewissen Vorrat an Oberflächenenergie, die sich dadurch zu verkleinern sucht, daß ihre Moleküle aus der Oberfläche in das Innere des Häutchens zu gelangen streben. Führt BB eine virtuelle Verschiebung um die Strecke x nach oben aus, so wird dadurch die Arbeit $2Gx$ geleistet. Die hierzu erforderliche Energie liefern die in das Innere des Häutchens tretenden Moleküle, z. B. M_1 und M_2 . Beträgt die Dicke der Oberflächenschicht d , so wird bei einer Verkleinerung der Oberfläche um die Flächeneinheit von den auf der Flächeneinheit gewesenen Molekülen die Arbeit $K \cdot \frac{d}{3}$ geleistet (S. 400). Bei der virtuellen Verschiebung um die Strecke x verkleinern sich die beiden Oberflächen, da jede die Breite b hat, um den Betrag $2xb$; also wird die Energie $K \cdot \frac{d}{3} \cdot 2xb$ verfügbar. Diese ist der zu Hebung von BB erforderlichen Arbeit gleich, demnach besteht die Gleichung $2Gx = 2K \cdot \frac{d}{3} \cdot xb$, woraus folgt

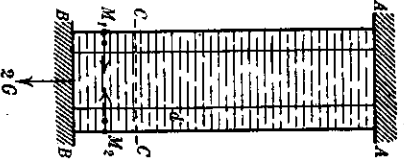


Fig. 477. Querschnitt des Häutchens in Fig. 470.

$$G = K \cdot \frac{d}{3} \cdot b. \text{ Auf die Längeneinheit der Oberfläche bezogen, ergibt sich daher } \frac{G}{b} = K \cdot \frac{d}{3}.$$

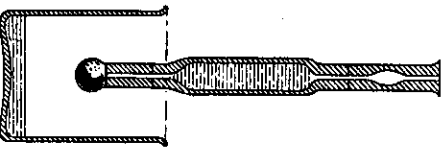


Fig. 478. Tropfpipette.

Das ist die durch den Versuch von Fig. 470 bestimmte spezifische Oberflächenspannung T . Sie ist gleich der auf der Flächeneinheit der Oberfläche vorhandenen freien Energie; ihre Dimension ist also $[\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}] = [\text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$ (S. 398).

Läßt man aus der in Fig. 478 abgebildeten Tropfpipette langsam eine Flüssigkeit auslaufen, so bilden sich an der unteren, eben geschliffenen Endfläche des engen dickwandigen Rohres Tropfen, die durch die Oberflächenspannung ähnlich gehalten werden, wie wenn sie in einer gespannten Gummihaut hingen. Wird der Tropfen zu groß, so fällt er ab, weil die Oberflächenspannung durch das Gewicht des Tropfens überwunden wird. Mittels der Tropfpipette kann man vergleichende Messungen der Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten ausführen; denn je größer die abfallenden Tropfen sind, um so größer ist bei gleicher Dichte die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Im besonderen kann man durch diesen Versuch den Nachweis führen, daß schon geringe Verunreinigungen des Wassers seine Oberflächenspannung stark vermindern. Wenn man z. B. die Tropfen zählt, die aus der mit reinem Wasser gefüllten Pipette in ein reines Becherglas fallen, so wird die Zahl der Tropfen bedeutend vergrößert, wenn man das Becherglas vorher mit Kohlendioxyd füllt. Auch dann, wenn man vorher in das Becherglas einige Tropfen Äther gießt, wird die Tropfenzahl wesentlich vergrößert, also die Tropfengröße vermindert. In beiden Fällen lösen sich Spuren des im Becherglase enthaltenen Kohlendioxydgases oder des aus dem Äther entwickelten Dampfes im Wasser auf, und diese Verunreinigung genügt zur Verminderung der Oberflächenspannung.

Endlich kann man auch mittels der Tropfpipette durch vergleichende Messungen die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bestimmen, wenn sie in eine andere Flüssigkeit tropft.

Die wissenschaftliche Messung der Oberflächenspannung geschieht nach Methoden, die hier im einzelnen nicht besprochen werden können. Von diesen soll nur die Bestimmung mittels der Kränzelwellen (auch Kapillarwellen genannt) erwähnt werden. Es ist leicht einzusehen, daß die einzelnen Teile der Oberfläche einer Flüssigkeit Schwingungen um die durch die Oberflächenspannung bestimmte stabile Gleichgewichtslage ausführen, wenn das Gleichgewicht gestört wird, und zwar ist die Wellenlänge (XII. Abschnitt) unter sonst gleichen Umständen um so kleiner, je größer die Oberflächenspannung ist. Die Kränzelwellen kann man leicht beobachten, wenn man einen am unteren Ende beschwerten, lotrecht hängenden Faden in wogerechter Richtung durch das Wasser zieht; in diesem Falle entstehen vor dem Faden kleine Kränzelwellen, die von den etwa gleichzeitig entstehenden, viel längeren Gravitationswellen, die durch die Schwere des Wassers bestimmt sind, leicht unterschieden werden können.

Die in absoluten Einheiten $[\text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$ oder $[\text{ergcm}^{-2}]$ ausgedrückte Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten beträgt etwa: Wasser-Luft 75, Quecksilber-Luft 50, Olivenöl-Luft 32, Terpeninöl-Luft 28, Äthyläther-Luft 18, Wasser-Olivenöl 18, Wasser-Terpeninöl 13, Quecksilber-Wasser 400 $[\text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]$.

Endlich sei noch erwähnt, daß man auch bei den festen Körpern das Vorhandensein eines Kohäsionsdruckes und einer Oberflächenspannung annimmt, deren einwandfreie, unmittelbare experimentelle Bestimmung aber noch nicht möglich gewesen ist, während die Erklärung der van der Waalsschen Zustandsgleichung von einer Oberflächenspannung oder einem Kohäsionsdrucke für Gase Gebrauch macht (§ 185).

§ 124. Die Spannung gekrümmter Oberflächen. Seifenblasen.

Ist die freie Oberfläche einer Flüssigkeit eben, so wirkt auf jedes in der Oberfläche befindliche Molekül die Oberflächenspannung nach allen in der Ebene liegenden Richtungen gleich stark, und die Resultierende aller dieser Kräfte ist gleich Null (Fig. 479 I). Ist dagegen die Oberfläche erhaben, wie in Fig. 479 II, so entsteht eine nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Resultierende der Oberflächenspannung, die den Kohäsionsdruck vergrößert. Ist die Oberfläche, wie in Fig. 479 III, hohl, so ist die Resultierende der Oberflächenspannung an dieser Stelle nach oben aus der



Fig. 479. Die Resultierende der Oberflächenspannung auf ein Molekül normal zur Oberfläche verschiedener (I), ist nach innen (II), nach außen (III) gerichtet.

Flüssigkeit heraus gerichtet und vermindert den Kohäsionsdruck.

Zur Berechnung dieser durch die Krümmung der Oberfläche verursachten Kraft nehmen wir zuerst an, die Krümmung sei die einer Zylinderfläche, also so, wie in Fig. 480 angegeben. Wir denken uns ein kleines Stückerhen der Oberfläche durch zwei benachbarte geradlinige Erzeugende und durch zwei hierzu senkrechte Kurven herausgeschnitten. Die in Fig. 480 abgebildete Fläche sei ein solches zylindrisches Oberflächenstückchen. Wir grenzen feiner auf dieser kleinen Oberfläche einen schmalen Streifen von der Breite db und der Länge ds ab. In diesem wirkt an den beiden Enden A und B in tangentialer Richtung auf die Längeneinheit die spezifische Oberflächenspannung T , also auf die Breite db die Kraft $T \cdot db$. Diese beiden Kräfte setzen sich nach dem Parallelogrammsatze zu einer nach dem Krümmungsmittelpunkte O gerichteten Resultierenden $P = 2T \cdot db \cdot \sin \alpha$ zusammen, wo α der Winkel ist, den die Richtung einer der Kräfte T mit der Sehne AB einschließt. Dieser Winkel ist gleich dem Winkel, den die beiden Krümmungshalbmesser einschließen, die nach dem Mittelpunkt C der Fläche und nach einem der Punkte A oder B gezogen werden. Der Winkel α ist so klein, daß $\sin \alpha = \text{arc } \alpha$ gesetzt werden kann, also ist auch $P = 2T \cdot db \cdot \text{arc } \alpha$. Ferner ist $\text{arc } \alpha = \frac{1}{r} ds$, folglich ist $P = 2T \cdot db \cdot \frac{1}{r} ds = T \cdot db \cdot \frac{ds}{r}$. Das Produkt $db \cdot ds$ ist der Flächeninhalt des betrachteten Streifens. Dividieren wir daher die letzte Gleichung auf beiden Seiten durch $db \cdot ds$, so erhalten wir auf der linken Seite den auf die Flächeneinheit ausgeübten Druck, den wir in Zukunft den Normaldruck N der Oberflächenspannung nennen wollen. Es ist daher bei einer zylindrischen

gebogenen Oberfläche, in der die Oberflächenspannung T besteht und deren Krümmungshalbmesser r ist, der Normaldruck der Oberflächenspannung

$$N = \frac{T}{r} \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}\text{]}.$$

Ist die Fläche doppelt gekrümmt, so wie es Fig. 481 andeutet, so ist der Normaldruck, der von der Krümmung $A_1 B_1$ mit dem Krümmungsradius r_1 herrührt,

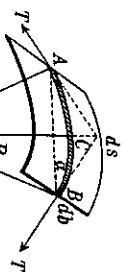


Fig. 480. Zylindrisches Oberflächenstück.

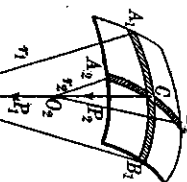


Fig. 481. Doppelt gekrümmtes Oberflächenstück.

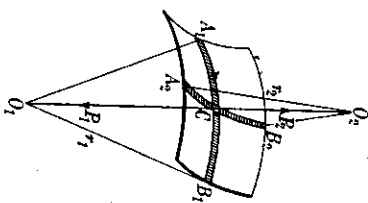


Fig. 482. Oberflächenstück mit zwei entgegengesetzten Krümmungen (Sattelfläche).

$N_1 = \frac{T}{r_1}$. Der Normaldruck, der von der Krümmung $A_2 B_2$ mit dem Krümmungshalbmesser r_2 herrührt, ist $N_2 = \frac{T}{r_2}$. Diese beiden Drucke addieren sich, da sie nach derselben Richtung gerichtet sind, zu dem gesamten Normaldrucke der Oberflächenspannung

$$N = T \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}\text{]}.$$

Wenn, wie in Fig. 482 die beiden Krümmungen entgegengesetzt gerichtet sind (Sattelfläche), so haben die beiden Krümmungshalbmesser entgegengesetzte Vorzeichen. Da die Normaldrucke auch entgegengesetzte Richtung haben, so müssen sie zur Bildung des gesamten Normaldruckes voneinander subtrahiert werden. Gibt man also den Krümmungshalbmesser gleich ihre entgegengesetzten Vorzeichen, so gilt der obige Ausdruck auch für diesen Fall. Die Geometrie lehrt, daß für einen beliebigen Punkt irgendeiner Fläche die Summe der reziproken Werte der Krümmungsradien in irgend zwei zueinander senkrechten Ebenen immer denselben Wert hat. Man bezeichnet diese Summe mit dem Namen Krümmungsmaß. Hieraus folgt: Man erhält den Normaldruck der Oberflächenspannung einer Fläche durch Multiplikation der Oberflächenspannung mit dem Krümmungsmaß der Fläche.

In einer Flüssigkeit pflanzt sich der Druck gleichmäßig fort. Denken wir uns demnach eine bestimmte Flüssigkeitsmasse nur dem Einflusse der Oberflächenspannung unterworfen, also insbesondere dem der Schwere entzogen, so wie etwa der Öltropfen beim Plateauschen Versuche (Fig. 475), so muß sie von einer Oberfläche begrenzt werden, an der der Normaldruck der Oberflächenspannung an allen Stellen derselbe ist. Hieraus folgt, daß die Be-

grenzungsfäche eine Fläche mit unveränderlichem Krümmungsmaße sein muß. Im einfachsten Falle ist das die Fläche einer Kugel wie beim Plateauschen Tropfen. Verändern wir die Gestalt eines Tropfens z. B. dadurch, daß wir ihn zwischen zwei Drahtlingen ausspannen, so ändert sich das Krümmungsmaß an allen Stellen; aber es ist auch beim umgeformten Tropfen an allen Stellen der Oberfläche dasselbe.

Ähnlich wie ein Flüssigkeitstropfen verhält sich eine mit Luft gefüllte Flüssigkeitslamelle, beispielsweise eine Seifenblase; nur ist hierbei zu bedenken, daß eine Lamelle zwei Oberflächen hat, und daß daher der Normaldruck doppelt so groß ist wie der oben berechnete. Eine freie Seifenblase nimmt Kugelform an. Der Normaldruck ist durch den in Fig. 471 abgebildeten Versuch schon bestimmt, und dieser Druck stimmt mit dem überein, den man aus dem Ausdrucke für N berechnen kann, indem man die beiden Krümmungsradien gleichsetzt.

Verzerren wir die Seifenblase von Fig. 471, indem wir sie mit einem im Seifenlösung getauchten Drahtlinge an der Unterseite berühren und nun den Drahtling heben und senken, so wird dadurch der Druck in der Seifenblase und zugleich ihre Krümmung, aber an allen Stellen gleich stark geändert. Wir können dann den unteren Drahtling so weit senken, daß der Druck im Innern gleich Null wird.¹⁾ Dann muß aber nur das Krümmungsmaß der Oberfläche gleich Null werden. Das ist aber nur möglich, wenn die Teile der Oberfläche eine Form haben, die der in Fig. 482 dargestellten ähnlich ist, wo die in zwei zueinander senkrechten Ebenen gemessenen Krümmungshalbmesser entgegengesetzte Richtung haben. Derartige Formen nimmt auch eine Seifenlamelle an, die an beiden Seiten an die freie Luft grenzt. Als Beispiel diene eine Seifenlamelle, die dann entsteht, wenn man ein windschiefes Drahtviereck in eine Seifenlösung taucht und dann herauszieht. Alle so entstehenden Flächen zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Krümmungsmaß gleich Null ist. Diese interessanten Flächen sind zuerst von Plateau eingehend untersucht worden; sie werden daher auch wohl Plateausche Flächen genannt.

§ 125. Die Kapillarität.

Einige Flüssigkeiten, z. B. Wasser im Glase, stehen an den Gefäßwänden höher als in der Mitte, andere, z. B. Quecksilber im Glase, wölben ihre Oberfläche an den Gefäßwänden nach unten. Diese Abweichung von der Ebene erklärt sich dadurch, daß die Gefäßwänden auf die Flüssigkeiten ebenfalls eine molekulare Anziehung ausüben.

Ein unmittelbar an die lotrechten, ebenen Gefäßwänden anstoßendes Flüssigkeitsmeniscus (Fig. 483 I) erfährt von den Gefäßwänden eine Anziehung, deren Resultierende P wagerecht ist. Die Resultierende Q der An-

1) Will man die kugelförmige Seifenblase bis zur Krümmung Null ausdehnen, so muß der untere Trichterrand größer sein, als er in Fig. 471 abgebildet ist.

ziehungskräfte, die dasselbe Teilchen durch die übrigen Flüssigkeitsteilchen erfährt, ist unter 45° gegen die wagerechte und lotrechte Richtung nach dem Innern der Flüssigkeit zu geneigt. Bei einer Flüssigkeit, bei der die Oberfläche in unmittelbarer Nähe der Gefäßwänden waggerichtet ist, muß die aus P und Q nach dem Parallelogrammgesetz gebildete Resultierende R lotrecht nach unten gerichtet sein. Das ist dann der Fall, wenn $Q = P \cdot \sqrt{2}$ ist. Ist aber $Q > P \cdot \sqrt{2}$ (Fig. 483 II), so ist R in das Innere der Flüssigkeit hinein gerichtet, dann ist die Oberfläche an den Gefäßwänden hinausgewölbt (konvex gekrümmt). Ist endlich $Q < P \cdot \sqrt{2}$ (Fig. 483 III), so ist die Resultierende aus der Flüssigkeit fort nach den Gefäßwänden hin gerichtet, und die Oberfläche wird an dieser Stelle hohl (konkav). Aus dem Verhältnis der Größen P und Q kann man berechnen, unter welchem Winkel die Flüssigkeit gegen die Gefäßwänden geneigt ist. Umgekehrt kann man aus diesem Winkel, dem Randwinkel, das Verhältnis von P und Q bestimmen. Flüssigkeiten, bei denen der Randwinkel den Wert Null hat, oder bei denen er sich diesem Werte nähert, werden vollkommen benetzende (S. 395) Flüssigkeiten genannt. Bei ihnen sind die von den Gefäßwänden auf die Flüssigkeit ausgeübten molekularen Kräfte außerordentlich viel größer als die von den einzelnen Flüssigkeitsteilchen gegeneinander ausgeübten Anziehungskräfte.

Nehmen wir an, daß auch feste Körper eine Oberflächenspannung besitzen, so können wir die obige Erscheinung (ohne Berücksichtigung der Schwere) folgendermaßen erklären: Wenn in Fig. 484 W die feste, aus dem Stoffe I bestehende Gefäßwand und F die Flüssigkeitsoberfläche ist, die die Flüssigkeit II von der Luft III trennt, so stoßen im Punkte A die drei Stoffe I, II und III zusammen, und an dieser Stelle wirken die drei Oberflächenspannungen $T_{1,2}$, $T_{1,3}$, $T_{2,3}$. Von diesen wirkt die letztere unter dem Winkel φ in das Gefäß hinein in der Richtung der Tangente an die Flüssigkeitsoberfläche. Der wagerechten Komponente von $T_{2,3}$ wird durch die Festigkeit der Wand Widerstand geleistet; aber die lotrechte Komponente $T_{2,3} \cdot \cos \varphi$ wirkt in der Richtung der Wand. Nun befindet sich das Teilchen A im Gleichgewichte, wenn $T_{1,2} + T_{2,3} \cos \varphi = T_{1,3}$ ist. Hieraus folgt

$$\cos \varphi = \frac{T_{1,3} - T_{1,2}}{T_{2,3}}$$

Diese Gleichung bestimmt den Randwinkel φ , unter dem die Flüssigkeit an die Gefäßwand stößt. Die Gleichung schließt den durch Fig. 485 abgebil-

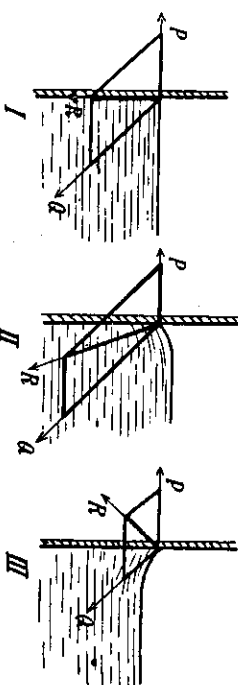


Fig. 483.

den Fall mit ein; denn hier wird $T_{1,2} > T_{1,3}$, also erhält der Quotient einen negativen Wert, und daraus folgt, daß dann der Winkel φ stumpf wird.

Der Ausdruck für $\cos \varphi$ hat nur dann Sinn, wenn der Quotient kleiner als eins ist, wenn also $T_{1,3} - T_{1,2} < T_{2,3}$ ist. Im andern Falle kann überhaupt kein Gleichgewicht bestehen, und es bewegt sich das Flüssigkeitsteilchen dauernd nach oben.

In diesem Falle benetzt die Flüssigkeit II den festen Körper I, aus dem die Gefäßwandung besteht, vollständig. Aus dem obigen Ausdrucke für $\cos \varphi$ folgt ferner, daß der Randwinkel eine nur von der Natur der Stoffe abhängige, im übrigen aber unveränderliche Größe ist. Würde also z. B. die Wand des Gefäßes geneigt sein, so würde dadurch der Randwinkel nicht geändert werden. Hieraus erklärt sich auch die Gestalt eines auf einer ebenen, wagerechten Fläche liegenden Tropfens. Benetzt die Flüssigkeit den festen Körper wie in Fig. 484, so nimmt der Tropfen die in Fig. 486 abgebildete Gestalt an; wenn sie dagegen die Unterlage nicht benetzt, so erhalten wir die in Fig. 487 abgebildete Tropfenform, bei der der Randwinkel stumpf ist.

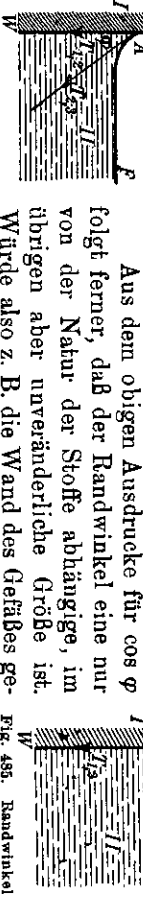


Fig. 484. Randwinkel bei benetzender Flüssigkeit.

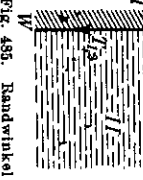


Fig. 485. Randwinkel bei nicht benetzender Flüssigkeit.

Benetzt eine Flüssigkeit einen festen Körper vollständig, so entsteht überhaupt kein Tropfen, sondern die Flüssigkeit breitet sich über die ganze Oberfläche aus. Das tut z. B. auch ein Wasser-tropfen auf einer absolut reinen Glasplatte.

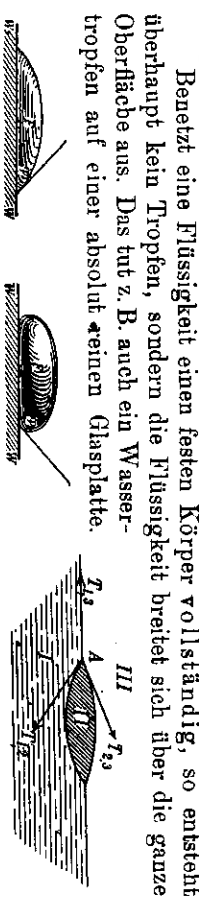


Fig. 486. Liegender Tropfen benetzender Flüssigkeit.

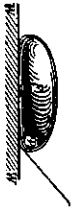


Fig. 487. Liegender Tropfen nicht benetzender Flüssigkeit.



Fig. 488. Öltropfen auf Wasser.

Gewöhnlich ist aber die Glasplatte mehr oder weniger fettig, und an diesen Stellen entsteht ein meßbarer Randwinkel, der die weitere Ausbreitung des Tropfens verhindert.

Stoßen in einem Punkte Luft und zwei Flüssigkeiten zusammen, wie z. B. am Rande eines auf Wasser schwimmenden Öltropfens (Fig. 488), so treten auch hier drei Oberflächenspannungen $T_{1,2}$, $T_{1,3}$ und $T_{2,3}$ zu einer Resultierenden zusammen. Diese verschwindet, wenn keine der einzelnen Spannungen größer ist als die Summe der beiden anderen. Wenn dagegen $T_{1,3} > T_{1,2} + T_{2,3}$ ist, so bewegen sich die am Rande A des Tropfens befindlichen Moleküle unbegrenzt in der Richtung der Oberflächenspannung $T_{1,3}$. Das heißt, der Tropfen breitet sich unbegrenzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit I aus. Wenn z. B. Olivenöl auf Wasser schwimmt, so ist (S. 403) $T_{1,3} = 75$, $T_{1,2} = 32$ und $T_{2,3} = 18$. Also ist hier die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen Luft und Wasser größer als die Summe der beiden Oberflächenspannungen, die der

Öltropfen gegen Luft und gegen Wasser hat. Daher breiten sich Teile des Öltropfens unbegrenzt über die ganze Oberfläche aus. Nun wird aber durch die Verunreinigung der Wasseroberfläche die Oberflächenspannung sofort geringer, und daher kann der Zustand eintreten, daß die Masse des Öltropfens zusammenbleibt, nachdem sich eine sehr dünne Ölschicht auf dem Wasser gebildet hat.

Beruhigung der Wellen durch Öl. Die Verminderung der Oberflächenspannung der Wasseroberfläche ist im allgemeinen um so größer, je stärker die Verunreinigung ist. Wenn man beispielsweise eine große, vollkommen reine Wasseroberfläche mit einem Stückerlen Filiepapier berührt, das man vorher schwach angefeuchtet hat, so wird dadurch die Oberfläche nur wenig verunreinigt, und die Oberflächenspannung nur um einen geringen Betrag vermindert. Verkleinert man nun die verunreinigte Wasseroberfläche etwa in der Weise, daß man einen reinen Stab von der einen Seite des Gefäßes nach der andern herüberschiebt, so nimmt die Konzentration der Verunreinigung zu, und die Oberflächenspannung wird an dem verunreinigten Teile kleiner. Da nun die Oberflächenspannung freie potentielle Energie ist, so folgt, daß eine Veränderung der Größe der verunreinigten Oberfläche mit einer Arbeitsleistung verbunden ist, etwa in ähnlicher Weise, wie eine Formveränderung von Kautschuk (mit starker elastischer Nachwirkung) einen Aufwand an Arbeit erfordert. Ähnlich wie Gummireifen an Wagenrädern oder Gummipuffer an den Achsen der Wagen oder an Türen etwaige Bewegungen dämpfen können und so insbesondere das Geräusch eines fahrenden Wagens vermindern, so kann auch eine verunreinigte Wasseroberfläche dämpfend auf gewisse Bewegungen wirken. Der Normaldruck der Oberflächenspannung tritt am stärksten dort in Wirksamkeit, wo die Oberfläche stark gekrümmt ist. Er hat das Streben, die Krümmung herabzusetzen. Außerdem wird, wenn die Oberfläche durch Öl verunreinigt ist, am Rande der Welle eine Ausdehnung der Wasseroberfläche, also eine Verminderung der Verunreinigung und damit eine Erhöhung der Oberflächenspannung eintreten, die der Bildung stark gekrümmter Oberflächenteile entgegenwirkt. Eine Ölschicht kann demnach besonders die Bildung von Brandungswellen und von Spritzern unterdrücken, während sie auf die großen, langgezogenen Wellen nur geringen Einfluß hat. Die langgezogenen, im übrigen aber glatten Wellen sind einem Schiffe, das sich ruhig mit der Wasseroberfläche hebt und senkt, ungefährlich.

Kapillarrohre. Taucht man ein enges, reines Glasrohr in Wasser ein, so steigt das Wasser in dem Rohre, der Schwere entgegen, um ein beträchtliches Stück in die Höhe (Fig. 489). Enge Rohre werden Kapillarrohre genannt, und daher heißt die angegebene Erscheinung Kapillarität. Eine Flüssigkeit, die die Wandung eines Kapillarrohres benetzt, erfährt eine kapillare Erhebung. Flüssigkeiten, die die Wandung des Rohres nicht benetzen, z. B. Quecksilber, erfahren, wie in Fig. 490 angedeutet, eine Senkung (Depression). Die kapillare Erhebung und Senkung ist um so größer, je enger das Kapillarrohr ist.

Sie wird verursacht durch die Oberflächenspannung und den hierdurch veranlaßten Normaldruck der Oberflächenspannung.

Unter der Voraussetzung, daß eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, die Wandung des Kapillarrohres vollständig benetzt, ist der Randwinkel gleich Null. Die in dem Kapillarrohre über dem äußeren Flüssigkeitsspiegel stehende

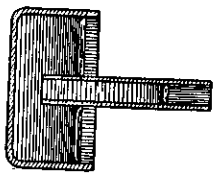


Fig. 489. Erhebung benetzender Flüssigkeit im Kapillarrohre.

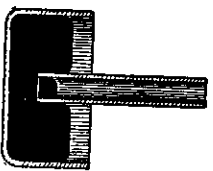


Fig. 490. Senkung nicht benetzender Flüssigkeit im Kapillarrohre.

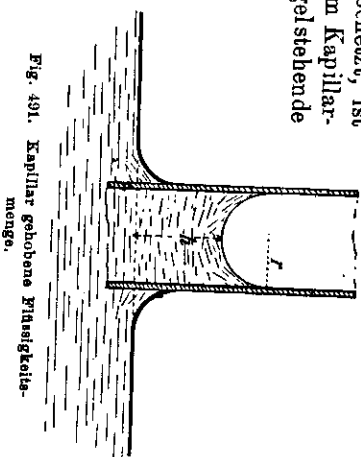


Fig. 491. Kapillar gehobene Flüssigkeitsmenge.

Wasserstule von der Höhe h (Fig. 491) wird durch die an dem Umfange des Rohres angreifende Oberflächenspannung T gehalten. Beträgt der Halbmesser des Rohres r (cm), also der innere Umfang $2\pi r$, so erfährt die Flüssigkeitssäule infolge der Oberflächenspannung den Zug $2\pi r \cdot T \text{ g}^*$. Dieser trägt die Flüssigkeitssäule vom Rauminhalte $\pi r^2 h$ und vom Gewichte $\pi r^2 h s \text{ g}^*$, wo s das spezifische Gewicht (in $\text{g}^* \cdot \text{cm}^{-3}$) der Flüssigkeit bedeutet. Durch Gleichsetzung der beiden Werte folgt:

$$2\pi r T = \pi r^2 h s,$$

also $T = \frac{1}{2} r h s$ oder $h = \frac{2T}{r s}$. Der erste Ausdruck gestattet eine Berechnung der Oberflächenspannung, wenn die Steighöhe in einem Kapillarrohre von bekanntem Radius gemessen worden ist. Aus dem zweiten Ausdrucke folgt:

Die Steighöhe im Kapillarrohre ist der Oberflächenspannung gerade, der Weite des Rohres umgekehrt proportional.

Taucht man zwei rechteckige Glasplatten, die an einer lotrechten Kante zusammenstoßen und an der anderen durch ein dazwischen gelegtes Glas- oder Holzstäbchen in einem Abstände von wenigen Millimetern gehalten werden,

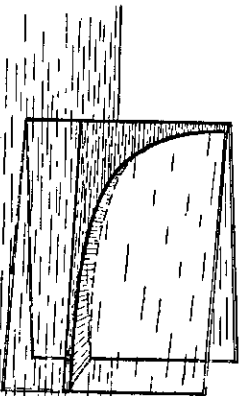


Fig. 492. Ansteigen der Flüssigkeit zwischen zwei gegenüberliegenden Platten.

in ein Gefäß mit Wasser so ein, daß die gemeinsame Kante lotrecht ist, so steigt das Wasser in dem Zwischenraume zwischen den beiden Glasplatten empor (Fig. 492).

Die die Flüssigkeitsoberfläche begrenzen Kurve zwischen den Glasplatten ist eine gleichseitige Hyperbel. Hieraus folgt, daß auch in Zwischenräumen, die eben begrenzt sind, die

Steighöhe dem Abstände der Platten umgekehrt proportional ist, denn für eine gleichseitige Hyperbel ist das Produkt aus den beiden auf die Asymptoten als Achsen bezogenen Koordinaten unveränderlich. Die Koordinaten sind hier erstens die Steighöhe der Flüssigkeit, zweitens der Abstand der Flüssigkeit von der gemeinsamen Kante. Letzterer ist aber dem Abstände der Platten voneinander proportional.

§ 126. Mischen und Lösen.

Wenn man ein Gefäß zur Hälfte mit Wasser und zur Hälfte mit Öl füllt und die beiden Flüssigkeiten kräftig durcheinander schüttelt, so entsteht ein milchig trübes Gemisch, bei dem man die einzelnen Wasser- und Ölteilchen entweder mit dem bloßen Auge oder mit dem Mikroskope deutlich als einzelne Tröpfchen nebeneinander unterscheiden kann. Nachdem das Gemisch einige Zeit ruhig gestanden hat, findet wieder eine vollständige Trennung der beiden Flüssigkeiten statt. Ähnlich verhalten sich Wasser und Quecksilber, Öl und Quecksilber. Gemische solcher nicht dauernd mischbaren Körper, bei denen die einzelnen Tropfen lange bestehen bleiben, ohne wieder zusammenzufließen, heißen Emulsionen¹⁾ (Milch ist eine Emulsion).

Wenn man ein Gefäß zur Hälfte mit Wasser füllt und dann vorsichtig Weingeist aufgießt, so schwimmt der spezifisch leichtere Weingeist auf dem Wasser und bildet eine deutlich erkennbare Grenzschicht. Schüttelt man dann beide Flüssigkeiten, oder läßt man sie längere Zeit ruhig stehen, so tritt eine Mischung ein, in der keinerlei Verschiedenheit erkennbar ist und bei der auch nach längerem Stehen keine Scheidung in die beiden Stoffe wieder eintritt. Wasser und Weingeist sind dauernd mischbar.

Schüttelt man in ein mit Wasser gefülltes Gefäß feinstes Schwefelpulver, so kann man bei starkem Schütteln zwar auch eine vorübergehende, innige Mischung bewirken, doch setzt sich nach einiger Zeit der Schwefel wieder auf dem Boden ab. Anders verhält sich das Kochsalz, das, in nicht zu großer Menge ins Wasser geschüttelt, in dem Wasser vollständig zu verschwinden scheint; es ist aufgelöst.

Beim Mischen von Wasser und Weingeist findet nicht ein einfaches Vermischen der beiden Körper statt; denn, wenn man ein 1 m langes Glasrohr zur Hälfte mit Wasser, zur andern Hälfte mit Weingeist vollständig füllt, dann verschleibt und nun die beiden Flüssigkeiten kräftig durcheinander schüttelt, so füllen sie nach dem Schütteln nicht mehr die ganze Röhre aus, sondern es ist eine Raumverminderung eingetreten. Gleichzeitig hat sich das Gemisch schwach erwärmt. Beim Auflösen des Kochsalzes im Wasser tritt eine Abkühlung, also auch eine Temperaturveränderung, ein.

Füllt man endlich ein Gefäß zur Hälfte mit Wasser, zur Hälfte mit Schwefeläther, so tritt nach dem Vermischen wieder eine Scheidung der beiden

¹⁾ emulgère (lat.) = ausschöpfen, abmelken.

Flüssigkeiten ein; aber das Wasser hat Schwefeläther aufgenommen, und auch der Schwefeläther hat Wasser aufgelöst. Gießt man zu einer größeren Menge Wasser nur wenige Tropfen Schwefeläther, so werden sie vollständig aufgelöst. Gießt man zu einer größeren Äthernenge wenige Tropfen Wasser, so wird auch das Wasser vollständig aufgelöst.

Aus alle diesem ergibt sich, daß es Körper gibt, die nicht mischbar sind (Quecksilber und Wasser), ferner solche, die sich ineinander in jedem Verhältnis auflösen (Wasser und Weingeist), und solche, die nur beschränkte Mengen eines anderen Körpers auflösen können (Wasser und Äther). Hat eine Flüssigkeit so viel von einem anderen Körper aufgelöst, wie sie überhaupt aufzulösen vermag, so heißt sie gesättigt. Im besonderen spricht man von gesättigten Salzlösungen.

Die Sättigungsmenge ist im allgemeinen von der Temperatur abhängig, und zwar nimmt die Löslichkeit meist mit Erhöhung der Temperatur zu, doch finden auch Ausnahmen von dieser Regel statt. In Fig. 493 ist die Löslichkeit der drei Salze: Kochsalz, Salmiak und Kali-Salpeter in 100 g Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Schanlinien dargestellt. Die Löslichkeit des Kochsalzes nimmt nur wenig mit der Temperatur zu; die Löslichkeit von Salmiak nimmt bei Erhöhung der Temperatur stark zu, sie ist bei 100° C dreimal so groß wie bei 0° C. Der Salpeter löst sich im Wasser von 0° C sehr wenig, dagegen vermögen 100 g Wasser von 100° C über 200 g Salpeter aufzulösen.

Wenn eine bei hoher Temperatur gesättigte Lösung erkalte, so fällt ein Teil des gelösten Stoffes als fester Körper aus, wenn die Löslichkeit bei höherer Temperatur größer ist als bei niedriger. Aus einer bei 100° C gesättigten Lösung von Salmiak, die in 100 g Wasser 73 g Salmiak enthält, fallen bei der Abkühlung auf 20° C 38 g Salmiak aus, da dieselbe Wassermenge bei 20° C nur noch 35 g Salmiak in Lösung behalten kann.

Man kann auch dadurch einen aufgelösten Körper wieder in feste Form bringen, daß man das Lösungsmittel verdampft oder es an der freien Luft verdunsten läßt.

Von den eigentlichen Lösungen sind die kolloidalen¹⁾ Lösungen zu unterscheiden. Diese entstehen dadurch, daß in einer Flüssigkeit manche in außerordentlicher Feinheit verteilte, an und für sich unlösliche Stoffe sich nicht zu Boden setzen; vielmehr bleiben die feinsten Teilchen in der Flüssigkeit schwebend (suspendiert) erhalten. Es lassen sich die meisten Metalle in kol-

1) κόλλη (griech.) = Leim.

loidale Lösung bringen, außerdem viele andere ehemisch zusammengesetzte Stoffe. Die kolloidalen Lösungen haben eine von der Natur des suspendierten Stoffes und von der Größe der einzelnen kleinen Teilchen abhängige Farbe. So ist z. B. eine kolloidale Goldlösung schön rot. Wenn eine kolloidale Lösung erstarrt, so bleiben die schwebenden Teilchen ebenfalls voneinander getrennt und färben dann den nunmehr fest gewordenen Körper oft intensiv. Das Goldnährglas enthält außerordentlich fein verteilte Goldteilchen in kolloidaler Lösung.

Die kolloidalen Lösungen sind keine eigentlichen (molekularen) Lösungen, sondern sie sind Emulsionen von großer Feinheit und bilden den Übergang von den Emulsionen zu den Lösungen.

§ 127. Kristalle.

Geht ein flüssiger Körper in den festen Zustand über, indem er entweder aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt oder aus seiner Lösung ausfällt, so nimmt er beim Festwerden meistens ganz regelmäßige, eben begrenzte Formen an; diese heißen Kristalle.¹⁾ Der ausgefallte Körper heißt kristallisiert, wenn die Kristalle groß ausgebildet sind, kristallinisch, wenn sich dicke Gefüge kleiner Kristallhaufen ausbilden. Wenn der feste Körper sich ohne regelmäßige Kristallbildung ausscheidet, so heißt er amorph.²⁾ Beim plötzlichen Erkalten flüssigen Schwefels, der in kaltes Wasser gegossen wird, bildet sich z. B. der amorphe Schwefel, eine knetbare Masse ohne Andeutung einer Kristallform; beim langsamen Erkalten hingegen bilden sich spießförmige Kristalle; bei der Abscheidung des festen Schwefels aus einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff entstehen wohlausgebildete, raufenförmige, derbe Kristalle. Die Schwefelkristalle nach den beiden Entstehungsarten haben verschiedene Form (Modifikationen).³⁾

Die Kristalle werden nach gewissen Symmetrieklassen, 32 an der Zahl, geordnet, die wieder in bestimmte Kristallsysteme eingeteilt werden. Die Kristalle dieser Systeme lassen sich auf bestimmte, in Fig. 494 dargestellte Grundformen zurückführen. Man kann jede der Grundformen auf drei bzw. vier Achsen beziehen und unterscheidet danach folgende Systeme:

1. reguläres System, drei gleichwertige Achsen schneiden sich unter rechten Winkeln.
2. quadratisches System, zwei gleichwertige und eine davon verschiedene Achse schneiden sich unter rechten Winkeln,
3. rhombisches System, drei ungleichwertige Achsen schneiden sich unter rechten Winkeln,
4. monoklines System, drei ungleichwertige Achsen, von denen sich zwei unter schiefen Winkeln schneiden, die dritte aber auf der Ebene der beiden anderen Achsen senkrecht steht,

1) κρυστάλλος (griech.) = Eis.

2) μόρφη (griech.) = Gestalt, amorph = ohne Gestalt.

3) modificatio (lat.) = Abmessung, Abänderung.

5. **triklines System**, drei ungleichwertige Achsen schneiden sich unter schiefen Winkeln,

6. **hexagonales System**, drei gleichwertige Achsen schneiden sich in derselben Ebene unter gleichen Winkeln (60°), die vierte Achse steht senkrecht auf der Ebene der drei anderen Achsen.

Die im regulären Systeme kristallisierenden Körper zeichnen sich dadurch vor allen übrigen kristallisierenden Körpern aus und ähneln darin den amorphen Körpern, daß sie in den meisten physikalischen Eigenschaften nach allen Rich-

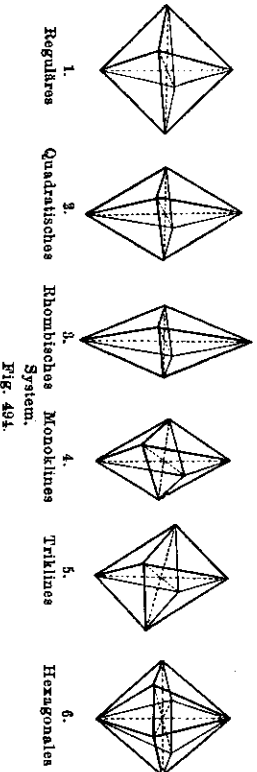


Fig. 491. 1. Regulares System. 2. Quadratisches System. 3. Rhombisches System. 4. Monoklines System. 5. Triklinnes System. 6. Hexagonales System.

tungen im Raume gleichartige Werte zeigen; daher werden sie auch **isotrop¹⁾** genannt, im Gegensatz zu den in den übrigen fünf Systemen kristallisierenden Körpern, die **anisotrop** heißen.

Es kommt im allgemeinen jedem Stoffe eine ganz bestimmte Kristallform zu. Zwei verschiedene, in derselben Lösung enthaltene Stoffe, z. B. Zucker und Kochsalz, können durch Kristallisation voneinander getrennt werden, indem die Kristalle, welche sich ausscheiden, je nach ihrer Gestalt zum Wachstum nur den einen oder anderen Stoff aus der Lösung aufnehmen.

Die Trennung ist ferner unschwer zu erreichen, wenn die Löslichkeit der beiden Körper sehr verschieden ist. In einer wässrigen Lösung sei z. B. gleichzeitig Kochsalz und Salpeter vorhanden. Dampft man die Lösung so weit ein, daß sie im heißen Zustande den Salpeter als gestättigte Lösung enthält, so fällt beim Abkühlen (fast) nur Salpeter heraus, da die Löslichkeit des Kochsalzes von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Erhitzt man die Lösung, nachdem man sie von dem ausgeschiedenen Salpeter getrennt hat, aufs neue, so ist sie im heißen Zustande für Salpeter ungesättigt. Beim weiteren Eindampfen fällt jetzt (fast) nur Kochsalz aus. So kann man fort-schreitend durch wiederholtes Abkühlen und Eindampfen die Körper voneinander trennen. Unterwirft man darauf jeden einzelnen der beiden Bestandteile, die wieder in Wasser gelöst werden, noch ein oder mehrere Male diesem Verfahren, so ist eine sehr vollständige Trennung möglich (fraktionierte²⁾ Kristallisation).

Man erklärt sich die Entstehung der Kristalle in der Weise, daß man den Molekülen nach verschiedenen Richtungen hin verschiedener große Anziehungskräfte beibringt, infolge deren sie sich in ganz besonderer Weise an-

1) *isos* (griech.) = gleich, *trópos* (griech.) = Wendung, Art und Weise.
2) *fractio* (lat.) = Bruch; also bruchstückweise Kristallisation.

einander lagern. Beim regulären Kristallsysteme beispielsweise sind die Anziehungskräfte vorwiegend nach den Richtungen dreier zueinander senkrechter Koordinatenachsen in gleicher Stärke angeordnet. Die Folge davon ist, daß sich die Moleküle in diesen drei Richtungen aneinander anschließen. Bei der gegenseitigen Anordnung zum Kristalle behalten sie aber immer noch einen ziemlich großen intermolekularen Abstand voneinander. In den Kristallen sind die Moleküle in sogenannten Raumgittern angeordnet. Die Lehre von den Raumgittern, welche auf Bravais¹⁾ (1850) zurückgeht, ist in neuerer Zeit durch Beobachtungen bestätigt worden, die zuerst Laue²⁾ und Friedrich 1912 gemacht haben, als sie Röntgenstrahlen (das sind Lichtschwingungen von außerordentlich kleiner Wellenlänge (§ 360 u. Bd. II) durch Kristallplatten hindurchgehen ließen. Hierbei entstanden ähnliche Interferenzerscheinungen, wie wir sie später in der Optik kennen lernen werden, wenn Lichtstrahlen auf ein sogenanntes optisches Gitter fallen. Diese Untersuchungen der Raumgitter mit Hilfe von Röntgenstrahlen zählen zu den schönsten Erfolgen der neueren Physik und gewähren eine über alles Erwarten schlagende Bestätigung der atomistischen Vorstellungen.

Flüssige Kristalle. In Flüssigkeitsgemischen treten manchmal eigen-tümliche Gebilde auf, die ein ähnliches Verhalten (besonders in optischer Hinsicht) zeigen wie die Kristalle. Diese Gebilde hat Lehmann schon 1876 am geschmolzenen Jodsilber bei 412° , 1903 beim öl-sauren Ammoniak beobachtet. Sie sind mikroskopisch klein und haben im einfachsten Falle spindelförmige Gestalt.

§ 128. Lösung und Absorption der Gase.

Wenn man aus einer frischen Quelle oder aus der Wasserleitung Wasser entnimmt und es einige Zeit frei, besonders im warmen Zimmer stehen läßt, so setzen sich an den Glaswänden Gasbläschen ab; diese bestehen aus Luft und Kohlendioxyd, die in dem Wasser aufgelöst waren. Tiere können nur dann im Wasser leben, wenn es Luft aufgelöst, Pflanzen, wenn es Kohlendioxyd aufgelöst enthält.

Die Löslichkeit der Gase wird bei Vergrößerung des Drucks erhöht. — Sie ist dem Drucke proportional (Henry'sches³⁾ Löslichkeitsgesetz 1803.) Man kann z. B. in Wasser oder in Wein bei vergrößerten Drücke eine größere Menge Kohlendioxyd auflösen als bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke. Läßt man der Druck nach, wie z. B. beim Öffnen einer Selterswasserflasche oder einer Sektflasche, so steigt das Kohlendioxyd in vielen Blasen brausend auf. Die

1) A. Bravais (1811—1863), ursprünglich Marineoffizier, dann Akademiker und Professor in Paris. 1851 führte er eine methodisch wichtige Abänderung des Foucault'schen Pendelversuches durch.

2) Max Laue, später v. Laue, hab. München 1909, dann Zürich, Frankfurt a. M., gegenwärtig Prof. d. theor. Physik Berlin, erhielt 1914 den Nobelpreis.

3) N. E. Henry (Engl.) 1769—1832.

im Wasser bei gewöhnlichem Luftdrucke aufgelöste Luft scheidet sich unter dem ausgedehnten Rezipienten einer Luftpumpe wieder aus.

Die Löslichkeit der Gase nimmt im allgemeinen mit Erniedrigung der Temperatur zu. Wenn man daher eine Flüssigkeit, die ein Gas bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst hat, erwärmt, so scheidet sich das Gas wieder aus. Wasser läßt sich vollständig luftfrei machen, wenn man es längere Zeit bis zum Sieden erhitzt. Aus wäßriger Ammoniakflüssigkeit kann man den größten Teil des Ammoniakgases, aus wäßriger Salzsäurelösung den größten Teil des Salzsäuregases durch Erwärmen entfernen. In beiden Fällen scheint die Löslichkeit des Gases in Wasser aber chemisch beeinflußt zu sein.

Auch feste Körper, besonders in lockerem Zustande, können gasförmige Körper aufnehmen. Wahrscheinlich kann man hierbei aber nicht von einer eigentlichen Lösung reden, vielmehr werden die Gase fast nur an der Oberfläche der festen Körper verdichtet. Man nennt den Vorgang Absorption¹⁾ der Gase. Die Absorptionfähigkeit wird durch Temperaturerhöhung vermindert und durch Temperaturenniedrigung vergrößert. Feines Kohlepulver, das an der Luft gelegen hat, hat immer große Mengen der Luft absorbiert; diese kann man durch Glühen austreiben. Frisch geglähtes Kohlepulver absorbiert dann die Gase wieder sehr stark. Füllt man z. B. über Quecksilber einen Standzylinder oder ein am oberen Ende geschlossenes Rohr mit Ammoniakgas oder mit Leuchtgas, und läßt man dann durch das Quecksilber hindurch ein Stückchen frisch ausgeglühter Holzkohle in den Zylinder aufsteigen, so verschwindet das Gas scheinbar vollständig, da es von der Kohle absorbiert wird. Kühlt man lockere Kohle (Kokosnußschalenkohle) in einem geschlossenen Gefäße bis auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so absorbiert sie alle in dem Gefäße enthaltenen Gase, und es entsteht eine Luftleere, wie sie kaum mit den besten Luftpumpen erzeugt werden kann.

Bei der Absorption der Gase durch die festen Körper pflegt starke Erwärmung aufzutreten. Unter Luftabschluß geglähte, fein verteilte Kohle kann, nach dem Erkalten an Luft gebracht, sich so erwärmen, daß sie sich entzündet. Hält man ein Stück fein verteiltes, frisch geglähtes Platin oder sogenannten Platinschwamm in die Brenneröffnung eines Bunsenbrenners, so gerät das Platin ins Glühen und entzündet das Leuchtgas—Luft-Gemenge (Gaszylinder). Die Erwärmung ist hierbei zum Teile allerdings durch chemische Vorgänge bedingt.

Es ist außerordentlich schwierig, eine Glasoberfläche vollständig zu trocknen; ein sehr dünnes Flüssigkeitshäutchen wird von ihr mit großer Zähigkeit festgehalten. Eine solche Anlagerung von Gasen und Dämpfen an die Oberfläche fester Körper nennt man eine Adsorption.²⁾ In bezug auf die Verwendung der Worte *Absorption* und *Adsorption* ist der Sprachgebrauch schwankend; so wird die Aufnahme von Gasen durch Kohle heute häufig

1) absorbere (lat.) = verschlucken; ad = heran, sorbere (lat.) = saugen.

auch als *Adsorption* bezeichnet. Der Adsorption schreibt man die Fähigkeit mancher Stoffe zu, sich durch Farbstoffe färben (anfärben) zu lassen.

Wenn das von einem festen Körper aufgenommene Gas in tieferen Schichten des festen Körpers eingedrungen ist, so spricht man von einer Okklusion¹⁾ des Gases. Manche Körper können nur durch dauernde Glühhitze und unter vermindertem Luftdrucke von okkludierten Gasen befreit werden. Das macht sich besonders störend bemerkbar bei der Herstellung luftleerer Räume, wie z. B. der Glühlampen und der für die Untersuchung elektrischer Entladungen benutzten Vakuumröhren, der Kathodenstrahlentröhren, der Röntgenröhren und der Glühkathodenröhren, bei denen allen eine Okklusion, und zwar besonders durch die Metallteile, stattfindet.

§ 129. Diffusion.

Füllt man einen Standzylinder bis zur Hälfte mit konzentrierter Kupfersulfatlösung und schichtet man dann vorsichtig reines Wasser darüber, so gelingt es, eine vollständig scharfe Trennungsgfläche herzustellen. Läßt man den Standzylinder an einem erschütterungsfreien Orte stehen, so wird die scharfe Trennungsgfläche allmählich verwaschen. Nach wenigen Stunden erkennt man an der blauen Farbe, daß sich ein Teil der Kupfersulfatlösung bis zu Zentimeterhöhe über die Trennungsgfläche in das Wasser, entgegen seinem größeren spezifischen Gewichte, erhoben hat. Die verwaschene Trennungsgfläche selbst steigt allmählich, wenn auch langsam in die Höhe, woraus folgt, daß auch ein Teil des Wassers in die Kupfersulfatlösung nach unten eingetreten ist. Nach mehreren Wochen ist eine nahezu vollständige Vermischung der beiden Flüssigkeiten eingetreten. Diese Erscheinung wird Diffusion²⁾ genannt. Sie tritt bei allen dauernd mischbaren Flüssigkeiten auf.

In stärkerem Maße als die Flüssigkeiten zeigen die Gase Diffusionsbewegungen. Wenn man einen mit Wasserstoffgas oder Leuchtgas gefüllten Standzylinder mit einer Glasplatte bedeckt, ihn dann mit der Öffnung nach unten auf einen gleich großen, mit Luft gefüllten Standzylinder stellt und nun die Glasplatte entfernt, so kann man beim Leuchtgase nach einigen Minuten, beim Wasserstoffgase schon nach Bruchteilen einer Minute nachweisen, daß Gas in die Luft das unteren Standzylinders eingetreten ist. Im unteren Zylinder hat sich ein explosives Gasgemisch gebildet.

Die Diffusion der Flüssigkeiten und Gase tritt auch durch poröse Scheidewände hindurch ein.

Von einer Flasche (Fig. 495) wird der Boden abgesprengt und durch eine Schweinsblase ersetzt, indem eine in Wasser aufgequollene Schweinsblase über die gebildete Öffnung gespannt und mit einem Bindfaden fest verschürt wird. Darauf wird die Flasche mit Kupfersulfatlösung gefüllt und mit einem durchbohrten Stopfen, in dessen Bohrung ein enges Glasrohr gesteckt ist, so

1) occludere (lat.) = einschließen.

2) diffundere (lat.) = auseinander, durcheinander fließen lassen.

§) diffundere (lat.) = auseinander, durcheinander fließen lassen.

geschlossen, daß ein Teil der Kupfervitriollösung in dem Glasrohre in die Höhe steigt. Dann wird die Flasche in ein Gefäß mit Wasser gehängt. Nach kurzer Zeit beobachtet man an dem Steigen der Flüssigkeit in dem Rohre, daß die Flüssigkeitsmenge in der Flasche größer geworden ist. Es ist Wasser aus dem äußeren Gefäße durch die Schweinsblase in die innere Flasche eingedrungen. An der schwach blauen Färbung des Wassers im äußeren Gefäße erkennt man, daß auch ein Teil der Kupfervitriollösung durch die tierische Haut nach außen gegangen ist. Doch ist mehr Wasser von außen nach innen diffundiert als Kupfersulfatlösung von innen nach außen. Dieser Vorgang wird Osmose¹⁾ genannt.

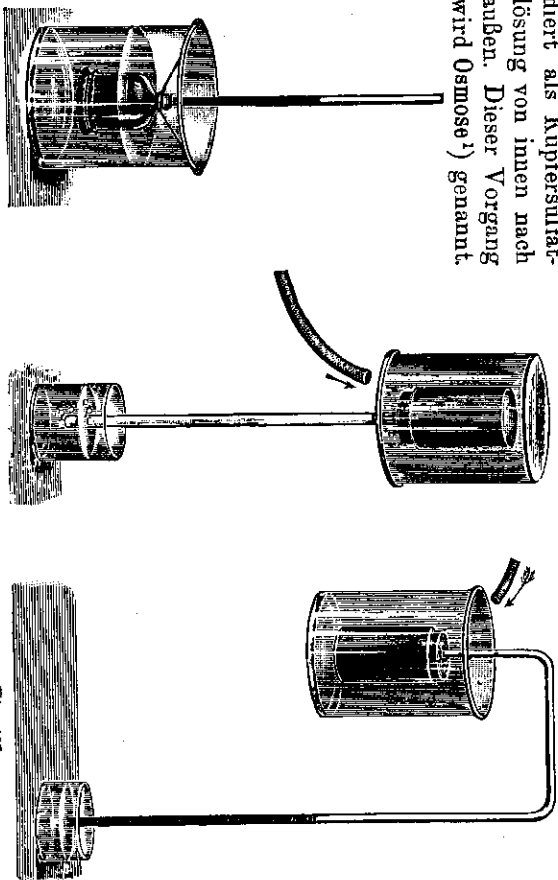
Fig. 495.
Osmose.

Fig. 496.

Diffusion von Gasen durch poröse Wände.

Fig. 497.

Die Flüssigkeit im inneren Gefäße übt wegen der vergrößerten Steighöhe auf die Membran einen stets wachsenden Druck aus. Das Wasser muß beim Eintritt in die innere Flasche diesen Druck überwinden. Es tritt dann endlich ein stationärer Zustand ein, bei dem der von innen ausgeübte Druck so groß geworden ist, daß er vom Wasser nicht mehr überwunden werden kann. Dieser Druck heißt osmotischer Druck.

Es ist gelungen, Membranen herzustellen, durch die nur das reine Wasser hindurchgeht, während gewisse Salzlösungen nicht hindurchgehen. Solche Membranen heißen halbdurchlässige (semipermeable²⁾) Membranen. Die Untersuchung des osmotischen Druckes ist in der physikalischen Chemie von besonderer Bedeutung zur Bestimmung des Molekulargewichtes geworden (§ 144) und darüber, in welchem Verhältnisse die Moleküle eines gelösten Stoffes in

ihre Teile (Ionen¹⁾) zerfallen. Der Zerfall eines Körpers in seine Ionen heißt Dissoziation.²⁾ Wir kommen auf diese Untersuchung später (bei der elektrolytischen Stromleitung in Bd. II) noch einmal zurück.

Da durch tierische Membranen kristallisierbare Stoffe leichter hindurchgehen als leimartige (kolloidale), nicht kristallisierbare Körper, so verwendet man die Osmose zum Trennen des Zuckers von der Melasse bei der Zuckerrfabrikation (Dialyse).³⁾

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase durch poröse Membranen hängt von spezifischen Gewichte der Gase (genauer von ihrem Molekulargewichte) ab. Sie ist bei leichten Gasen wesentlich größer als bei schweren (siehe dazu § 183, 14).

Zum Nachweise der Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase dient der folgende Versuch (Fig. 496): Eine poröse Tonzelle, wie sie in galvanischen Elementen benutzt wird, wird mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein langes Glasrohr hindurchgeht. Das Glasrohr wird mit seinem unteren Ende in ein Glas mit Wasser hineingestellt. Über die poröse Tonzelle hängt man einen gläsernen Kochbecher. Läßt man nun von unten Leuchtgas, besser noch Wasserstoffgas, in den Kochbecher eintreten, so diffundiert das Gas mit solcher Geschwindigkeit durch die porösen Wände, daß unten aus dem Glasrohre lebhaft Blasen aufsteigen. Entfernt man darauf den Kochbecher, so ist die Tonzelle von außen mit Luft umgeben, während sie innen mit einem Luft-Gasgemisch erfüllt ist. Jetzt diffundiert das Gas wieder so rasch durch die porösen Wände, daß das den Abschluß bildende Wasser im unteren Gefäße zu beträchtlicher Höhe im Rohre emporsteigt.

Kohlendioxid diffundiert langsamer als Luft. Taucht man daher die poröse Tonzelle in ein mit Kohlendioxid gefülltes Gefäß nach Anordnung von Fig. 497, so steigt zuerst das Wasser im Rohre in die Höhe, während dann, wenn man den Kochbecher wieder entfernt, infolge der raschen Diffusion der Luft in die Tonzelle lebhaft Gasblasen im Wasser in die Höhe steigen.

1) *ión* (griech.) = gehend, wandernd.2) *dissociäre* (lat.) = trennen; *socius* = verbunden.3) *dià* = durch; *lysis* (griech.) = Lösung, Trennung.1) *ósmós* (griech.) = der Stoß, das Eindringen.2) *semi* = halb; *permeäre* (lat.) = hindurchgehen.

silber gefüllt ist, daß das Quecksilber das Thermometergefäß und einen Teil des Thermometerrohres anfüllt. Der vom Quecksilber nicht eingenommene Raum des geschlossenen Rohres ist gewöhnlich luftleer.

Taucht man das Quecksilberthermometer in schmelzendes Eis, so nimmt der Quecksilberpiegel einen bestimmten Stand an, den er bei jeder Wiederholung desselben Versuches wieder annimmt (s. dazu unten 7.). Dergleichen zeigt es einen anderen, aber stets wieder denselben Stand, wenn es in die Dämpfe des (bei 760 mm Druck) siedenden Wassers gehalten wird. Die Temperaturen des schmelzenden Eises und des siedenden Wassers (bei Atmosphärendruck) sind also beständig. Die beiden Punkte des Quecksilberthermometers, die durch diese beiden Temperaturen bestimmt sind, heißen Fundamentalepunkte¹⁾ (Eispunkt und Siedepunkt²⁾ des Thermometers. Der Abstand der Fundamentalepunkte heißt der Fundamentaltabstand. Er wird (unter der Voraussetzung, daß der Querschnitt des Rohres, das Kaliber³⁾, beständig ist) in 100 gleiche Teile geteilt, wodurch das zwischen den Fundamentalepunkten liegende Volumen des Rohres auch in 100 gleiche Teile geteilt wird. Jeder durch die Teilung gebildete Abschnitt heißt ein Grad.⁴⁾ Man bezeichnet den Eispunkt mit 0° C und den Siedepunkt mit 100° C. (Infolge der Einteilung des Thermometers ist es selbstverständlich, daß das Eis bei 0° schmilzt, daß das Wasser bei 100° siedet.) Die gefundenen Teilstrecken werden nach oben über 100° hinaus und nach unten unter 0° abwärts in gleicher Größe abgetragen und so fortlaufend numeriert. Bei den unter 0° C liegenden Teilstrecken spricht man von negativen Thermometergraden.

3. Geschichtliches. Thermometer sind kurz nach 1600 von Galilei und unabhängig von ihm von dem Holländer Drebbel erfunden worden. Die Gradeinteilung war zunächst eine willkürliche. Die Florentiner Academia del Cimento benutzte um das Jahr 1660 Weingeistthermometer, deren Skala die größte Winterkälte in Toscana mit 11—12° (in schmelzendem Eis 13¹/₂°), in den stärksten Strahlen der Sommersonne mit 40° anzeigte. Diese Florentiner Thermometer sind um jene Zeit weit verbreitet gewesen. In der Folge sind mancherlei Vorschläge zur Verbesserung und vergleichbaren Herstellung gemacht worden.

Fahrenheit (geb. 1686, gest. 1736 in Danzig) benutzte als erster nach vielen eingehenden Versuchen das Quecksilber als thermometrische Substanz, weil nur dieses eine genügend zuverlässige Anfertigung von Thermometern mit untereinander

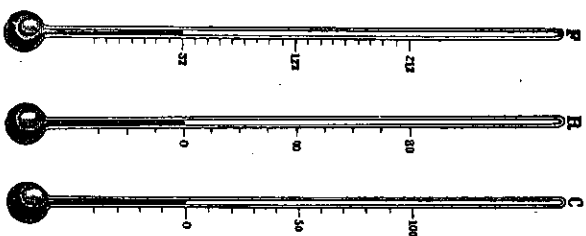


Fig. 498. Die gebräuchlichsten Quecksilberthermometer mit ihren Fundamentalepunkten.

Zehnter Abschnitt.

Wärmelehre.

§ 130. Thermometer.

1. Die Temperatur. Thermometer. Die meisten Körper erfahren durch Wärmezufuhr eine Volumenvergrößerung, durch Wärmezuziehung eine Volumenverminderung. Ist die Wärmezuziehung ebenso groß wie die Wärmezufuhr, die vorher das Volumen eines Körpers vergrößert hatte, so nimmt der Körper wieder sein ursprüngliches Volumen an. Das Volumen eines festen oder flüssigen Körpers ist beständig, wenn der Wärmezustand (Temperatur¹⁾) unverändert bleibt. Daher kann das Volumen eines Körpers als Erkennungszeichen für einen bestimmten Wärmezustand benutzt werden. Auch das Volumen eines luftförmigen Körpers eignet sich hierzu, wenn dieser unter unverändertem Drucke steht.

Eine Vorrichtung, bei der die Volumenveränderung eines Körpers als Erkennungszeichen für eine Temperaturveränderung benutzt wird, heißt ein Thermoskop.²⁾ Eine Vorrichtung, bei der der Volumenzustand eines Körpers als Maß für den Wärmezustand verwandt wird, heißt Thermometer.³⁾

Wenn ein Glasgefäß mit eng auslaufendem Glasrohre mit einer Flüssigkeit so weit gefüllt wird, daß noch ein Teil der Flüssigkeit in das Rohr hineinragt, so steigt die Flüssigkeit im Glasrohre in die Höhe, wenn das Gefäß mit der Flüssigkeit langsam erwärmt wird. Hieraus folgt, daß die Volumenvergrößerung (Ausdehnung) der Flüssigkeit größer ist als die des Glases. Bei derselben Temperatur hat die Flüssigkeit einen ganz bestimmten Stand im Glasrohre. Daher kann der Stand der Flüssigkeit im Glasrohre als Erkennungszeichen für eine bestimmte Temperatur verwandt werden. Von allen Flüssigkeiten hat sich das Quecksilber als die am meisten geeignete Flüssigkeit für Temperaturmessungen erwiesen.

2. Quecksilberthermometer. Fundamentalepunkte. Das Quecksilberthermometer (Fig. 498) ist ein enges Glasrohr von überall gleichem Querschnitte, das an einem Ende zu einem erweiterten Gefäße aufgeblassen und so weit mit Queck-

1) temperare (lat.) = mildern.

2) thermós (griech.) = warm; skopéin (griech.) = spähen; métron (griech.) = das Maß. Der Name Thermometer ist zuerst um 1628 nachweisbar.

1) fundam entum (lat.) = der Grund.

2) Den Eispunkt hat Hooke (1664), den Siedepunkt hat Huygens (1666) als Fundamentalepunkte eingeführt.

3) calibo (altspanisch) = der Durchmesser.

4) gradus (lat.) = Schritt.

abereinstimmenden Angaben verbiigt. Die damals thlichen Weingeistthermometer waren sehr ungenau und wenig empfindlich. Er wählte nrspringlich als Nullpunkt die Temperatur einer Kältemischung von Schnee und Salmiak, die der tiefsten Temperatur im Winter 1709 in Danzig gleich war; er setzte ferner die Blutwärme gleich $8 \cdot 12 = 96^\circ$. So kam bei ihm der Gefrierpunkt des Wassers bei ungefähr 32° zu stehen. Später setzte er 32° für den Eispunkt als Fundamentalkpunkt fest, ebenso 212° für den Siedepunkt.

Réaumur¹⁾ benutzte 1730 zur Grundlage seiner Skala die Ausdehnung des wäßrigen Weingeistes; er setzte den Eispunkt zu 1000° , den Siedepunkt des Wassers zu 1080° , später beide zu 0° und 80° fest. Durch bestimmte Vorschriften für die Anfertigung glaubte er den Weg zur Herstellung vergleichbarer Thermometer gewiesen zu haben. Er verwarf das Quecksilber als thermometrische Substanz. Durch die Arbeiten Réauments war der Fortschritt, den Fahrenheit für die Messung der Temperatur angebahnt hatte, wieder hinfällig geworden. Die Unsicherheit in der Herstellung der zu ihrer Messung dienenden Instrumente wurde größer als je. Erst der Göttinger Professor Deluc²⁾ brachte 1772 wieder das Quecksilberthermometer zu Ehren. Er behielt die Réaumur'sche Skala bei, ersetzte aber den Weingeist durch Quecksilber. Das sog. Réaumur'sche noch vielfach gebrauchliche Thermometer sollte also das Deluc'sche heißen.

Celsius (geb. 1701, gest. 1744 in Upsala) bezeichnete (seit 1740) den Eispunkt mit 100° , den Siedepunkt des Wassers mit 0° . Er führte die hundertteilige Skala in den allgemeinen Gebrauch ein; doch war die Richtung der Skala zur heute gebräuchlichen entgegengesetzt. Die hundertteilige Skala in dem heute gebräuchlichen Sinne, d. h. die Bezeichnung des Eispunktes mit 0° und des Siedepunktes mit 100° , benutzte nachweislich zuerst Linné (1740), der damals am Botanischen Garten in Upsala war.³⁾

Es ist empfehlenswert, die letzte Skala als **Zentesimal-skala** oder als hundertteilige Skala zu bezeichnen. Ähnlich wird in Deutschland nur die hundertteilige Skala verwandt. Im Privatgebrauche findet man häufig noch Thermometer nach Réaumur. Die Fahrenheit'sche Skala wird in England und Amerika benutzt. In der Wissenschaft ist bei allen Nationen⁴⁾ nur die hundertteilige Skala gebräuchlich.

4. **Umrechnungsregeln.** Bei den Thermometern nach Fahrenheit stellt beim Gefrierpunkte $+32^\circ$ und beim Siedepunkte 212° . Der Fundamentalkabstand ist hier

1) Antoine Ferchault Seigneur de Réaumur (1683—1757) bekannt durch technische, botanische und zoologische Arbeiten.

2) Jean André Deluc (geb. 1737 in Genf, gest. 1817 in Windsor) lebte meist in London, Hannover, Berlin und Braunschweig.

3) Linné berichtet in der 1748 geschriebenen Vorrede seines Hortus Upsaliensis: „Höchste Kälte 1740 25. I. nachts 23° unter dem Frierpunkt, wo der Frierpunkt mit 0° der Siedepunkt des Wassers mit 100 bezeichnet ist.“ — Der Lyoner Arzt Leon Pierre Christin benutzte seit 1743 die hundertteilige Skala eines Quecksilberthermometers und führte sie in Frankreich ein. Vorher (seit 1740) hielt er an der achtzigteiligen Réaumur'schen Skala fest. — Es spricht aber Elyrius in Schweden schon 1710 von einer hundertteiligen Skala.

4) In England werden meteorologische Angaben noch heute nach der Fahrenheit'skala gemacht; die Zentesimal-skala ist aber zugelassen.

also in 180 Grade eingeteilt. Zur Umrechnung der drei Temperaturskalen dienen die Formeln:

$${}^\circ\text{C} = \frac{4}{5} {}^\circ\text{R} = \left(\frac{2}{5} {}^\circ + 32^\circ\right) \text{F},$$

$${}^\circ\text{R} = \frac{5}{4} {}^\circ\text{C} = \left(\frac{2}{5} {}^\circ + 32^\circ\right) \text{F},$$

$${}^\circ\text{F} = \frac{9}{5} ({}^\circ - 32^\circ) \text{C} = \frac{9}{5} ({}^\circ - 32^\circ) \text{R}.$$

5. **Vergleich von Quecksilberthermometern mit solchen anderer Füllung.** Der obigen Temperaturmessung liegt die scheinbare (§ 132) Volumenveränderung zugrunde, die das Quecksilber im Glase erfährt. Wählt man zur Füllung des Thermometers eine andere Flüssigkeit, z. B. Schwefelsäure, bestimmt die Fundamentalkpunkte und teilt den Fundamentalkabstand wieder in 100 gleiche Teile, so ist, wenn man das Quecksilberthermometer und das Schwefelsäurethermometer gleichzeitig in dasselbe Wasser von mittlerer Temperatur taucht, der Stand des Schwefelsäurethermometers ein wenig von dem des Quecksilberthermometers verschieden. Es ist also die scheinbare Volumenzunahme des Quecksilbers bei derselben Temperaturerhöhung nicht an allen Stellen der scheinbaren Volumenzunahme der Schwefelsäure genau proportional. Will man daher ein Thermometer mit einer anderen Flüssigkeit als mit Quecksilber herstellen, so muß man es von Grad zu Grad mit einem richtig hergestellten Quecksilberthermometer vergleichen. Im Gebrauche sind neben den Quecksilberthermometern noch solche, deren Füllung aus Weingeist, Petrolöl, Pentan oder Toluol besteht (s. u.).

6. **Temperatur der Umgebung.** Das Quecksilberthermometer zeigt unmittelbar nur seine eigene Temperatur an. Daß es auch die Temperatur seiner Umgebung anzeigt, beruht darauf, daß ein in einem Raume befindlicher Körper so lange seine Temperatur ändert, bis er die Temperatur seiner Umgebung angenommen hat. Daher darf man bei der Bestimmung der Temperatur mit einem Thermometer die Ablesung erst dann vornehmen, wenn der Thermometerstand beharrlich geworden ist.

7. **Änderungen der Fundamentalkpunkte.** Zeigt ein Quecksilberthermometer in Eis richtig 0° , und bringt man es alsdann vorübergehend auf eine höhere Temperatur, z. B. in siedendes Wasser, so zeigt es im allgemeinen, darauf wieder in Eis gebracht, nicht mehr richtig 0° an, sondern eine oft um mehrere Zehntelgrade, bis 1° , tiefere Temperatur. Diese Nullpunktsdepression rührt von einer Erweiterung des Quecksilbergäßes her. Sie ist bei neu hergestellten Thermometern eine dauernde, und diese bedürfen alsdann einer neuen Eichung. Aber auch ältere, bereits in längerem Gebrauche befindliche Thermometer zeigen solche Depression, die dann aber nur eine vorübergehende ist und in kurzer Zeit verschwindet.

Wenn man neu angefertigte Thermometer ruhen läßt, sie also nur den Schwankungen der Lufttemperatur aussetzt, zieht sich im Gegensatz hierzu das als Quecksilberbehälter dienende Glasgefäß langsam zusammen, wir haben einen „skalaren¹⁾ Anstieg des Eispunktes“. Er kann im Laufe der Jahre mehrere Grade betragen; innerhalb sieben Jahren wurde an einem Thermometer einmal eine Verschiebung des Nullpunktes um $7,07^\circ$ beobachtet. Gemeinsame Arbeiten von H. F. Wiebe, der das Verhalten zahlreicher Versuchsthermometer bei der Normalgleichkommission beobachtete, und von O. Schott (Jena), der die Verschiebungen von Gläsern ausföhrte, ließen erkennen, daß die Verschiebung des Nullpunktes in hohem Maße von der Zusammensetzung der Glassorte abhängig ist. Als Frucht dieser

1) saeculum (lat.) = langer Zeitraum, Jahrhundert.

Untersuchung konnte um die Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts das sogenannte „Jenaer Normalglas 16. III“ zur Herstellung amlich gepulter Fieberthermometer eingeführt werden. Thermometer aus diesem Normalglas tragen als Schutzmarke einen einfachen röhlich violetten Längsstreifen, der eine mittlere Depression von nur 0,05° verbringt. Noch geringere Depression zeigen die später gefundenen Jenaer Gläser der Fabrikbezeichnung „Borosilikat-Thermometerglas 59 III“ mit nur 0,035° und das „alkalifreie Thermometerglas 477 III“ mit der bisher kleinsten erreichten Depressionskonstanten von 0,014°. Um die dauernde Depression des Nullpunktes bei neu hergestellten Thermometern zu vertreiben und den säkularen Anstieg zu unterdrücken, werden diese durch vielfache rapide Temperaturschwankungen „künstlich gealtert“. Wissenschaftliche Thermometer sollen diesen Vermerk wie auch die Angabe der Glassorte tragen.

8. **Kontrolle des Thermometers.** Der Eispunkt wird bestimmt, indem man das Thermometer in fein zerstoßenes, salzfreies Eis, das mit destilliertem Wasser zu einem Brei angerührt ist, so weit eintaucht, daß die ganze Quecksilbersäule sich in der Eis-Wasser-Mischung befindet. Das Thermometer muß so lange darin bleiben, bis der Quecksilberfaden seine Länge nicht mehr ändert; das kann — besonders nach vorher stattgefundener starker Erwärmung (s. oben 7) — längere Zeit beanspruchen. Die endgültige Einstellung gibt den Nullpunkt an.

Der Siedepunkt wird bestimmt, indem man das Thermometer in die Dämpfe von Wasser eintaucht, das in einem metallischen Gefäße — oder in einem Glasgefäße in Gegenwart von Metallstücken (§ 138) — kräftig siedet. Der Quecksilberfaden soll sich seiner ganzen Länge nach im Dampfe befinden. Dabei soll die Thermometerkugel nicht in das siedende Wasser selbst eintauchen, sondern sich etwas oberhalb seiner Oberfläche aufhalten. Der aus dem Gefäße abströmende Wasserdampf muß so weite Ausfühungswege vorfinden, daß im Siedegefäße kein Überdruck entsteht. Die Feststellung des Quecksilberstandes soll erst nach gerannener Zeit erfolgen, wenn die Länge des Quecksilberfadens sich nicht mehr ändert. Der Stand gibt den Fundamentpunkt von 100° C nur bei einem äußeren Barometerdrucke von 760 mm an. Bei einem anderen Barometerstande b ist erfahrungsmäßig die angezeigte Temperatur t

$$t = 100^\circ + 0,0375^\circ (b - 760).$$

9. **Temperatur und absolutes Maßsystem.** Die Temperatur kann grundsätzlichlich durch die sogenannten Strahlungsgesetze (s. diese, s. auch S. 24) im Sinne des absoluten Maßsystems (S. 23) auf cm, g und sec zurückgeführt werden. Doch stehen praktisch dazu heute die Werte der Konstanten dieser Gesetze noch nicht genügend genau fest. Die Dimensionen der Temperatur ist deshalb auch noch unbestimmt, weil man über die Dimensionen der in diesen Gesetzen vorkommenden Konstanten nicht verfügt hat. Das Produkt aus der Temperatur T und einer in vielen Gesetzen vorkommenden Umrechnungskonstanten k (§ 168, 183, 21, 370) hat die Dimension einer Energie [Dyn·cm] = [g·cm²·sec⁻²]. Würde man nach dem Grundgedanken des absoluten Maßsystems diesem Umrechnungsbeiwerte k die Dimension Null (S. 25) heilegen, so muß die Temperatur die Dimension der Energie annehmen. Da das aber bisher noch nicht üblich geworden ist, hält man in den Temperaturgesetzen die Dimension [Grad] der Temperatur unabhängig von cm, g, sec fest. Man sagt z. B. in diesem Sinne, daß die erwähnte Umrechnungskonstante k die Dimension $\frac{\text{Erg}}{\text{Grad}} = [\text{g cm}^2 \text{ sec}^{-2} \cdot \text{grad}^{-1}]$ hat.

10. **Thermodynamische Skala.** In der bisherigen Festsetzung der Länge eines Temperaturgrades (s. oben 2) und der Definition der Temperatur durch das Quecksilberthermometer ist die Wahl des Quecksilbers als thermometrischer Substanz willkürlich. Grundsätzlich hätte auch jeder andere Körper in entsprechender Weise einer Temperaturdefinition zugrunde gelegt werden können. Wir erfahren (s. o. 5), daß dann andere Längen eines Temperaturgrades und andere Temperaturen würden festgesetzt worden sein. Es ist daher das Bestreben der Physiker gewesen, die Temperaturmessung und damit den Temperaturbegriff von allen willkürlichen Elementen, insbesondere von den besonderen Eigenschaften der zugrunde gelegten thermometrischen Substanz zu befreien. Das läßt sich — wie erwähnt — durch die Strahlungsgesetze erreichen. Auf einen anderen Weg hat schon 1848 William Thomson (der spätere Lord Kelvin) (§ 163) hingewiesen. Dieser Weg ist der heute für eine möglichst genaue, wissenschaftliche Temperaturdefinition beschrittene. Es ist nämlich der Zahlenwert der Temperatur durch den sogenannten zweiten Hauptsatz der Wärmelehre (§ 164) vollständig festgelegt, sobald ein bestimmter Punkt der Skala, etwa der Eispunkt, mit einer bestimmten Temperaturangabe T_0 bezeichnet wird. Alle übrigen Temperaturen können dann durch die Ausmessung bestimmter Vorgänge, der sog. Kreisprozesse (Näheres s. § 162 ff) gefunden werden. Man nennt eine so definierte Skala die **thermodynamische Temperaturskala**.

Sie fällt praktisch sehr nahe mit einer Temperaturskala zusammen, die man auf die Angaben eines Gasthermometers (s. oben 1.) gründen kann (Näheres § 134). Sie mißtbe sogar mit der Temperaturskala eines Gasthermometers vollständig gleich werden, das mit einem idealen Gase gefüllt wäre. Einem solchen praktisch gleich verhalten sich die Gase, etwa Wasserstoff oder Helium, bei sehr geringen Drucken (S. 318). Die Abweichungen der thermodynamischen Temperaturskala von den Angaben der Gasthermometer, die mit wirklichen Gasen (Wasserstoff oder Helium) bei gewöhnlichem Drucke gefüllt sind, können daher festgestellt werden und sind heute mit großer Genauigkeit bekannt. Dadurch ist man in den Stand gesetzt, auch die Angaben des Quecksilberthermometers auf die thermodynamische Skala zu beziehen.

Folgende kleine Tabelle möge die Unterschiede der Temperaturskalen erkennen lassen, wie sie durch die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt festgelegt worden sind.

| Thermodynamische Temperatur | Angabe des Quecksilberthermometers aus Jenaer Glas 16 III mit gleichmäßiger Gradteilung | Angabe des Quecksilberthermometers aus Jenaer Glas 59 III mit gleichmäßiger Gradteilung |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 30° | 30,28° | 30,13° |
| 20 | 20,16 | 20,07 |
| 10 | 10,07 | 10,03 |
| 0 | 0 | 0 |
| 20 | 20,09 | 20,04 |
| 50 | 50,12 | 50,03 |
| 80 | 80,06 | 80,00 |
| 90 | 90,03 | 89,98 |
| 100 | 100 | 100 |
| 200 | 200,29 | 200,84 |
| 300 | 302,7 | 304,4 |

Die Verbesserungen auf die Normalkala der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt werden gewöhnlich heute schon in Deutschland von dem Hersteller guter Thermometer dadurch berücksichtigt, daß die Teilung der Thermometer keine ganz gleichförmige ist.

11. Die Temperaturskala außerhalb der Fundamentaltunkte. Für Temperaturen außerhalb des Temperaturgebietes zwischen dem Eispunkte und dem Siedepunkte sind von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine Reihe Kontrolltemperaturen nach der thermodynamischen Skala festgelegt worden. Es seien angeführt die Schmelz- und Erstarrungspunkte von

| | |
|-----------------------|-----------------|
| Quecksilber — 38,890° | Silber 960,5° |
| Zinn + 231,84° | Gold 1063° |
| Kadmium 320,9° | Palladium 1557° |
| Zink 419,4° | Platin 1764°. |
| Antimon 630° | |

Dazu kommen die Siedepunkte einiger Stoffe bei 760 mm Barometerdruck, z. B. für Schwefel 444,55°. Unterhalb — 40° gelten als Kontrollpunkte die Siedepunkte bei 760 mm äüßerem Luftdruck von Kohlendioxyd — 78,5°, Sauerstoff — 183,0°, Wasserstoff — 252,8°. Innerhalb dieser Kontrolltemperaturen werden die Temperaturen teils durch das Wasserstoffthermometer (§ 134), teils durch die Änderung des elektrischen Widerstandes von Platin (Bd. II), teils durch die thermoelektrische Kraft eines Thermoelementes aus Platin und zehnpromzentigem Platinrhodium (Bd. II) gemessen.

12. Flüssigkeitsthermometer für tiefe und hohe Temperaturen. Unterhalb — 39° können Quecksilberthermometer nicht mehr verwendet werden, da bei dieser Temperatur Quecksilber gefriert. Bis — 100° etwa kann Weingeist, besser Toluol als Thermometerflüssigkeit genommen werden, bis etwa — 180° Petroläther oder besser Pentan. Wegen stark ungleichmäßiger Ausdehnung nehmen die Gradlängen der nach einem Gasthermometer (thermodynamische Skala) geteilten Thermometer für die tieferen Temperaturen ab.

Hohe Temperaturen anzeigende Thermometer können dadurch hergestellt werden, daß Stickstoff oder Kohlendioxyd in die Thermometer unter hohem Drucke eingeschlossen wird. Aus schwer schmelzendem Glase kann man auf diese Weise Quecksilberthermometer anfertigen, die bis 600° zeigen, aus Quarzglas (geschmolzenem Bergkristall) sogar solche bis 750°. Alle diese Thermometer bergen Explosionsgefahr beim Gebrauche in sich, da der Druck über dem Quecksilber zwischen 15 und 100 Atmosphären liegt.

§ 131. Die Ausdehnung der festen Körper durch die Wärme.

Die lineare Ausdehnung. Die Volumenzunahme, die ein Körper durch die Wärme erfährt, erfolgt allseitig. Die meisten Körper (alle isotropen Körper) dehnen sich gleichzeitig nach allen Richtungen in demselben Maße aus, während sich kristallisierte Körper oft in einer Richtung anders ausdehnen als in einer andern. Wir betrachten nur die Ausdehnung isotroper Körper. Die Längervergrößerung, die ein stabförmiger fester Körper in einer Richtung, z. B. in der Richtung seiner Länge erfährt, heißt die lineare Ausdehnung.

Zur Bestimmung der linearen Ausdehnung eines festen Körpers dient der in Fig. 499 abgebildete Apparat. Er besteht aus einem Rohre aus dem zu untersuchenden Stoffe, z. B. einem Messingrohre von etwa 70 cm Länge. In das Rohr werden in einem Abstände von 50 cm 2 Kerben eingeschnitten. Mit der einen Kerbe ist das Rohr festgeklemmt, mit der anderen ruht es auf einer wagerechten Schneide, die in einem um eine wagerechte Achse drehbaren Messingblech angebracht ist. Die Achse liegt 5 mm oberhalb der Schneide. An dieses Messingblech ist ein wagerechter Zeiger von 25 cm Länge angeklippt, dessen Ende vor einem Spiegelmaßstabe spielt. Eine geringe Längenveränderung des Messingrohres wird in 50facher Vergrößerung auf das Ende des Zeigers übertragen. An die beiden Enden des Messingrohres werden zwei Gummschläuche zum Durchleiten von warmem Wasser oder von Wasserdampf angegeschlossen. Die Temperatur des Wassers wird beim Eintritt in das Rohr und beim Austritte aus dem Rohre mit einem Quecksilberthermometer

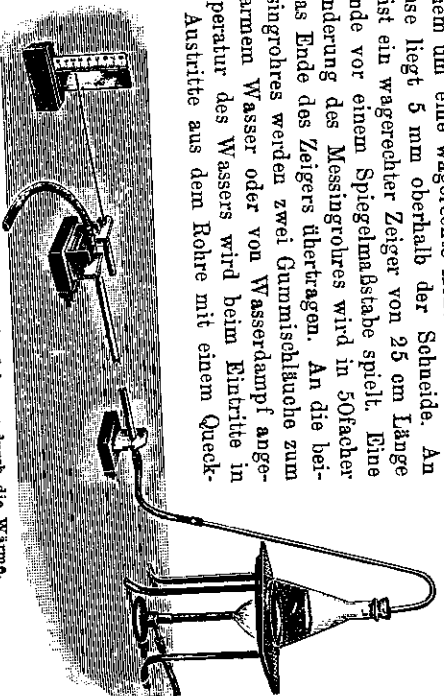


Fig. 499. Messung der Ausdehnung durch die Wärme.

gemessen. Wenn die Temperatur des abfließenden Wassers dieselbe geworden ist wie die des zugehenden Wassers, so hat auch das Messingrohr die Temperatur des Wassers angenommen. In Fig. 499 ist dargestellt, wie die Erwärmung des Messingrohres durch eingeleiteten Wasserdampf vorgenommen wird. Die Temperatur des Rohres beträgt 100° C, wenn der Wasserdampf am freien Ende des Rohres in kräftigem Strahle austritt.

Man beobachtet die Längenveränderung, die das 50 cm lange Messingrohr erfährt, wenn Wasser von verschiedenen Temperaturen hindurchströmt. Die Beobachtung ergibt, daß innerhalb der durch unsere Vorrichtung erreichbaren Genauigkeitsgrenzen die Längenveränderung mit der Temperaturveränderung proportional ist. Es ist daher in diesem Falle einerteil, ob man die Längenveränderung bei der Temperaturerhöhung um z. B. 40° mißt und durch 40 teilt oder bei der Temperaturerhöhung um 60° C mißt und dann durch 60 teilt. Die Verlängerung, die das Messingrohr bei jeder Temperaturerhöhung um 1° C erfährt, ist seine lineare Ausdehnung für 1°. Da die Ausdehnung mit der ursprünglichen Länge des Rohres proportional ist, so bekommt man eine von der Länge unabhängige Größe, wenn man die für 1° C bestimmte Ausdehnung durch die Länge teilt. Der so bestimmte Wert heißt der lineare Ausdehnungskoeffizient.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient eines festen Körpers ist das Verhältnis der Verlängerung, die ein Stab bei einer Temperaturerhöhung um 1° C erfährt, zu seiner Länge bei 0° C.

Es sind zu merken: Eisen = 0,000012, Messing = 0,000019, Zink = 0,000029. Weitere Werte finden sich in Tabelle IV. Der Ausdehnungskoeffizient ist eine spezifische Eigenschaft des Körpers. Bei den für praktische Zwecke gebräuchlichen Stoffen und den gebräuchlichen Temperaturengrenzen ist der lineare Ausdehnungskoeffizient unveränderlich. Diese Tat-

sache deckt sich mit der durch unseren obigen Versuch nachgewiesenen Tatsache, daß die Längenveränderung mit der Temperaturveränderung proportional ist. Wenn der Ausdehnungskoeffizient α beträgt, so erfährt ein Stab von der Länge l m bei 1°C Temperaturerhöhung die Verlängerung $l\alpha$, bei $t^\circ\text{C}$ Temperaturerhöhung $l\alpha t$. Die neue Länge beträgt also $l + l\alpha t$. Hat ein Stab bei 0°C die Länge l_0 und bei $t^\circ\text{C}$ die Länge l_t , so ist

$$l_t = l_0 (1 + \alpha t).$$

Genaue Beobachtungen ergeben, daß die Ausdehnung bei einer Temperaturerhöhung um 1°C nicht unabhängig von der Anfangstemperatur ist, daß also der Ausdehnungskoeffizient keine Konstante ist. Will man diese Ungleichheit in Rechnung ziehen, so muß man angehen, innerhalb welcher Temperaturgrenzen oder bei welcher Anfangstemperatur die Ausdehnung gemessen worden ist.

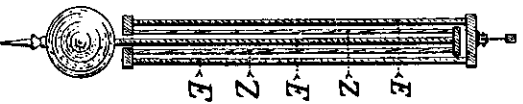
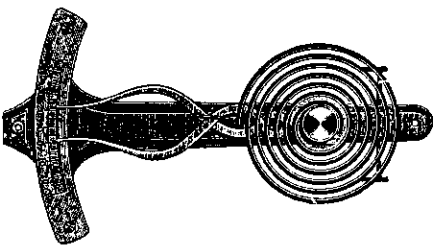


Fig. 500. Sog. Kompensationspendel.

Das Kompensationspendel¹⁾ ist ein Pendel, bei dem die durch die Temperaturerhöhung hervorgerufene Längenveränderung durch eine geeignete Verbindung mehrerer verschiedener Metalle aufgehoben wird. Die Pendelaufhängung besteht (Fig. 500) aus drei Eisenstäben und zwei Zinkstäben in der aus der Figur ersichtlichen Anordnung. Durch die thermische Ausdehnung der Eisenstäbe wird das Pendel länger, durch die thermische Ausdehnung der Zinkstäbe wird die Aufhängestelle des mittleren Eisenstabes so weit gehoben, daß das Pendel bei den verschiedenen Temperaturen dieselbe Länge behält.

Kompensationspendel wurden früher vielfach bei genau gehenden Uhren angewandt. Da es heute

Fig. 501. Metallthermometer.



gelungen ist, eine Metalllegierung (aus Stahl und etwa 36% Nickel) herzustellen, Invar²⁾ genannt, deren Ausdehnungskoeffizient so klein ist, daß man ihn vollständig vernachlässigen kann, so benutzt man bei neueren genau gehenden Uhren diese Legierung zur Herstellung gewöhnlicher einfacher Stangenpendel.

Das Metallthermometer besteht aus zwei miteinander fest vermittelten Metallstreifen von verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten, z. B. aus Eisen und Messing. Ist der Streifen bei mittlerer Temperatur (z. B. 20°C) gerade, so

1) kompensäre (lat.) = abwägen, ausgleichen. — Die Kompensationspendel als Regulatoren genau gehender Uhren wurden von John Harrison (1693–1776), ursprünglich Zimmermann, erfunden. Er erhielt dafür vom engl. Parlamente 1758 einen Preis von 5000 Pfund und infolge Verbesserung seiner Uhren (Schiffschronometer) 1765 einen nochmaligen Preis von 10 000 Pfund. — Vielleicht hat schon George Graham (1675–1751), ein ausgezeichnete Mechaniker und Uhrmacher, das Kompensationspendel vor Harrison gekannt; er versuchte aber später die Kompensation durch ein Pendel mit querschnittsförmigen Pendelgefäße zu erreichen.

2) (lat.) in = nicht, un; varius = verschieden, veränderlich.

so krümmt er sich bei einer Temperaturerhöhung so, daß das Messing auf der erhabenen Seite liegt, bei einer Temperaturverminderung so, daß das Messing auf der hohlen Seite liegt; denn das Messing dehnt sich bei Temperaturerhöhung stärker aus und zieht sich bei Temperaturverminderung stärker zusammen als Eisen. Um einen Streifen von größerer Länge auf kleinem Raume unterzubringen, biegt man den Streifen zu einer engen Spirale, deren Mitte befestigt ist und an deren äußerem Ende ein Zeiger angebracht wird. Dieser bewegt sich vor einer mit einem Quecksilberthermometer geeichten Skala, wenn sich die Temperatur der Umgebung, also auch die Temperatur des Metallstreifens ändert. Das in Fig. 501 abgebildete Metallthermometer zeigt die höchste und niedrigste Temperatur an, die ein Raum in einer gewissen Zeit angenommen hat, indem der spiralig gewundene Metallstreifen bei seiner Formveränderung zwei Zeiger, die mit leichter Reibung auf einer Achse sitzen, vor sich her bewegt.

Die räumliche Ausdehnung. Bei einem isotropen Körper ist die lineare Ausdehnung nach allen Richtungen dieselbe. Daher hat er bei Erhöhung der Temperatur eine Gestalt, die der ursprünglichen Gestalt ähnlich ist. Die Volumina ähnlicher Körper verhalten sich wie die dritten Potenzen gleichliegender Längen; folglich besteht die Gleichung

$$V_t : V_0 = l_t^3 : l_0^3 = l_0^3 (1 + \alpha t)^3 : l_0^3,$$

$$\text{woraus folgt } V_t = V_0 (1 + \alpha t)^3 = V_0 (1 + 3\alpha t + 3\alpha^2 t^2 + \alpha^3 t^3).$$

Da der lineare Ausdehnungskoeffizient α eine sehr kleine Größe, also auch αt eine sehr kleine Größe ist, so können wir für praktische Zwecke die Glieder vom 2. und 3. Grade in der Klammer vernachlässigen. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung zu

$$V_t = V_0 (1 + 3\alpha t).$$

Die Größe 3α wird der räumliche oder kubische Ausdehnungskoeffizient genannt.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient eines Körpers ist gleich dem dreifachen linearen Ausdehnungskoeffizienten.

§ 132. Die Ausdehnung der flüssigen Körper.

Da die flüssigen (und auch die luftförmigen) Körper keine bestimmte Form haben, so kommt für sie nur die räumliche Ausdehnung in Frage. Einen flüssigen Körper schließt man stets in ein Gefäß ein, und dieses Gefäß erfährt bei der Erwärmung auch eine Volumenvergrößerung, daher kann man unmittelbar nur die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit im Gefäße beobachten. Um den wahren Ausdehnungskoeffizienten zu finden, muß man die Volumenvergrößerung des Gefäßes mit in Rechnung ziehen.

Die Messung geschieht in folgender Weise (z. B. für Quecksilber): Ein Pyknometer (S. 17) wird vollständig mit Quecksilber gefüllt und nun in einem Wasserbade erwärmt. Hierbei fließt aus der Öffnung des Pyknometers etwas Quecksilber aus, dessen Volumen durch Wägung und Division mit dem spezifischen Gewichte bestimmt wird. Die so gemessene Ausdehnung ist

die scheinbare Volumenzunahme, nämlich die Differenz der Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases. Hierzu ist die Volumenzunahme des Glasgefäßes hinzuzuzählen, die sich nach der im § 131 abgeleiteten Formel $V_1 = V_0(1 + \beta \Delta t)$ mit Hilfe des bekannten linearen Ausdehnungskoeffizienten α des Glases berechnen läßt. Die so richtig gestellte Volumenzunahme wird durch die Temperaturerhöhung und das ursprüngliche Volumen dividiert. So erhält man als (räumlichen) Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers 0,00018.

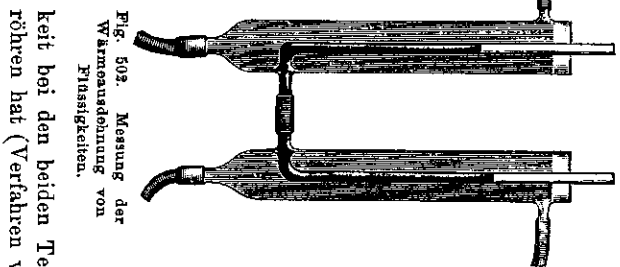


Fig. 503. Messung der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten.

Bei den meisten Flüssigkeiten ist die Ausdehnung in den verschiedenen Temperaturintervallen verschieden; daher muß man der Angabe des Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit immer das Temperaturintervall hinzufügen, für welches die Angabe gilt. Tab. V enthält die räumlichen Ausdehnungskoeffizienten einiger Flüssigkeiten bei der Temperatur von 18° C.

Ausdehnung des Wassers. Ganz besonders unregelmäßig ist der Ausdehnungskoeffizient des Wassers. Das zeigt sich deutlich, wenn wir ein Thermometer herstellen, das mit Wasser gefüllt ist, und dieses nun gleichzeitig mit einem Quecksilberthermometer in ein Wasserbad stellen, das allmählich erwärmt wird. Da bei diesem Versuche nur die scheinbare Ausdehnung des Wassers (infolge der Ausdehnung der Glaswandungen) sichtbar wird, ändern wir den Versuch folgendermaßen ab: Wir schließen in das Thermometergefäß des Wasserthermometers einen Körper ein, der sich so stark ausdehnt, daß die durch die Ausdehnung der Glaswandungen verursachte innere Volumenergrößerung durch die Ausdehnung des eingeschlossenen Körpers ausgeglichen wird. Wir erfahren noch in folgenden Paragraphen, daß der Ausdehnungskoeffizient der Luft 0,00367 beträgt. Der räumliche Ausdehnungskoeffizient des Glases beträgt 0,00021. Der Ausdehnungskoeffizient der Luft ist also 175mal so groß wie der des Glases. Schließen wir daher in

eine Flasche mit einem Rauminhalte von 350 Kubikzentimetern eine Luftblase vom Rauminhalte 2 Kubikzentimeter ein, so wird die Ausdehnung des Gefäßes durch die Ausdehnung der Luftblase ausgeglichen (Fig. 503). Wir setzen auf die Flasche ein enges, oben offenes Glasrohr und ein Quecksilberthermometer, die beide durch einen dicht schließenden Korken gehen. Erwärmen wir nun den Apparat langsam in einem Wasserbade, so können wir am Quecksilberthermometer die Temperatur und

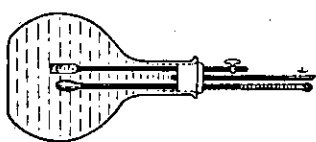


Fig. 503. Messung der Wärmeausdehnung des Wassers.

an dem Wasserstande im mittleren Rohre die Volumenveränderung des Wassers ablesen. Wir tragen die Temperaturen als Abszissen und die dazugehörigen Stadien des Wassersim mittleren Rohre als Ordinate auf und erhalten so die in Fig. 504 abgebildete Kurve. Das Wasser hat bei 4° C sein geringstes Volumen. Wenn wir das Wasser von 0° C allmählich erwärmen, so nimmt sein Volumen zuerst bis 4° C langsam ab, dann nimmt es allmählich wieder zu, erreicht bei 80° C annähernd dieselbe Größe wie bei 0° C und wächst dann in immer steigendem Maße. In Tabelle VI ist das Volumen für die Temperaturen von 0° bis 20° angegeben, wobei das Volumen bei 4° C gleich „eins“ gesetzt ist.

Da das Wasser bei 4° C sein geringstes Volumen hat, so hat es auch bei dieser Temperatur seine größte Dichte. Das ist die Ursache dafür, daß in einem hohen mit Wasser gefüllten Gefäße, das von obenher etwa durch eingeworfene Eisstücke immer wieder abgekühlt wird, die Temperatur des Wassers am Boden nur bis auf 4° C sinkt; denn, solange das Wasser an der Oberfläche bis zu 4° C abgekühlt wird, wird es schwerer und sinkt zu Boden, während es bei noch niedrigerer Temperatur wieder leichter wird und oben bleibt. Aus demselben Grunde frieren tiefe Gewässer niemals bis zum Boden aus, die Eisfläche bildet sich an der Oberfläche.

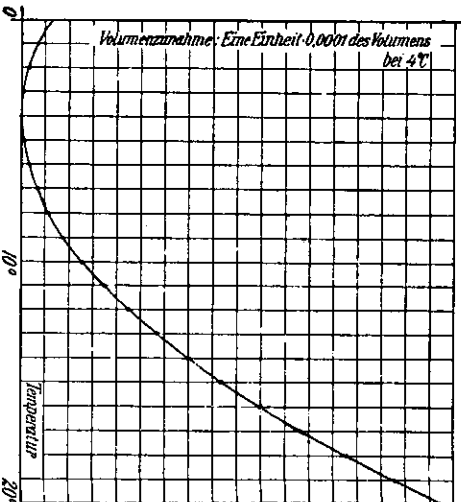


Fig. 504. Ausdehnung des Wassers mit steigender Temperatur.

§ 133. Die Ausdehnung der luftförmigen Körper. Absolute Temperatur.

I. Ausdehnungskoeffizient. Zur Bestimmung der (räumlichen) Ausdehnung der luftförmigen Körper verwenden wir (Fig. 505) ein kugelförmiges Glasgefäß von beiläufig 100 Kubikzentimeter Rauminhalt, das nach oben in eine

enge Röhre ausläuft, die rechtwinklig gebogen ist und in ihrer Hauptlänge wagrecht verläuft. Der Querschnitt des Rohres wird vorher bestimmt. Das kugelförmige Glasgefäß wird mit trockener Luft gefüllt, und in den wagerechten Teil des Rohres wird ein kleiner Flüssigkeitstropfen gebracht, der als Index¹⁾ dient und die Luft nach außen abschließt. Bringen wir das kugelförmige Gefäß in ein Wasserbad, dessen Temperatur mit Hilfe eines

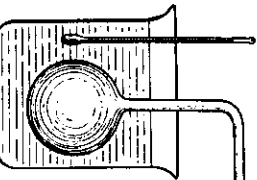


Fig. 504. Ausdehnung gasförmiger Körper.

eingetauchten Thermometers bestimmt wird, so nimmt der Index einen bestimmten Stand an. Wird das Wasser im Wasserbade, also auch die Luft im Glasballon (Dilatometer)²⁾ erwärmt, so können wir an der Bewegung des Index die Volumenzunahme beobachten und, da der Querschnitt des wagerechten Rohres bekannt ist, auch messen.

Der von dem Index abgeschlossene Luftraum habe, wenn die Temperatur des Wasserbades 0°C ist, den Rauminhalt von 100 Kubikzentimeter. Wir erwärmen das Wasser langsam und beobachten, daß der Index proportional mit der Temperatur fortschreitet. Hieraus berechnet sich nach angeführter Messung der Ausdehnungskoeffizient (Volumenkoeffizient) zu

$$\alpha = 0,00367 = \frac{1}{273}, \text{ wenn } V_t = V_0(1 + \alpha t) \text{ gesetzt wird (S. 428).}$$

Füllen wir das Dilatometer mit einem anderen Gase, so erhalten wir denselben Ausdehnungskoeffizienten. Diese Tatsache heißt das Gay-Lussac'sche Gesetz³⁾:

Für alle Gase ist der Ausdehnungskoeffizient (Volumenkoeffizient) durch die Wärme fast genau derselbe, nämlich im Mittel

$$\alpha = \frac{1}{273,2} = 0,0036604.^4)$$

1) Index (lat.) = Anzeiger.

2) dilatäre (lat.) = ausdehnen.

3) Das fälschlich nach Gay-Lussac (1778—1850) benannte Gesetz ist zuerst von dem Pariser Akademiker Amontons (1663—1705) nachgewiesen worden. Amontons erfindet auch das Luftthermometer. Amontons hatte die Anschauung, die Wärme bestehe aus einer lebhaften Bewegung feiner Wärmeteile, die auch auf die Körpertheile übergehen könne. Je höher die Temperatur eines Körpers sei, um so größer sei die Geschwindigkeit der Wärmeteile und der durch die Wärmeteile bewegten Körpertheile. Amontons berechnete auf Grund dieser Anschauung diejenige Temperatur, bei der die Körpertheile überhaupt keine Bewegung mehr haben, zu minus $239,5^\circ\text{C}$. Diese Temperatur, die wir heute den absoluten Nullpunkt nennen, liegt nach genaueren Messungen bei minus $273,2^\circ\text{C}$.

4) Der Wert ist von F. Henning u. W. Hense in der Phys.-Techn. Reichsanstalt 1921 mitgeteilt worden. Er bezieht sich auf ein „ideales“ Gas. Für die allein der Messung zugänglichen wirklichen Gase fanden die beiden Beobachter die Werte

für Helium: $\alpha = 0,0036604 - 0,0000019 \cdot p_0$,

Wasserstoff: $\alpha = 0,0036604 - 0,0000012 \cdot p_0$,

Stickstoff: $\alpha = 0,0036604 + 0,0000127 \cdot p_0$,

wenn p_0 den Druck in m Quecksilber anzeigt, unter dem das Gas bei 0°C steht.

2. Spannungskoeffizient. Bei der benutzten Versuchsanordnung (Fig. 505) wurde vorausgesetzt, daß sich der als Anzeiger dienende Flüssigkeitstropfen leicht bewegen kann, daß sich also das Gas bei unverändertem, dem Atmosphärendruck gleichem Drucke ausdehnen kann. Wir ändern den Versuch jetzt so ab (Fig. 506), daß sich an das Dilatometer ein offenes Quecksilbermanometer anschließt. Das an die Kugel angeschlossene Rohr und auch das Manometer sollen bei diesem Versuche so eng sein, daß die durch eine Veränderung des Quecksilberstandes im Manometer hervorgerufene Volumenveränderung vernachlässigt werden kann. Wird die Luft im Dilatometer erwärmt, so steigt das Quecksilber im Manometer; die im Dilatometer enthaltene Luft stellt dann bei unverändertem Volumen unter einem Drucke, der gleich dem Atmosphärendrucke, vermehrt um den durch das Manometer angezeigten Quecksilberdruck ist. Die beobachtete Druckerhöhung erweist sich als proportional zur Temperaturerhöhung.

Steht die Luft bei der Temperatur 0°C unter dem Drucke p_0 , und wird der Druck bei der Temperatur $t^\circ\text{C}$ mit p_t bezeichnet, so ist

$$p_t = p_0(1 + \beta t), \text{ wo } \beta = 0,0036604 = \frac{1}{273,2} \text{ ist.}^1)$$

Diese Größe wird Spannungskoeffizient genannt; β ist für alle Gase (mit sehr geringer Abweichung) gleich und (praktisch) gleich dem Volumenkoeffizienten.

3. Das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz. Bei gleichbleibender Temperatur besteht zwischen dem Volumen eines Gases und dem auf ihm lastenden Drucke die durch das Boyle'sche Gesetz bestimmte Beziehung (S. 318)

$$V \cdot p = \text{konst.}$$

Wenn die Temperatur eines Gases verändert wird, so kann sich sowohl der Druck wie das Volumen des Gases ändern; man kann aber auch, wie in den oben betrachteten Fällen, eine dieser Größen unveränderlich erhalten. Um eine

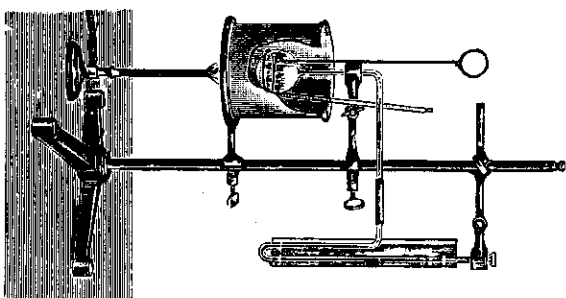


Fig. 506. Messung des Spannungskoeffizienten.

1) Der Wert bezieht sich auf ein ideales Gas. F. Henning und W. Hense (s. Fußnote vor S.) fanden

für Helium: $\beta = 0,0036604 - 0,0000004 \cdot p_0$,

Wasserstoff: $\beta = 0,0036604 + 0,0000017 \cdot p_0$,

Stickstoff: $\beta = 0,0036604 + 0,0000134 \cdot p_0$,

wenn p_0 den Druck in m Quecksilber anzeigt, unter dem das Gas bei 0°C steht. Der Ausdehnungskoeffizient α (S. 432) und der Spannungskoeffizient β nähern sich also beide für verschwindenden Druck $p_0 = 0$ demselben Grenzwerte $\gamma = 0,0036604$. Für verschwindend kleine Drucke kann aber das Verhalten aller Gase als übereinstimmend mit dem eines „idealen“ Gases (S. 318) betrachtet werden.

allgemeine Gleichung zwischen dem Volumen, dem Drucke und der Temperatur abzuleiten, wollen wir zuerst das Gas, das bei 0° C das Volumen V_0 und den Druck p_0 haben möge, bei unverändertem Drucke auf die Temperatur t ° C erwärmen. Dann bestimmt das Gay-Lussacsche Gesetz das neue Volumen V_t durch die Gleichung $V_t = V_0(1 + \alpha t)$.

Wenn wir nun bei dieser unverändertlich erhaltenen Temperatur t ° C eine gleichzeitige Änderung des Volumens V_t und des Druckes p_t auf die Werte V und p ausführen, so muß nach dem Boyleschen Gesetze $V \cdot p = V_t \cdot p_t$ unveränderlich bleiben; daher muß die Gleichung bestehen

$$V \cdot p = V_t \cdot p_t = V_0 p_0 (1 + \alpha t). \quad (1)$$

Wir können aber auch die Änderung so vornehmen, daß bei der Temperaturerhöhung von 0° C auf t ° C das Volumen V_0 unverändertlich erhalten bleibt. Dann bestimmt das Gay-Lussacsche Gesetz den neuen Druck p_t nach der Gleichung $p_t = p_0(1 + \beta t)$.

Wenn wir jetzt bei dieser unverändertlich erhaltenen Temperatur t ° C eine gleichzeitige Änderung des Volumens V_0 und des Druckes p_t auf die Werte V und p ausführen, so muß nach dem Boyleschen Gesetze wieder das Produkt aus diesen beiden Größen beständig bleiben, d. h. es muß die Gleichung bestehen

$$V \cdot p = V_0 \cdot p_t = V_0 p_0 (1 + \beta t). \quad (2)$$

Diese Gleichung stimmt mit Gleichung (1) äußerlich überein. Aber diese Übereinstimmung ist auch physikalisch begründet, und zwar dadurch, daß die Größe α , die in Gleichung (1) der Volumenkoeffizient der thermischen Änderung des Gases (s. oben 1.) bedeutet, dem Spannungskoeffizienten der thermischen Änderung des Gases (s. oben 2.) in Gleichung (2) gleich ist. Wir können daher die Beziehung zwischen dem Volumen, dem Drucke und der Temperatur eines Gases ganz allgemein durch die Gleichung bestimmen

$$V \cdot p = V_0 \cdot p_0 (1 + \alpha t).$$

Diese Gleichung heißt das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz. Die Gleichung geht in das Boylesche Gesetz über, wenn die Temperatur unverändert bleibt; sie nimmt eine der Formen des Gay-Lussacschen Gesetzes an, wenn entweder der Druck oder das Volumen unverändertlich erhalten werden, und wenn sich die Temperatur ändert.

4. Absolute Temperatur (S. 432 Fußnote 3). Wir formen die letzte Gleichung um, indem wir für α den Wert $\frac{1}{273,2}$ einsetzen, und erhalten

$$V \cdot p \cdot 273,2 = V_0 \cdot p_0 \left(1 + \frac{t}{273,2}\right) = V_0 \cdot p_0 \left(\frac{273,2 + t}{273,2}\right).$$

Setzen wir $273,2 + t = T$, so führen wir dadurch eine Temperatur T ein, die wie t in Zentigraden gemessen wird, die sich aber auf einen Nullpunkt bezieht, der um 273,2° tiefer als der Eispunkt liegt. Dieser Ausgangspunkt wird der absolute Nullpunkt genannt, und die von ihm aus in Zentigraden

gemessene Temperatur heißt die absolute Temperatur. Der Eispunkt trägt bei dieser Rechnung die Bezeichnung $T_0 = 273,2$ ° abs.¹⁾

5. Zustandsgleichung. Unter Benützung des Begriffes der absoluten Temperatur vereinfacht sich die letzte Gleichung zu

$$\frac{V \cdot p \cdot T}{T_0} = \frac{V_0 \cdot p_0}{T_0}.$$

Diese Gleichung wird die Zustandsgleichung einer Gasmenge genannt; sie wird auch das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz genannt, das in Worten ausgedrückt lautet:

Für jede Gasmenge ist das Produkt aus dem Drucke und Volumen, dividiert durch die absolute Temperatur, beständig.

Der absolute Nullpunkt und die absolute Temperatur sind Begriffe, die für den mathematischen Ausdruck des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes und für seine Anwendungen große Erleichterungen bieten. Wir wissen über den Zustand der Körper bei der absoluten Temperatur nichts, da es bisher noch nicht gelungen ist, diese Temperatur zu erreichen, wenn man ihr auch ziemlich nahe gekommen ist; wir kennen daher auch das Verhalten der Körper bei dieser Temperatur nicht. Wenn man das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz auch auf die heißsten Temperaturen anwenden wollte, so würde es beim absoluten Nullpunkte zu der sinnlosen Gleichung führen $V_0 \cdot p_0 = 0$, aus der man folgern müßte, daß ein Gas bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes entweder kein Volumen hätte oder keinen Druck ausüben würde. Wir wissen aber, daß alle Gase bei ihrer Abkühlung, das eine früher, das andere später, flüssig werden, daß also bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes ein Körper von Gasform überhaupt nicht existiert.

Wir werden später erfahren (§ 185, s. auch S. 318), daß das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz nur ein Annäherungsgesetz ist, dem die Gase um so besser folgen, je weiter ihr Zustand von demjenigen Punkte entfernt ist, bei dem sie flüssig werden (S. 469). Nur für ein „ideales“ Gas würde das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz streng gültig sein; je geringer mit abnehmendem Drucke die Dichte eines Gases wird, desto mehr nähert es sich dem Verhalten eines idealen Gases an, desto strenger heftigt es das vereingte Gesetz.

6. Gasisothermen. Wir können uns den wesentlichen Inhalt des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes durch eine Kurvenschar veranschaulichen, indem wir für eine Reihe von bestimmten absoluten Temperaturen, z. B. für $T = 100$ °, 200 °, 300 °.. abs. die Kurven $\frac{p}{T} = \text{konst}$ zeichnen.

In Fig. 507 ist angenommen, daß eine Gasmasse bei der Temperatur $T = 100$ ° abs. und bei dem Drucke $p = 1$ Atmosphäre das Volumen $V = 1 = 11$ hat. Wir zeichnen eine Kurve für $p \cdot V = 1$, indem wir die Volumina als Abszissen und die dazugehörigen Drucke als Ordinaten auf-

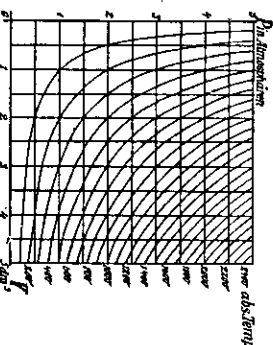


Fig. 507. Druck = Volumen = Isothermen.

1) Statt dessen wird es in der (ausländischen) physikalischen Literatur in den letzten Jahren gebräuchlich zu schreiben 273,2° K, lies 273,2 Grad Kelvin (S. 425).

tragen. Da diese Kurve für die unveränderliche Temperatur $T = 100^\circ$ abs. gilt, heißt sie eine isothermische Kurve oder eine Isotherme¹⁾ für 100° . Die Isotherme für 200° ergibt sich aus der Gleichung $p \cdot V = 2$, die für 300° aus der Gleichung $p \cdot V = 3$ usw.

Aus der Figur können wir sofort ablesen, welches Volumen dieselbe Gasmasse bei einer anderen Temperatur und einem anderen Drucke hat. So hat z. B. dieselbe Gasmasse bei der Temperatur $T = 600^\circ$ abs. und dem Drucke $p = 2$ Atmosphären das Volumen $V = 3 \text{ dm}^3$; denn dem Ordinatenwerte $p = 2$ entspricht auf der Isotherme für $T = 600^\circ$ abs. die Abszisse $V = 2$.

7. Spezifische Gaskonstante. Der Wert des Ausdruckes $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ hängt nur von der Art und Menge des Gases ab. Man pflegt zu seiner Berechnung 1 g des Gases zu betrachten und den Druck in Dyn auf das Quadratcentimeter und das Volumen in Kubikcentimetern auszu drücken. Da 1 g Luft im Normalzustande den Raum $V_0 = \frac{1}{1,293} = 0,001293 \text{ cm}^3$ einnimmt, und der Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe $p_0 = 1033 \cdot 981 \text{ Dyn/cm}^2$ ist, so folgt für 1 Gramm Luft

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1033 \cdot 981 \cdot 1000}{1,293 \cdot 273} = 2,871 \cdot 10^6 \text{ erg.}$$

In derselben Weise erhalten wir die Werte für Sauerstoff $2,597 \cdot 10^6$, für Stickstoff $2,967 \cdot 10^6$, für Wasserstoff $41,25 \cdot 10^6$. Diese Werte werden die spezifischen Gaskonstanten der Gase genannt. Unter Benützung dieser Werte folgt z. B. für m g Wasserstoff die Gleichung

$$\frac{p \cdot V}{T} = 41,25 \cdot 10^6 \cdot m.$$

8. Universelle Gaskonstante. Eine besonders einfache Form nimmt die letzte Gleichung an, wenn man eine Gasmenge betrachtet, deren Masse soviel Gramm ausmacht, wie das Molekulargewicht des Gases angriff. Eine solche Gasmenge heißt ein Gramm-Molekül oder ein Mol des Gases. Beträgt das Molekulargewicht μ , so ist eine Gasmenge, deren Masse μ Gramm beträgt, ein Mol des Gases. So beträgt z. B. ein Mol Sauerstoff 32 Gramm, ein Mol Stickstoff 28,02 Gramm, ein Mol Wasserstoff 2,016 Gramm.

Multiplizieren wir jedesmal die spezifische Gaskonstante mit dem Mol, so erhalten wir bei Sauerstoff $32 \cdot 2,597 \cdot 10^6 = 8,312 \cdot 10^7$, bei Stickstoff $8,314 \cdot 10^7$, bei Wasserstoff $8,316 \cdot 10^7$. Wir erhalten also immer denselben Wert. Als genauester Zahlenwert gilt $8,313 \cdot 10^7$. Für diese Größe ist der Name universelle Gaskonstante eingeführt; sie wird mit R bezeichnet. Für 1 Mol eines Gases vereinfacht sich demnach die Gleichung zu

$$\frac{p \cdot V}{T} = R = 8,313 \cdot 10^7.$$

1) isos (griech.) = gleich; thermos (griech.) = warm.

9. Clapeyronsche Zustandsgleichung. Wollen wir die Gleichung auf eine Gasmenge beliebiger Größe anwenden, so müssen wir die Anzahl der Mol der Gasmenge vorher berechnen; sie möge mit ν bezeichnet werden. Dann können wir unsere Gleichung schreiben

$$\frac{p \cdot V}{T} = R \cdot \nu, \quad R = 8,313 \cdot 10^7 \cdot \left[\frac{\text{erg}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}} \cdot \nu \right]$$

In dieser Form heißt die Gleichung die Clapeyronsche²⁾ Zustandsgleichung der Gase.

10. Das Molvolumen. Mit Hilfe der Clapeyronschen Zustandsgleichung können wir das Volumen V_0 berechnen, das ein Mol eines Gases im Normalzustande hat, indem wir $p_0 = 1033 \cdot 981 \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $T_0 = 273,2$ setzen. Es beträgt

$$V_0 = \frac{8,313 \cdot 10^7 \cdot 273,2}{1033 \cdot 981} = 2,241 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 = 22,41 \text{ Liter.}$$

Diesen Wert können wir natürlich auch unmittelbar aus dem Gewichte von 1 Liter Wasserstoff berechnen, indem wir das Molekulargewicht 2,016 des Wasserstoffs durch das Gewicht 0,08987 g von 1 Liter Wasserstoff im Normalzustande dividieren. Hieraus folgt

$$\text{Molvolumen} = V_0 = \frac{2,016}{0,09} = 22,4 \text{ Liter.}$$

11. Avogadro'sche Regel. Die Tatsache, daß ein Mol eines jeden Gases dasselbe Volumen besitzt, hat man am einfachsten durch die Annahme erklären können, daß die Anzahl der Moleküle, die in einem gegebenen Volumen vorhanden sind, immer dieselbe ist, unabhängig von der Art des Gases.

Diese Annahme ist zuerst von Avogadro³⁾ (1811) aufgestellt worden, der sie aus dem Verhalten der Gase bei chemischen Vorgängen erschloß. Sie heißt das Avogadro'sche Gesetz (Hypothese) und wird gewöhnlich in der Form ausgesprochen:

Bei derselben Temperatur und denselben Drucke enthalten gleiche Raumteile verschiedener Gase gleiche Moleküle.

Hieraus folgt dann ferner:

Die Dichten zweier Gase verhalten sich wie ihre Molekulargewichte.

12. Dissoziation. Bezeichnet man die Anzahl der in einem Gramm Wasserstoffgases enthaltenen Moleküle mit n und die auf Wasserstoff von gleichem Drucke und gleicher Temperatur bezogene Dichte eines Gases mit d , so ist die Anzahl der in einem Gramm dieses Gases enthaltenen Moleküle

1) Der (A.E.F.) (§ 152) schlägt für R den Wert $8,316 \cdot 10^7$ vor; ($8,313 \pm 0,0037$) $\cdot 10^7$ ist der jetzt von der Phys.-Techn. Reichsanstalt benutzte Wert.

2) B. P. E. Clapeyron (1799—1864), franz. Ingenieur.

3) Graf Amadeo Avogadro di Quaregna di Ceretto, geb. 1776 zu Turin, war zunächst Jurist, widmete sich dann den Naturwissenschaften und erlangte 1830 den Lehrstuhl für math. Physik in Turin, den er mit Unterbrechungen bis 1851 inne hatte; er starb 1856.

durch den Quotienten $\frac{a}{d}$ bestimmt. Der Wasserstoff befolgt die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac fast vollkommen. Bei allen Gasen, die die genannten Gesetze auch befolgen, ist d bei einer Temperaturänderung beständig, folglich ist bei diesen auch die Anzahl der in einer Grammase enthaltenen Moleküle beständig. Wenn sich aber die auf Wasserstoff bezogene Dichte eines Gases bei einer Temperaturänderung ändert, also z. B. wie bei N_2O bei einer Erhöhung der Temperatur kleiner wird, so folgt, daß die Anzahl der Moleküle bei einer Temperaturerhöhung größer wird. Die einfachste Erklärung für diese Erscheinung besteht in der Annahme, daß die Moleküle derartig, zusammengesetzter Gase bei einer Temperaturerhöhung zerfallen, daß also aus einem Moleküle zwei oder mehrere werden. Diese Erscheinung nennt man Dissoziation (S. 419) eines Gases.

§ 134. Gasthermometer.

Der Festsetzung der Zentigrade haben wir in § 130 die Ausdehnung des Quecksilbers zugrunde gelegt. Wäre der Ausdehnungskoeffizient der Gase für alle Temperaturen mit dem Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers proportional, so würden die Angaben eines Gasthermometers bei allen Temperaturen mit den Angaben des Quecksilberthermometers übereinstimmen. Dies ist aber nur näherungsweise richtig.

Ein Quecksilberthermometer ohne Gasfüllung kann höchstens innerhalb der durch den Gefrierpunkt und den Siedepunkt des Quecksilbers bestimmten Grenzen, d. i. etwa zwischen $-40^\circ C$ und $+357^\circ C$ benutzt werden. Es wäre erwünscht, eine thermometrische Substanz zu benutzen, die für alle Temperaturen brauchbar ist. Daher hat man eine zweite Temperaturskala aufgestellt, die sich auf der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes aufbaut. Ein Gas befolgt dieses Gesetz um so besser, je weiter es von seinem Verflüssigungspunkte entfernt ist, d. h. je höher seine Temperatur und je kleiner sein Druck ist (Fußnote S. 453, 469). Als 1887 das internationale Komitee für Maße und Gewichte ein „internationales und gesetzliches Temperaturnuß“ festsetzte, hat es das Verhalten des Wasserstoffs der Temperaturmessung zugrunde gelegt, weil dieses Gas von allen damals bekannten Gasen am besten das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz erfüllt. Man hat erst später erfahren, daß das Helium einen noch tieferen Verflüssigungspunkt als Wasserstoff hat. Wasserstoff wird bei $-252,8^\circ C$, Helium bei $-268,71^\circ C$ (S. 471) flüchtig.

Das internationale Komitee für Maße und Gewichte hat 1887 festgesetzt:

Die Temperatur soll durch die Gasspannung eines konstanten Volumens chemisch reinen Wasserstoffes gemessen werden, der beim Schmelzpunkte des Eises den Druck einer Quecksilbersäule von 1000 mm ausübt. Die Fundamentalkpunkte der Thermometerangaben sollen mit denen der Celsiusskala

übereinstimmen. Als Spannungskoeffizient (S. 433) des Wasserstoffes wird $\beta = 0,0036621$ angenommen.

Die thermodynamische Skala (S. 425) weicht von den Angaben eines Wasserstoff- oder Stickstoffthermometers nach den Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nur ganz unbedeutend ab. Folgende Tabelle möge das veranschaulichen.

| Thermodynamische Skala | Konstantes Volumen | Konstanter Druck | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------|
| d. Phys.-Techn. Reichsanst. | Wasserstoff | Stickstoff | | |
| | Stickst. (u. Luft) | Stickst. (u. Luft) | | |
| -200° | $+0,07^\circ$ | $+0,52^\circ$ | $+0,23^\circ$ | $+5,42^\circ$ |
| -100 | $0,02$ | $0,05$ | $0,02$ | $0,46$ |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | $0,000$ | $-0,009$ | $-0,001$ | $-0,024$ |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | $+0,003$ | $+0,046$ | $+0,005$ | $+0,11$ |
| 500 | $+0,02$ | $0,280$ | $-$ | $0,65$ |
| 1000 | $0,05$ | $0,77$ | $0,07$ | $1,65$ |

Das Jollysche¹⁾ Luftthermometer. Die Temperaturmessung mit dem Luftthermometer setzt voraus, daß das Volumen und der Druck des Gases gleichzeitig beobachtet werden. Daher ricket man das Luftthermometer so ein, daß das abgeschlossene und erwärmte Luftvolumen unverändert bleibt.

Eine praktische Ausführungsform des von Jolly (1874) angegebenen Luftthermometers ist in Fig. 508 abgebildet: Eine mit trockener Luft angefüllte Glaskugel a ist durch eine enge Kapillare b mit einem weiteren Glasrohre verbunden, dessen unteres Ende durch einen starkwandigen Gummischlauch mit einem längs eines Maßstabes verschiebbaren Glasrohre verbunden ist. Die durch den Gummischlauch verbundenen Glasrohre sind mit Quecksilber gefüllt. Dicht unterhalb der Kapillare ist eine meist durch eine feine Glasspitze hergestellte Marke s angebracht. Man umgibt die mit Luft gefüllte Glaskugel mit einem Gemisch von Wasser und Eis, bringt sie also auf die absolute Temperatur $T_0 = 273,2^\circ C$, hebt dann das verschiebbare Glasrohr so lange, bis das Quecksilber die freie Glasspitze eben berührt. Die Niveaudifferenz (von s bis R) des Quecksilbers in den beiden Glasrohren, vermehrt um den äußeren Atmosphärendruck, der an einem

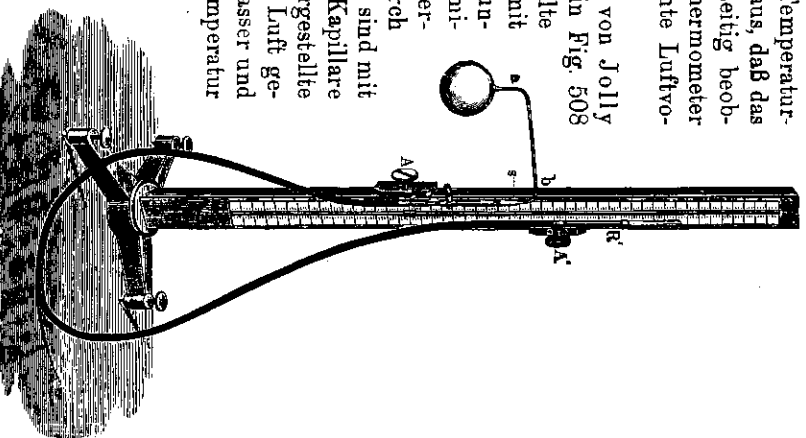


Fig. 508. Jollysches Luftthermometer.

1) S. Fußnote S. 245.

Barometer abgelesen wird, ist der Druck p_0 . Man kennt daher in dem Ausdrücke $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ alle Größen bis auf V_0 .

Traucht man darauf die Glaskugel des Luftthermometers in die Flüssigkeit, deren Temperatur gemessen werden soll, die z. B. wärmer sein möge als schmelzendes Eis, so muß man, um wieder das Quecksilber mit der Marke s in Berührung zu bringen, das verschiebbare Glasrohr weiter heben. In dem jetzt gültigen Ausdrucke $\frac{p_1 V_1}{T_1}$ kennt man den Druck p_1 (Summe des Luftdruckes und des Manometerstandes), und da $V_1 = V_0$ geblieben ist, so folgt unter Benutzung des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes die Gleichung

$$\frac{p_1 V_0}{T_1} = \frac{p_0 V_0}{T_0}.$$

Es leht sich V_0 auf beiden Seiten der Gleichung fort, und es berechnet sich

$$T_1 = \frac{p_1 \cdot 273,2}{p_0}.$$

Bei den Messungen mit dem Luftthermometer vernachlässigt man gewöhnlich die Ausdehnung der Glaswandungen, da die Ausdehnung der Gase 175 mal so groß ist wie die räumliche Ausdehnung des Glases, und es fallen daher auch die Unbequemlichkeiten der Nullpunktverschiebung durch Nachwirkungsdilatation (S. 425) des Glases fort. Verwendet man für die Luftthermometer Gefäße aus geschmolzenem Quarze, sog. Quarzglas, dessen Ausdehnungskoeffizient noch kleiner als der zehnte Teil von dem des gewöhnlichen Glases ist, so braucht man auch bei den höchsten Anforderungen an die Genauigkeit der Temperaturmessung auf die Ausdehnung des Gefäßmaterials keine Rücksicht zu nehmen.

Luftthermoskop. Die starke Ausdehnung der Gase durch die Wärme hat zur Ausführung einfacher Thermoskope Veranlassung gegeben, mit denen man die Temperaturveränderung eines Körpers einem größeren Zuschauerkreise sichtbar machen kann. Derartige Thermoskope bestehen aus einem Luftbehälter, der durch einen Gummischlauch mit einem offenen Flüssigkeitsmanometer verbunden ist. Eine für manche Schauversuche geeignete Zusammenstellung zweier Thermoskope, die sich in vielen physikalischen Sammlungen findet, ist von Looser angegeben worden, der dem Apparate den Namen Doppelthermoskop gegeben hat.

Geometrische oder Daltonsche Temperaturskala. Die Messung der Temperatur und damit auch der Temperaturbegriff legt als Maß des Wärmezustandes die Ausdehnung bestimmter dazu ins Auge gefaßter Körper zugrunde. Die thermodynamische Skala (S. 425), welche die Temperatur in wissenschaftlich einwandfreier Weise definiert, bedient sich dazu ebenfalls eines Körpers, nämlich des idealen Gases. Diesen Temperaturdefinitionen ist gemeinsam, daß gleichen Volumenvermehrungen der thermometrischen Substanzen gleiche Temperaturzunahmen entsprechen sollen. Natürlich ist diese Festsetzung rein willkürlich. Man könnte auch für sich mit der gleichen Berechtigung auch die Festsetzung treffen, daß gleichen „relativen“ Volumenvermehrungen eines idealen Gases gleiche Temperatur-schritte entsprechen sollen. Dann würden wir eine Temperaturskala erhalten, die

von der gebräuchlichen in bemerkenswerter Hinsicht abweicht. Sie wurde von Dalton¹⁾ (1802) vorgeschlagen; ihre Zahlenangaben wachsen in einer geometrischen Reihe, wenn die Zahlenangaben der gebräuchlichen (Galileischen) Skala in einer arithmetischen Reihe zunehmen.

Ist t die Temperatur nach der gebräuchlichen Skala, so gilt als Ausdruck des Gay-Lussacschen Gesetzes für ein ideales Gas

$$\Delta v = (v - v_0) = v_0 \cdot \alpha \cdot \Delta t, \quad \text{beim Grenzübergange} \quad \frac{dv}{dt} = v_0 \alpha = \text{konst.}$$

Nach dem Daltonschen Vorschlage wäre nicht Δv ein Maß für den Temperaturzuwachs, sondern $\frac{\Delta v}{v}$. Ist τ die Temperatur in Daltonscher Zählung, so müßte die obige Gleichung geschrieben werden

$$\Delta v = v \cdot \alpha' \cdot \Delta \tau, \quad \text{beim Grenzübergange} \quad \frac{dv}{d\tau} = \alpha' v.$$

Die Integration der ersten Differentialgleichung ergibt das bekannte Gesetz

$$v = v_0(1 + \alpha t),$$

und die der zweiten $\alpha' \tau = \log \text{nat} \frac{v}{v_0}$.

Daraus folgt $\tau = \frac{1}{\alpha'} \cdot \log \text{nat} (1 + \alpha t)$.

Hierin kann α' noch dadurch festgelegt werden, daß beide Skalen nicht allein gleichzeitig den Wert $t = \tau = 0$ zeigen sollen, sondern auch den zweiten Grundpunkt $t = \tau = 100$. Dann wäre

$$\alpha' = \frac{1}{100} \log \text{nat} \left(1 + \frac{100}{273}\right) = \frac{1}{100} \log \text{nat} \frac{373}{273}.$$

Damit ergibt sich der allgemeine Zusammenhang zwischen den beiden Temperaturzählungen zu

$$\tau \log \text{nat} \frac{373}{273} = 100 \log \text{nat} \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad \text{oder} \\ \left(\frac{373}{273}\right)^\tau = \left(1 + \frac{t}{273}\right)^{100}.$$

Hieraus folgt die „Transformationsgleichung“²⁾

$$\tau = \frac{100 \log \left(1 + \frac{t}{273}\right)}{\log \left(\frac{373}{273}\right)},$$

welche die gewöhnliche (Galileische) Temperaturzählung t in die geometrische

1) J. Dalton (1766–1844), englischer Privatgelehrter, besonders bekannt durch den von ihm entdeckten Satz der multiplen Proportionen in der Chemie und seine Erklärung durch atomistische Vorstellungen, wodurch er der Hauptbegründer der atomistischen Auffassung der chemischen Vorgänge geworden ist; er entdeckte auch, an sich selbst, die Farbenblindheit (Grün-Rot-Blindheit; „Daltonismus“).

2) transformare (lat.) = umformen, umwandeln.

(Daltonsche) τ verwandelt, und diejenige

$$t = 273 \cdot \left[\frac{(373)}{100} \frac{\tau}{100} - 1 \right],$$

welche die geometrische Temperatur τ in die gewöhnliche t verwandelt.

Die geometrischen (Daltonschen) Temperaturen werden mit steigender Temperatur immer kleiner gegenüber den zugeordneten arithmetischen (Galileischen) Temperaturen, welche den gleichen Wärmezustand messen. Folgende Tabelle zeigt das.

| t | τ | t | τ | t | τ | t | τ |
|-------|------------|------|--------|-------|--------|--------|--------|
| — 273 | — ∞ | 0 | 0 | + 75 | + 77 | + 448 | + 811 |
| — 106 | — 158 | + 26 | + 29 | + 100 | + 100 | + 606 | + 375 |
| — 5 | — 6 | + 50 | + 54 | + 288 | + 281 | + 1040 | + 504 |

Die Daltonsche Skala besitzt bemerkenswerterweise keinen absoluten Nullpunkt; ihre Temperaturen schreiten nach oben, aber auch nach unten, beliebig weit fort. Innerhalb des Eis- und Siedepunktes findet zwischen beiden Skalen kein größerer Unterschied als 4° statt.

Würde man die geometrische Skala daher statt der gebräuchlich gewordenen benutzen, so würde dadurch der etwas unbefriedigende Begriff des absoluten Nullpunktes vermieden werden. Das Temperaturgebiet von 1°C zwischen — 272° und — 273° der gebräuchlichen Skala würde einem unendlich ausgedehnten Temperaturbereiche der Daltonschen Skala entsprechen. Die Betrachtung lehrt also, daß der Begriff des absoluten Nullpunktes nur aus der üblich gewordenen Begriffsbestimmung der Temperatur und dem Verhalten eines idealen Gases entspringt, durch eine abgeänderte Zählung der Temperatur aber vermieden werden kann. Die meisten Naturgesetze würden aber bei einer Zählung der Temperatur nach der Dalton-Skala eine sehr viel weniger einfache Form annehmen als bei der gebräuchlichen Temperaturzählung. Man erhält diese Form mit den Dalton-Temperaturen, wenn man mit Hilfe der zweiten oben angeführten Transformationsgleichung in den Gesetzen t durch τ ersetzt.

§ 135. Wärmemenge, spezifische Wärme.

Wärmemenge. Ein mit 1 kg Wasser gefülltes Becherglas (Fig. 509) wird durch eine untergesetzte Gasflamme erwärmt, und die Temperatur wird an einem Thermometer abgelesen. Man beobachtet innerhalb 5 Minuten eine Temperaturerhöhung von etwa 20°C . Dann wird in ein ebenso großes Becherglas die Wassermenge von $\frac{1}{2}$ kg gebracht. Die innerhalb 5 Minuten beobachtete Temperaturerhöhung beträgt annähernd 40°C . Dieselbe Wärmequelle erzeugt während gleich langer Zeit die doppelte Temperaturerhöhung wie im ersten Falle. Das Produkt aus der Wassermenge und der Temperaturerhöhung bleibt dasselbe. Daher können wir dieses Produkt als Maß für die von der Gasflamme ausgehende Wirkung ansehen; es wird **Wärmemenge** genannt.

Die Einheit der Wärmemenge ist diejenige Wärmemenge, die die Temperatur von 1 kg Wasser von $14\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ auf $15\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ erhöht; sie heißt die Kilogramm-Kalorie¹⁾ oder die Große Kalorie (abgekürzt Cal). Hierneben verwendet man als kleinere Einheit die Gramm-Kalorie oder die Kleine Kalorie (abgekürzt cal), d. i. diejenige Wärmemenge, die 1 g Wasser von $14\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ auf $15\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ erwärmt.²⁾

Unter der Voraussetzung, daß zur Erwärmung des Wassers von t° auf $(t+1)^\circ$ immer dieselbe Wärmemenge erforderlich ist, unabhängig von der Anfangstemperatur, kann die zur Erwärmung einer gewissen Wassermenge m verwandte Wärmemenge Q aus der Temperaturerhöhung t mit Hilfe der Gleichung

$$Q = m \cdot t$$

berechnet werden. Für genaue Messungen muß die zur Temperaturerhöhung um 1°C erforderliche Wärmemenge von Grad zu Grad besonders bestimmt werden; denn sie ist in Wirklichkeit in den einzelnen Temperaturgebieten nicht genau dieselbe; doch ist die Abweichung so gering, daß wir sie für unsere Zwecke vernachlässigen können.

Spezifische Wärme. Wir ändern den im Eingange dieses Paragraphen angegebenen Versuch (Fig. 509) so ab, daß wir in das Becherglas zunächst eine aus Bleidraht gewickelte Spirale von der Masse $\frac{1}{2}$ kg legen (Fig. 510) und dann noch $\frac{1}{2}$ kg Wasser einfüllen, so daß also die Gesamtmasse wieder 1 kg beträgt. Wir erwärmen das Becherglas wieder mit derselben Gasflamme wie beim ersten Versuche. Dann beobachten wir nach 5 Minuten eine Temperaturerhöhung um annähernd $38,8^\circ \text{C}$. Hieraus folgt, daß $\frac{1}{2}$ kg Blei zu seiner Erwärmung um 1°C nicht soviel Wärme gebraucht hat wie $\frac{1}{2}$ kg Wasser.³⁾

Die Flamme hat beim ersten Versuche innerhalb 5 Minuten 1 kg Wasser um 20°C erwärmt, hat also 20 Kilogramm-Kalorien abgegeben. Bei dem letzten Versuche, bei dem dieselbe Flamme verwendet worden ist, hat sie dieselbe Wärmemenge abgegeben. Da nun hierbei $\frac{1}{2}$ kg Wasser um $38,8^\circ \text{C}$ erwärmt worden ist, hat sie an das Wasser $38,8 \cdot \frac{1}{2} = 19,4$ Kilogramm-Kalorien abgegeben. Folglich sind zur Erwärmung von $\frac{1}{2}$ kg Blei um $38,8^\circ \text{C}$ nur 0,6 Kilogramm-Kalorien erforderlich. Zur Temperaturerhöhung von 1 kg

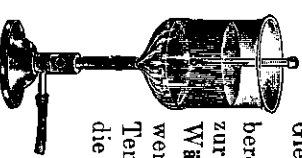


Fig. 509. Zuthun- rung einer Wärme- menge.

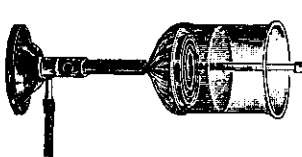


Fig. 510. Blei erwärmt sich rascher als die gleiche Masse Wasser.

1) calor (lat.) = Wärme.

2) Diese 15° Kalorie ist gesetzliche Einheit. Sie ist gleich der zwischen 0°C und 100°C gemessenen mittleren Kalorie, und das 1,008fache der Regnanaltischen Nullgrad-Kalorie, die die Masseneinheit Wasser von 0° auf 1° erwärmt.

3) Bei diesem Versuche ist die Wärmemenge, die die Flamme an das Gefäß und an die Luft abgibt, vernachlässigt worden. Die Zahlenangaben entsprechen daher auch nicht vollständig dem wirklichen Verlaufe des Versuches; sondern sie sind aus methodischen Gründen vereinfacht.

Blei um $38,8^{\circ}\text{C}$ wärmen daher 1,2 Kilogramm-Kalorien nötig. 1 kg Blei erfordert demnach zur Temperaturerhöhung um 1°C nur $1,2 : 38,8 = 0,03$ Kilogramm-Kalorien.

Wiederholen wir denselben Versuch mit anderen Körpern, so ist die Temperaturerhöhung jedesmal anders; aber sie ist in allen Fällen geringer, als wenn wir nur reines Wasser erwärmen. Hieraus folgt, daß jeder Körper zu einer bestimmten Temperaturerhöhung eine ganz bestimmte, von seiner Substanz abhängige Wärmemenge (spezifische Wärme) braucht.

Die spezifische Wärme eines Körpers ist diejenige Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Temperatur von 1 g seines Stoffes um 1°C zu erhöhen. Hierbei ist die Wärmemenge in Gramm-Kalorien ausgedrückt. Wenn man als Masseneinheit 1 kg wählt, so ist die Wärmemenge in Kilogramm-Kalorien auszudrücken. Die spezifische Wärme eines Körpers ist nicht bei allen Temperaturen dieselbe; daher muß man für genaue Berechnungen angeben, zwischen welchen Temperaturen die Bestimmung ausgeführt worden ist. Wir nehmen aber im folgenden an, daß die spezifische Wärme eine Konstante ist.

Beträgt die spezifische Wärme eines Körpers c , so beträgt die in Gramm-Kalorien ausgedrückte Wärmemenge, die zur Erwärmung des Körpers von m g Masse um $t^{\circ}\text{C}$ erforderlich ist,

$$K = m \cdot c \cdot t.$$

Diese Größe heißt der Wasserwert oder die Wärmekapazität¹⁾ des Körpers. Der Wasserwert bestimmt diejenige Wassermenge, die zu einer bestimmten Temperaturerhöhung dieselbe Wärmemenge braucht, wie der Körper. Um denselben Körper um t° zu erwärmen, ist erforderlich die Wärmemenge

$$Q = m \cdot c \cdot t = K \cdot t.$$

Geschichtliches. Der Begriff der Wärmemenge tritt wohl zuerst 1747 klar bei Georg Wilh. Richmann (1711—1755, Mitglied der Petersh. Akad.) auf. Die spezifische Wärme wurde von Joseph Black (1728—1799, seit 1756 Prof. der Chemie in Glasgow und seit 1766 in Edinburgh) nach 1762 eingeführt; Joh. Karl Wilcke (geb. 1732 in Weimar, gest. 1796 als Sekretär der Akad. in Stockholm) bestimmte um 1772 die ersten spezifischen Wärmen.

§ 136. Kalorimetrie.

Die Messung der Wärmemenge heißt Kalorimetrie. Die zu dieser Messung benutzten Apparate heißen Kalorimeter. Sie dienen meist zur genauen Bestimmung der spezifischen Wärme.

Das Mischungskalorimeter. (Fig. 511.) Ein dünnwandiges Gefäß K (das Kalorimeter) wird mit einer gemessenen Wassermenge gefüllt, deren Temperatur an einem in Zehntel Grade eingeteilten Thermometer abgelesen wird. Der zu untersuchende Körper, z. B. Schnittzel von Kupferblech, wird in einem Wasserbade W innerhalb eines Reagenzröhrchens R auf eine bestimmte,

genau abgelesene Temperatur erwärmt. Dann werden die Schnittzel in das Wasser im Kalorimetergefäß geschüttelt und durch heftiges Umrühren im Wasser bewegt, so daß ein Ausgleich zwischen der Temperatur des Wassers und der des Körpers stattfindet. Hierbei steigt die Temperatur des Wassers im Kalorimeter.

Die Anfangstemperatur des Wassers im Kalorimeter sei t_1 , die Temperatur des erwärmten Körpers sei t_2 , die Mischungstemperatur t_3 . Die Wassermenge im Kalorimeter sei m_1 g, die Menge des untersuchten Körpers m_2 g. Wir berechnen die Wärmemenge, die dazu nötig gewesen wäre, alle in Betracht kommenden Körper von 0°C auf die beobachtete Temperatur zu erwärmen. Wir wollen diese Wärmemenge den Wärmehalt der Körper nennen.

Der Wärmehalt des Wassers im Kalorimeter beträgt $m_1 t_1$ Kalorien, der Wärmehalt des erwärmten Körpers, dessen spezifische Wärme c ist, $m_2 c t_2$ Kalorien. Also beträgt der gesamte Wärmehalt vor der Mischung $(m_1 t_1 + m_2 c t_2)$ Kalorien. Nach der Mischung beträgt der Wärmehalt $(m_1 t_3 + m_2 c t_3)$ Kalorien.

Wenn wir annehmen, daß während der Mischung keinerlei Wärmeverluste eintreten, so muß der gesamte Wärmehalt vor und nach der Mischung derselbe sein. Es besteht also die Gleichung:

$$m_1 t_1 + m_2 c t_2 = m_1 t_3 + m_2 c t_3.$$

Hieraus berechnet sich: $c = \frac{m_1 (t_3 - t_1)}{m_2 (t_2 - t_3)}$.

Bei der kalorimetrischen Messung werden das Kalorimeter selbst sowie das in ihm stehende Thermometer und der Rührer auch mit erwärmt. Um den Einfluß dieser Körper bei der Messung zu berücksichtigen, berechnet man aus der Masse des Kalorimeters, des eingetauchten Teiles des Thermometers und des Rührers und aus der schon bekannten spezifischen Wärme dieser drei Körper den Wasserwert τ des Kalorimeters. Der Wasserwert τ wird in der abgeleiteten Formel zu der im Kalorimeter vorhandenen Wassermenge m_1 hinzugefügt, so daß dann die zur Berechnung dienende Gleichung lautet:

$$c = \frac{(m_1 + \tau)(t_3 - t_1)}{m_2 (t_2 - t_3)}.$$

Wenn das Kalorimeter aus recht dünnwandigem Metallblech besteht und wenn auch das Thermometer und der Rührer nur eine geringe Masse haben, so kann man bei den meisten Messungen den Wasserwert dieser Körper unberücksichtigt lassen.

Die spezifische Wärme des Bleies beträgt in $\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{grad}}$ 0,03, des Kupfers 0,09, des Aluminiums 0,22. Weitere Zahlenwerte finden sich in Tabelle IV.

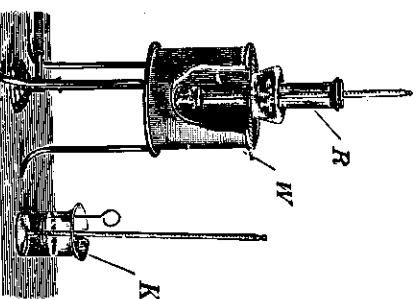


Fig. 511. Mischungskalorimeter.

1) *capacitas* (lat.) = Fassungsvermögen.

Die spezifische Wärme fast aller Körper ist kleiner als 1, also kleiner als die des Wassers. Unter den festen Körpern macht das Lithium eine Ausnahme; es hat bei 100° C die spezifische Wärme 1,04. Unter den flüssigen Körpern hat das unter Druck verflüssigte Ammoniak eine spezifische Wärme, die etwas größer als 1 ist. Unter den Gasen sind der Wasserstoff mit (c_p siehe unten S. 447) $c_p = 3,4$ und das Helium mit $c_p = 1,25$ bemerkenswert.

Die hohe spezifische Wärme des Wassers erklärt den gewaltigen Einfluß warmer oder kalter Meeresströmungen auf das Klima eines Landes, sowie auch den Unterschied zwischen dem ozeanischen und kontinentalen Klima (§ 182). Sie wird in den Warmwasserheizungen praktisch ausgenutzt.

Pyrometer.¹⁾ Die Messung hoher Temperaturen kann mit einem gewöhnlichen Thermometer nicht ausgeführt werden, da das Glas schmelzen und der Flüssigkeitsinhalt verdampfen würde.

Man wendet zur Messung hoher Temperaturen vielfach eine kalorimetrische Methode an, die darin besteht, daß man einen schwer schmelzbaren Körper auf die zu bestimmende Temperatur erhitzt und dann in ein Kalorimeter wirft. Aus der bekannten Masse des erhitzten Körpers, aus seiner bekannten spezifischen Wärme und aus der Temperaturerhöhung des Wassers im Kalorimeter kann dann die Temperatur berechnet werden.

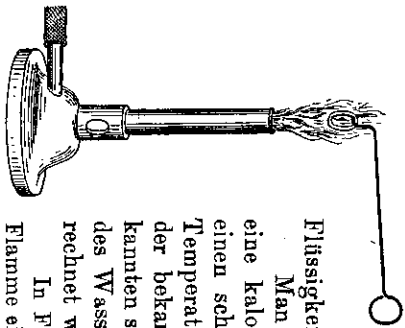


Fig. 512. Bunsenbrenner als Pyrometer.

In Fig. 512 ist angedeutet, wie man einen Eisenring in der Flamme eines Bunsenbrenners zu dem Zwecke erhitzt, um die Temperatur der Flamme zu messen. Der in der Flamme glühend gewordene Eisenring wird in ein mit Wasser gefülltes Kalorimeter geworfen, aus dessen Temperaturerhöhung die Temperatur des Eisens und damit auch die Temperatur der Flamme berechnet werden soll. Da der Eisenring durch Wärmestrahlung und Ausstrahlung die Flamme stark abkühlt, ist die eigentliche Flammentemperatur ohne Ring eine wesentlich höhere.

Die spezifische Wärme flüssiger Körper wird in der Weise bestimmt, daß man die abgemessene Flüssigkeitsmenge in einem dünnwandigen Glasröhrchen so erhitzt, als ob sie ein fester Körper wäre, und indem man bei der Mischung ebenso verfährt wie bei der Bestimmung der spezifischen Wärme fester Körper; oder man füllt das Kalorimeter mit einer abgemessenen Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, bringt dann einen Körper von höherer Temperatur und bekannter spezifischer Wärme hinein und beobachtet nach dem Temperaturausgleich die Temperaturerhöhung. Hierauf wird der Wärmeinhalt vor und nach der Mischung und daraus die spezifische Wärme der Flüssigkeit berechnet (Tabelle V).

Da die Masse eines Gases verhältnismäßig nur gering ist, so kann man die spezifische Wärme eines Gases nicht in der Weise bestimmen, daß man eine bestimmte abgegrenzte Gasmenge erwärmt und nun durch Mischen im

1) pyr (griech.) = Feuer und metron = Maß.

Kalorimeter die Wärmeabgabe mißt. Daher leitet man eine größere Gasmenge, die vorher auf eine bestimmte höhere Temperatur gebracht worden ist, nach der stark schematischen Anleitung von Fig. 513 durch ein Schlangentröhr, das in einem mit Wasser gefüllten Kalorimeter *K* liegt. Bei *A* wird die Temperatur des ein tretenden, bei *B* die des austretenden Gases bestimmt. Das Gas kühlt sich beim Durchstreichen des Schlangentröhr ab und erwärmt dabei das Wasser im Kalorimeter. Aus der Temperaturerhöhung des Wassers, der Abkühlung des Gases und der Menge des erwärmten Wassers und das abgekühlten Gases kann die spezifische Wärme des Gases berechnet werden.

Bei der Ausführung des beschriebenen Versuches hat man darauf zu achten, daß das Gas mit (möglichst) demselben Drucke bei *B* ausströmt, wie es bei *A* einströmt, daher muß die Weite des Schlangentröhr möglichst groß gewählt werden. Wenn nämlich der Druck des Gases während des Durchströmens abnimmt, so erhält man einen niedrigeren Wert, als wenn der Druck beim Durchströmen durch das Kalorimeter unverändert bleibt. Daher ist auf Grund des angezeigten Versuches die spezifische Wärme eines Gases nur dann richtig definiert, wenn hinzugefügt wird „bei unveränderlichem Drucke“. Die spezifische Wärme bei unveränderlichem Drucke (c_p) beträgt für Luft 0,2375. Für andere Gase vgl. Tabelle VII.

Das Gas kühlt sich beim Durchstreichen durch das Kalorimeter (Fig. 513) ab. Es hat also (da der Druck konstant bleibt) beim Austritt aus dem Kalorimeter ein geringeres Volumen, als beim Eintritt. Man kann sich den Versuch auch so ausgeführt denken, daß das Gas während des Durchströmens an Druck so weit abnimmt, daß es genau mit demselben Volumen bei *B* austritt, wie es bei *A* eintritt. In diesem Falle erhält man die „spezifische Wärme des Gases bei unveränderlichem Volumen“. Der praktischen Ausführung dieses Versuches stehen große Schwierigkeiten im Wege, daher bestimmt man diese Größe auf einem später zu beschreibenden Wege mittelbar. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen beträgt für Luft $c_v = 0,1690$.

Bildet man den Quotienten $\frac{c_p}{c_v}$, so erhält man für alle zweiatomigen Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff fast denselben Wert

$$\kappa = 1,4.$$

Bei einatomigen Gasen, z. B. Helium, Argon und den anderen Edelgasen, ferner bei Quecksilberdampf, Zinkdampf, erhält man den Quotienten $\kappa = 1,67$. Bei dreiatomigen Gasen, z. B. Kohlendioxyd und Wasserdampf, ist $\kappa = 1,3$. Die abweichenden Werte der Tab. VII für Alkohol und Äther sind auf den verwickelten Bau der Moleküle dieser Gase zurückzuführen.

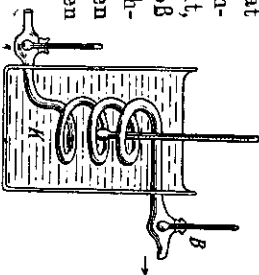


Fig. 513. Messung der spez. Wärme eines Gases.

§ 137. Die Dulong-Petitsche Regel über die Atomwärme.

Die spezifische Wärme eines Metalles ist im allgemeinen um so geringer, je größer das spezifische Gewicht des Metalles ist. Zwischen der spezifischen Wärme und dem Atomgewichte besteht eine einfache Beziehung, die zuerst (1819) von Dulong und Petit) aufgefunden worden ist und daher nach diesen Forschern die Dulong-Petitsche Regel genannt wird. Das Produkt aus der spezifischen Wärme eines Körpers mit seinem Atomgewichte heißt Atomwärme des Körpers.

Die Atomwärme der chemischen Elemente in festem Aggregatzustande hat bei allen Körpern annähernd denselben Wert 6,0. (Im Mittel 5,96; siehe Tabelle VIII.)

Die Dulong-Petitsche Regel ist für gewöhnliche Untersuchungsbedingungen kein Naturgesetz, da sonst die Abweichungen nicht so bedeutend sein dürften, wie sie es sind. Immerhin ist die annähernde Gleichheit der Atomwärmen der Elemente auffällig. Da Gewichtsmengen der Elemente, die sich wie die Atomgewichte verhalten, nach den Vorstellungen der Atomtheorie eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten müssen, so kann man das Verhalten der spezifischen Wärmen so verstehen, daß jedes Atom, unabhängig vom besonderen Stoffe, gleichviel Wärmezufuhr zur Erhöhung der Temperatur um 1°C nötig hat.

Die Abweichungen von der strengen Gültigkeit des Gesetzes erklären sich dadurch, daß die spezifischen Wärmen der verschiedenen Körper keine vollkommenen Konstanten sind, sondern von der Temperatur abhängen. Es ist in letzter Zeit durch mühsame und zuverlässige Versuche gezeigt worden, daß bei sehr tiefen Temperaturen die spezifischen Wärmen aller Körper abnehmen, ja beim absoluten Nullpunkte wahrscheinlich ganz verschwinden würden (§ 183, 21.). Für die verschiedenen Stoffe geht diese Abnahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur verschieden schnell vor sich; während für die Metalle z. B. erst bei sehr tiefen Temperaturen ein ziemlich plötzlicher Abfall der spezifischen Wärme eintritt, nimmt für den Kohlenstoff und ähnlich für Silizium und Bor die spezifische Wärme mit sinkender Temperatur schon von Zimmertemperatur an langsam und stetig ab. Umgekehrt wachsen mit steigender Temperatur die spezifischen Wärmen mancher Körper, besonders stark z. B. die von Kohlenstoff. Bei 1000°C hat die Atomwärme des Diamanten, welche bei Zimmertemperatur den kleinsten beobachteten Wert von 1,35 besitzt, auch etwa den Wert 6 erreicht, welchen die Atomwärmen der anderen Stoffe zeigen. Daraus geht hervor, daß das Dulong-Petitsche Gesetz ein sogenanntes *Annäherungsgesetz* ist; es gilt um so stren-

1) P. L. Dulong (1785—1838), meist mit chemischen Arbeiten beschäftigt, wurde bei der Entdeckung von Chlorstickstoff (NCl_3) schwer beschädigt; zuletzt Studienleiter der Polytechn. Schule zu Paris. Alexis Therese Petit (1791—1850), Prof. der Physik an der Polytechn. Schule von Paris.

ger je höher wir die Temperaturen wählen und je mehr die spezifische Wärme des betrachteten Körpers ihren größten Endwert angenommen hat.

Auffallend ist die Übereinstimmung der Molekularwärme der einfachen Gase untereinander und ungefähr mit der Atomwärme der festen Elemente. So hat z. B. der Sauerstoff das Molekulargewicht 32, die spezifische Wärme bei konstantem Volumen 0,154, also die Molekularwärme 4,928. Bei Wasserstoff lauten die entsprechenden Werte 2; 2,414; 4,828 und beim Stickstoff 28; 0,1729; 4,851.

Die Atomwärmen 2,46, 2,41 und 2,42 dieser zweiatomigen Gase sind daher etwa gleich der Hälfte der Atomwärme der festen Elemente. Nun hat man für die Atomwärme des einatomigen Argons gefunden 2,9984, für die Atomwärme des einatomigen Heliums 2,949 und für die Atomwärme des einatomigen Quecksilberdampfes 2,99. Das ist aber in jedem Falle fast genau derselbe Wert. Somit scheint auch für Gase eine Art Dulong-Petitscher Regel zu gelten, welche am genauesten für die einatomigen Gase erfüllt ist, nämlich:

Die Atomwärmen der elementaren Gase haben annähernd denselben Wert 3, d. i. die Hälfte der Atomwärmen der chemischen Elemente im festen Aggregatzustande.

Die Atomwärmen der angeführten zweiatomigen Gase sind etwa um den sechsten Teil des Wertes kleiner als die Atomwärmen der einatomigen gasförmigen Elemente.

§ 138. Die Änderung des Aggregatzustandes.

Im allgemeinen wird ein fester Körper durch Wärmezufuhr bei einer bestimmten Temperatur flüssig (Schmelzpunkt) und ein flüssiger Körper bei einer bestimmten höheren Temperatur (Siedepunkt) luftförmig; es kann aber auch der Fall eintreten, daß ein fester Körper unmittelbar in den luftförmigen Zustand übergeht (Sublimation).¹⁾ Umgekehrt wird ein luftförmiger Körper durch Wärmeentziehung bei einer bestimmten Temperatur im allgemeinen flüssig (Verflüssigungspunkt), ein flüssiger Körper durch Abkühlung fest (Erstarrungspunkt). Der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt, ebenso der Siedepunkt und der Verflüssigungspunkt sind bei demselben Stoffe identisch.

Beim Übergange eines Körpers aus dem flüssigen Zustande in den festen und aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand treten oft Verzögerungen ein, die an labile Gleichgewichtszustände erinnern.

Wenn eine Flüssigkeit in einem vollkommen reinen Gefäße an einem erschütterungsfreien Orte abgekühlt wird, so kann die Flüssigkeit oft weit unter den normalen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne daß sie fest wird (Unterkühlung). In einem reinen Glasgefäße kann man reines Wasser bei vor-

1) sublimis (lat.) = hoch, in der Luft befindlich.

Gründsehl. Physik I. Große Ausgabe. 6. Aufl.

sichtiger Abkühlung bis auf -10°C und tiefer abkühlen. Wenn man dann das Wasser z. B. durch einen kurzen Schlag mit einem harten Gegenstande gegen das Gefäß erschüttert, so tritt plötzliche Erstarrung ein, wobei das eingetauchte Thermometer (Fig. 530) bis auf 0°C (normaler Erstarrungspunkt) steigt.

Eine der Unterkühlung ähnliche Erscheinung zeigen die Lösungen einiger Salze. So lösen sich z. B. in 100 g Wasser bei 33°C annähernd 50 g Natriumsulfat (Glaubersalz), bei 15°C nur etwa 13 g desselben Salzes. Wenn eine bei 33°C gesättigte Lösung erschütterungsfrei abgekühlt wird, so bleiben die überschüssigen 37 g Salz in Lösung (Übersättigung). Wenn man die abgekühlte Lösung aber erschüttert, oder wenn man ein Körnchen festen Salzes in die übersättigte Lösung fallen läßt, so kristallisiert das überschüssige Salz unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung aus. Auch das Natriumthiosulfat verhält sich ähnlich, indem es sich bei 48°C in seinem Kristallwasser auflöst, aber beim erschütterungsfreien Abkühlen auch bei Zimmertemperatur flüssig bleibt.

Wenn man reines Wasser in einem reinen Gefäße vorsichtig erwärmt, so kann man es bis auf mehrere Grade über den normalen Siedepunkt (100°C) erwärmen, ohne daß es zu sieden beginnt (Siedeverzug). Auch hier pflegt bei einer kurzen Erschütterung das Sieden meist mit großer (oft explosionsartiger) Heftigkeit einzusetzen, wobei das Thermometer auf 100°C sinkt. Das sogenannte „Stoßen“ bei längerem Sieden von Wasser in Glasgefäßen ist ein solcher Siedeverzug und seine plötzliche Anlösung.

Die Unterkühlung und der Siedeverzug können dadurch verhindert werden, daß man in die Flüssigkeit kleine, besonders scharfkantige Körper, z. B. Glasstückchen oder Metallschnitzel hineinwirft, deren Einfluß möglicherweise auf eine Änderung der Oberflächenspannung zurückgeführt werden kann. Der Siedeverzug, das Stoßen, wird am sichersten verhindert, indem man poröse Gegenstände, wie Fließpapierstücke, Bimsstein oder Ziegelsteinbrocken in die Flüssigkeit gibt. Die Wirkung hält so lange vor, als diese Gegenstände noch Luft aus den Poren abzugeben vermögen. Auch eine chemisch erzeugte geringfügige Gasentwicklung innerhalb der Flüssigkeit unterdrückt den Siedeverzug sicher. Kleinste in der Flüssigkeit vorhandene oder hineingebrachte Luftbläschen wirken dabei fördernd auf die Dampfblbildung, indem sie „Kerne“ für die Dampfblasen abgeben. Unter der Luftpumpe oder durch langes Kochen weitgehendst entluftetes Wasser zeigt daher auch am leichtesten die Erscheinung des Siedeverzuges.

Luftförmige Körper können noch bei einer Temperatur luftförmig bleiben, die unter ihrem normalen Siedepunkte (Kondensationspunkt¹⁾) liegt. Durch hineingeblasene feine Staubteilchen erreicht man dann eine plötzliche Kondensation. Die Staubteilchen bilden „Kondensationskerne“. Aus diesem Grunde tritt die Nebelbildung in der Nähe großer Städte mit rauchenden Schornsteinen leichter ein als weit von den Städten entfernt.

1) condensare (lat.) = verdichten.

Eine Verschiebung des Schmelzpunktes, die der Unterkühlung oder dem Siedeverzuge entsprechen würde, ist bisher bei keinem Körper beobachtet worden. Daher ist die Bestimmung des Schmelzpunktes sicherer als die des Erstarrungspunktes.

Eine scheinbare Verschiebung des Siedepunktes findet auch beim Leidenfrostischen Phänomene (dem sphäroidalen Zustande einer Flüssigkeit) statt: Trüfelt man etwas Wasser in eine reine, bis zur Rotglut erhitzte Metallschale, so haft der sich bildende Wassertropfen in steter Unruhe auf der Schale umher, ohne zum Sieden zu kommen. Wenn man den Tropfen aus der glühenden Schale auf die Hand gießt, so kann man fühlen, daß er nur wenig erwärmt worden ist. Die Ursache für diese Erscheinung liegt darin, daß sich durch die äußerst lebhaft verdampfung zwischen dem Wassertropfen und der glühenden Schale eine dünne Schicht von Wasserdampf bildet, auf welcher der Tropfen also schwimmt und die den Wassertropfen vor zu großer Wärmezufuhr schützt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Um den Schmelzpunkt eines festen Stoffes zu bestimmen, schließt man ihn in ein dünnwandiges Glasröhrchen ein, befestigt dieses an dem Gefäße eines Thermometers und bringt es mit dem Thermometer in ein Flüssigkeitsbad, das allmählich erwärmt wird. Man beobachtet die Temperatur am Thermometer in dem Augenblick, wo der Stoff im Röhrchen flüssig wird.

Diese Methode ist nur für Körper anwendbar, bei denen der Schmelzpunkt nicht allzu hoch liegt. Die Bestimmung höherer Schmelzpunkte sowie die Messung höherer Temperaturen überhaupt bietet große Schwierigkeiten und kann hier nicht besprochen werden (vgl. jedoch S. 446 u. § 371 Pyrometer).

Einige sehr genau festgelegte Schmelzpunkte siehe S. 426. Weitere Konstanten siehe Tabelle IV.

Der Schmelzpunkt einer Metalllegierung liegt im allgemeinen niedriger, als er sich aus dem Verhältnisse ihrer Bestandteile berechnen lassen würde. Ja, er liegt oft tiefer als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzbaren Bestandteiles der Legierung. So liegt er z. B. bei einer Legierung aus gleichen Teilen von Zinn und Blei (Weichlot der Klempner) bei 200°C . Die Woodsche Legierung, bestehend aus 1 Teile Kadmium, 1 Teile Zinn, 2 Teilen Blei und 4 Teilen Wismut, schmilzt schon bei 68°C , wird also schon im siedenden Wasser flüssig, während keiner der Bestandteile einen unter 200°C liegenden Schmelzpunkt hat. Eine aus gleichen Teilen von Natrium und Kalium zusammengesetzte Legierung ist bei gewöhnlicher Zimmertemperatur flüssig, obschon die beiden einzelnen Metalle bei dieser Temperatur fest sind.

Bestimmung des Siedepunktes. Zur Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit kann man ein Thermometer entweder unmittelbar in die siedende Flüssigkeit oder in den aus der siedenden Flüssigkeit entwickelten Dampf tauchen und die Temperatur ablesen. Hierbei stellt sich heraus, daß der Dampf der siedenden Flüssigkeit stets unveränderlich dieselbe Temperatur hat (wenn der Dampf frei entweichen kann), während infolge des schon erwähnten

Siedeverzuges das in die Flüssigkeit selbst eintauchende Thermometer oft sehr große Schwankungen ausführt. Daher darf die Siedetemperatur nur an dem in den Dampf eintauchenden Thermometer abgelesen werden. Als Siedepunkt merke: Quecksilber 356,7° C, Weingeist 78,3° C, Äther 34,6° C, flüssige Luft — 193° C. Weitere Zahlenangaben siehe S. 426 und Tabelle V.

Volumenänderung beim Erstarren. Während des Schmelzens tritt bei den meisten Körpern eine Volumenvergrößerung, beim Erstarren eine Volumenverminderung ein. Aus diesem Grunde entstehen beim Erstarren von geschmolzenem Wachs, geschmolzenem Blei und den meisten anderen geschmolzenen Körpern in einer Form in der Mitte der Oberfläche oft tiefe Löcher, oder auch in den oberen Teilen der gegossenen Körper geschlossene Hohlräume (Lunker). Daher bringt man an der Eingubstelle von Gußformen Verlängerungen an, die ebenfalls vollgegossen werden (verlorene Köpfe), damit beim Erstarren die in diesen Verlängerungen befindlichen Flüssigkeitsmengen noch in die Form einfließen und sie so ganz ausfüllen.

Einige Körper zeigen ein entgegengesetztes Verhalten, sie dehnen sich beim Erstarren aus. In besonders hohem Grade zeigt sich dies bei Wasser, das sich beim Erstarren zu Eis um fast 9% seines Volumens ausdehnt. Hierauf beruht die Sprengwirkung des gefrierenden Wassers, der Verwitterungsprozeß der Felsen und Gesteine, in deren Sprünge Wasser eindringt, hier gefriert und nun die Felsen auseinander treibt, ferner das Platzen von Wasserleitungsröhren, wenn das Wasser in ihnen gefriert. Der beim Gefrieren des Wassers ausgeübte Druck ist so stark, daß eine mit Wasser gefüllte und durch eine Schraube fest verschlossene gubbeiserne Kugel von 1 cm Wandstärke beim Gefrieren des Wassers zersprengt wird. Auch Gußeisen und Wismut dehnen sich beim Erstarren aus (Verwendung der Ausdehnung im *Estadorimeter* s. § 186).

Bei der Überführung eines Körpers aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand, also bei der Dampf bildung, tritt eine sehr große Volumenvermehrung ein. So nimmt z. B. der Wasserdampf von 100° C etwa den 1700fachen Raum ein, den dieselbe Wassermenge bei derselben Temperatur und demselben Drucke in flüssigem Zustande einnimmt.

§ 139. Destillation.

Bei der Destillation¹⁾ wird ein flüssiger Körper durch Erwärmung in Dampf verwandelt, und dieser Dampf wird dann durch Abkühlung wieder in den flüssigen Zustand zurückgebracht (verdrichtet).

Man benutzt die Destillation mit Vorteil zur Trennung zweier Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkte oder zur Trennung einer Flüssigkeit von einem darin aufgelösten Körper. Gewöhnliches Quellwasser oder Leitungswasser enthält eine ganze Reihe von Salzen in Lösung. Erhitzt man das Wasser in einem Gefäße zum Sieden, so geht das Wasser in Dampf form aus

1) *de* = herab, *stillā* (lat.) = Tropfen.

dem Gefäße und kann, nachdem der Dampf durch kaltes Wasser verdrichtet worden ist, in einem anderen Gefäße aufgefangen werden. In Fig. 514 ist eine Vorrichtung zur Destillation abgebildet, wie sie in den Laboratorien gebraucht wird. In dem Glaskolben rechts wird die zu destillierende Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Die Dampf temperatur kann an dem oben eingesetzten Thermometer abgelesen werden. Der heiße Dampf wird darauf durch kaltes Wasser im unteren Teile des Abfußrohres, im Liebig'schen Kühler, zu Flüssigkeit verdrichtet, die in der Vorlage aufgefangen wird.

Beindet sich im Destillierkolben ein Gemisch zweier Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten, z. B. Weingeist und Wasser, so geht bei der Siedetemperatur des Weingeistes fast nur Weingeistdampf über; doch steigt die Temperatur des Dampfes allmählich; es gesellt sich dem Weingeistdampfe Wasserdampf bei, und zwar um so mehr, je höher die abgelesene Dampf temperatur ist. Beim Siedepunkte des Wassers endlich geht fast nur noch Wasserdampf über. Man fängt die Destillate bei den verschiedenen Dampf temperaturen getrennt auf und erhält so verschiedene Flüssigkeit gemische (Fraktionen, S. 414), von denen das bei der niedrigsten Temperatur destillierte am reichsten an Weingeist ist. Wiederholt man dann bei den einzelnen Fraktionen die teilweise Trennung des Weingeistes vom Wasser mehrere Male, so erreicht man zuletzt eine fast vollständige Trennung der beiden Substanzen (fraktionierte Destillation).

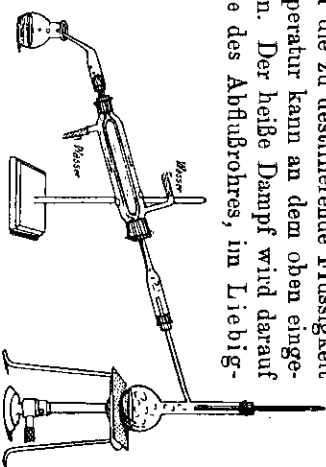


Fig. 514. Destillationsanordnung: Destillierkolben, Liebig'scher Kühler und Vorlage.

§ 140. Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke.

Der Schmelzpunkt der Körper ist keine vollständig unveränderliche Größe; vielmehr ändert er sich mit dem auf dem Körper ruhenden Drucke. Der Schmelzpunkt derjenigen Körper, die sich beim Erstarren zusammenziehen, wird durch Druck erhöht; die Körper schmelzen unter hohem Drucke schwieriger als bei geringem Drucke. Der Schmelzpunkt derjenigen Körper, die sich beim Erstarren ausdehnen, wird durch Druck erniedrigt (James und sein Bruder Will Thomson 1850).

Das Wasser gefriert, wenn ein großer Druck auf ihm lastet, erst bei niedrigerer Temperatur. Es gelingt, Eisstücke in einem stählernen Zylinder durch großen Druck zu verflüssigen. Wenn man dann den Zylinder wieder öffnet, so erweisen sich die verschiedenen Eisstücke zu einer einzigen gleichmäßigen Eismasse umgewandelt (Tryndall¹⁾), da beim Öffnen des Zylinders

1) John Tryndall (1820—1893), studierte von 1848—1850 in Marburg (bei Bunsen), 1851 in Berlin (bei Magnus), seit 1853 Prof. der Physik an der Royal Institution (S. 480) und an der Bergwerkschule in London, der Nachfolger von Michael Faraday (Bd. II); seiner Zeit berühmt wegen seiner glänzenden Experimentierkunst und allgemeinverständlicher, fesselnd geschriebener Darstellungen aus dem Gebiete der Physik; er war auch ein wesentlicher Förderer des Bergsteigersportes in den Alpen.

der Druck wieder aufhört und der Schmelzpunkt wieder der normale geworden ist (Regelation).¹⁾

Die Plastizität des Eises, die Gletscherbildung und das Fließen der Gletscher ist darauf zurückgeführt worden (Tyndall, Helmholtz), daß die auf den tiefen Eismassen liegenden Eis- und Schneemassen einen so großen Druck auf die einzelnen Teile ausüben, daß ein teilweises Schmelzen eintritt: Das Schmelzwasser tritt in die gebildeten Spalten und gefriert hier sofort wieder. Doch reicht diese Erklärung nicht in allen Fällen aus, da im Innern von Gletschern sehr kalter Lander Temperaturen beobachtet wurden, die so weit vom Gefrierpunkte entfernt liegen, daß der verfügbare Druck ein Schmelzen nicht erzielen würde. In den Gletschern Grönlands herrscht z. B. eine Innentemperatur von -15° bis -16° C vor; sie kann aber hier noch viel weiter heruntergehen (s. dazu S. 264). — Unter den Laufflächen der Schlittschuhe wird das Eis dem Drucke des Schlittschuhläufers ausgesetzt und hier flüssig. Auf dieser Erscheinung beruht die Glätte des Eises.

Wenn man einen Eisblock auf ein gabelförmiges Gestell legt und einen dünnen Stahldraht herumslängt, der an den zusammengehörigen Enden mit einem Gewichtsstücke (etwa 10 kg*) belastet wird, so schneidet sich der Draht tief in das Eis ein, indem die unter dem Drahte befindlichen Eismassen flüssig werden und dann oberhalb des Drahtes wieder zu Eis erstarren. Wenn der Draht ganz durch den Eisblock hindurchgegangen ist, bildet der Eisblock wieder einen einzigen, fest zusammenhängenden Körper.

Die durch den Druck hervorgerufene Änderung des Schmelzpunktes ist so gering, daß die nur durch den veränderten Luftdruck hervorgerufene Schmelzpunktveränderung vernachlässigt werden kann.

§ 141. Dämpfe.

Gesättigte Dämpfe. Die in § 130 und auf Tabelle V angegebenen Siedepunkte der Flüssigkeiten beziehen sich auf den Fall, daß auf die siedenden Flüssigkeiten der Druck von einer Atmosphäre wirkt. Bei Vergrößerung und Verminderung des äußeren Druckes ändern sich die Siedepunkte.

Der Siedepunkt bei höheren Drucken wird im Papin-schen²⁾ Topfe (Fig. 515) bestimmt; das ist ein Topf aus star-

1) regelare (lat.) = wieder gefrieren. Die Erscheinung der Regelation wurde von Michael Faraday (1850) entdeckt; der Name stammt von Tyndall.

2) Denis Papin (1647—1712), von 1672 an Gehilfe bei Huygens, von 1688 an Professor in Magdeburg, erfindet den Dampfkochtopf 1681, in dem die Speisen bei Temperaturen gar gekocht werden, die oberhalb des normalen Siedepunktes (100° C) liegen. Er erfand das Sicherheitsventil, dessen Einrichtung noch heute im wesentlichen so ist, wie es Papin angegeben hat. Er baute die erste, wenn auch noch sehr unvollkommene Dampfmaschine im Jahre 1690.

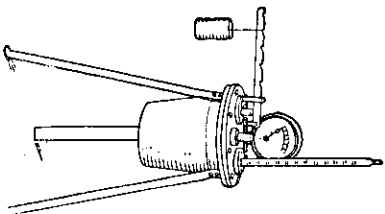


Fig. 515. Papin'scher Topf.

kem Kupferblech, der durch einen aufgeschraubten Deckel fest verschlossen wird. In den Deckel sind ein Sicherheitsventil, ein Manometer und eine unten geschlossene Eisenbüchse eingesetzt. Die Eisenbüchse wird mit Quecksilber gefüllt, und in dieses taucht ein Thermometer, mit dem die Temperatur im Innern des Topfes bestimmt wird. Wird der Topf teilweise mit Wasser gefüllt, das durch eine Flamme zum Sieden gebracht wird, und wird der Topf verschlossen, so kann der Dampf nicht entweichen; vielmehr übt er auf das ganze Gefäßinnere, also auch auf das Wasser, einen großen Druck aus, der am Manometer abgelesen werden kann. Gleichzeitig steigt auch der am Thermometer abgelesene Siedepunkt des Wassers. So beobachtet man bei einem Drucke von . . . 1 . . . 2 . . . 3 . . . 4 . . . 5 . . . Atmosphären einen Siedepunkt von . . . 100 . . . 121 . . . 134 . . . 144 . . . 152° C.

Der Siedepunkt bei niedrigen Drucken kann in der durch Fig. 516 dargestellten Weise bestimmt werden: In den Hals eines mit Wasser teilweise gefüllten Glasgefäßes wird ein Thermometer luftdicht eingesetzt. Seitlich an den Hals ist ein nach oben und dann wieder abwärts gebogenes Glasrohr angesetzt, dessen lotrecht nach unten gehender Teil etwa 1 m lang ist. Das untere Ende des Glasrohres taucht in ein Gefäß mit Quecksilber. Bringt man das Wasser durch eine untergesetzte Flamme zum Sieden, so treten die entwickelten Wasserdämpfe die Luft aus dem Rohre, das Wasser hat die Siedetemperatur 100° . Nimmt man dann die Flamme fort oder läßt sie nur noch klein brennen, so sinkt die Temperatur im Kolben; aber trotzdem siedet das Wasser noch weiter. Gleichzeitig steigt das Quecksilber im Glasrohre empor. Während man am Thermometer die Siedetemperatur abliest, beobachtet man gleichzeitig den Stand des Quecksilbers im Glasrohre. Der Dampfdruck ist gleich dem Barometerstande, vermindert um die Höhe der im Rohre aufsteigenden Quecksilbersäule. So beobachtet man bei einem Drucke von 760 | 626 | 385 | 233 | 149 | 92 | 55 | 32 mm eine Siedetemperatur des Wassers von 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30° C.

Daß der Wasserdampf auch noch bei niedriger Temperatur einen meßbaren Druck ausübt, beobachtet man mittels der in Fig. 517 abgebildeten Anordnung. An ein Glasrohr von etwa 1 m Länge ist am oberen Ende ein Hahn angesetzt, oberhalb dessen sich das Glasrohr zu einem kleinen Gefäße erweitert. An das untere Ende des Glasrohres ist ein starkwandiger Schlauch angeschlossen, der die Verbindung mit einem

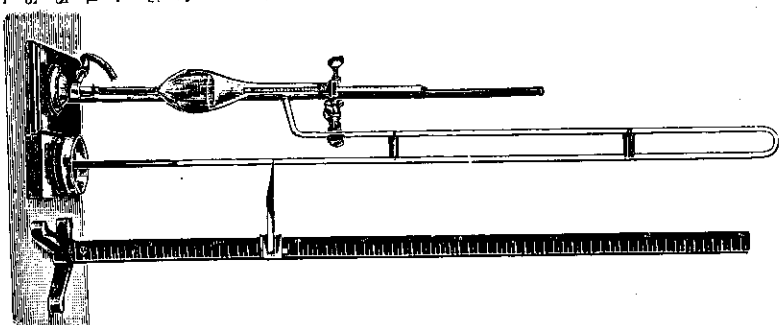


Fig. 516. Siedepunkt bei niedrigem Drucke.

weiteren NiveaugefäÙe herstellt. Das Glasrohr ist auÙerdem mit einem weiteren Rohre umgeben, durch das mit Hilfe zweier Ansätze Wasser von bekannter Temperatur geleitet werden kann; hierdurch wird das ganze innere Rohr auf eine bekannte Temperatur erwärmt oder abgekühlt. Füllt man das NiveaugefäÙ und den Schlauch mit Quecksilber, und hebt man das NiveaugefäÙ so weit, daß auch das ganze Glasrohr mit Quecksilber gefüllt wird, so entsteht nach Schließen des Hahnes ein luftleerer NiveaugefäÙes um mehr als 760 mm unterhalb des Hahnes ein luftleerer Raum.

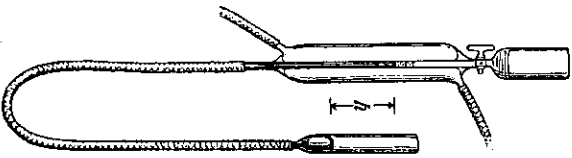


Fig. 517. Dampfdruck des Wassers

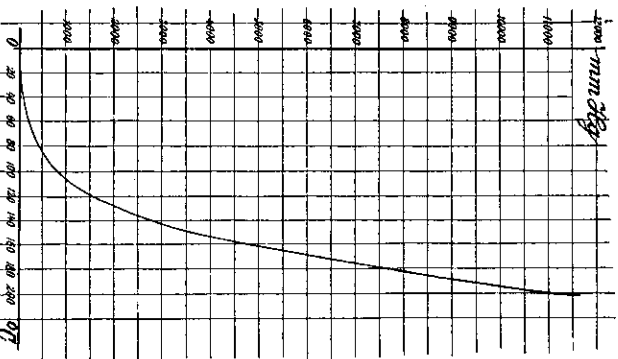


Fig. 518. Dampfdruckkurve von Wasser.

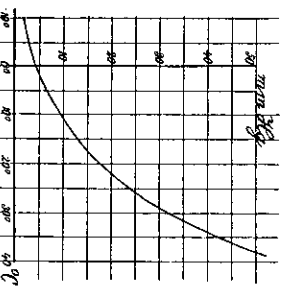


Fig. 519. Dampfdruckkurve des Wassers bei niedriger Temperatur.

spannung ist gleich dem Unterschied des Barometerstandes und des in Fig. 517 durch h bezeichneten Höhennunterschiedes der beiden Quecksilberstände. So beobachtet man

| | | | | | | |
|--------------------------|-----|-----|------|------|------|----------|
| bei einer Temperatur von | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30° C |
| eine Dampfspannung von | 6,5 | 9,1 | 12,7 | 17,4 | 23,5 | 31,5 mm. |

Eine Übersicht über die Beziehung zwischen Dampfspannung und Temperatur gewinnt man am besten durch eine graphische Darstellung, in der die Temperaturen als Abszissen, die zugehörigen Dampfspannungen als Ordinaten aufgetragen werden (Fig. 518). In Tabelle IX sind die Temperaturen und die dazu gehörigen Dampfspannungen für Wasser zusammengestellt. Aus der Kurve (Fig. 518) erkennt man, daß die Dampfspannung mit Erhöhung der Temperatur zuerst langsam, dann aber immer schneller

anstiegt. Aus der Kurve und aus Tabelle IX kann man auch die Siedetemperatur des Wassers für jeden beliebigen Druck ablesen.

Die Siedetemperatur bei gegebenem Drucke ist die Temperatur, bei der die Dampfspannung den gegebenen Druck erreicht.

So beträgt z. B. bei dem Drucke von 1500 mm die Siedetemperatur des Wassers 120° C, denn bei dieser Temperatur ist die Dampfspannung dem gegebenen Drucke gleich.

Für die Temperaturen von -10° C bis +40° C ist die Kurve der Spannung des Wasserdampfes in Fig. 519 in veränderlichem Maßstabe noch einmal besonders gezeichnet. Tabelle X enthält die dazu gehörigen Zahlenwerte genauer angegeben. Man erkennt hieraus, daß auch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, ja schon bei Temperaturen unter 0° C eine Dampfbildung eintritt, die eine meßbare Dampfspannung hervorruft.

In Tabelle XI sind die Dampfspannungen einiger anderer Flüssigkeiten zusammengestellt: die untere Reihe enthält die Siedetemperaturen bei dem gewöhnlichen Luftdrucke von 760 mm. Die Bestimmung dieser Werte kann in den meisten Fällen mit dem in Fig. 517 abgebildeten Apparate ausgeführt werden.

Bestimmung des Luftdruckes aus dem Siedepunkte. Auf S. 424 wurde schon die Interpolationsformel $t = 100^\circ + 0,0375 \cdot (\bar{b} - 760)$ angeführt, welche den Siedepunkt t von Wasser in seiner Abhängigkeit vom Barometerstande \bar{b} mm Quecksilber für den Giltigkeitsbereich $715 \leq \bar{b} \leq 775$ wiedergibt. Hat man daher ein zuverlässiges Thermometer, das mindestens 0,01° C sicher abzulesen gestattet, so kann die Gleichung auch benutzt werden, um aus dem beobachteten Siedepunkte t den Barometerstand zu berechnen. Die Sicherheit der Messung des Barometerdruckes nach diesem Verfahren hat auf $\pm 0,02$ mm gesteigert werden können.

Die Fallbeschleunigung g ändert mit dem Erdorte ein wenig ihren Wert (S. 121). Sie läÙt sich auf folgende Art und Weise bestimmen: Der durch den Barometerstand b mm angezeigte Luftdruck ist $0,1 \cdot b \cdot s \cdot g$ $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}$, wenn s die

Dichte des Quecksilbers ist. Ein gleicher Luftdruck wird an zwei verschiedenen Erdorten mit den Fallbeschleunigungen g_1 und g_2 daher durch verschiedene Barometerstände b_1 mm und b_2 mm angezeigt werden, wobei gilt $b_1 \cdot g_1 = b_2 \cdot g_2$. Kennt man nun tabellen- oder formelmäßig die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Barometerstande b_1 an einem bestimmten Erdorte mit der bekannten Fallbeschleunigung g_1 , so kann man mittels der Tabelle aus einer Messung des Siedepunktes an einem zweiten Erdorte den Barometerstand aufsuchen, wie er bei diesem Luftdrucke und der Fallbeschleunigung g_2 sein würde. Steht nun zur Zeit der Siedepunktbestimmung am Beobachtungsorte das Barometer b_2 mm hoch, so läÙt sich der Luftdruck darstellen durch $b_1 \cdot g_1 \cdot 0,1 \cdot s = b_2 \cdot g_2 \cdot 0,1 \cdot s$. Es folgt daraus für die unbekannte Fallbeschleunigung $g_2 = \frac{b_1 \cdot g_1}{b_2}$. Auf diese Weise hat man durch den Vergleich des aus dem Siedepunkte berechneten Barometerstandes mit dem abgelesenen Barometerstande die Fallbeschleunigung für sehr viele Erdpunkte — besonders auf dem Meere, wo sich das schwankende Schiffsbodens wegen Pendelbeobach-

tungen nicht anstellen lassen — bestimmen können und hat daraus ganz bestimmte und unerwartete Vorstellungen über die Verteilung der Schwerkraft auf der Erdoberfläche gewonnen (Hecker 1910).

Auch zur Gewinnung der Barometerstände auf Bergeshöhen bedient man sich mit Vorteil der Methode der Siedepunktbestimmung, da die dazu gehörige Einrichtung leichter transportabel ist als die immer sehr empfindlichen Quecksilberbarometer. Man nennt einen leicht transportablen Apparat für die Siedepunktbestimmung ein **Hypsometer**.) Handelt es sich um grobe Bergeshöhen, so kann natürlich nicht mehr die obige Interpolationsformel dazu dienen, um aus dem Siedepunkte den Barometerstand zu berechnen; es sind dazu umfangreichere Tabellenwerke notwendig. Aus dem Barometerstande kann dann nach der barometrischen Höhenformel (S. 321) die Bergeshöhe gefunden werden.

§ 142. Dampfbildung im gaserfüllten Raume.

Daß im luftgefüllten Raume das Wasser (und ebenso andere Flüssigkeiten) schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dampfform übergeht, schließen wir am einfachsten aus der Tatsache, daß in einem offenen Gefäße das Wasser allmählich verschwindet: es verdunstet, d. h. es geht in Dampf über, der sich mit der Luft vermischt. In diesem Falle tritt die Dampfbildung nur an der Oberfläche ein, während beim Sieden die Dampfbildung vorwiegend im Innern stattfindet, und zwar an derjenigen Stelle der Flüssigkeit, wo die Dampfspannung infolge der Temperaturerhöhung zuerst den Wert des über der Flüssigkeit herrschenden Druckes erreicht, also beim Erhitzen eines Gefäßes von unten am Boden.

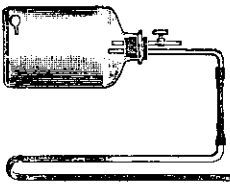


Fig. 520. Addition der Partialdrucke.

Auch im gaserfüllten Raume erzeugt der entstandene Dampf eine Dampfspannung: Durch die eine Bohrung eines doppelt durchbohrten Stopfens, der eine Glasflasche (Fig. 520) verschließt, geht ein mit einem Hahne versehenes Glasrohr; durch die andere Bohrung geht ein Glasrohr, das durch einen Gummischlauch mit einem offenen Quecksilbermanometer verbunden wird. Bringt man in die Flasche eine kleine, in eine dünnwandige Glaskugel eingeschlossene Menge von Äthyläther, schließt dann den Hahn und zertrümmert die Glaskugel durch Schütteln der Flasche, so ergiebt sich der Äther in die Flasche, und es tritt eine sofortige Bildung von Dampf ein, dessen Druck das Quecksilber im Manometer zuerst rasch, dann immer langsamer in die Höhe treibt. Nach einiger Zeit ist ein beständiger Zustand eingetreten, bei dem der am Manometer abgelesene Überdruck gleich dem Dampfdrucke des Ätherdampfes ist. Es stellt sich heraus, daß der Dampfdruck genau so groß ist, wie er auch nach Tabelle XI sein würde, wenn der Dampf im luftleeren Raume gebildet worden wäre.

1) hypsos (griech.) = Höhe; die Methode und der Name stammen von Regnault.

Die Anwesenheit von Luft verzögert nur die Dampfbildung, doch ist der Dampf zukommende Partialdruck nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes unabhängig von dem Vorhandensein anderer Gase oder Dämpfe (Dalton's Gesetz, 1807, S. 441).

§ 143. Ungesättigte Dämpfe.

Läßt man bei dem Versuche nach Fig. 517 so viel Flüssigkeit in den über dem Quecksilber befindlichen luftleeren Raum treten, daß auch nach der Dampfbildung noch Flüssigkeit über dem Quecksilber steht, so hat der Raum über der Flüssigkeit so viel Dampf aufgenommen, wie er bei der beobachteten Temperatur überhaupt aufzunehmen vermag; daher nennen wir den Raum mit Dampf gesättigt; wir sprechen von gesättigtem Dampf. Ist aber die eingelassene Flüssigkeit so gering, daß sie vollständig verdampft, und daß sich beim weiteren Einlassen von Flüssigkeit erneut Dampf bilden könnte, so heißt der Dampf ungesättigt. In diesem Falle verhält er sich ähnlich wie ein Gas, er befolgt beim Heben und Senken des Niveaugefäßes annähernd das Boyle'sche Gesetz. Von dem Augenblicke an aber, wo beim Heben des Niveaugefäßes die Verdichtung des Dampfes beginnt, bleibt der Dampfdruck des nunmehr gesättigten Dampfes beständig; beim weiteren Heben verdichtet sich mehr Dampf, beim weiteren Senken verwandelt sich die Flüssigkeit wieder in Dampf, bis sie vollständig verdampft ist; senkt man das Niveaugefäß noch weiter, so enthält der Raum über dem Quecksilber nur ungesättigten Dampf.

Wenn man ein mit gesättigten Dämpfen gefülltes Gefäß erhitzt, so wird der Dampf ungesättigt, denn der Dampfdruck vermag bei der erhöhten Temperatur noch mehr Dampf aufzunehmen. Daher nennt man die ungesättigten Dämpfe auch überhitzte Dämpfe. Die überhitzten Dämpfe befolgen das Boyle'sche Gesetz um so besser, je weiter sie von ihrem Kondensationspunkte entfernt sind (§ 149); daher kann man das Volumen und die Dichte eines Dampfes mit Hilfe des Boyle'schen und des Gay-Lussac'schen Gesetzes auf eine beliebige Temperatur umrechnen, wenn man das Volumen und den Druck des Dampfes bei einem Drucke und bei einer Temperatur bestimmt hat, die weit über dem Siedepunkte liegt.

Dampfichte: Die Dichte oder das spezifische Gewicht ist die Masse einer ungesättigten Dampfmenge, die, nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze umgerechnet, bei 0° C und 760 mm Druck das Volumen von 1 cm³ haben würde. Wenn man die Dichte durch die Masse einer gleich großen Luftmenge oder einer gleich großen Wasserdampfmenge dividiert, erhält man die Dampfichte in Bezug auf Luft oder in Bezug auf Wasserstoff. In der Chemie bezieht man als Dampfichte meist den Dichtewert bezogen auf Wasserstoff gleich Eins. Die Bestimmung der Dampfichte geschieht nach Dumas¹⁾ auf folgende

1) Jean Baptiste Dumas (1800—1884), berühmter Chemiker an der Sorbonne in Paris.

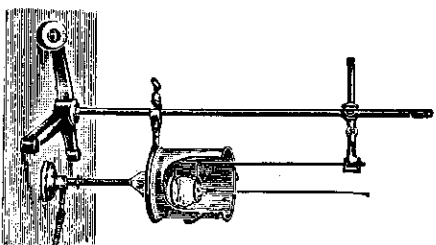


Fig. 521. Dampfdichtebestimmung nach Dumas.

Weise (Fig. 521). In einem dunnwandigen Glasballon mit fein ausgezogener Spitze, dessen Gewicht G_1 vorher bestimmt worden ist, bringt man einige Kubikcentimeter der Flüssigkeit (z. B. Äther oder Benzol), deren Dampfdichte bestimmt werden soll, und erhitzt den Ballon in einem Flüssigkeitsbade auf eine Temperatur, bei der sicher alle Flüssigkeit verdampft. Der entwickelte Dampf verdrängt die im Ballon enthaltene Luft. Wenn kein Tropfen Flüssigkeit mehr im Ballon ist, schmilzt man die feine Spitze zu und liest gleichzeitig die Temperatur t des Bades und den Barometerstand b ab. Darauf wird der Ballon aus dem Wasserbade genommen, und sein Gewicht G_2 wird bestimmt. Bricht man die Spitze unter Wasser ab, so füllt sich der Ballon mit Wasser. Das Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons sei G_3 . Es ist dann $G_3 - G_1$ das Gewicht der Wasserfüllung in g , also das Volumen V in cm^3 , das der Dampf beim Zuschmelzen des Ballons einnahm. Das auf 0°C und 760 mm umgerechnete Volumen beträgt daher

$$V_0 = \frac{G_3 - G_1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b}{760} \text{ cm}^3.$$

Das Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons ist G_1 , das Gewicht der Luftfüllung $(G_3 - G_1) \cdot 0,001293 \text{ g}$, folglich ist das Gewicht des Ballons allein (aber in Luft gewogen)

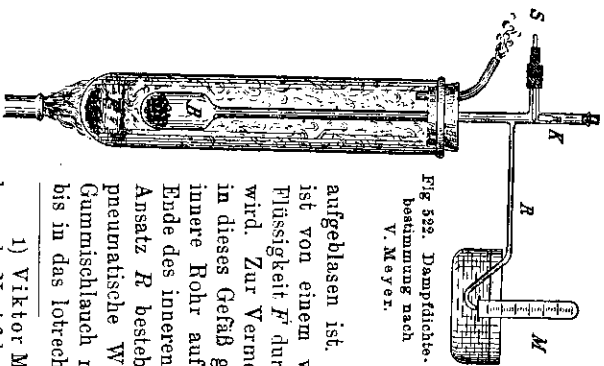
$$G_1 - (G_3 - G_1) \cdot 0,001293 \text{ g},$$

das Gewicht der Dampffüllung also

$$G = G_2 - [G_1 - (G_3 - G_1) \cdot 0,001293] \text{ g}.$$

Hieraus berechnet sich die Dichte zu $d = \frac{G}{V_0}$. Die Dampfdichte, auf Luft bezogen, wird hieraus durch Division mit 0,001293 gefunden.

Fig. 522. Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.



Der Apparat von Viktor Meyer¹⁾ zur Messung der Dampfdichte ist in Fig. 522 abgebildet. Er besteht aus einem langen Glasrohre, das an seinem unteren Ende zu einer zylindrischen Erweiterung B aufblasen ist. Das ganze Rohr mit Ausnahme seines obersten Teiles ist von einem weiteren zylindrischen Rohre umgeben, in dem eine Flüssigkeit F durch eine darunter gesetzte Flamme zum Sieden gebracht wird. Zur Vermeidung des Siedeverzuges werden einige Blechschichtel in dieses Gefäß gebracht. Der sich entwickelnde Dampf hält das ganze innere Rohr auf der Siedetemperatur der Flüssigkeit F . Das obere Ende des inneren Rohres ist mit zwei seitlichen Ansätzen versehen. Der Ansatz R besteht aus einem engen Rohre, dessen Mündung in eine pneumatische Wanne taucht. Der zweite Ansatz S ist durch einen Gummischlauch mit einem eingeschobenen Glasstabe verschlossen, der bis in das lotrechte Rohr hineinreicht.

1) Viktor Meyer (1848—1897), Prof. der Chemie, seit 1889 in Heidelberg als Nachfolger von Bunsen.

Der Stoff, dessen Dampfdichte bestimmt werden soll, wird, in einem kleinen Fläschchen K eingeschlossen, durch die obere Öffnung des lotrechten Rohres in dieses hineingebracht. Das Glasstäbchen S verhindert, daß es bis unten hinunterfällt. Darauf wird die obere Öffnung durch einen Stopfen verschlossen.

Wenn nun die Erwärmung des ganzen Apparates so weit erfolgt ist, daß aus dem seitlichen Rohre R keine Luftblasen mehr entweichen, so zieht man das Glasstäbchen S zurück und läßt das kleine Fläschchen K in den Ballon B fallen. Sofort verdampft der Inhalt und verdrängt einen Teil der im inneren Rohre enthaltenen Luft, und die verdrängte Luft wird in einem über der Ausströmungsöffnung von R stehenden Meßgefäße aufgefangen. Das Volumen der aufgefangenen Luft ist gleich dem Volumen der durch die Verdampfung des Stoffes entstandenen Dampfmenge. Da sich nun die Luft bei ihrem Austritte aus dem erhitzten Rohre auf die Zimmertemperatur abgekühlt hat, und da dieses abgekühlte Volumen gemessen wird, so braucht man die Temperatur, bei der die Dampfentwicklung erfolgt ist, gar nicht zu kennen; denn es würde ja bei der Definition der Dampfdichte die Annahme zugrunde gelegt, daß sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält, daß sich demnach das Volumen des Dampfes bei der Abkühlung ebenso verminderte, wie es die Luft tatsächlich tut. Die Zimmertemperatur und der Druck, unter dem die Luft aufgefangen wird, sind sofort am Thermometer und am Barometer abzulesen. Es sind also alle zur Berechnung der Dampfdichte erforderlichen Größen bekannt.

Die Viktor Meyersche Methode der Dampfdichtebestimmung wird von den Chemikern viel angewandt, da sich die Messungen sehr einfach gestalten.

Die Dampfdichte und das Molekulargewicht. Nach der von Avogadro (1811) aufgestellten Hypothese (§ 133, 11) enthalten gleiche Volumina zweier verschiedener Gase unter gleichen Umständen gleich viele Moleküle. Demnach verhalten sich die Gewichte zweier gleicher Volumina der beiden Gase wie die Molekulargewichte. Diese Hypothese erschloß Avogadro aus der von Gay-Lussac beobachteten Tatsache, daß die chemischen Verbindungen der Gase untereinander stets nach Volumenverhältnissen erfolgen, die sich durch kleine ganze Zahlen ausdrücken lassen, und daß ihr Volumen gleichfalls in einem einfachen Verhältnisse zu dem ihrer Bestandteile steht, wenn die Verbindung gasförmig ist (Gay-Lussacsches Volumengesetz). Auf Grund dieser Hypothese ist es möglich, das Molekulargewicht solcher Körper aus der Dampfdichte zu bestimmen, die erst bei höherer Temperatur gasförmig werden.

Die Molekulargewichte verhalten sich wie die Dampfdichten.

Auf die Benutzung der Dampfdichte gründet sich eine der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes. Daher ist die Bestimmung der Dampfdichte für den Chemiker wichtig.

Beispiel: Weiß man auf Grund chemisch-analytischer Methoden, daß im Benzol die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff im Gewichtsverhältnisse 12:1 vorhanden sind, so folgert man aus den bekannten Atomgewichten ($C = 12$ und $H = 1$), daß die chemische Formel für Benzol $C_x H_n$ ist. Nun ist das Molekulargewicht des Wasserstoffes 2. Hat man daher die Dampf-

dichte des Benzols in bezug auf Wasserstoff zu 39 bestimmt, so muß das Molekulargewicht des Benzols $2 \cdot 39 = 78$ sein. Daraus folgt sofort als Molekularformel des Benzols C_6H_6 , denn nur für den Wert $n = 6$ kann das Molekulargewicht 78 betragen.

Im Anschlusse hieran sollen noch einige andere Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes besprochen werden.

§ 144. Der osmotische Druck.

Die Grunderscheinungen der Osmose sind in § 129 behandelt worden. Schon im Jahre 1748 wurde diese Erscheinung vom Abbé Nollet¹⁾ entdeckt, und Dutrochet²⁾ verfolgte die Osmose genauer mit dem in Fig. 495 abgebildeten Apparate in den Jahren 1827 bis 1835. Aber erst im Jahre 1877 stellte Pfeffer³⁾ genaue Messungen an, nachdem es ihm gelungen war, widerstandsfähige, halbdurchlässige Membranen (§ 129) herzustellen, die für gewisse gelöste Substanzen, wie z. B. Rohrzucker, vollständig undurchlässig sind.

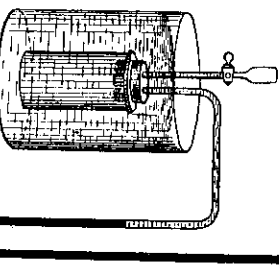


Fig. 523. Osmotischer Druck.

Solche halbdurchlässige Membranen stellt man her, indem man eine widerstandsfähige, poröse Tonzelle mit einer Lösung von Ferrizyankalium (rotes Blutlaugensalz) setzt. Die beiden Flüssigkeiten treffen innerhalb der porösen Wandung zusammen und bilden einen dünnen Niederschlag von Ferrizyankupfer, der das Wasser ungehindert durchläßt, aber die darin gelösten Substanzen zurückhält.

Fig. 523 zeigt schematisch ein Pfeffersches Osmometer. Es besteht aus der Pfefferschen Zelle, die durch einen Stopfen verschlossen ist. Durch den Stopfen geht ein U-förmig gebogenes Rohr, an das sich ein Quecksilbermanometer anschließt. Wird das Innere des Osmometers mit einer Lösung gefüllt, während es in reines Wasser eintaucht, so beobachtet man nach kurzer Zeit ein Ansteigen des Manometers, also eine Zunahme des Druckes im Innern der Zelle. Nach einiger Zeit ist der Druck im Innern so groß geworden, daß er ein weiteres Eintreten von Wasser durch die Zellwandung verhindert. Dieser Druck nun, bei dem das Manometer stehen bleibt, ist der osmotische Druck der Lösung.

Pfeffer fand als Ergebnisse seiner Beobachtungen, die streng aber nur für verdünnte Lösungen gelten:

1. Der osmotische Druck ist unabhängig von den besonderen Eigenschaften der halbdurchlässigen Wand.
2. Der osmotische Druck ist bei derselben Temperatur für denselben gelösten Stoff proportional mit der Konzentration der Lösung.

1) Jean Antoine Nollet (1700—1770), ursprünglich Abbé, seit 1753 Prof. der Physik in Paris, hat Verdienste um die Verbreitung der Physik durch Vorträge und Bücher; auf ihn geht die Bezeichnung „Leidener Flasche“ zurück.

2) Dutrochet (1776—1847), Arzt.

3) W. Pfeffer (1815—1920), Prof. der Botanik in Leipzig, vorher Basel.

3. Der osmotische Druck ist proportional mit der absoluten Temperatur, d. h. die Zunahme des osmotischen Druckes beträgt für jeden Zentigrad $\frac{1}{273} = 0,00367$ des bei 0°C gemessenen Wertes.

4. Lösungen, die dieselbe Anzahl von Grammolekülen verschiedener Stoffe in demselben Volumen der Lösung enthalten, haben denselben osmotischen Druck. Solche Lösungen werden isotonisch genannt.

Diese Ergebnisse erweiterte van't Hoff¹⁾ im Jahre 1887 und faßte alles zu dem Gesetze zusammen:

Der osmotische Druck einer Lösung ist gleich dem Drucke, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er als Gas in dem Raume vorhanden wäre, den die Lösung einnimmt.

Dieses van't Hoff'sche Gesetz hat eine weittragende Bedeutung. Fürs erste gestattet es, die Dampfdichte eines Stoffes zu bestimmen, den man nicht in dampfförmigen Zustand bringen kann. Daher gelingt es auch, mit Hilfe des osmotischen Druckes das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu bestimmen.

Man kann übrigens schon unmittelbar aus dem osmotischen Drucke auf das Molekulargewicht schließen; denn der osmotische Druck ist bei gleicher Lösungskonzentration umgekehrt proportional mit dem Molekulargewichte der gelösten Substanz.

Die größere Bedeutung hat aber das van't Hoff'sche Gesetz durch die Annahmen erlangt. Es stellt sich nämlich heraus, daß vorwiegend organische Stoffe dem Gesetze folgen, daß aber die meisten anorganischen Säuren, Basen und Salze das Gesetz scheinbar widersprechen. Ein glücklicher Gedanke brachte Arrhenius²⁾ auf eine Erklärung dieser Ausnahmen, die ähnlich der ist, die bei den Gasen die scheinbare Ausnahme von der Avogadro'schen Hypothese (§ 133, 12.) erklärt.

Arrhenius führte einen Gedanken von W. Hittorf³⁾ weiter, daß die Moleküle der Säuren, Basen und Salze bei ihrer Auflösung im Lösungsmittel mehr oder weniger in kleinere Bestandteile (Ionen, § 129) zerfallen, deren jeder nun für sich wie ein unabhängiges Molekül wirkt. Der bei diesen Stoffen scheinbar zu groß gemessene osmotische Druck ist danach auf die durch den Zerfall (Dissociation) (§ 419) vergrößerte Anzahl der in der Lösung enthaltenen Elementarteilchen zurückzuführen. Dieser Gedanke hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Er erklärt auch andere scheinbare Abweichungen von gewissen Gesetzmäßigkeiten, auf die wir später wieder zurückkommen werden. Jedoch sei hier schon vorweg erwähnt, daß dieselbe Dissoziation der Moleküle die elektrische Leitung in einer Lösung erklärt. Wir nennen daher jetzt schon Stoffe, deren Lösungen den elektrischen Strom zu leiten vermögen, **Elektrolyte** (Bd. II).

Die scheinbaren Abweichungen und Ausnahmen von van't Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes zeigen sich nur bei Elektrolyten.

Als Zahlenbeispiel für den osmotischen Druck sei erwähnt:

Der osmotische Druck einer einprozentigen Zuckerlösung bei 15°C beträgt 0,684 Atmosphären. In einem Liter dieser Lösung sind 10 Gramm Rohrzucker (chemische Formel: $C_{12}H_{22}O_{11}$) enthalten. Das Molekulargewicht des Rohrzuckers

1) Jacobus Hendrik van't Hoff, geb. 1852 in Rotterdam, Prof. der theor.

Chemie in Amsterdam und seit 1899 bis zu seinem Tode 1911 in Berlin.

2) Aug. Svante Arrhenius, geb. 1859, Prof. der Physik in Stockholm.

3) W. Hittorf (1824—1914), Prof. in Münster.

ist $\mu = 12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16 = 342$, also sind in der Lösung $\frac{342}{340}$ Grammoleküle enthalten. Diese würden in gasförmigem Zustande bei 0°C und bei Atmosphärendruck den Raum von $\frac{340}{340} \cdot 22,4$ Litern (§ 133, 10), also bei der Temperatur von 15°C den Raum von $\frac{340}{273} \cdot 22,4 \cdot \frac{273}{288} = 0,691$ Litern einnehmen. Soll sich dieses Volumen auf 1 Liter ausdehnen, so übt es nur noch den Druck von 0,691 Atmosphären aus. Dieser Druck stimmt nun fast vollständig mit dem beobachteten osmotischen Drucke überein.

Bei dieser Überlegung war das Molekulargewicht des Rohrzuckers als bekannt angenommen. Wäre es nicht bekannt gewesen, so hätte es aus dem beobachteten osmotischen Drucke berechnet werden können.

§ 145. Gefrierpunktniedrigung von Lösungen.

Lösungen gefrieren bei einer niedrigeren Temperatur als das reine Lösungsmittel, und zwar ist bei nicht zu großen Konzentrationen die Gefrierpunktniedrigung proportional dem Gehalte an gelöster Substanz. Die Gefrierpunktniedrigung, die 1 g der gelösten Substanz in 100 g des Lösungsmittels hervorbringt, heißt die *reduzierte Gefrierpunktniedrigung*.

Raoult hat (1886) nachgewiesen, daß die reduzierte Gefrierpunktniedrigung eines Lösungsmittels dem Molekulargewichte der gelösten Substanz umgekehrt proportional ist. Man kann die Gesetzmäßigkeit über die Gefrierpunktniedrigung daher in den Satz fassen: *Die Gefrierpunktniedrigung ist proportional der Anzahl der in der Raumeinheit gelösten Grammoleküle eines Stoffes und unabhängig von der Art des Stoffes selbst*. Das Produkt aus der reduzierten Gefrierpunktniedrigung ϑ und dem Molekulargewichte μ der gelösten Substanz ist also eine Konstante C des Lösungsmittels, unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes:

$$\mu \cdot \vartheta = C.$$

Die Konstante C beträgt für Wasser 18,3, für Essigsäure 39, für Benzol 51. Die Gefrierpunktniedrigung lietaet ein für den Chemiker wichtiges Hilfsmittel für die Bestimmung des Molekulargewichtes eines Stoffes. Löst man z. B. 1 g Rohrzucker in 100 g Wasser und beobachtet die Gefrierpunktniedrigung $\vartheta = 0,054^\circ \text{C}$, so folgt als Molekulargewicht des Rohrzuckers $\mu = \frac{C \cdot 18,3}{\vartheta} = 339$ (§ 144). (Kryoskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung.)

§ 146. Siedepunkterhöhung von Lösungen.

Lösungen sieden bei höherer Temperatur als das reine Lösungsmittel, und zwar ist die Siedepunkterhöhung bei nicht zu großen Konzentrationen dem Gehalte an gelöster Substanz proportional. Die reduzierte Siedepunkterhöhung ist diejenige, die 1 g der gelösten Substanz in 100 g des Lösungsmittels hervorruft. Für die Siedepunkterhöhung hat Raoult ebenfalls das Gesetz nachgewiesen, daß das Produkt aus der reduzierten Siedepunkterhöhung ϑ und dem Molekulargewichte μ der gelösten Substanz eine Konstante C des Lösungsmittels ist:

$$\mu \cdot \vartheta = C.$$

Sie beträgt für Äthyläther 21, für Alkohol 11,6, für Benzol 27, für Wasser 5,2.

- 1) Krýos (griech.) = Frost, Eis, und skopein (griech.) = schauen.

Auch die Siedepunkterhöhung ist also nur von der Anzahl der in der Raumeinheit gelösten Grammoleküle eines Stoffes abhängig, unabhängig von der Art des gelösten Stoffes. Daher wird die Siedepunkterhöhung in ähnlicher Weise wie die Gefrierpunktniedrigung zur Bestimmung des Molekulargewichtes eines Stoffes benutzt. Erhöhen z. B. 4 g Rohrzucker, in 20 g Wasser gelöst, den Siedepunkt um $0,31^\circ$, so ist die reduzierte Siedepunkterhöhung $\vartheta = \frac{0,31}{20} = 0,0155^\circ$, also beträgt das Molekulargewicht $\mu = \frac{C}{\vartheta} = \frac{5,2}{0,0155} = 335$ (§ 144). (Ebullioskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung.)

Viele Salze (die Elektrolyte) zeigen, besonders in Wasser gelöst, bedeutende Abweichungen vom Raoult'schen Gesetze sowohl bei der Gefrierpunktniedrigung als bei der Siedepunkterhöhung. Diese Abweichungen werden, wie die Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetze (§ 144), auf die Lehre zurückgeführt, daß die Moleküle dieser Salze bei ihrer Auflösung im Lösungsmittel in mehrere Teilmoeküle (Ionen) zerfallen (Dissoziation).

§ 147. Feuchtigkeit.

Nach Daltons Gesetz (§ 142) vermag ein mit einem Gase erfüllter Raum so lange Dampf einer Flüssigkeit aufzunehmen, bis der Partialdruck des Dampfes gleich dem Dampfdrucke ist, den der bei derselben Temperatur im luftleeren Raume erzeugte gesättigte Dampf ausüben würde. Daraus folgt, daß die Anwesenheit von Luft über einer Wasserfläche nur verzögernd auf die Dampfbildung einwirkt, daß aber, wenn nur genügend Zeit vorhanden ist, allmählich derselbe Sättigungszustand erreicht wird, der im luftleeren Raume sofort eintritt.

Würde die freie atmosphärische Luft stets dieselbe Temperatur haben und in dauernder Ruhe sein, so würde dieser Sättigungszustand schon lange erreicht worden sein und nicht gestört werden. Nun tritt aber außer stetiger Luftbewegung ein immerwährender Temperaturwechsel ein. Sinkt die Temperatur der Luft so weit, daß der wirkliche Gehalt an Wasserdampf den Sättigungszustand überschreitet, so verwandelt sich der Wasserdampf in Nebel und Wassertropfen. Bei einer Erhöhung der Temperatur bleibt dann dieselbe Luftmenge nicht mehr gesättigt. Es dauert erst eine geraume Zeit, bis der Sättigungszustand wieder erreicht wird. Daraus ergibt sich, daß die atmosphärische Luft im allgemeinen nicht mit Wasserdampf gesättigt ist.

Da die Menge und die Spannkraft des gesättigten Dampfes im luftleeren Raume mit der Temperatur wachsen, so wächst auch die Dampfmenge, die nötig ist, um einen luftgefüllten Raum zu sättigen, mit der Temperatur. Ist der Sättigungszustand erreicht, d. h. hat die Luft so viel Wasser in dampfförmigem Zustande aufgenommen, wie sie überhaupt aufzunehmen vermag, so heißt der dieser Dampfmenge entsprechende Partialdruck der Sättigungsdruck. Die Differenz zwischen Sättigungsdruck und dem vorhandenen Partialdrucke (Dunstdrucke) heißt das Sättigungsdefizit.²⁾

1) ébouillir (franz.) = aufkochen.

Grimm'sch, Physik I. Große Ausgabe. 6. Aufl.

2) déficétre (lat.) = fehlen.

Der Gehalt der Luft an Wasserdampf heißt die Feuchtigkeit der Luft. Wenn 1 m³ Luft 10 g Wasserdampf enthält, so sagt man, die Dichte des Wasserdampfes in der Luft sei 10. Die Dichte des Wasserdampfes in der Luft ist also die in 1 m³ enthaltene Wassermasse in g. Diese Größe heißt in der Meteorologie absolute Feuchtigkeit, sie werde mit f bezeichnet.

Das Verhältnis der absoluten Feuchtigkeit zu der bei derselben Temperatur im Sättigungszustande vorhandenen Dichte des Wasserdampfes wird die relative Feuchtigkeit genannt, sie wird gewöhnlich in Prozenten ausgedrückt. Da die in der Raumeinheit vorhandene Masse des Wasserdampfes dem Partialdrucke sehr nahe proportional ist, kann die relative Feuchtigkeit auch als das Verhältnis des gerade vorhandenen Dunstdruckes zum Drucke des gesättigten Dampfes bei der Beobachtungstemperatur definiert werden.

In Tab. X ist der Sättigungsdruck p und die Sättigungsmenge f für die für uns in Betracht kommenden Temperaturen zusammengestellt. Wir sehen aus Tab. X, daß 1 m³ Luft von 20° C nur 17,3 g Wasser aufnehmen kann, und daß der Partialdruck (Dunstdruck) des Wasserdampfes 17,5 mm beträgt; dieses ist also der Sättigungsdruck bei 20° C. Hat man nun bestimmt, daß der Dampfdruck des tatsächlich vorhandenen Wasserdampfes 12,8 mm beträgt, so entspricht diesem nach der Tabelle (unter 15°) auch ein Gehalt von 12,8 g Feuchtigkeit im Kubikmeter. Die absolute Feuchtigkeit ist 12,8 $\frac{g}{m^3}$. Die Differenz 17,5 — 12,8 = 4,7 mm ist das Sättigungsdefizit, und der Quotient $\frac{12,8}{17,3} = 0,74 = 74\%$ ist die relative Feuchtigkeit. Ist f_0 die Sättigungsmenge, p_0 der Sättigungsdruck bei der vorhandenen Temperatur, f die wirklich vorhandene absolute Feuchtigkeit und p der wirklich vorhandene Partialdruck, so ist also $\frac{f}{f_0} = \frac{p}{p_0}$ die relative Feuchtigkeit.

Kühlt sich diese Luft ab, so ändert das vorläufig an der absoluten Feuchtigkeit nichts; aber der Sättigungsdruck der Luft wird geringer, daher nimmt die relative Feuchtigkeit zu. Ist die Temperatur auf 15° C gesunken, so ist die absolute Feuchtigkeit gleich der Sättigungsmenge, das Sättigungsdefizit ist Null und die relative Feuchtigkeit ist 100%.

Bei weiterem Sinken der Temperatur verdichtet sich ein Teil des Wasserdampfes zu Nebel oder Wassertropfchen, die sich besonders an den Staubteilchen (§ 138) (Kondensationskerne) oder an anderen festen Körpern festsetzen. Die Temperatur, bei der die Verflüssigung des Wasserdampfes eintritt, heißt Taupunkt (Kondensationspunkt). In unserem Falle ist also der Taupunkt 15° C. Kennt man den Taupunkt, so kann man aus der Tab. X den dazu gehörigen Sättigungsdruck, also auch den Partialdruck und die Dichte des Wasserdampfes der tatsächlich vorhandenen Wasserdampfmenge, d. h. die absolute Feuchtigkeit, entnehmen.

§ 148. Messung der Feuchtigkeit. Hygrometer.

Die theoretisch einfachste Messung der Feuchtigkeit besteht darin, daß man eine gewisse Luftmenge z. B. 1 m³ Luft durch ein Rohr hindurch leitet, das mit einer stark hygroskopischen Substanz (Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorperoxyd) gefüllt ist, und das Gewicht des Rohres vor und nach dem Durchaugen der Luft bestimmt (Absorptionshygrometer). In Wirklichkeit ist diese Art der Bestimmung recht un bequem, für die grundlegenden wissenschaftlichen Messungen und die Anlage der Tabellenwerke aber die maßgebende.

Ebenfalls theoretisch einfach ist die unmittelbare Bestimmung des Partialdruckes des vorhandenen Wasserdampfes, indem man den Druck der atmosphärischen Luft bestimmt, den eine beliebige Menge Luft in einem geschlossenen Gefäße ausübt, dann den Wasserdampf durch hygroskopische Substanzen völlig absorbieren läßt und nun aus neuen Druck mißt. Auch diese Methode ist in der Ausführung un bequem.

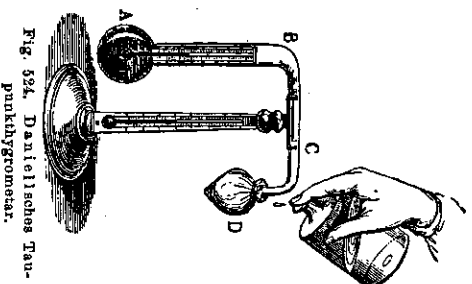


Fig. 524. Danielsches Taupunkthygrometer.

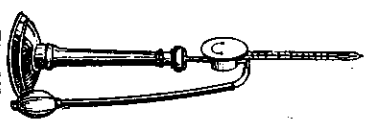


Fig. 525. Lambrechtsches Taupunkthygrometer.

gefüllt und darauf luftdicht verschlossen. Die Kugel A am kürzeren Schenkel ist mit leichtem Gewebe umwickelt, die Kugel B am längeren Schenkel ist außen vergoldet und außerdem innen mit einem Thermometer versehen. Trüpfelt man auf die umwickelte Kugel flüssigen Äther, so verdunstet er und kühlt dadurch die im Innern vorhandenen Ätherdämpfe bis zur Verdichtung ab; es entsteht eine Druckverminderung, infolge deren der Äther im Innern der vergoldeten Kugel verdampft und die Kugel abkühlt. In dem Augenblicke, wo die vergoldete Kugel A beschlägt, liest man die innere Temperatur ab. Man liest sie dann noch einmal ab, wenn der Beschlag wieder verschwindet. Der Mittelwert der beobachteten Temperaturen ist der Taupunkt. Aus Tab. X wird die dazugehörige absolute Feuchtigkeit entnommen, und dann kann die relative Feuchtigkeit berechnet werden.

Eine neuere Form ist das Lambrecht³⁾sche Taupunkthygrometer (Fig. 525). Dieses besteht aus einer dünnwandigen, gut polierten Metallkapsel, in deren Inneres ein Thermometer und ein Rohr ragt. Die Metallkapsel wird mit Äthyläther gefüllt. Wird nun mit einem Gummigebläse Luft durch den Äther gelassen, so verdunstet der Äther rasch, die Metallkapsel kühlt sich ab und beschlägt bei dem am Thermo-

1) Hygros (griech.) = feucht.

2) Daniell (1790—1845) gab sein Hygrometer 1830 an.

3) Wilh. Lambrecht, Werkst. f. wissenschaftl. Instrumente in Göttingen.

meter zu beobachtenden Taupunkte. Die Metallkapsel ist mit einem Raude aus demselben Metalle umgeben, damit man den Unterschied zwischen der beschlagenen Kapsel und dem blanken Ringe gut beobachten kann. Gewisse Vorzüge bietet das Taupunktthermometer von Alluard; es hat einen bedeutend zusammengesetzteren Aufbau.

Psychrometer¹⁾ von August²⁾ (1825. Fig. 526). Diese Apparate bestehen aus zwei gleichen Thermometern. Der Quecksilberbehälter des einen Thermometers ist mit leichtem Gewebe bewickelt. Benetzt man dieses mit Wasser, so verdunstet es und entzieht dem Thermometer Wärme, kühlt die Thermometerkugel also ab. Die Verdunstung geht um so schneller vor sich, die Abkühlung ist also um so größer, je größer das Sättigungsdefizit (s. oben) der Luft ist. Hiernach folgt, daß man aus der Differenz der Stände beider Thermometer einen Schluß auf das Sättigungsdefizit, demnach auch auf die absolute Feuchtigkeit machen kann. Ist t die Temperatur des trockenen, t' die Temperatur des feuchten Thermometers, f' der der Temperatur t' zugehörige Sättigungsgehalt und b der Barometerstand, so wird die gesuchte absolute Feuchtigkeit nach der Gleichung berechnet:

$$F = f' - A \cdot b(t - t').$$

Hierin ist A eine Konstante. Wenn t höher als 0°C ist, so kann $A = 0,0008$, wenn t niedriger als 0°C ist, so kann $A = 0,00068$ gesetzt werden. Bism

praktischen Gebrauche werden die Werte F besonderen *Psychrometerverfahren* entnommen. Vgl. Tab. XII.

Da die das Thermometer umgebende Luftkugel bei ruhender Luft leicht mit Feuchtigkeit gesättigt wird und daher einen zu großen Feuchtigkeitsgehalt der Luft vortäuscht, so muß man vor der Ablesung das Thermometer oder die Luft bewegen. Das geschieht am einfachsten, indem man die beiden in einem gemeinsamen Halter befestigten Thermometer an einer starken Schnur etwa 100mal im Kreise herumschwingt (*Schleudersychrometer*), oder indem man die beiden Thermometer mit einem Gehäuse umgibt, durch das dauernd mittels eines durch ein Uhrwerk getriebenen Windrädchens Luft hindurchgesaugt wird (*Aspirationspsychrometer* von Abmann).³⁾

Haarhygrometer. Bei diesem Hygrometer (Fig. 527) wird die Eigenschaft organischer Stoffe benutzt, in feuchter Luft Feuchtigkeit anzunehmen und ihre Ausdehnungen zu verändern. So wird ein ausgespanntes entfettetes Menschenhaar in feuchter Luft verlängert. Schlingt man ein solches Haar, das am oberen Ende

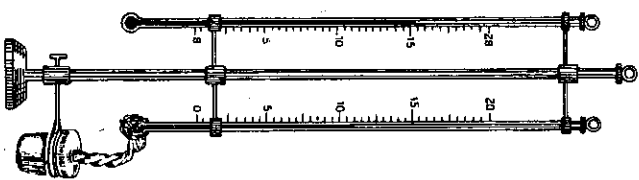


Fig. 526. Psychrometer von August

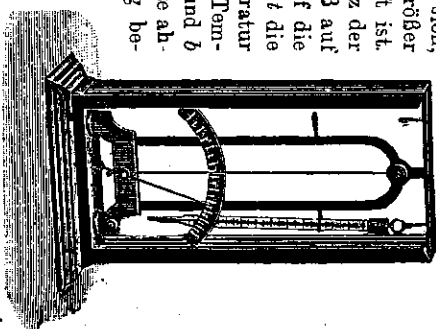


Fig. 527. Haarhygrometer nach Koppé.

1) Psychró's (griech.) = kalt.

2) E. F. August (1795—1870).

3) Rich. Abmann, † 1918, Prof., Direktor des astronomischen Observatoriums in Lindenberg (Kreis Beeskow), 1915—1918 Prof. in Gießen. *Aspirare* (lat.) = zuhauchen, einhauchen.

befestigt ist, um die Welle eines Zeigers, so wird der Zeiger bei einer Längenveränderung des Haares bewegt.¹⁾ Man kann hier die relative Feuchtigkeit unmittelbar ablesen. Die Teilung muß empirisch gemacht werden. Die Ablesung ist sehr einfach, aber die Angaben sind nicht völlig zuverlässig.

Auf einem ähnlichen Grundgedanken beruhen die Wetterhäuschen, in denen eine Darmsaite am oberen Ende befestigt ist und am unteren Ende einen Querbalken mit zwei Puppen trägt. Bei großer relativer Feuchtigkeit dreht sich die Darmsaite in dem einen, bei geringerer Feuchtigkeit im entgegengesetzten Sinne. Im ersten Falle kommt eine Frau mit einem Schirme, im anderen ein Mann mit einem Spazierstocke aus dem Häuschen heraus.

§ 149. Die Verflüssigung der Gase.

Die Clapeyronsche Zustandsgleichung $\frac{V \cdot p}{T} = R \cdot \nu$ (§ 133, 9.) gilt nur für Gase oder für überhitzte Dämpfe, solange ihr Zustand vom Kondensationspunkte weit entfernt bleibt, während in seiner Nähe mannigfaltige Abweichungen eintreten. Wird das Niveaugefäß in Fig. 517 bis nahe an den Punkt gehoben, wo die Kondensation eintritt, so ändert sich das Volumen nicht mehr genau umgekehrt proportional mit dem Drucke. Von dem Augenblicke an, wo die ersten Spuren verdichteter Flüssigkeit über dem Quecksilber sichtbar werden, bleibt die Nivaudifferenz in den beiden Röhren, also auch der Druck, unverändert, solange die Temperatur unverändert bleibt. Erhöht man die Temperatur des umgebenden Wärmemantels, so verdampft aufs neue die Flüssigkeit; doch kann der Dampf nunmehr bei höherem Drucke wieder verflüssigt werden. Die Verflüssigung eines Dampfes beginnt in dem Augenblicke, wo der äußere Druck die der Beobachtungstemperatur zukommende Sättigungsspannung erreicht.

Es gibt im allgemeinen zwei Mittel, einen Dampf oder ein Gas zu verflüssigen, nämlich Erniedrigung der Temperatur und Vergrößerung des Druckes. Bei mehreren, bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke luftförmigen Körpern, wie z. B. Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Ammoniak u. a. gelingt die Verflüssigung auf beiden Wegen. Einige andere Gase, insbesondere die Bestandteile der Luft und der Wasserstoff, widerstanden lange Zeit allen Bemühungen, die auf eine Verflüssigung hinielen, mochte man auch den Druck bis auf 3000 Atmosphären steigern.

Es gelang Andrews (1869)²⁾, in die Verhältnisse Licht zu bringen, indem er das Kohlendioxyd bei verschiedenen, aber stets unveränderlichen Temperaturen einem steigenden Drucke unterwarf und die hierbei auftretenden Vorgänge genau untersuchte.

Als er das Kohlendioxyd bei einer Temperatur von $13,1^\circ$ stark zusammenpreßte, hatte es bei $47,5$ Atmosphären Druck noch ein Volumen, das $13,13 \cdot 10^{-3}$

1) Das Haarhygrometer ist 1783 von Horace de Saussure (1740—1799) angegeben worden.

2) Th. Andrews (1813—1886).

des ursprünglichen Volumens betrug. Bei weiterer Kompression nahm das Volumen weiter ab, der Druck nahm weiter zu; bei dem Drucke von 48,8 Atmosphären betrug das Volumen noch $12,4 \cdot 10^{-3}$ des ursprünglichen Volumens. Jetzt trat Verflüssigung ein, es erfolgte eine stetige Volumnahmenahme bis auf $2,1 \cdot 10^{-3}$ des ursprünglichen Volumens, während der Druck zuerst gar nicht, dann am Schlusse bis auf 50 Atmosphären stieg. Jetzt war alles Kohlendioxyd flüssig geworden. Bei weiterer Steigerung des Druckes bis auf 100 Atmosphären verminderte sich das Volumen nur bis auf $1,96 \cdot 10^{-3}$ des ursprünglichen.

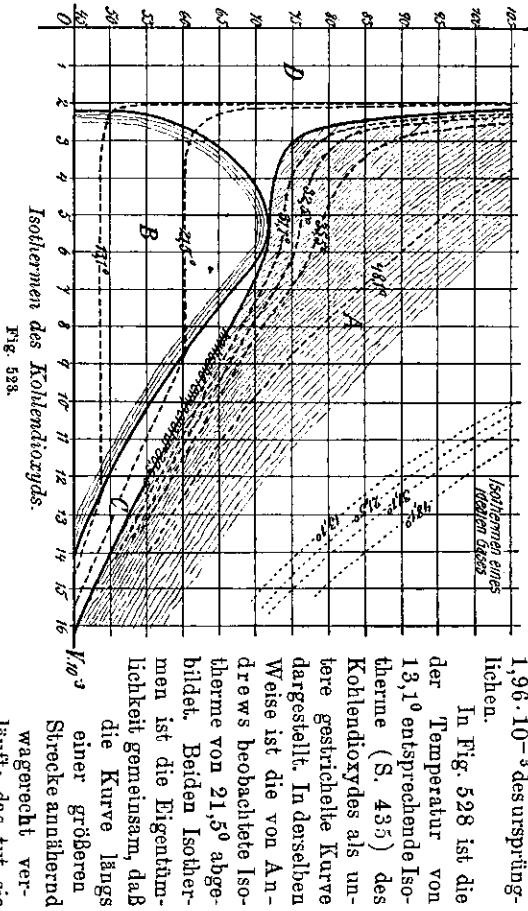


Fig. 528.

in dem Gebiete *B*, in dem die Verflüssigung stattfindet, in dem also das Kohlendioxyd gleichzeitig in gasförmigem und flüssigem Zustande nebeneinander besteht. Der wagerechte Teil der Isotherme von 21,5° ist kürzer als derjenige der Isotherme von 13,1°. Bei einer Steigerung der Temperatur wird der wagerechte verlaufende Teil immer kleiner. Bei 31,1° hat die Isotherme keinen wagerechten verlaufenden Teil mehr, d. h. es findet eine ständige Druckzunahme bei Volumenveränderung statt. In diesem Falle tritt auch bei noch so großer Drucksteigerung keine Verflüssigung des Kohlendioxydes ein; nur ein Wendepunkt der Isotherme deutet noch die Stelle an, wo bei niedriger Temperatur Kondensation stattfindet. Bei weiterer Temperatursteigerung verliert sich auch der Wendepunkt immer mehr und mehr. Bei der Isotherme von 48,1° ist jede Andeutung des Wendepunktes verschwunden. Zum Vergleich sind in derselben Figur einige Isothermen eines idealen Gases für dieselben Temperaturen gezeichnet.

Andrews lenkte sein Hauptaugenmerk auf die Temperatur, bei der das erste Verschwinden des wagerechten Teiles der Kurve eintritt; er nannte diese Temperatur die kritische Temperatur¹⁾, und den Punkt, in dem das Gas dem Gebiete der Kondensation am nächsten kommt, den kritischen Punkt; es ist der höchste Punkt des Gebietes *B*.

1) Kritikos (griech.) = entscheidend.

In Fig. 528 ist die der Temperatur von 13,1° entsprechende Isotherme (S. 435) des Kohlendioxydes als un-
tere gestrichelte Kurve dargestellt. In derselben Weise ist die von Andrews beobachtete Isotherme von 21,5° abgebildet. Beiden Isothermen ist die Eigentümlichkeit gemeinsam, daß die Kurve längs einer größeren Strecke annähernd wagerecht verläuft; das tut sie

Strecke annähernd wagerecht verläuft; das tut sie

§ 149. Die Verflüssigung der Gase. § 150. Schmelzwärme. Lösungswärme 471

Durch die Isotherme der kritischen Temperatur (für Kohlendioxyd 30,9°)¹⁾ wird das ganze Zustandsgebiet des Kohlendioxydes in zwei wesentlich voneinander verschiedene Gebiete getrennt. Oberhalb der kritischen Temperatur, im Gebiete *A*, ist auch bei den höchsten Drucken kein flüssiger Zustand des Kohlendioxydes mehr möglich. Unterhalb der Isotherme der kritischen Temperatur durchläuft jede Isotherme erst ein Gebiet *C*, in dem das Kohlendioxyd noch vollständig luftförmig ist, dann ein Gebiet *B*, in dem es teilweise luftförmig, teilweise flüssig ist, und dann ein Gebiet *D*, in dem es nur noch flüssig ist.

Das wichtigste Ergebnis der Andrews'schen Untersuchungen ist: Für jedes Gas und jeden Dampf gibt es eine kritische Temperatur, oberhalb welcher keine Verflüssigung durch Druck erfolgen kann.

Unterhalb der kritischen Temperatur ist das Gas bei niedrigen Drucken gasförmig, durchläuft dann bei einem höheren, annähernd unveränderten Drucke ein Gebiet des gleichzeitig gasförmigen und flüssigen Zustandes und wird bei weiter gesteigertem Drucke vollständig flüssig. In Tab. XIII sind die kritischen Temperaturen einiger Körper angegeben.

Die Erscheinung der kritischen Temperatur beobachtet man bequem an einer zum Teil mit verflüssigtem Kohlendioxyd gefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Grenze zwischen der flüssigen und gasförmigen Kohlensäure scharf, beim Erwärmen des Rohres im Wasserbade verschwindet bei 31° C die Grenze vollständig, da bei und über dieser Temperatur kein flüssiges Kohlendioxyd mehr bestehen kann.

Die bei der kritischen Temperatur herrschende Dampfspannung heißt der kritische Druck (Tab. XIII).

Nachdem man das Wesen der kritischen Temperatur erkannt hatte, wurde es auch verständlich, warum manche Gase bisher durch Druck nicht verflüssigt werden konnten: man hatte die Verflüssigung oberhalb der kritischen Temperatur versucht. Nach Andrews Untersuchungen gelang zuerst Cailletet in Paris und Pictet¹⁾ in Genf (1877) die Verflüssigung der Bestandteile der Luft durch Anwendung niedriger Temperatur, dann später die Verflüssigung des Wasserstoffes Oliszewski²⁾ (1895) und J. Dewar (1898, § 181) der zuerst größere Mengen verflüssigte. Endlich hat Kamerlingh-Onnes (1908) (§ 183, 21.) in Leiden auch das Helium bei $-268,71^\circ \text{C}$ verflüssigt. Heute bietet die Verflüssigung der meisten Gase keine Schwierigkeiten mehr, seitdem Linde (§ 179) in München (1895) die Herstellung niedriger Temperaturen nach einem in § 179 beschriebenen Verfahren ermöglicht hat.

§ 150. Schmelzwärme. Lösungswärme.

Während der Zeit, in der ein fester Körper durch Wärmezufuhr in den flüssigen Zustand verwandelt wird, tritt keine Temperaturerhöhung ein; die ganze zugeführte Wärme wird zur Umwandlung des festen Aggregatzustandes

1) Pierre Raoult Pictet, geb. 1846, 1879 Prof. der industr. Physik in Genf, seit 1886 in Wilmsdorf bei Berlin.

2) Karl Oliszewski † 1915, Prof. der Chemie in Krakau.

in den flüssigen Aggregatzustand verbraucht. Die Wärmemenge in cal (Cal), die zur Verwandlung eines Körpers von 1 g (1 kg) Masse aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand ohne Temperaturerhöhung erforderlich ist, heißt die Schmelzwärme des Körpers.

Wir mischen in einem dünnwandigen Gefäße von geringer Wärmekapazität 1 kg Wasser von 100° C und 1 kg Eis von 0° C. Nachdem alles Eis geschmolzen ist, beträgt die Mischungstemperatur 10° C. Das 1 kg Wasser von 100° C hat 90 Kalorien abgegeben. Hiervon sind nur 10 Cal. zur Temperaturerhöhung des anderen Bestandteiles der Mischung auf 10° C verwandt. Folglich sind die scheinbar verloren gegangenen 80 Cal. zur Umwandlung des Eises in Wasser ohne Temperaturerhöhung erforderlich gewesen: die Schmelzwärme des Eises¹⁾ beträgt also 80 (genau 79,67) $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

Von allen Körpern besitzt das Wasser die höchste Schmelzwärme. Von anderen Körpern seien angeführt: Blei 6, Silber 21, Quecksilber 3 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$. Weitere Werte siehe Tab. IV.

Die bekannte Schmelzwärme des Eises wird zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Körpers in folgender Weise benutzt: In einem Eisblocke wird eine Vertiefung angebracht, die durch ein aufgelegtes Stück Eis gut verschlossen werden kann (Fig. 529). Der zu untersuchende Körper wird auf eine bekannte Temperatur erwärmt, dann in die zuvor gut ausgetrocknete Vertiefung des Eisblockes gelegt, die durch das aufgelegte Eisstück verschlossen wird. Wartet man so lange, bis der Körper sich auf 0° C abgekühlt hat, öffnet die Vertiefung und bestimmt durch Wägung die Masse des geschmolzenen Eises, so kann man hieraus die von dem Körper abgegebene Wärmemenge, also auch dessen spezifische Wärme berechnen (Black um etwa 1760). (Über Bunsens Eiskalorimeter s. § 186.)

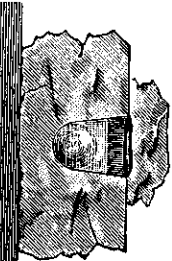


Fig. 529. Eiskalorimeter nach Black.

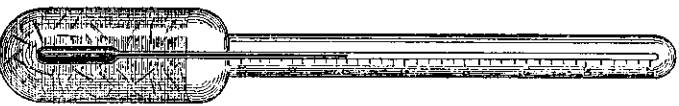


Fig. 530. Götters thermometer.

Wenn ein fester Körper in den flüssigen Zustand gebracht wird, so wird stets Wärme verbraucht. Auch dann, wenn ein Salz durch Auflösung in Wasser flüssig gemacht wird, wird Wärme verbraucht; während sich das Salz auflöst, sinkt die Temperatur. Besonders auffallend tritt dieses beim Auflösen von Salpeter oder von Natriumthiosulfat (unterschwelligsaurem Natrium) in Wasser ein. Die zum Lösen erforderliche Wärmemenge wird Lösungswärme genannt.

Kaltemischungen. Wenn man gleiche Teile von fein gestoßenem Eis und Kochsalz mischt, so sinkt die Temperatur bis auf — 20° C. Die starke Tem-

1) Deluc (S. 422) entdeckte 1754, daß beim Schmelzen von Eis Wärme verschwindet (latent wird); J. Black bestimmte zuerst die Schmelzwärme genauer zu 79,5, während etwa gleichzeitig Wilcke 72 gefunden hatte (S. 444).

peraturerniedrigung wird dadurch verursacht, daß durch das Zusammenbringen von Eis und Salz Salzwasser entsteht; beide Mischungsbestandteile gehen in den flüssigen Zustand über und verbrauchen eine große Wärmemenge, die der Umgebung entzogen wird.

Während ein Körper aus dem flüssigen Zustande in den festen Zustand übergeht, gibt er die Schmelzwärme wieder ab. Daraus folgt, daß im allgemeinen ein Körper dadurch in den festen Zustand übergeführt werden kann, daß man ihm Wärme entzieht, ihn also abkühlt.

Gelingt es, einen Körper aus dem flüssigen Zustande in den festen zu überführen, ohne daß man ihm Wärme entzieht, so tritt eine Temperaturerhöhung ein. Daher steigt die Temperatur des auf — 10° C unterkühlten Wassers auf 0° C, wenn man durch Erschütterung des unterkühlten Wassers das Gefrieren des Wassers herbeiführt.

Bequem kann man dieses Verhalten mit dem in Fig. 530 abgebildeten Götters thermometer nachweisen. Dasselbe besteht aus einem gewöhnlichen Thermometer, dessen Quecksilbergeläß von einem weiteren, mit reinem ausgekochten Wasser teilweise gefüllten Glasgefäße umgeben ist.

Wenn sich aus einer übersättigten Lösung von Glaubersalz oder von Natriumthiosulfat (§ 138) feste Salzkristalle ausscheiden, so tritt ebenfalls eine starke Temperaturerhöhung ein.

§ 151. Verdampfungswärme.

Um einen flüssigen Körper in den gasförmigen Zustand zu bringen, ist ebenfalls Wärme erforderlich. Das zeigt sich daran, daß eine unter siedendes Wasser gestellte Flamme dem Wasser dauernd Wärme zuführt, ohne daß die Temperatur über 100° C steigt. Die zugeführte Wärme wird zur Umwandlung des flüssigen Wassers in Wasserdampf ohne Temperaturerhöhung verwandt.

Diejenige Wärmemenge in cal (Cal), die erforderlich ist, um 1 g (1 kg) eines flüssigen Stoffes ohne Temperaturerhöhung in Dampf zu verwandeln, heißt die Verdampfungswärme des Stoffes. Bei der Verflüssigung des Dampfes wird diese Wärmemenge wieder abgegeben (Kondensationswärme).

Zur Bestimmung der Verdampfungswärme des Wassers leiten wir nach der Anordnung von Fig. 531 den Dampf von siedendem Wasser in eine abgewogene Menge m_1 kalten Wassers der Temperatur t_1 ein. Der an der unteren Biegung des Rohres angebrachte Ansatz taucht in ein Gefäß mit heißem Wasser und läßt das schon im Rohre verflüssigte Wasser vorher abtropfen. Die Temperatur habe sich durch den eingeleiteten Dampf auf t_2 erhöht, eine neue Wägung ergebe die Wassermenge m_2 .

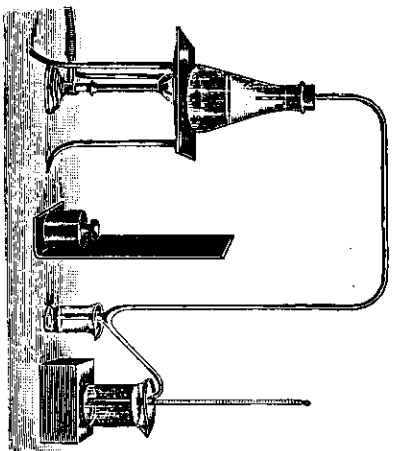


Fig. 531. Bestimmung der Kondensationswärme.

Dann hat sich in dem Kalorimetergefäße das Gewicht $m_2 - m_1$ von Wasserdampf in Wasser verwandelt. Dabei wird die Verdampfungswärme als Kondensationswärme dem Kalorimeter wieder abgegeben. Die Verdampfungswärme sei x . Dann ist $(m_2 - m_1)x$ der Wärmebetrag, welchen der Dampf abgeben kann, wenn er sich von Dampf von 100°C in Wasser von 100° verwandelt. Letzteres Wasser gibt nun noch $(m_2 - m_1)(100 - t_2)$ cal an das Kalorimeter ab. Letzteres hat sich um $t_2 - t_1$ Grad erwärmt, also die Wärmemenge $m_1(t_2 - t_1)$ cal aufgenommen. Deshalb gilt

$$(m_2 - m_1)x + (m_2 - m_1)(100 - t_2) = m_1(t_2 - t_1).$$

Daraus folgt
$$x = \frac{m_1(t_2 - t_1)}{m_2 - m_1} - 100 + t_2.$$

Beispiel. Das Kalorimeter möge vor dem Einleiten des Dampfes $m_1 = 501$ g Wasser enthalten, nach dem Einleiten $m_2 = 504,3$ g. Die Temperatur sei von $16,45^\circ\text{C}$ auf $20,53^\circ\text{C}$ gestiegen. Dann ist

$$x = \frac{501(20,53 - 16,45)}{504,3 - 501} - 100 + 20,53 = \frac{501 \cdot 4,08}{3,3} - 79,5 = 540 \text{ cal.}$$

Der genaue Wert der Verdampfungswärme des Wassers ist 539,1 Kalorien (Tab. V). Von dieser Verdampfungswärme wird der größte Teil zur Änderung des Aggregatzustandes verbraucht, ein kleinerer Teil im Betrage von 40,3 Kalorien zur Bestreitung des Arbeitsaufwandes, welchen die Volumenvergrößerung gegen den äußeren Atmosphärendruck erfordert (§ 153). Die gesamte Verdampfungswärme setzt sich also aus zwei Teilen zusammen, der eigentlichen inneren Verdampfungswärme, welche den molekularen Vorgang der Verdampfung bewirkt, und der äußeren Verdampfungswärme, welche die äußere Arbeit bestreitet.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht ein flüssiger Körper in den luftförmigen Zustand über. Die nur an der Oberfläche stattfindende Umwandlung des flüssigen Wassers in Wasserdampf bei niedriger Temperatur heißt Verdunsten (S. 458). Zum Verdunsten des Wassers ist ebenfalls Wärme erforderlich. Daher ist die Temperatur des Wassers in einem offenen Gefäße stets etwas niedriger als die Lufttemperatur.

Man hält das Trinkwasser in manchen Gegenden dadurch kühl, daß man es in porösen Gefäßen aufbewahrt, durch deren Poren das Wasser nach außen hin durchsickert. Wenn man das Gefäß dem freien Luftzuge aussetzt, so verdunstet das Wasser an der Außenfläche des Gefäßes teilweise, und die hierzu erforderliche Wärmemenge wird der Umgebung, also auch dem Wasser in dem Gefäße, entzogen; das Wasser wird also dadurch kühl gehalten. Bekannt ist die abkühlende Wirkung des Wassersprengens an heißen Sommertagen. Flüssigkeiten, die bei gewöhnlicher Temperatur rasch verdunsten, können eine sehr starke Temperaturerniedrigung veranlassen. Wenn man in ein mit Äthyläther gefülltes Gefäß Luft hineinläßt, so wird hierdurch die Verdunstung beschleunigt, und das Gefäß kann infolge der Verdunstungskälte auf dem Tische festfrieren, wenn es auf einer nassen Stelle des Tisches steht. Starke Abkühlung macht die Gewebe des tierischen Körpers un-

empfindlich. Zur sogenannten Anästhesierung (Unempfindlichmachung) bei chirurgischen Eingriffen wird die Haut mit Äther oder noch besser mit dem noch schneller verdampfenden und stärker abkühlenden Chlormethyl bespritzt.

Anwendung beim Hygrometer und Psychrometer § 148.

§ 152. Wärme und Arbeit. Das mechanische Wärmeäquivalent.

Die tägliche Erfahrung lehrt, daß dort, wo die Bewegung des Körpers gehemmt wird, eine Erwärmung des Körpers eintritt. Beim Sägen eines Brettes wird, besonders wenn die Säge stumpf ist und wenn sie sich klemmt, wenn also viel Arbeit zum Bewegen der Säge angewandt werden muß, das Sägeblatt so heiß, daß man es nicht anfassen kann, ohne sich zu verbrennen. Beim Feilen eines Stahlstückes werden die Felle und das Stahlstück sehr heiß, besonders dann, wenn das Stahlstück beim Feilen auf Holz liegt, das die entwickelte Wärme schlecht fortleitet. Desgleichen findet beim Hämmern eines Bleistückes eine starke Erwärmung statt, da der Hammer beim Aufschlagen auf das Bleistück nicht wieder zurückgeworfen wird, während die Erwärmung weniger stark ist, wenn man ein Stück (kalten) Stahl oder Eisen hämmert, bei dem der Hammer ein beträchtliches Stück immer wieder in die Höhe fliegt, bei dem also die kinetische Energie des Schlagendes nur teilweise vernichtet wird. Bei den großen Metallhobelbänken werden die abgehobelten Metallspäne so heiß, daß sie beim Hineinfallen in Wasser zischen. Berührt man ein in eine Drehbank gespanntes Stück Holz mit einem harten Holzstückchen, so wird das rasch gedehnte Holzstück an der Berührungsstelle so heiß, daß es hier verkohlt, und daß sich ein schwarzer Kreis auf dem Drehstück abzeichnet. Bleischrot, den man in einer Pappschachtel kräftig hin- und herschüttelt, wird erwärmt; desgleichen wird Quecksilber erwärmt, wenn es in einem Gefäße kräftig geschüttelt wird.

Die älteste Erzeugung von Feuer, die noch heute bei den Urvölkern in Gebrauch ist, beruht darauf, daß ein Stück harten Holzes auf einer Unterlage weichen Holzes rasch gedreht wird. Hierbei werden die abgeriebenen Holzfasern zuerst verkohlt, und sie geraten zuletzt in Brand. Auch die Funken, die beim Schlagen eines Stückes Feuerstein gegen ein Stahlstück entstehen, verdanken der Reibungswärme ihren Ursprung, indem die abgeschlagenen Stahlstückchen bis auf die Verbrennungstemperatur erhitzt werden. In den neuzeitlichen Feuerzeugen, die mit einem Stückchen Cereisen versehen sind, wird von derselben Ercheinung Gebrauch gemacht. Bei diesen entzünden dann die abgerissenen und auf Verhöhnungstemperatur erhitzten und verbrannten Spänchen aus Cereisen die Benzindämpfe über einem mit Benzin getränkten Dochte und setzen dann das Benzin selbst in Brand.

Durch folgenden Versuchsversuch wird die Entstehung der Reibungswärme oft vorgeführt. Man setzt auf die Schwungradmaschine ein dünnwandiges, unten geschlossenes Messingrohr, füllt dieses mit Äthyläther und verschließt es mit einem dichtschießenden Stopfen. Versetzt man das Messingrohr in

Drehung und bremsst man dann die Bewegung durch zwei Korkstücke, die mit einer Klammer fest gegen das Rohr gepreßt werden, so erhitzt sich das Rohr, der Äther verdampft, und der Ätherdampf treibt den Stopfen mit lauter Knalle aus dem Rohre.

Obgleich schon in vorgeschichtlicher Zeit bekannt war, daß bei der Reibung des Körpers Wärme entsteht, hat man doch bis in die neueste Zeit hinein eine unvollkommene Vorstellung vom Wesen der Wärme gehabt. Man hielt die Wärme für einen Stoff, der von der Wärmequelle in den erwärmten Körper übergehen und sich aus ihm beim Abkühlen wieder vermüchtigen sollte. So erklärte z. B. Black (S. 444) die Verschiedenheit der spezifischen Wärmen der Körper dadurch, daß „dieselbe Menge der Materie der Wärme eine größere Kraft zeigt, das Quecksilber zu erwärmen, als ein gleiches Maß Wasser“. Die Entstehung der Reibungswärme wußte man sich nur durch die Annahme zu erklären, daß die spezifische Wärme der beim Sägen, Hobeln und Feilen abgeriebenen Teilchen geringer sei als die des massiven Körpers.

Wenngleich die Wesensgleichheit von Wärme und Bewegung vereinzelt schon viel früher vermutet worden ist (S. 432, Fußn. 3), so gebührt dem Heilbronner Arzt Robert Mayer¹⁾ (1842) unzweifelhaft das Verdienst, zuerst mit voller Klarheit gefolgert zu haben, daß zwischen Wärme und Arbeit eine feste zahlenmäßige Beziehung bestehen müsse, deren Wert er auch berechnet hat. Joule²⁾ hat (ohne Kenntnis von Mayers Schlussfolgerungen) diese Beziehung nach verschiedenen Methoden und unter Anwendung verschiedener Stoffe von 1843 an experimentell bestimmt. Bei einer seiner Versuchsanordnungen bewegte er ein Schaufelrad unter Anwendung einer bestimmten meßbaren Arbeit in einem mit Wasser oder Quecksilber gefüllten zylindrischen Gefäße. Diese Anordnung ist in Fig. 532 schematisch abgebildet: Mittels der in der Mitte befindlichen Kurbel werden die beiden Gewichtsstücke P um eine ge-

1) Julius Robert Mayer, 1814 als Sohn eines Apothekers in Heilbronn geboren, studierte 1832—1837 Medizin in Tübingen. 1840 fuhr er als Schiffsarzt nach Batavia, wo er die ersten Anregungen zu seinen Arbeiten erhielt, die ihn zur Entdeckung des mechanischen Wärmeäquivalenzes führten. 1841 ließ er sich als Arzt in seiner Vaterstadt nieder. Obgleich Nichtphysiker und zuerst in den Kreisen der Physiker wenig anerkannt, widmete er seine Zeit und Arbeit hauptsächlich der Befruchtung und Ausdehnung des Prinzips von der Äquivalenz der Arbeit und Wärme in der organischen und anorganischen Welt. Er starb 1878 in Heilbronn.

2) James Prescott Joule (sprich: dschuhl; das nach dem Eigennamen gebildete Hauptwort für eine Maßbenennung (§ 36) soll hingegen „dشان“ gesprochen werden), geb. 1818 zu Salford bei Manchester, gest. 1889 in Sale, war Besitzer einer Brauerei in seiner Vaterstadt. Er beschäftigte sich aber schon früh mit experimentellen Untersuchungen über elektromagnetische Vorgänge und über die durch elektrische Ströme in einem Leiter erzeugte Wärme. Diese Untersuchungen führten ihn dann seit 1843 auf die experimentelle Erforschung der Beziehung zwischen Wärme und Arbeit; endlich hat er wichtige Untersuchungen über die Volumenveränderung der Gase und der hierbei auftretenden Wärme ausgeführt (§ 160).

wisse Höhe h gehoben, während die Kuppelung zwischen der Achse und dem Schaufelrade, das sich in einem als Kalorimeter dienenden zylindrischen Gefäße G drehen kann, gelöst ist. Dann wird das Schaufelrad mit der Achse gekuppelt. Wenn nun die Gewichtsstücke um denselben Betrag h herabsinken, so wird ihre Bewegung durch das Schaufelrad gebremst, und die Temperatur des Kalorimeters mit seinem gesamten Inhalte wird erhöht. Beträgt der Wasserverwert des Kalorimeters W und die Temperaturerhöhung $t^{\circ}C$, so wird die erzeugte Wärme $Q = W \cdot t$ durch die vernichtete mechanische Arbeit $A = 2P \cdot h$ gewonnen.

Joule bestimmte auch die Wärme, die

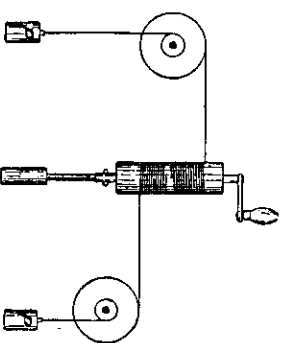


Fig. 532. Schematische Abbildung der Anordnung von Joule zur Bestimmung des Wärmeäquivalenzes.

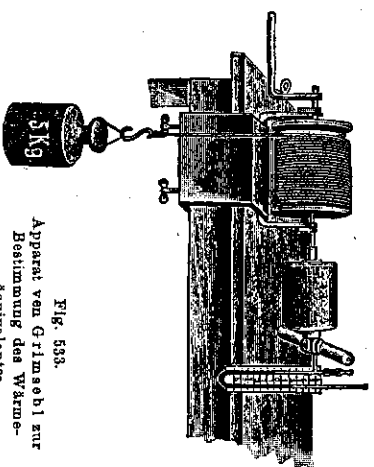


Fig. 533. Apparat von Grimsehl zur Bestimmung des Wärmeäquivalenzes.

durch die Reibung zweier Metallplatten gegeneinander innerhalb eines Kalorimeters erzeugt wird.

In Fig. 533 ist ein Apparat abgebildet, der (nach Grimsehl) die Reibungswärme und die zu ihrer Erzeugung erforderliche Arbeit in einem einfachen Vorlesungsversuche vorzuführen gestattet: das fallende Gewichtsstück setzt eine Welle in Drehung, auf deren Verlängerung ein Holzzyylinder mit konischer Bohrung sitzt. In diese kann ein hohler Kupferkonus mit Reibung eingesetzt werden. Während der Drehung des Holzzylanders wird der Kupferkonus an einem Handgriffe festgehalten, er wird durch die Reibung im Holzzyylinder erwärmt und die im Innern befindliche Luft wird ausgedehnt und bewegt eine Flüssigkeit in einem angeschlossenen Manometer vorwärts. Bestimmt man den Temperaturwert eines Skalentheiles des Manometers und den Wasserverwert des Kupferkonus, so kann man die erzeugte Wärmemenge berechnen und eine Beziehung zwischen dieser und der durch das fallende Gewicht geleisteten Arbeit bestimmen.

Robert Mayer hatte (1842) die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Arbeit und Wärme rein theoretisch aus der Verschiedenheit der spezifischen

Wärme der Gase bei unveränderlichem Drucke und bei unveränderlichem Volumen (§ 136) durch folgenden Gedankenversuch errechnet:

Es sei (Fig. 534) $ABCD$ der lotrechte Schnitt durch einen prismatischen Kasten, dessen Grundfläche 1 m^2 ist und der in der Höhe von 1 m durch einen luftdicht schließenden, leicht verschiebbaren, gewichtslosen Kolben CD abgeschlossen ist. Der abgeschlossene Raum sei mit Luft von 0°C gefüllt, die unter dem Drucke von 760 mm steht. Die Luft soll nun einmal um 1°C erwärmt werden, während der Kolben in CD festgehalten wird, d. h. unter der Bedingung, daß die Luft dasselbe Volumen behält; das andere Mal soll CD beweglich bleiben, also sich bis zur Höhe EF heben können, so daß der Druck der Luft trotz der Erwärmung unverändert bleibt.

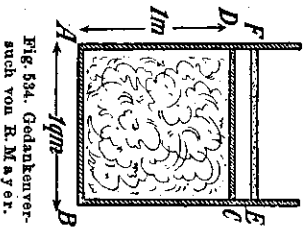


Fig. 534. Gedankenversuch von H. Mayer.

Der Kasten enthält 1 m^3 Luft, und da 1 cm^3 Luft bei gewöhnlichem Luftdrucke und 0°C die Masse $0,001293 \text{ g}$ hat, so beträgt die eingeschlossene Luftmasse $m = 1,293 \text{ kg}$. Die spezifische Wärme der Luft (§ 136) beträgt bei konstantem Volumen $c_v = 0,1690$, bei unveränderlichem Drucke $c_p = 0,2375$; folglich ist die für beide Erwärmungen erforderliche Wärmemenge $m \cdot c_v$ bzw. $m \cdot c_p$. Im zweiten Falle ist eine Wärmemenge erforderlich, die um $m(c_p - c_v) = 1,293 \cdot (0,2375 - 0,1690) = 1,293 \cdot 0,0685 = 0,0886$ Kalorien größer ist als im ersten Falle.

Nun wird aber im zweiten Falle der Kolben um die zwischen CD und EF liegende Höhe gehoben. Hierbei wird der auf dem Kolben lastende Luftdruck längs der Hubhöhe überwandern, es wird also Arbeit geleistet. Da der Atmosphärendruck auf 1 cm^2 $1,033 \text{ kg}^*$ beträgt (§ 101), so wirkt auf den ganzen Kolben die Kraft $P = 10330 \text{ kg}^*$. Die Hubhöhe ist der Betrag, um den sich die 1 m hohe Luftsäule nach dem Gay-Lussacschen Gesetz bei der Erwärmung um 1°C ausdehnt. Da der Ausdehnungskoeffizient der Gase $0,003670$ beträgt, so beträgt die Hubhöhe $h = 0,003670 \text{ m}$; also ist die geleistete Arbeit

$$P \cdot h = 10330 \cdot 0,003670 = 37,91 \text{ mkg}^*.$$

Diese Arbeit ist dem Mehraufwande an Wärme von $0,0886$ Cal. äquivalent, folglich ist eine Kalorie äquivalent mit $\frac{37,91}{0,0886} = 427,9 \text{ mkg}^*/\text{Cal}$. Die Voraussetzung dieser Berechnungsweise ist die Tatsache, welche R. Mayer schon bekannt war, daß eine bloße Volumenvermehrung eines Gases gegen den Druck Null, also in ein Vakuum hinein, keine Wärme verbraucht (§ 160, S. 502).

Hirn¹⁾ bestimmte 1858 das mechanische Wärmeäquivalent durch Stob-

1) Gustav Adolf Hirn, geb. 1815 zu Logelbach bei Kolmar i. F., Physiker und Ingenieur in Kolmar, begann seine Untersuchungen über das mechanische Wärmeäquivalent 1843 und setzte sie dann in dem von ihm 1880 gegründeten meteorologischen Observatorium bei Kolmar fort. Er starb 1890 in Kolmar.

versuche mit einer Anordnung, die in Fig. 535 schematisch dargestellt ist. Er hängte einen großen Steinblock S von 941 kg^* Gewicht an vier starken Seilen an einem festen Gerüste so auf, daß der Steinblock Pendelschwingungen ausführen konnte, bei denen er sich parallel zu sich selbst bewegte. Unmittelbar davor war ein 350 kg schwerer Eisenzylinder H in derselben Weise aufgehängt. Vor die vordere, mit einer Eisenplatte Z bedeckte Fläche des gewissermaßen als Amboß dienenden Steinblockes wurde ein Bleizylinder B von 3 kg Gewicht aufgehängt. Wenn der als Hammer dienende Eisenzylinder nun aus seiner Gleichgewichtslage gebracht, also gehoben wurde, so besaß er eine gewisse potentielle Energie, die aus seinem Gewichte und der Hubhöhe berechnet werden konnte. Wurde dann der Hammer losgelassen, so schlug er auf den Bleizylinder: aber der Steinblock sowohl wie der Hammer bewegten sich noch eine geringe Strecke vorwärts und wurden dabei gehoben. Die aus dem Gewichte dieser Körper und ihrer Hubhöhe berechnete Energie war geringer als die ursprüngliche potentielle Energie des Hammers. Die Energiedifferenz war in Wärme umgewandelt worden, die den Bleizylinder erwärmt hatte. Ließ man nun den Bleizylinder in ein Kalorimeter fallen, so konnte die erzeugte Wärmemenge bestimmt werden. Hirn ermittelte so das mechanische Wärmeäquivalent zu $425,2 \text{ mkg}^*/\text{Cal}$.

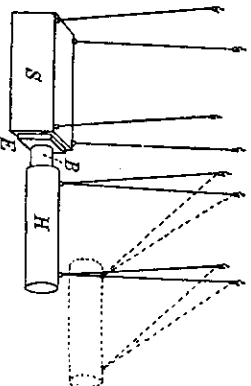


Fig. 535. Stoßversuch von Hirn.

Sehr durchsichtig und lehrreich ist die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes mit der Whiting'schen Röhre. Das ist eine Pappröhre von etwa 1 m Länge und 6 cm Durchmesser, deren Enden durch feste Korken verschlossen worden sind, nachdem man 1 kg Bleischrot hineingeschüttet hat. Wird diese Röhre etwa 100 mal so um 180° gedreht, daß sie nach jeder Drehung senkrecht steht, und daß das Schrot die ganze Röhre durchfällt, so wird dadurch die Temperatur des Schrotes um etwa 6°C erhöht. Aus der Fallhöhe, dem Gewichte, der spezifischen Wärme und der Temperaturerhöhung des Schrotes kann das mechanische Wärmeäquivalent bestimmt werden.

Die zahlenmäßige Beziehung zwischen Wärme und Arbeit wird das mechanische Wärmeäquivalent genannt. Die weittragende Bedeutung dieses Wertes ist darin begründet, daß er zwischen zwei gänzlich verschiedenen Erscheinungsgruppen einen innigen Zusammenhang herstellt.

Es sind sehr viele Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalentes ausgeführt worden, deren Ergebnisse nur scheinbar voneinander abweichen. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß den Berechnungen nicht immer dieselben Einheiten für die Wärmemengen und für die mechanische Energie zugrunde gelegt worden sind. Der internationale Ausschluß für Einheiten und Formelgrößen (gewöhnlich durch $A \cdot E \cdot F$ abgekürzt bezeichnet) hat 1908 die zuverlässigsten Bestimmungen und deren Ergebnisse

geprüft und auf einheitliche Maße zurückgeführt. Dann hat der A E F folgende Werte als Mittelwerte der besten Bestimmungen festgelegt:

1. Der Arbeitswert der 15° C-Grammkalorie (cal) ist

$$4,189 \cdot 10^7 \text{ Erg} = 0,42722 \text{ mkg}^*,$$

wenn die Schwerkraft bei 45° Breite und an der Meeresoberfläche zugrunde gelegt wird.

2. Der Arbeitswert der mittleren (0° C—100° C) Kalorie ist dem Arbeitswerte der 15° C-Kalorie gleichzusetzen.

3. Das Wärmeäquivalent des internationalen Joule ist gleich dem 0,33865-fachen der 15° C-Grammkalorie.

Wir wollen in Zukunft den Arbeitswert der 15° C-Grammkalorie in absolutem mechanischem Maße mit \mathcal{E} und das auf dieselben Einheiten bezogene Wärmeäquivalent mit $e\mathcal{E}$ bezeichnen. Wir setzen dann

$$\mathcal{E} = 4,189 \cdot 10^7 \text{ Erg/cal}_s = 4,189 \text{ Joule/cal}_s \quad 1)$$

$$e\mathcal{E} = 1/\mathcal{E} = 0,23865 \cdot 10^{-7} \text{ cal}_s/\text{Erg} = 0,23865 \text{ cal}_s/\text{Joule}.$$

Wenn wir eine gegebene mechanische Arbeit A in eine Wärmemenge Q umrechnen wollen, so müssen wir den Arbeitswert mit $e\mathcal{E}$ multiplizieren. Wenn wir umgekehrt die Wärmemenge Q in mechanische Arbeit umrechnen wollen, so müssen wir Q mit \mathcal{E} multiplizieren. So erhalten wir die Beziehungen

$$Q = e\mathcal{E} \cdot A, \quad A = \mathcal{E} \cdot Q.$$

§ 153. Mechanische Wärmetheorie. Der erste Hauptsatz.

Die Ansicht, daß die Wärme eine Art von Bewegung sei, ist vereinzelt schon in sehr frühen Zeiten (F. Bacon 1665) und später von Boyle, Huygens, Newton, Daniel Bernoulli (§ 183, 7.), Euler, Lavoisier und Laplace ausgesprochen worden. Aber die vorherrschende Meinung ist bis in die vierziger Jahre des 19. Jahrhunderts die gewesen, daß die Wärme eine Substanz, ein Wärmestoff, sei.

Benjamin Thompson²⁾ beobachtete (1793) während seiner Tätigkeit im Militärzeughausa in München, daß sich beim Bohren der Kanonenrohre eine bedeutende Wärme entwickelt. Als er das auszubohrende Metallstück

1) Nach Grüneisen u. Giebe (1920) ist der heute zuverlässigste Wert

$$\mathcal{E} = 4,186 \cdot 10^7 \text{ Erg/cal}_s.$$

2) Benjamin Thompson, geb. 1753 in Nordamerika, gest. 1814 in Paris, kämpfte im nordamerikanischen Unabhängigkeitskriege auf Seiten Englands. Er wurde 1780 zum englischen Staatssekretär ernannt, stand von 1782 an an der Spitze einer Schwadron. Nach dem Frieden trat er (von 1784—1793) in die Dienste des Kurfürsten von Bayern. Er wurde dort zum Generalleutnant und Grafen Rumford ernannt, erwarb sich vielerlei Verdienste (Einführung der Kartoffeln und Anlegung des Englischen Gartens in München usw.). Er war sodann 1799 Mitbegründer der Royal Institution (S. 453) in London. 1803 wandte er sich nach Paris, wo er die Witwe von Lavoisier heiratete.

und einen darin arbeitenden stumpfen Bohrer in Wasser setzte, konnte er dieses in 2½ Stunden zum Sieden bringen. Er berechnete aus der erwärmten Wassermenge und deren Anfangstemperatur, daß in dieser Zeit 26,6 engl. Pfund (= 12,07 kg) Wasser vom Eispunkte bis zum Siedepunkte hätten erwärmt werden können. Die Bohrarbeit wurde von zwei Pferden geleistet. Rumford behauptete, daß die Arbeit auch von einem Pferde hätte geleistet werden können. Zur Wiederherstellung der Arbeitsfähigkeit des Pferdes müsse diesem eine gewisse Futtermenge gereicht werden. Rumford schloß, daß man dieselbe Wärmemenge würde erzeugen können, wenn man das zum Unterhalte des Pferdes nötige Futter unmittelbar als Brennstoff verwenden würde. Er wies ferner darauf hin, daß die erzeugte Reibungswärme unerschöpflich sei, daß er also, wenn er nur das Pferd genügend lange arbeiten ließe, aus demselben Metallstücke beliebig große Wärmemengen erzeugen könne. Dieses sei aber mit der Annahme, daß die Wärme stoffliche Natur habe, unvereinbar. Rumford kam dann endlich zu dem Schlusse, daß er eine Lösung für die Erzeugung der Wärme durch Bewegung nur in der Annahme finden könne, daß die Wärme selbst eine Art von Bewegung sei. Die vor ihm übliche Annahme, daß die erzeugte Reibungswärme dadurch zu erklären sei, daß die beim Sägen, Bohren und Pulvern der Körper entstehenden Späne eine geringere spezifische Wärme hätten als die Körper, von denen die Späne abgelöst worden sind, wies er zurück, da, wie er nachwies, tatsächlich die Bohrspäne dieselbe spezifische Wärme haben wie das massive Metallstück. Ferner erhielt er dieselbe Wärmemenge, wenn er einen stumpfen Bohrer benutzte, der gar keine Bohrspäne erzeugte.

Ein Jahr später (1799) wies Sir Humphry Davy¹⁾ die Unhaltbarkeit der Erklärung der Reibungswärme durch eine Verkleinerung der spezifischen Wärme der Körper in der Weise nach, daß er zwei Eisstücke durch Reiben bei — 2° C in einem luftleeren, gegen Wärmestrahlung geschützten Raume zum Schmelzen brachte, obgleich die spezifische Wärme des Wassers größer als die des Eisens ist.

Trotz dieser grundlegenden Versuche, die mit der Annahme eines Wärmestoffes unvereinbar waren, verließ man die alte Ansicht nicht. Selbst Sadi Carnot²⁾, dessen im Jahre 1824 veröffentlichte Arbeiten für die Entwicklung der Thermodynamik als die besten gelten, behauptete, daß die Wärme ein Stoff sei.

1) Sir Humphry Davy, geb. 1778 zu Penzance in Cornwall, war 1795 zuerst Lehrling bei einem Chirurgen und dann 1798 Chemiker zu Bristol. 1801 wurde er Professor der Chemie an der Royal Institution (S. 453, Fußn. 1) in London. 1820—27 war er Präsident der Royal Society. Seine Hauptarbeiten liegen auf chemischem Gebiete. Er entdeckte das Kalium und Natrium, die er mit Hilfe des elektrischen Stromes durch Elektrolyse darstellte. An seinen Namen knüpft sich auch die Kenntnis des elektrischen Lichtbogens. Für die Entwicklung der Thermodynamik ist sein oben beschriebener Versuch von Wichtigkeit. Er starb 1829 auf einer Reise in Genf.

2) Sadi Carnot, geb. 1796 in Paris, trat 1814 in das französische Gendarmekorps ein und wurde 1826 zum Kapitän befördert. Er nahm 1832 seinen Abschied und starb 1832 an der Cholera in Paris. Seine Abhandlung „Réflexions sur la puissance motrice du feu...“, in der er den nach ihm benannten Kreisprozeß veröffentlichte, erschienen 1824.

der Thermodynamik von großer Bedeutung geworden sind (§ 162), gründete seine Überlegungen und Berechnungen auf die Annahme von der Unzerstörbarkeit und Unerreichbarkeit der Wärmemenge. Allerdings geht aus seinen nachgelassenen Aufzeichnungen hervor, daß er kurz vor seinem Tode diese Annahme hat fallen lassen. Doch haben diese Notizen, die erst 1878 veröffentlicht worden sind, auf die Entwicklung der Thermodynamik keinen Einfluß gehabt. Auch Clapeyron (S. 437), der sich durch die weitere Ausarbeitung der Carnotschen Ideen, besonders durch die graphische Darstellung des Carnotschen Kreisprozesses (1834) ein großes Verdienst erworben hat, hielt an der Unveränderlichkeit der Wärmemenge bei allen Wärmeprozessen fest. Dagegen sprach sich Séguin in einer 1839 erschienenen Arbeit dafür entschieden aus, daß zwischen der Wärme und der Bewegung eine „identité de nature“ existieren müsse, derart, daß diese beiden Erscheinungen nur die unter verschiedenen Formen erscheinenden Folgen derselben Ursache sein müßten.

Das Verdienst, die Verwandlung von Wärme in Arbeit und die umgekehrte Verwandlung zuerst unzweideutig ausgesprochen und in zahlenmäßige Beziehung gesetzt zu haben, gebührt dem Heilbronner Arzt J. Robert Mayer. Im Jahre 1840 hatte Mayer auf einer Reise nach Java als Schiffarzt die Beobachtung gemacht, daß in den Tropen das venöse Blut nicht so dunkel gefärbt ist als in kälteren Gegenden. Auf der Suche nach einer Erklärung dafür gelangte er zu Überlegungen über die Beziehung zwischen Wärme und Arbeit, die teils philosophischer, teils physikalischer Natur waren. Da er einer gründlichen physikalischen und mathematischen Vorbildung entbehrte, war es nicht verwunderlich, daß Poggenдорff, der Herausgeber der Annalen der Physik, die Aufnahme einer ersten Abhandlung Mayers verweigerte. Der wahre Kern war bei den groben Verstößen gegen feste Begriffe und Lehren der Physik zu wenig ersichtlich, und als eine spätere, wesentlich klarere Abhandlung 1842 in der Zeitschrift Liebig's, den Annalen der Chemie und Pharmazie, unter dem Titel „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“ erschien, fand auch sie nur geringe Beachtung. Mayer geht in seiner kurzen Abhandlung von dem Grundsatz aus, „causa aequat effectum“. Diesen Grundsatz deutete er in dem Sinne, „Die Ursache bleibt ihrer Wirkung gleich“, wenn demnach aus Bewegung Wärme wird, so muß Wärme Bewegung sein. Der hohe Wert der Mayerschen Arbeit liegt aber nicht in dieser Behauptung, die ja vor ihm schon andere, insbesondere Graf Rumford, gemacht hatten, sondern in der zahlenmäßigen Berechnung der Äquivalenz zwischen Wärme und Arbeit, die wir im vorigen Paragraphen schon durchgeführt haben, wodurch die Lehre Mayers sich den Platz in der Physik gesichert hat. Die Werte für die spezifische Wärme der Gase, die Mayer seiner Berechnung zugrunde gelegt hatte, weichen von den heute bekannten Werten nicht unbedeutend ab, daher ist auch ein Unterschied von Mayers Rechnungsergebnissen mit den heute bekannten vorhanden. R. Mayer hat selber nie praktische Experimente gemacht.

Ein Jahr später hat L. A. Colding in Kopenhagen (1818—1889) der Kopenhagener Gelehrten Gesellschaft Mitteilungen über den Zusammenhang zwischen Wärme und Arbeit gemacht, die sich ursprünglich nur auf spekulative Überlegungen stützten. Später hat er diesen Überlegungen Experimente folgen lassen und mit Hilfe der Reibungswärme das Wärmäquivalent zu 350 mkg/Cal bestimmt.

Die umfangreichsten und sorgfältigsten Versuche zur Bestimmung des Wärmäquivalents hat der englische Brauer J. P. Joule¹⁾ angestellt. Er war seit 1840 damit beschäftigt, die Gesetze der Wärmetwicklung durch einen galvanischen Strom zu ermitteln, der mit galvanischen Elementen erzeugt wurde. Hierbei fand er das nach ihm benannte, in der Elektrizitätslehre eingehend behandelte Gesetz, wonach die in einem Leiter entwickelte Stromwärme proportional mit dem Widerstande des Leiters und dem Quadrate der Stromstärke ist. Er untersuchte dann die Wärmetwicklung durch Induktionsströme und fand die erzeugte Wärmemenge ebenso groß, als wenn die Ströme durch galvanische Elemente erzeugt werden. Da nun die Induktionsströme bei der Bewegung einer Spule zwischen den Polen eines Magneten entstehen, so schloß Joule 1843, daß die Magnetelektrizität ein geeignetes Mittel sei, durch einfache mechanische Mittel Wärme zu erzeugen oder zu zerstören. Nach dieser Erkenntnis ging er dazu über, die Bewegung unmittelbar in Wärme umzuwandeln. Er benutzte 1845 zuerst die Kompressionswärme der Gase zur Bestimmung des Wärmäquivalents, dann begann er seine Reibungsversuche, die er in möglichst vollendeter Form, so wie im vorigen Paragraphen beschrieben, 1849 ausführte.

Die Jouleschen Versuche veranlaßten 1847 Helmholtz²⁾ zu seiner klassischen Abhandlung „Über die Erhaltung der Kräfte“, in der er das Prinzip der Erhaltung der Energie auf alle ihre Erscheinungsformen ausdehnte. Helmholtz hatte in dieser Abhandlung die Verdienste Robert Mayers nicht erwähnt, weil er seine Aufsätze damals nicht gekannt hat; er hat aber in einer späteren Abhandlung Robert Mayers Verdienste voll gewürdigt. Die Helmholtzsche Abhandlung enthält eine kritische Sichtung der bis dahin bekannten

1) Siehe Fußnote S. 476.

2) Hermann v. Helmholtz, geb. 1821 zu Potsdam, studierte 1838—1842 in Berlin Medizin. Er wurde dann Assistenzarzt an der Berliner Charité, 1848 Lehrer der Anatomie an der Kunstakademie in Berlin. 1849 wurde er Professor der Physiologie im Königberg, dann wurde er 1856 nach Bonn, 1858 nach Heidelberg berufen und kam endlich 1871 als Professor der Physik nach Berlin. Hier wurde er 1888 zum Präsidenten der neugegründeten Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg erwählt, die er bis zu seinem 1894 erfolgten Tode leitete. Seine wissenschaftlichen Versuche erstrecken sich besonders auf das Gebiet der Physiologie und Physik. Auf dem erstgenannten Gebiete wurde er bekannt durch die Erfindung des Augenspiegels, ferner durch seine grundlegenden Werke „Handbuch der physiologischen Optik“ und „Lehre von den Tonaempfindungen“. Auf physikalischen Gebieten wirkte er bahnbrechend durch die obengenannte Abhandlung „Über die Erhaltung der Kräfte“, sowie durch eine große Zahl wissenschaftlicher Arbeiten aus der Elektrostatik, der Thermodynamik, der Lehre von den Flüssigkeiten und der Optik.

Versuche und eine Zusammenfassung der Ergebnisse unter dem allgemeinen Prinzipie der Erhaltung der Energie.

Es mutet uns eigentümlich an, wenn wir bei Helmholtz ebenso wie bei Mayer, Carnot, Clapeyron und Joule das Wort Kraft in demselben Sinne verwendet finden, in dem wir heute das Wort Arbeit und Energie anwenden. Wir müssen aber bedenken, daß es zu den Zeiten, als Helmholtz seine Abhandlung schrieb, noch allgemein gebräuchlich war, den Begriff, den wir heute kinetische Energie nennen, mit dem Namen „lebendige Kraft“ (S. 102) zu bezeichnen, und in diesem Sinne ist auch das Wort Kraft in dem Satze von der Erhaltung der Kraft gemeint. Wir wollen diese Bezeichnung in Zukunft vermeiden, und demnach auch das Endergebnis der Helmholtz'schen Abhandlung in folgenden Worten ausdrücken:

Die Energie des Weltalls ist konstant (s. Bem. am Ende des Paragraphen). Man ist heute in der Verallgemeinerung von Schlüssen, die aus beobachteten Tatsachen gezogen werden, sehr vorsichtig geworden und beanstandet daher mit Recht die zu weit gehende Verallgemeinerung des Energiesatzes. So wollen auch wir den obigen Satz nur anwenden auf die Körper und Körpersysteme, die innerhalb der Grenzen unserer Erfahrung liegen.

Der Satz von der Äquivalenz zwischen Wärme und Arbeit wird der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt. In diesem Satze ist zugleich eine ganz bestimmte Ansicht über das Wesen der Wärme enthalten. Bewegung kann nur wieder Bewegung erzeugen, und daher wird die Wärme für unsere Vorstellung zu einer Bewegung der Moleküle, die wir durch unser Gefühl als Wärmeempfindung wahrnehmen. Wir machen vorläufig noch keine Annahme über die Art der molekularen Bewegungen; aber dennoch können wir schließen, daß die Energie dieser Bewegungen mit der dem Körper in der Form von mechanischer Arbeit oder Wärme zugeführten Energie übereinstimmt. Man nennt die Summe dieser molekularen Energien eines Körpers die innere Energie des Körpers.

Wir wollen den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie noch in eine mathematische Form kleiden:

Wenn einem Körper eine gewisse Wärmemenge dQ zugeführt wird, so ruft sie in ihm mannigfache Veränderungen hervor. Wir beschränken uns einstweilen auf die mechanischen und kalorischen Veränderungen. Diese bestehen in: 1. Volumenveränderung, 2. Temperaturveränderung, 3. Veränderung des molekularen Gefüges, z. B. des Aggregatzustandes.

In der Regel wird das Volumen eines Körpers beim Erwärmen vergrößert. Wir können uns die Volumenvergrößerung dV so vorstellen, daß jedes Oberflächenelement $d\Omega$ einen kleinen Weg ds nach außen zurücklegt. Wirken auf die Oberfläche des Körpers Druckkräfte, z. B. der Atmosphärendruck, derart, daß jede Flächeneinheit den auf ihr senkrechten Druck p erfährt, daß also senkrecht auf jedes Oberflächenelement die Kraft $p \cdot d\Omega$ wirkt, so leistet das Flächenelement $d\Omega$ bei der Ausdehnung die mechanische Arbeit

$$dA = p \cdot d\Omega \cdot ds.$$

§ 154. Anwend. des ersten Hauptsatzes zur Berechnung der spez. Wärme der Gase 485

Demnach leistet der Körper gegen die äußeren Druckkräfte die äußere Arbeit $dA = p \cdot d\Omega \cdot ds = p \cdot d\Omega \cdot ds$. Nun aber ist $d\Omega \cdot ds$ gleich der Volumenvergrößerung dV ; also beträgt die äußere Arbeit

$$dA = p \cdot dV.$$

Da diese Arbeit ein Teil der Wärmewirkung dQ ist, so drücken wir sie in kalorischem Maße aus und erhalten

$$\delta dA = \delta \delta \cdot p \cdot dV.$$

Wir haben schon erwähnt, daß die Temperatur eines Körpers auf gewisse Bewegungen der Moleküle zurückgeführt werden muß. Wir wissen ferner, daß zwischen den Molekülen Kräfte wirken, die ihren Abstand und ihren Gleichgewichtszustand bestimmen. Infolge ihrer Bewegung besitzen die Moleküle eine gewisse kinetische Energie, und infolge der Molekularkräfte müssen sie auch eine dem Zustande des Körpers entsprechende potentielle Energie besitzen. Die Summe dieser Energien faßt man unter dem Namen Eigenenergie, innere Energie oder Energieinhalt des Körpers zusammen. Wird die Temperatur und das Molekulargefüge eines Körpers durch Zuführung von Wärme geändert, so wird dadurch die Eigenenergie des Körpers verändert. Diese Veränderung nennen wir die innere Arbeitsleistung der Wärme, die wir in mechanischem Maße mit dU , also in kalorischem Maße mit $\delta \delta \cdot dU$ bezeichnen. Diese Arbeitsleistung muß der zweite Summand von dQ sein.

Vernachlässigen wir einstweilen alle sonstigen Zustandsänderungen, die die zugeführte Wärme hervorruhen kann, insbesondere elektrische oder magnetische Veränderungen, so besteht demnach die Gleichung

$$dQ = \delta \delta (dU + p \cdot dV).$$

Diese Gleichung ist der mathematische Ausdruck für den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. In dieser Form ist der Satz zuerst von R. Clausius¹⁾ ausgedrückt worden.

Der erste Hauptsatz ist der Ausdruck der grundlegenden Erfahrungstatsache, daß ein perpetuum mobile²⁾ erster Art nicht möglich ist.

§ 154. Anwendung des ersten Hauptsatzes zur Berechnung der spezifischen Wärme der Gase.

Nach § 135 ist die spezifische Wärme eines Körpers diejenige Wärmemenge in *cal*, die erforderlich ist, um die Temperatur von einem Gramm dieses Körpers

1) Rudolf Clausius, geb. 1822 in Köslin, wurde 1855 Prof. der Physik an der polytechnischen Hochschule und an der Universität in Zürich, 1867 ging er in gleicher Eigenschaft nach Würzburg, 1869 nach Bonn. Er starb 1888 in Bonn. Seine „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“, in denen er eine zusammenfassende Darstellung über die von ihm seit 1850 entwickelte Theorie gibt, erschienen in Braunschweig 1864—1867.

2) S. Ann. S. 297. Perpetuum mobile „erster Art“ S. 516.

um 1° C zu erhöhen. Wir können in der voranstehenden Begriffsbestimmung auch die Temperaturerhöhung um 1° der absoluten Temperaturröhrlung zugrunde legen. Führen wir der Masseneinheit eines Körpers die Wärmemenge dQ zu, so möge hierdurch seine Temperatur um dT erhöht werden. Dann ist zur Erhöhung der Temperatur um 1° die Wärmemenge $\frac{dQ}{dT}$ erforderlich. Dieser Quotient ist also gleich der spezifischen Wärme c des Körpers. Rechnen wir den Quotienten mit Hilfe des ersten Hauptsatzes aus, so erhalten wir

$$c = \frac{dQ}{dT} = e^{\mathcal{F}} \left(\frac{dU}{dT} + p \cdot \frac{dV}{dT} \right).$$

Bei einem Gase müssen wir zwischen der spezifischen Wärme c_V bei beständigem Volumen und der spezifischen Wärme c_p bei beständigem Drucke unterscheiden. Für die Berechnung von c_V ist $V = \text{konst.}$ zu setzen; dann wird $\frac{dV}{dT} = 0$; demnach vereinfacht sich der obige Ausdruck zu

$$c_V = e^{\mathcal{F}} \cdot \frac{dU}{dT}.$$

Hieraus folgt $dU = e^{\mathcal{F}} \cdot c_V \cdot dT$. Integrieren wir diese Gleichung zwischen den Grenzen T_0 und T , so folgt

$$U = \int_{T_0}^T e^{\mathcal{F}} \cdot c_V \cdot dT = e^{\mathcal{F}} \cdot c_V \cdot (T - T_0).$$

Nehmen wir nun noch an, daß die innere Energie eines Gases bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes gleich 0 ist, so folgt

$$U = e^{\mathcal{F}} \cdot c_V \cdot T.$$

Diese Gleichung läßt sich folgendermaßen in Worten ausdrücken:

Die innere Energie eines Gases ist proportional mit seiner absoluten Temperatur.

Bei der Ableitung ist vorausgesetzt worden, daß die spezifische Wärme des Gases eine Konstante ist; ein solches Gas ist ein ideales Gas im Sinne von § 133, 1. 2.

Aus derselben Gleichung folgt: *Die innere Energie eines Gases ist von seinem Drucke und seinem Volumen unabhängig.*

Ferner folgt aus derselben Gleichung: *Ändert sich das Volumen und der Druck eines Gases, ohne daß seine Temperatur verändert wird, so ändert sich hierbei seine innere Energie nicht.* Veranlaßt man demnach eine isotherme Änderung eines Gases durch Zuführung einer gewissen Wärmemenge, so wird diese ganze Wärmemenge in äußere Arbeit umgewandelt.

Zur Berechnung der spezifischen Wärme c_p eines Gases bei beständigem Drucke Formen wir die allgemeine Gleichung für c mit Hilfe der Zustandsgleichung (§ 133, 8)

$$V \cdot p = R \cdot v \cdot T$$

um, wo v die Anzahl der Grammmoleküle ist, die in der Masseneinheit des Gases enthalten sind. Wir differenzieren die letzte Gleichung nach T und erhalten:

$$\frac{p \cdot dV}{dT} + \frac{V \cdot dp}{dT} = R \cdot v.$$

§ 154. Anwend. des ersten Hauptsatzes zur Berechnung der spez. Wärme der Gase 487

Den hieraus folgenden Wert für $p \cdot \frac{dV}{dT}$ setzen wir in die allgemeine Gleichung für c ein und erhalten so:

$$c = e^{\mathcal{F}} \left(\frac{dU}{dT} + R \cdot v - \frac{V \cdot dp}{dT} \right).$$

Bleibt der Druck p des Gases unverändert, so wird $\frac{dp}{dT} = 0$, und es ergibt sich als Wert der spezifischen Wärme des Gases bei beständigem Drucke:

$$c_p = e^{\mathcal{F}} \left(\frac{dU}{dT} + R \cdot v \right) = e^{\mathcal{F}} \cdot \frac{dU}{dT} + e^{\mathcal{F}} \cdot R \cdot v,$$

und hieraus folgt bei Berücksichtigung des Wertes von c_V :

$$c_p = c_V + e^{\mathcal{F}} \cdot R \cdot v \quad \text{also} \quad c_p - c_V = e^{\mathcal{F}} \cdot R \cdot v.$$

Die Molekularwärmen der Gase. Die letzte Gleichung gestattet, noch einen Zusammenhang klarzulegen, auf den wir als eine Erfahrungstatsache schon hingewiesen haben (S. 449).

Wir hatten κ das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p und c_V genannt (S. 447). Aus der Gleichung $\kappa = \frac{c_p}{c_V}$ folgt $\kappa - 1 = \frac{c_p - c_V}{c_V}$, und mit dem letzten Ergebnisse $\frac{\kappa - 1}{\kappa} = \frac{e^{\mathcal{F}} \cdot R \cdot v}{c_p}$. Nun ist v die Anzahl der Grammmoleküle der

betrachteten Gasmenge oder $v = \frac{1}{\mu}$ für 1 g des Gases, wenn μ das Molekulargewicht des Gases ist. Damit ergibt sich

$$c_p \cdot \mu = \frac{e^{\mathcal{F}} \cdot R \cdot \kappa}{\kappa - 1} \quad \text{und} \quad c_V \cdot \mu = \frac{e^{\mathcal{F}} \cdot R}{\kappa - 1}.$$

Wir wiesen auf S. 447 darauf hin, daß für die zweiatomigen Gase: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff κ fast denselben Wert $\kappa = 1,4$ hat, für die einatmigen: Helium, Argon, die anderen Edelgase, Quecksilberdampf, Zinkdampf hingegen $\kappa = 1,66$. In Verbindung mit dieser Erfahrungstatsache folgt aus den letzten Gleichungen der Satz: Die Produkte aus den Molekulargewichten und den spezifischen Wärmen, das sind die Molekularwärmen, haben für alle jene Gase denselben Wert, für welche das Verhältnis der spezifischen Wärmen gleich ist. Das ist die Dulong-Petit'sche Regel für Gase.

Ist $\kappa = 1,667 = \frac{5}{3}$, so ist die Molekularwärme bei unveränderlichem Volumen

$$c_V \cdot \mu = \frac{e^{\mathcal{F}} \cdot R}{\kappa - 1} = \frac{0,330 \cdot 10^{-1} \cdot 8,31 \cdot 10^7}{2/3} = \frac{1,99 \cdot 3}{2} = 2,985, \quad \text{und für } \kappa = 1,40 = \frac{7}{5}$$

$$\text{folgt} \quad c_V \cdot \mu = \frac{e^{\mathcal{F}} \cdot R}{\kappa - 1} = \frac{1,99 \cdot 5}{2} = 4,98.$$

In der Tat liegen erfahrungsmäßig nach S. 449 die Molekularwärmen der zweiatomigen Gase bei 4,9, die Atomwärmen der einatomigen Gase bei 2,99.

§ 155. Adiabatische Zustandsänderung eines Gases.

Aus der Richtigkeit der Folgerungen, die Robert Mayer zog, als er das mechanische Wärmeäquivalent aus der Verschiedenheit der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Drucke und konstantem Volumen berechnete (§ 152), können wir schließen, daß ein Gas durch Kompression erwärmt, durch Expansion abgekühlt wird, wenn diese Zustandsänderung vorgenommen wird, ohne daß dem Gase Wärme zugeführt oder entzogen wird. Es hat nämlich die Luft (Fig. 534) in dem Zustande *ABEF* einen größeren Wärmeinhalt, als in dem Zustande *ABCD*. Bringt man also die Luft durch Druck von dem Zustande *ABEF* in den Zustand *ABCD*, so muß Wärme frei werden, die die Temperatur des Gases erhöht.

Dieser Versuch wird praktisch im Pneumatischen Feuerzeuge ausgeführt. Ein zylindrisches, meist aus Glas bestehendes Rohr (Fig. 536) ist an einem Ende durch eine Kappe, am anderen Ende durch einen vollkommen luftdicht schließenden, beweglichen Kolben geschlossen. Am inneren Ende des Kolbens ist eine kleine Vertiefung zur Aufnahme von etwas Feuerschwamm angebracht. Bewegt man den Kolben mit starkem Drucke rasch bis tief in den Zylinder hinein und zieht ihn dann sofort wieder heraus, so beobachtet man, daß sich der Feuerschwamm entzündet hat. Bei der Kompression der Luft ist ihre Temperatur bis zur Feuerzeng-Entzündungstemperatur des Feuerschwammes gestiegen.

Wenn ein Gas in einem geschlossenen Raume eine Druckänderung erfährt, während gleichzeitig immer so viel Wärme zu- oder abgeführt wird, daß seine Temperatur unverändert bleibt, so heißt die Zustandsänderung isotherm. Für die isotherme Zustandsänderung gilt das Boyle'sche Gesetz (S. 318), wonach $p \cdot V = \text{konst.}$ ist, wenn p der Druck, V das Volumen der abgeschlossenen Gasmenge ist.

Wenn dagegen die Gefäßwandungen während der Druckänderung un-durchlässig für Wärme sind, so daß also keine Wärmemenge ein- oder ausströmen kann, so läuft mit einer Druckänderung eine Temperaturänderung parallel. Diese Zustandsänderung heißt adiabatisch.¹⁾ Jetzt tritt an die Stelle des Boyle'schen Gesetzes das Poisson'sche Gesetz (1822)²⁾

$$p \cdot V^\gamma = \text{konst.}$$

Hier ist wieder p der Druck, V das Volumen, ferner ist (S. 447) $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,4$ das unveränderliche Verhältnis aus den spezifischen Wärmen eines zweiatomigen Gases.

Ableitung des Poisson'schen Gesetzes. In Fig. 537 ist eine bestimmte Gasmenge m in einem mit einem beweglichen, luftdicht schließenden Kolben versehenen Zylinder in drei verschiedenen Zuständen 0, I und II dargestellt. Im ersten

1) a-diá-batos (griech.) = un-durch-gänglich.
 2) S. D. Poisson (1781—1840), ein erstaunlich vielseitiger französischer Forscher auf allen Gebieten der reinen und angewandten Mathematik.

Zustande (0) hat das Gas das Volumen V_0 ; es unterliegt dem Drucke p_0 und hat die absolute Temperatur T_0 . Wird dem Gase eine gewisse Wärmemenge Q zugeführt, während der Kolben an derselben Stelle gehalten wird, so ändert sich das Volumen nicht, $V_1 = V_0$; aber mit der Temperaturerhöhung von der absoluten Temperatur T_0 auf die absolute Temperatur T_1 tritt zugleich eine Druckerhöhung auf den Druck p_1 ein, und zwar ist nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_0}{T_0} \quad \text{oder} \quad p_1 = p_0 \cdot \frac{T_1}{T_0}.$$

Wird dem Gase in dem Zustande 0 dieselbe Wärmemenge Q zugeführt, während der Kolben frei beweglich bleibt, so ändert sich der Druck nicht, $p_2 = p_0$; aber das Volumen V_0 wird auf das Volumen V_2 vergrößert, während die absolute Temperatur gleichzeitig von T_0 auf T_2 steigt. Nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze ist

$$V_2 = V_0 \cdot \frac{T_2}{T_0}.$$

Beim Übergange aus dem Zustande 0 in den Zustand I berechnet man die Temperaturerhöhung $T_1 - T_0$ unter Benützung des Wertes für die spezifische Wärme c_v des Gases bei unveränderlichem Volumen nach der Gleichung

$$Q = m(T_1 - T_0)c_v \quad \text{zu} \quad T_1 - T_0 = \frac{Q}{m c_v},$$

also ist $T_1 = T_0 + \frac{Q}{m c_v}$.

Fig. 537.



In derselben Weise berechnet man die Temperaturerhöhung $T_2 - T_0$ unter Benützung des Wertes für die spezifische Wärme c_p des Gases bei unveränderlichem Drucke nach der Gleichung

$$Q = m(T_2 - T_0)c_p \quad \text{zu} \quad T_2 - T_0 = \frac{Q}{m c_p}, \quad \text{also ist} \quad T_2 = T_0 + \frac{Q}{m c_p}.$$

Tabellarisch zusammengestellt sind die drei Zustände durch folgende Werte gekennzeichnet:

| Zustand | 0 | I | II |
|------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Temperatur | T_0 | $T_1 = T_0 + \frac{Q}{m c_v}$ | $T_2 = T_0 + \frac{Q}{m c_p}$ |
| Volumen | V_0 | $V_1 = V_0$ | $V_2 = V_0 \cdot \frac{T_2}{T_0}$ |
| Druck | p_0 | $p_1 = p_0 \cdot \frac{T_1}{T_0}$ | $p_2 = p_0$ |

Wenn wir das Gas aus dem Zustande I unmittelbar in den Zustand II überführen, indem wir ohne Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr den Kolben heben, so ist diese Zustandsänderung adiabatisch. Es treten gleichzeitig folgende Änderungen ein:

$$1. \text{ Das Volumen wird vergrößert um den Betrag } V_2 - V_1 = V_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1}.$$

2. Der Druck wird verkleinert um $p_1 - p_2 = p_2 \frac{T_1 - T_0}{T_0}$.
 3. Die Temperatur wird vermindert um $T_1 - T_2 = \frac{Q}{m} \left(\frac{1}{c_V} - \frac{1}{c_p} \right)$.
- Durch Division von 1. und 2. folgt:

$$\frac{p_1 - p_2}{V_1 - V_2} = - \frac{p_2}{V_1} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}$$

Setzen wir hier die aus der Tabelle folgenden Werte $T_1 - T_0 = \frac{Q}{m c_V}$ und

$T_2 - T_0 = \frac{Q}{m c_p}$ ein, so wird $\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} = \frac{c_p}{c_V} = \kappa$, also folgt:

$$\frac{p_1 - p_2}{V_1 - V_2} = - \frac{p_2}{V_1} \cdot \kappa \quad \text{oder} \quad \frac{p_1 - p_2}{p_2} = - \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot \kappa$$

Da nun $p_2 = p_0$ und $V_1 = V_0$ ist, so folgt auch:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = - \frac{V_0 - V_2}{V_0} \cdot \kappa$$

Wir denken uns nun die beiden durch I und II dargestellten Zustände nur sehr wenig voneinander verschieden. Dann können wir setzen:

$$p_1 - p_0 = \Delta p \quad \text{und} \quad V_0 - V_2 = \Delta V$$

und erhalten die Gleichung $\frac{\Delta p}{p} = - \kappa \cdot \frac{\Delta V}{V}$.

In dieser Gleichung gehen wir zur Grenze für verschwindende Größen Δp und ΔV über und erhalten:

$$\frac{dp}{p} = - \kappa \cdot \frac{dV}{V}$$

Die Integration ergibt:

$$\log \text{ nat } p = - \kappa \cdot \log \text{ nat } V + \text{konst.}$$

oder hieraus: $\log \text{ nat } p + \kappa \cdot \log \text{ nat } V = \text{konst.}$

Wenn wir hier von den Logarithmen zu den Numeri übergehen, so wird

$$p \cdot V^\kappa = \text{konst.}$$

Das ist das Poisson'sche Gesetz.

Teilt man die Poisson'schen Gleichung $p \cdot V^\kappa = \text{konst.}$ durch die für alle Gase gültige Zustandsgleichung $\frac{p}{T} = R \cdot \nu$, so folgt die neue Gleichung:

$$T \cdot V^{\kappa-1} = C$$

Erheben wir die Zustandsgleichung zur κ ten Potenz und dividieren sie dann durch die Poisson'sche Gleichung, so wird

$$\frac{p^{\kappa-1}}{T^\kappa} = C'$$

Diese Gleichung benutzt man, um die bei der Kompression der Gase eintretende Temperaturerhöhung oder die bei der Ausdehnung der Gase eintretende Temperaturerniedrigung zu berechnen.

§ 156. Temperaturveränderung bei adiabatischer Zustandsänderung eines Gases 491

Andere Ableitung. Das Poisson'sche Gesetz können wir aus dem ersten Hauptsatze (letzte Gleichung in § 153) unmittelbar ableiten, wenn wir $dQ = 0$ setzen; denn das Wesen der adiabatischen Zustandsänderung besteht darin, daß Wärme weder zu- noch abgeführt wird. Er ergibt sich demnach sofort die Gleichung

$$0 = \text{eff} \left(\frac{dT}{dT} + \frac{p \cdot dV}{dT} \right)$$

Wir setzen nach § 154 $\text{eff} \cdot \frac{dT}{dT} = c_V$ und erhalten so:

$$c_V \cdot dT = - \text{eff} \cdot p \cdot dV$$

Diese Gleichung dividieren wir durch die aus der allgemeinen Zustandsgleichung für Gase folgenden Gleichung $T = p \cdot \frac{R \cdot \nu}{V}$ und durch c_V und erhalten so:

$$\frac{dT}{T} = - \text{eff} \frac{R \cdot \nu \cdot dV}{c_V \cdot V}$$

Diese Gleichung integrieren wir zwischen den Grenzen T_0 und T bzw. V_0 und V und erhalten so:

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = - \text{eff} \frac{R \cdot \nu}{c_V} \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$$

also: $\log \text{ nat } T - \log \text{ nat } T_0 = \frac{\text{eff} R \cdot \nu}{c_V} (\log \text{ nat } V_0 - \log \text{ nat } V)$

oder $\log \text{ nat} \left(\frac{T}{T_0} \right) = \frac{\text{eff} R \cdot \nu}{c_V} \log \text{ nat} \left(\frac{V_0}{V} \right)$.

Gehen wir in dieser Gleichung vom Logarithmus zum Numerus über, so wird

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\text{eff} R \cdot \nu}{c_V}}$$

Nun ist aber $\text{eff} R \cdot \nu = c_p - c_V$ (S. 487), also $\frac{\text{eff} R \cdot \nu}{c_V} = \frac{c_p}{c_V} - 1$.

Setzen wir endlich das Verhältnis der spezifischen Wärme bei beständigem Drucke und beständigem Volumen $\frac{c_p}{c_V} = \kappa$, so folgt:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\kappa-1} \quad \text{oder} \quad T \cdot V^{\kappa-1} = T_0 \cdot V_0^{\kappa-1}$$

Dieses ist das schon oben abgeleitete Poisson'sche Gesetz.

§ 156. Temperaturveränderung bei adiabatischer Zustandsänderung eines Gases.

Aus der Gleichung

$$\frac{p^{\kappa-1}}{T^\kappa} = C \text{ folgt } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}, \quad \text{also} \quad T_2 - T_1 = T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} - 1 \right]$$

Beispiel 1. Im pneumatischen Feuerzeuge werde Luft von Zimmertemperatur $t_1 = 17^\circ \text{C}$, also $T_1 = 273^\circ + 17^\circ = 290^\circ$ abs. von Atmosphärendruck auf den Druck von 10 Atmosphären zusammengedrückt. Dann wird $\frac{p_2}{p_1} = 10$, folglich

$$T_2 - T_1 = 290 \left(10^{1-\frac{1}{\gamma}} - 1 \right) = 290 (10^{0,358} - 1) = 290 (1,93 - 1) = 290 \cdot 0,93 = 270^\circ \text{C}.$$

Die Temperatur der Luft steigt daher um 270° , also auf die Höhe $t_2 = 287^\circ \text{C}$, eine Temperatur, bei der der Feuerschwamm entzündet werden kann.

Beispiel 2. Eine atmosphärische Luftmenge steige von der Erdoberfläche (Barometerstand b_0) in die Höhe h (Barometerstand b). Hierbei kühlt sie sich adiabatisch ab um $T - T_0 = T_0 \left[\left(\frac{b}{b_0} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} - 1 \right]$. Nach der barometrischen Höhen-

formel (§ 104) ist $h = 18400 (\log b_0 - \log b)$, also ist $\frac{b}{b_0} = 10^{-\frac{h}{18400}}$, folglich beträgt die Abkühlung $\Delta T = T_0 \left[10^{-\frac{h(1-\frac{1}{\gamma})}{18400}} - 1 \right]$.

Es sei $h = 100 \text{ m}$, die Lufttemperatur an der Erdoberfläche $t_0 = 17^\circ \text{C}$, also $T_0 = 290^\circ$ abs. Damit berechnet sich die Abkühlung zu

$$\Delta T = 290 [10^{-0,00155} - 1] = -1,03^\circ, \text{ abgerundet } 1^\circ \text{C}.$$

Bei der Berechnung hatten wir vorausgesetzt, daß die Luft vollkommen trocken ist. Bei feuchter Luft sind die Verhältnisse etwas anders. Nehmen wir an, die Luft habe etwa 50% Feuchtigkeit, so nimmt ihre Temperatur zuerst genau nach der soeben abgeleiteten Formel ab; dabei bleibt ihre absolute Feuchtigkeit unverändert; aber ihre relative Feuchtigkeit steigt, bis sie bei einer bestimmten niedrigen Temperatur mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Von nun an tritt aber gleichzeitig mit der Temperaturabnahme eine Kondensation von Wasser ein; hierbei wird die Kondensationswärme frei. Die Folge davon ist, daß jetzt die Temperaturabnahme langsamer als nach der abgeleiteten Formel erfolgt. Daraus ergibt sich, daß im allgemeinen die Temperaturabnahme mit der Höhe geringer ist, als sie oben berechnet war. Beobachtungen haben ergeben, daß man im Mittel auf eine Erhebung von 200 m eine Temperaturabnahme von 1°C rechnen kann (§ 197).

Aus der adiabatischen Abkühlung aufsteigender Luftströme folgt, daß wegen des dauernden Luftaustausches zwischen oberen und unteren Schichten die Luft in höheren Regionen kälter sein muß als in tieferen Schichten, ferner, daß dort, wo die Winde zu einer aufsteigenden Bewegung durch auftragende Gebirgsmassen gezwungen werden, die feuchte Luft beim Aufsteigen aus tieferen Regionen einen Teil ihres Wasserdampfgehaltes durch Kondensation abgeben muß. Hieraus erklärt sich die große Niederschlagsmenge an allen Gebirgen, die von feuchten Seewinden getroffen werden (Norwegen, Alpen, Himalaya). Da diese Winde nach dem Überschreiten des Gebirgskammes wieder absteigen und sich dabei erwärmen, so besitzen sie, wie z. B. der Föhn, eine sehr geringe relative Feuchtigkeit (§ 199).

§ 167. Der Clément-Desormessche¹⁾ Versuch zur Bestimmung

$$\text{von } \kappa = \frac{c_p}{c_v}.$$

Eine Glasflasche G (Fig. 538) von etwa 1 l Rauminhalt ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Hahn H mit weiter Öffnung, und durch dessen zweite Bohrung das Ende eines mehrfach gekrümmten Glasrohrs geht, das teilweise mit gefärbtem Wasser gefüllt ist, also als Manometer M dient. Bläst man durch den Glashahn etwas Luft in die Flasche, so wird der Luftdruck in der Flasche vergrößert; das Manometer zeigt durch die Niveaudifferenz h in den beiden Schenkeln die Vergrößerung des Luftdruckes an; doch nimmt das Manometer nicht sofort einen festen Stand an, denn die Kompression war adiabatisch. Der endgültige Stand h_1 des Manometers wird erst erreicht, wenn ein Temperaturausgleich zwischen der inneren und der äußeren Luft durch die Glaswände hindurch eingetreten ist.

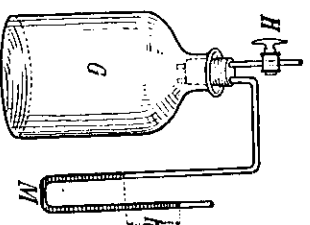


Fig. 538. Versuch von Clément u. Desormes.

Öfnet man nun den Hahn H für kurze Zeit, und zwar nur so lange, daß sich der Luftdruck innen und außen ausgleichen kann, schließt dann aber den Hahn sofort wieder, so beginnt das Manometer wieder zu steigen und zeigt nach einiger Zeit den festen Stand h_2 an.

Die Erklärung für diese Erscheinung beruht darauf, daß sich die verdichtete Luft beim Öffnen des Hahnes ausdehnt und hierbei abkühlt. Nach Schließung des Hahnes tritt wieder ein Temperaturausgleich ein, die Luft wird auf die äußere Lufttemperatur erwärmt und erfährt hierbei eine am Manometer ablesbare, erneute Drucksteigerung. Der Enddruck ist natürlich kleiner als der Anfangsdruck.

Zwischen den beiden Manometerständen h_1 und h_2 und den beiden speziellen Wärmen bei beständigem Drucke c_p und beständigem Volumen c_v besteht die Beziehung $\frac{c_p}{c_v} = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$. Der Clément-Desormessche Versuch

gestattet also eine einfache Bestimmung des Verhältnisses $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ der beiden

spezifischen Wärmekapazitäten der Luft.

Die Temperatur T_1 sei die äußere Lufttemperatur; der Druck p_1 wird am Manometer und am Barometer abgelesen, er betrage $p_1 = p_0 + h_1$, wo p_0 der äußere Luftdruck ist. Dann ist $p_1 - p_0 = h_1$. Öffnen wir den Hahn H beim Clément-Desormesschen Versuche (Fig. 538), so dehnt sich die Luft adiabatisch aus, bis sie den Druck p_0 angenommen hat; dabei kühlt sie sich auf die Temperatur T_2 ab. Schließen wir den Hahn sofort wieder, so nimmt die Temperatur

1) Der Versuch wurde von Clément (+ 1841) und seinem Schwiegervater Desormes (1777—1862) im Jahre 1819 veröffentlicht (§. 296).

im Innern der Flasche durch Wärmeausgleich wieder zu und steigt auf die Zimmertemperatur T_1 . Da das Gas hierbei sein Volumen beibehält, so steigt der Druck auf den neuen Wert p_2' , der sich nach dem Gay-Lussacschen Gesetze berechnet zu $p_2' = p_0 \cdot \frac{T_1}{T_2}$. Dieser Druck wird an dem Stande h_2 des Manometers abgelesen.

Es ist $p_2' = p_0 + h_2$, also $h_2 = p_2' - p_0 = p_0 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}$.

Auf den adiabatischen Vorgang wenden wir die Poisson'sche Gleichung an in der Form (S. 490): $\frac{p^{1-\kappa}}{T^\kappa} = \text{konst.}$ Danach gilt

$$\frac{p_2'^{1-\kappa}}{T_1^\kappa} = \frac{p_0^{1-\kappa}}{T_2^\kappa} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{p_0 + h_2}{p_0}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^\kappa = \left(1 + \frac{T_1 - T_2}{T_2}\right)^\kappa.$$

Nun seien $\frac{h_1}{p_0}$ und $\frac{T_1 - T_2}{T_2}$ kleine Größen gegenüber dem Werte 1. Dann können die linke und rechte Seite der Gleichung in erster Näherung geschrieben werden:

$$1 + (\kappa - 1) \cdot \frac{h_1}{p_0} = 1 + \kappa \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Daraus folgt $p_0 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2} = \kappa - 1 \cdot h_1$.

In Verbindung mit der vorhin erhaltenen Gleichung $h_2 = p_0 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}$ ergibt das

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa} \cdot h_1 = h_2$$

oder $\kappa = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$.

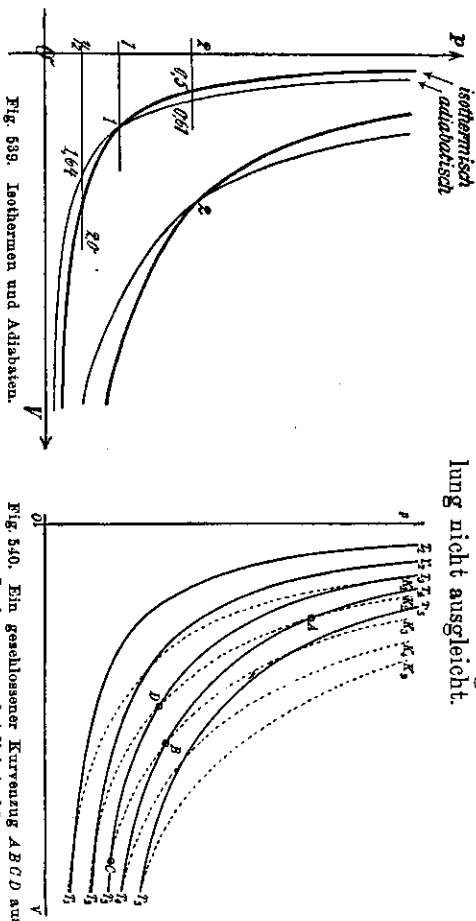
Aus der Ableitung folgt, daß man durch den Clément-Desormesschen Versuch nur dann einigermaßen genaue Werte für κ erhalten kann, wenn nur geringe Verdünnungen oder Verdünnungen der Luft zur Verwendung gelangen.

§ 158. Isotherme und adiabatische Kurven.

Wenn man das Volumen und den Druck eines Gases durch die Abszissen und die Ordinaten einer Kurve darstellt, so erhält man eine Kurve, die die Zustandsänderung des Gases veranschaulicht. Das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz wird durch eine Schar von gleichseitigen Hyperbeln dargestellt, die schon in Fig. 507 abgebildet ist. Jede Hyperbel gilt für eine bestimmte Temperatur, sie ist also eine isotherme Kurve. In derselben Weise kann auch die adiabatische Änderung durch eine adiabatische Kurve dargestellt werden.

In Fig. 539 stellen die beiden stark ausgezogenen Linien zwei Isothermen und die schwach ausgezogenen Kurven zwei Adiabaten dar. Bei den beiden Kurven, die den Koordinatenachsen am nächsten liegen, ist angenommen, daß der Anfangszustand des Gases durch den Punkt mit den Koordinaten (1,1) dargestellt wird. Während die Isotherme eine gleichseitige Hyperbel ist, erhebt sich die Adiabate für größere Drucke über die Hyperbel hinaus, für niedrigere Drucke hingegen bleibt sie unterhalb der Hyperbel. Wenn

nämlich der Druck verdoppelt wird, so wird bei isothermer Änderung das Volumen auf die Hälfte vermindert, während das Volumen bei adiabatischer Änderung nach dem Poisson'schen Gesetze den Betrag 0,61 annimmt; denn die bei der Kompression des Gases auftretende Temperaturerhöhung gleicht sich nicht aus. Bei der Verminderung des Druckes auf die Hälfte nimmt das Gas bei isothermer Änderung das doppelte Volumen an, während das Volumen bei adiabatischer Änderung den Betrag 1,64 annimmt, weil sich die bei der Ausdehnung eintretende Abkühlung nicht ausgleicht.



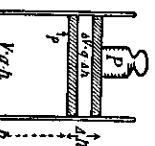
Die beiden Kurven, die sich im Punkte (2,2) schneiden, stellen ebenfalls eine Isotherme und eine Adiabate dar. Diese Kurven stellen den Zustand derselben Gasmenge dar, nachdem ihre absolute Temperatur im Anfangszustande vervierfacht worden ist.

Da sich die Adiabaten bei Vergrößerung des Druckes über die Isothermen erheben und bei Verminderung des Druckes unter die Isothermen heruntersinken, so scheidet jede Adiabate alle Isothermen, und zwar bei niedrigeren Drucken die Isothermen niedrigerer, bei höheren Drucken die Isothermen höherer Temperatur. In Fig. 540 sind fünf Isothermen und fünf Adiabaten mit ihren Schnittpunkten abgebildet.

Von besonderem Interesse erscheint hier der durch die vorige Überlegung begründete Umstand, daß man von jedem Punkte der (p, V)-Ebene zu jedem anderen Punkte gelangen kann, indem man eine adiabatische und eine isotherme Änderung eines Gases vornimmt. So kann man (Fig. 540) z. B. vom Punkte A zum Punkte C gelangen, indem man zuerst von A nach B längs der Isotherme T_1 , und dann von B nach C längs der Adiabate K_3 geht. Man kann auch zuerst längs der Adiabate K_2 von A nach D gehen und dann von D nach C längs der Isotherme T_3 gelangen.

§ 159. Arbeit bei einer Zustandsänderung eines Gases.

Wir denken uns ein Gasmenge vom Volumen V in einem Zylinder vom Querschnitte q durch einen leichtbeweglichen, gewichtslosen Kolben abgeschlossen, der durch das Gewicht P belastet wird (Fig. 541). Das Gewicht tñt auf die Flächeneinheit des Kolbens den Druck p = P/q aus. Beträgt die Höhe der abgeschlossenen Gasmenge h, so ist V = q · h.



Dehnt sich das Gas um das Volumen ΔV aus, so wird der Kolben um den Betrag Δh gehoben, und es ist ΔV = q · Δh. Setzen wir voraus, daß die Volumenänderung so gering ist, daß wir hierbei den Druck p als unveränderlich ansehen können, so ist die bei der Ausdehnung des Gases geleistete Arbeit

$$\Delta A = P \cdot \Delta h = q \cdot p \cdot \frac{\Delta V}{q} = p \cdot \Delta V.$$

Diese Arbeit wird in der graphischen Darstellung der Zustandskurve durch ein schmales Rechteck dargestellt. So stellt in Fig. 542 der Flächenstreifen ABCD die Arbeit dar, die bei der isothermen Änderung EF GH des Gases geleistet wird. Ebenso stellt der schmale Flächenstreifen CD des Gases geleistet wird.

Wenn wir die Arbeit berechnen wollen, die bei einer größeren Zustandsänderung geleistet wird, so müssen wir die gesamte Zustandsänderung in so kleine Abschnitte zerlegen, daß wir innerhalb jeden Abschnittes den Druck p als unveränderlich ansehen können. Wir berechnen dann jede Teilarbeit isothermisch nach der oben abgeleiteten Formel und addieren alle Teilarbeiten zusammen. So erhalten wir A = Σ p · ΔV. Machen wir die Teiländerungen unendlich klein, so erhalten wir als Gesamtarbeit:

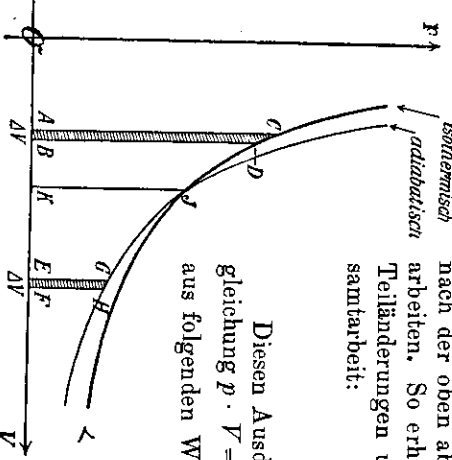
$$A = \int p \cdot dV.$$

Diesen Ausdruck können wir mit Hilfe der Zustandsgleichung p · V = R · T · v umformen, indem wir den hieraus folgenden Wert p = R · T · v in den Ausdruck für A einsetzen. So erhalten wir:

$$A = R \cdot v \int \frac{T \cdot dV}{V}.$$

1. Isotherme Änderung. Bei einer

Fig. 542. Graphische Darstellung der Arbeitsleistung: isothermen Änderung bleibt die Tempe-



§ 159. Arbeit bei einer Zustandsänderung eines Gases 497
ratur unverändert; daher vereinfacht sich der letzte Ausdruck zu

$$A = R \cdot T \cdot v \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \cdot T \cdot v \cdot (\log \text{nat } V_2 - \log \text{nat } V_1)$$

$$A = R \cdot T \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Da bei einer isothermen Änderung aus der Zustandsgleichung folgt: V₂ : V₁ = p₁ : p₂, so können wir dem Ausdrucke auch noch die Form geben:

$$A = R \cdot T \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{p_1}{p_2} \right).$$

Bei der Ausdehnung eines Gases wird vom Gase Arbeit geleistet. Um diesen Betrag wird daher der Energieinhalt des Gases vermindert. Daraus folgt, daß sich das Gas abkühlen müßte, wenn ihm nicht dauernd von außen wieder Wärme zugeführt würde. Diese Wärmezufuhr muß aber erfolgen, wenn die Ausdehnung des Gases isotherm geschehen soll.

Das Gas spielt bei der (unendlich langsamen) isothermen Zustandsänderung nur die Rolle eines Vermittlers, durch den die von außen zugeführte Wärmemenge (zwecks) in mechanische Arbeit umgewandelt wird.

Diese Umwandlung ist eine vollständige, weil, wie auch die im § 160 zur Besprechung kommenden Versuche von Joule erwiesen haben, anderweitige (innere) Energieänderungen bei isothermer Ausdehnung eines idealen Gases nicht ins Spiel treten (§ 154).

Wir können uns den Vorgang so verwicklicht denken, daß der in Fig. 541 abgebildete Zylinder mit einem Boden versehen ist, der für Wärme vollkommen durchlässig ist, und daß der Zylinder nun dauernd in einem unbegrenzt großen Wärmebehälter von unveränderlicher Temperatur steht. Der Kolben befindet sich im Gleichgewichte, wenn der Druck p, das Volumen V und die unveränderliche Temperatur in der durch das Gassezetz p · V = R · T · v bestimmten Beziehung zueinander stehen.

Denken wir uns eine virtuelle Verschiebung des Kolbens ausgeführt, durch die V um den Betrag ΔV wächst, so muß sich p um den Betrag Δp vermindern. Soll demnach wieder Gleichgewicht bestehen, so muß das auf dem Kolben stehende Gewicht um einen entsprechenden Betrag ΔP verkleinert werden. Man darf sich also nicht vorstellen, daß das ganze Gewicht P bei dem isothermen Vorgange dauernd gehoben wird; vielmehr muß das Gewicht nach jeder Teilhebung vermindert werden.

Der ganze Vorgang setzt sich aus einer Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen zusammen, indem die in jedem Augenblicke dem Gase zugeführte Wärmemenge als Energiezuwachs des Gases anzufassen ist, dem aber der durch die Hebung des Gewichtes verursachte Energieverlust des Gases gleich ist. Der Energieinhalt des Gases bleibt demnach unverändert.

Gründungsmitglied, Physik I. Große Ausgabe. 6. Aufl.

Denken wir uns eine Vorrichtung an dem Kolben angebracht, die selbständig in jedem Augenblicke den Druck p so regelt, daß bei einer Veränderung der Kolbenstellung das Produkt $p \cdot V$ ungedändert bleibt, so könnte der beschriebene Gaszylinder dem Wärmebehälter, in dem der Zylinder mit seinem für Wärme vollkommen durchlässigen Boden steht, unbegrenzte Wärmemengen entziehen und diese in mechanische Arbeit vollkommen umwandeln. Natürlich müßte der Zylinder unendlich lang sein, wenn dem Wärmebehälter eine unendlich große Wärmemenge entzogen werden sollte. Bei der Abwärtsbewegung des Kolbens würde dann die hierbei geleistete Arbeit wieder vollkommen in Wärme umgewandelt werden, die dem Wärmebehälter wieder bei derselben Temperatur zufließt. Würde nun dieser Kolben wieder in die Anfangsstellung zurückgekommen sein, so würde auch die ursprüngliche Verteilung der Energie in die beiden Summanden: mechanische Arbeit und Wärmemenge genau dieselbe sein, wie sie zu Anfang war.

Der Energiebetrag, der bei diesem periodischen Vorgange abwechselnd aus Wärme in Arbeit und aus Arbeit in Wärme umgewandelt wird, ist durch die oben abgeleitete Formel

$$A = R \cdot T \cdot \nu \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R \cdot T \cdot \nu \cdot \log \text{nat} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

bestimmt. Dieser Energiebetrag hängt auch von der Temperatur ab, bei der die isotherme Änderung erfolgt. Denken wir uns demnach die Änderung unter sonst gleichen Verhältnissen einmal bei der Temperatur T_1 und das andere Mal bei der Temperatur T_2 erfolgt, so verhalten sich die umgewandelten Energiebeträge

$$A_1 : A_2 = T_1 : T_2.$$

Wenn wir dieses beachten, so eröffnet sich uns die Möglichkeit, bei der Hebung des Kolbens eine größere Wärmemenge in Arbeit umzuwandeln, als bei der Senkung des Kolbens wieder zurückverwandelt wird. Wir müssen zu dem Zwecke die Hebung des Kolbens bei einer höheren Temperatur erfolgen lassen, als die Senkung erfolgt. Wir müssen also zwischen dem Hebung- und Senkungsvorgange einen Vorgang einschalten, der die Temperatur des Gases abwechselnd erhöht und erniedrigt. Natürlich darf dieser eingeschaltete Vorgang keinen neuen Energieaufwand erfordern, der größer ist als der etwa zu erwartende Gewinn an mechanischer Arbeit.

2. **Adiabatische Änderung.** Für die adiabatische Änderung gilt das Poissonsche Gesetz, das wir in der Form der Gleichung (S. 490) $T \cdot V^{\gamma-1} = C$ zur Umrechnung des allgemeinen Ausdrucks

$$A = R \cdot \nu \cdot \int \frac{T \cdot dV}{V} \quad \text{benutzen.}$$

Durch Logarithmierung der ersten Gleichung erhalten wir:

$$\log \text{nat } T + (\gamma - 1) \cdot \log \text{nat } V = \log \text{nat } C,$$

woraus folgt: $\log \text{nat } V = \frac{1}{(\gamma - 1)} \cdot \log \text{nat } C - \frac{1}{(\gamma - 1)} \cdot \log \text{nat } T.$

Differenzieren wir diese Gleichung, so wird

$$\frac{dT}{T} = -\frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{dV}{V}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die obige Gleichung für A ein, so erhalten wir:

$$A = -\frac{R \cdot \nu}{\gamma - 1} \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{R \cdot \nu}{\gamma - 1} (T_1 - T_2).$$

Diese Arbeit wird beim Heben des Kolbens vom Gase geleistet, und hierbei kühlt sich das Gas von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 ab. Während nun bei der isothermen Ausdehnung die Anfangstemperatur durch beibehalten wird, daß dem Gase eine entsprechende Wärmemenge von außen zuströmt, findet bei der adiabatischen Zustandsänderung keine Wärmezufuhr von außen statt; daher bleibt die Temperaturerniedrigung bestehen. Bei diesem Vorgange müssen natürlich alle Wandungen des Zylinders, auch der Boden, für Wärme undurchlässig sein.

Die ganze geleistete Arbeit wird bei einer adiabatischen Zustandsänderung eines Gases dem Energieinhalt des Gases entnommen.

Bei der adiabatischen Ausdehnung besteht zwischen dem Drucke und dem Volumen die durch das Poissonsche Gesetz bestimmte Beziehung $p \cdot V^\gamma = C$. Auch in diesem Falle nimmt der Druck ab, wenn das Volumen vergrößert wird. Soll der Umwandlungsprozeß eines Teiles der im Gase enthaltenen Energie in Arbeit so vor sich gehen, daß in jedem Augenblicke Gleichgewicht besteht, so muß dafür gesorgt werden, daß sich die Belastung dem Poissonschen Gesetze entsprechend ändert, wenn sich das Volumen des Gases ändert. Denken wir uns wieder wie vorhin durch eine geeignete Vorrichtung die selbsttätige Regelung der Belastung des Kolbens ausgeführt, so kann der Kolben gehoben werden, und es kann dadurch ein Betrag des Energieinhaltes des Gases diesem in der Form von Wärme entzogen werden, der nun in mechanische Arbeit umgewandelt wird; hierbei kühlt sich das Gas ab.

Die tiefste Temperatur, die ein Körper annehmen kann, ist die des absoluten Nullpunktes. Setzen wir demnach $T_2 = 0^\circ \text{ abs.}$, so erhalten wir den Gesamtwert der Energie, die dem Gase entzogen werden kann, nämlich

$$A_{\text{max}} = \frac{R \cdot \nu \cdot T_1}{\gamma - 1}.$$

Nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze ist $R \cdot \nu \cdot T = p \cdot V$, also können wir dem letzten Ausdrucke die Form geben:

$$A_{\text{max}} = \frac{p \cdot V}{\gamma - 1}.$$

Ob das Gas bei der absoluten Temperatur Null noch einen gewissen Energieinhalt hat, ist eine müßige Frage, da voraussichtlich bei dieser Temperatur kein Körper mehr gasförmig ist. Setzen wir aber den Energieinhalt

des Gases bei 0° abs. gleich Null, so stellt der letzte Ausdruck auch den gesamten Energieinhalt E bei der Temperatur T dar. Es ist dann

$$E = \frac{p \cdot V}{\kappa - 1}.$$

Die in der Volumeneinheit enthaltene Gesamtenergie des Gases, die Energiedichte (S. 183), ist nach der letzten Gleichung $\frac{E}{V} = \frac{p}{\kappa - 1}$.

Denken wir uns den Kolben im Zylinder abwechselnd gehoben und gesenkt, so spielt sich abwechselnd der Vorgang der Umwandlung von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme ab. Wenn aber der Kolben aus einer bestimmten Stellung entfernt und dann wieder in dieselbe zurückgekommen ist, so ist auch die ursprüngliche Verteilung der beiden Summanden wieder hergestellt. Es kann demnach durch einen periodischen Vorgang von abwechselnden adiabatischen Ausdehnungen und Verdichtungen eines Gases diesem nicht dauernd Wärme in der Form von mechanischer Energie entzogen werden.

Die Menge der bei einem adiabatischen Vorgange ungewandelten Energie ist nur abhängig von der Temperaturdifferenz des Anfangs- und des Endzustandes.

Wenden wir dieses Ergebnis auf die Fig. 540 an, so ergibt sich, daß dieselbe Energiemenge umgewandelt wird, wenn das Gas aus dem durch A bezeichneten Zustande in den Zustand D längs der Adiabaten AD übergeht, als wenn es von dem Zustande B in den Zustand C längs der Adiabaten BC übergeht, da beide Adiabaten zwischen denselben Isothermen liegen, da also die Anfangs- und die Endtemperaturen bei beiden Wegen AD und BC übereinstimmen.

§ 160. Ausdehnung eines komprimierten Gases ohne äußere Arbeitsleistung.

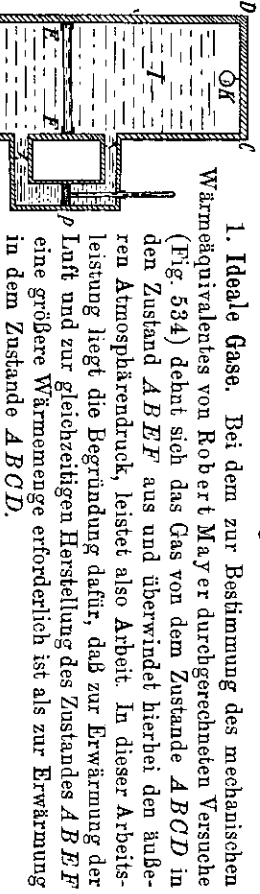


Fig. 543. Versuchsordnung von Hirn.

1. Ideale Gase. Bei dem zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes von Robert Mayer durchgerechneten Versuche (Fig. 534) dehnt sich das Gas von dem Zustande $ABCD$ in den Zustand $ABEF$ aus und überwindet hierbei den äußeren Atmosphärendruck, leistet also Arbeit. In dieser Arbeitsleistung liegt die Begründung dafür, daß zur Erwärmung der Luft und zur gleichzeitigen Herstellung des Zustandes $ABEF$ eine größere Wärmemenge erforderlich ist als zur Erwärmung in dem Zustande $ABCD$.

Denken wir uns nach Fig. 543 einen abgeschlossenen, mit Luft gefüllten Zylinder, der in der Mitte durch eine Glasscheibe EF vollkommen luftdicht abgeschlossen ist, dessen beide Teile aber durch die Luftpumpe P miteinander in Verbindung stehen, so können wir mit der Pumpe P alle Luft aus dem einen Teile (I) des Zylinders heraus und in den anderen (II) hineinpumpen. Nachdem so der Inhalt von I nach II überführt worden ist, wird der

§ 160. Ausdehnung eines komprimierten Gases ohne äußere Arbeitsleistung 501

ganze Apparat in einem Kalorimeter auf eine bestimmte meßbare, in allen Teilen der Anordnung gleiche Temperatur gebracht. Dann wird die trennende Glasscheibe EF durch eine in K bisher festgehaltene und dann losgelassene Eisenkugel zertrümmert. Die Luft in II dehnt sich ohne Arbeitsleistung auf beide Räume I und II plötzlich aus, und im Kalorimeter tritt keine Temperaturveränderung ein. Dieser Versuch ist mit dem beschriebenen Erfolge von Hirn wirklich ausgeführt worden. Die Hirnsche Anordnung stimmt im wesentlichen mit der in Fig. 543 dargestellten überein.

Joule wiederholte den Versuch in folgender Abänderung: Er verband zwei gleichgroße Metallzylinder R_1 und R_2 (Fig. 544) durch eine mit einem Hahne versehene Röhre und stellte sie in ein Gefäß mit Wasser, das als Kalorimeter diente. Den einen Zylinder R_1 machte er luftleer, während er den zweiten Zylinder R_2 mit komprimierter Luft füllte. Öffnete er nun den Verbindungshahn, so strömte ein Teil der Luft aus dem einen Zylinder in den anderen, dehnte sich also auf das doppelte Volumen aus, ohne dabei eine Arbeit zu verrichten. Er beobachtete keine Temperaturänderung im Kalorimeter, woraus folgt, daß das Gas seine ursprüngliche Temperatur beibehalten hatte, ohne Wärme aufzunehmen oder abzugeben.

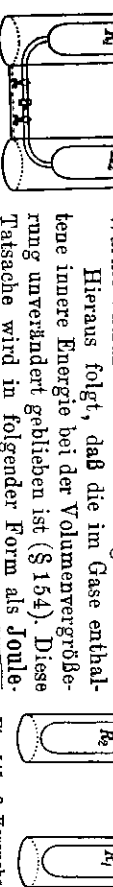


Fig. 544. 1. Versuchsordnung von Joule.

Die innere Energie einer auf unveränderlicher Temperatur gehaltenen Menge eines (idealen) Gases ist unabhängig von ihrem Volumen.

Nach § 154 ist die innere Energie der absoluten Temperatur proportional.

Das Joulesche Gesetz steht nicht in Widerspruch mit der Tatsache, daß eine Gasmasse bei ihrer Ausdehnung mechanische Arbeit leisten kann; denn wenn sie sich mit Arbeitsleistung ausdehnt, erniedrigt sich ihre Temperatur; daher muß ihr von außen wieder Wärmeenergie zugeführt werden, wenn sie ihre ursprüngliche Temperatur beibehalten soll.

Nach dem Jouleschen Gesetze zeigt ein Gas auch bei adiabatischer Ausdehnung nur eine Abkühlung, wenn mit der Ausdehnung eine äußere Arbeitsleistung verbunden ist; die Poissonsche Zustandsgleichung gilt also nur für Gleichgewichtszustände (S. 497), d. h. für sehr langsame Volumenänderungen. Bei den Versuchen von Hirn und Joule erfolgt der Druckausgleich nicht in der Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen, sondern „turbulent“.

Joule änderte dann den Versuch in der durch Fig. 545 dargestellten Weise ab, indem er die beiden Gefäße, von denen R_1 luftleer und R_2 mit komprimierter Luft gefüllt war, in zwei getrennte gleiche Kalorimeter setzte und dann die Verbindungsröhre öffnete. Jetzt wurde das Wasser in dem Kalorimeter, in dem R_1 stand, erwärmt und in dem Kalorimeter, in dem R_2 stand, um genau denselben Betrag abgekühlt. In der Tat dehnt sich ja die Luft in R_2 nur im ersten Augenblicke ohne äußere Arbeitsleistung aus; wenn sich aber schon Luft in R_1 befindet, so muß die später einströmende Luft den Druck der schon vorhandenen Luft überwinden. Die Temperatur der gesamten Luftmenge wurde aber nicht verändert;

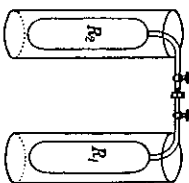


Fig. 545. 2. Versuchsordnung von Joule.

also wurde im ganzen keine Wärme erzeugt oder verbraucht. Die innere Energie der gesamten Luftmenge war unverändert geblieben. — Einen ähnlichen Versuch hatte übrigens schon Gay-Lussac angestellt, auf welchen sich Robert Mayer bei der Berechnung des Wärmäquivalentes (§ 152, S. 478) beziehen konnte. Gay-Lussac arbeitete ohne Kalorimeter; er hatte in den beiden Gefäßen einer der Fig. 545 entsprechenden Anordnung Thermometer angebracht und beobachtete nach dem Druckausgleich, daß das Thermometer im vorher luftleeren Gefäße um ebensoviel gestiegen war, als das in dem vorher mit Druckluft gefüllten gefallen war.

2. Wirkliche Gase. Aus den beschriebenen Versuchen ergab sich, daß ein Gas, das sich ohne äußere Arbeitsleistung ausdehnt, keine Temperaturveränderung erfährt. Dieses Ergebnis ist aber für wirkliche Gase nicht streng richtig.

W. Thomson und Joule wiederholten 1852 die Versuche über die Ausdehnung der Gase ohne Arbeitsleistung mit folgender sinnreichen Abänderung: In einem Behälter wurde das zu untersuchende Gas zusammengedrückt und der Druck durch eine Pumpe unveränderlich aufrechterhalten. Dann strömte es durch ein möglichst vollkommen gegen Wärmeabgabe und Wärmeaufnahme geschütztes Rohr in einen anderen Behälter, in dem der Druck ebenfalls unveränderlich, aber niedriger als im ersten Behälter gehalten wurde. In dem Rohre (Fig. 546) befand sich ein aus zusammengepreßter Seide oder Wolle gebildeter durchlässiger Pfropfen P , der von dem Gase langsam durchströmt wurde. Die durch die Reibung entstehende Wärme ist dabei so gering, daß sie nicht in Betracht kommt. Nach einiger Zeit war ein stationärer Zustand eingetreten, in dem weder Wärme aufgenommen noch abgegeben wurde. Nun wurde die Temperatur des Gases vor und hinter dem Pfropfen sehr genau mit Thermoelementen bestimmt. Es ergab sich ein Temperaturunterschied. Er betrug für die Atmosphäre Druckunterschied für Luft, Sauerstoff und Stickstoff ungefähr $-1/4^{\circ}\text{C}$, für Kohlendioxid etwa $-5/4^{\circ}\text{C}$. Für Wasserstoff war die Temperaturänderung sehr viel kleiner und von umgekehrtem Sinne, es trat unter sonst gleichen Umständen bei der Ausdehnung eine Erwärmung von etwa $1/40^{\circ}\text{C}$ ein. Allgemein nahm der Temperaturunterschied bei erhöhter Versuchstemperatur ab und wurde bei niedrigerer Versuchstemperatur größer.

Fig. 546. Rohr mit Wattle-Pfropf.

Aus ihren Versuchen leiteten W. Thomson und Joule die empirische Formel $\Delta T = \mu \cdot \Delta p \cdot \left(\frac{T_0}{p}\right)^2$ ab, in der μ für Luft bei $T = T_0 = 273^{\circ}$ den Wert 0,275, für Kohlendioxid den Wert 1,39 hat; ΔT ist hierin die Temperaturabnahme, Δp die Druckabnahme, $T_0 = 273^{\circ}\text{C}$ und T die Versuchstemperatur nach absoluter Skala. Als wichtiges Ergebnis ist also zu beachten, daß die Temperaturdifferenz dem Quadrate der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist, also um so größer ist, je niedriger die Temperatur ist.

Später (1902) konnte Olszewski zeigen, daß abwärts von der „Inversionstemperatur“¹⁾ — $80,5^{\circ}\text{C}$ auch das Verhalten des Wasserstoffs normal wird, bei der Ausdehnung ohne äußere Arbeit also auch eine Abkühlung eintritt. Man gelangt beim Vergleiche dieses verschiedenen Verhaltens der Gase im „Joule-Kelvin-Effekt“ zu der Vorstellung, daß die Abkühlung bei der Ausdehnung um so

1) inversio (lat.) = Umkehrung.

geringer ist, je weiter das Gas von seiner Kondensation (S. 469) entfernt ist. Daran kann man schließen, daß bei idealen Gasen die Temperaturänderung verschwinden müßte.

§ 161. Kreisprozesse.

Die Zustandsänderung eines Körpers oder eines Körpersystems ist meistens mit einer gleichzeitigen Änderung der im Körper enthaltenen Energie verbunden, indem ein Teil der Energie eine andere Form annimmt; jedoch bleibt die Energiesumme unverändert. Wenn z. B. ein Körper von einer gewissen Höhe herabfällt, so wird ein Teil seiner potentiellen Energie in kinetische Energie umgewandelt. Findet dann eine Rückverwandlung in den ursprünglichen Zustand des Körpers statt, so nimmt auch die Energie ihre anfängliche Form und Größe wieder an. In solchem Falle sagt man: der Körper hat einen Kreisprozeß ausgeführt.

Als Beispiel eines Kreisprozesses sei aus der Mechanik das in § 36 besprochene Pendel erwähnt, bei dem die Umwandlung der potentiellen in kinetische Energie und die Rückverwandlung in regelmäßigen Wechsel erfolgen. Wenn der Bewegung des Pendels keine Bewegungshindernisse entgegenstehen, so bleibt seine Schwingungsbreite unverändert. Wenn dagegen der Luftwiderstand die Schwingungsbreite verändert, so findet ein scheinbarer Energieverlust statt. In Wirklichkeit aber hat das Pendel einen Teil seiner Energie an die Luft abgegeben. In diesem Falle sagt man, das Körpersystem des Pendels sei nicht geschlossen, da sich Körper (Luft) an dem Umwandlungsprozesse beteiligen, die nicht eigentlich zu dem Pendel gehören.

Bei einem Kreisprozesse kann ein Teil der Energie in Wärmeenergie umgewandelt werden; es muß aber am Ende des geschlossenen Kreisprozesses die Wärmeenergie wieder zurückverwandelt worden sein. Als Beispiel eines solchen geschlossenen Kreisprozesses erwähnen wir den oben auf S. 500 erwähnten Vorgang der adiabatischen Zustandsänderung eines Gases, das sich in einem Behälter befindet, dessen Wände für Wärme undurchlässig sind, wenn das Gas wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgekehrt ist, so hat auch die Energie wieder ihre ursprüngliche Form angenommen.

Ein Gas, das sich isotherm ausdehnt, entnimmt während der Ausdehnung Wärmeenergie aus einem Wärmebehälter, der sich außerhalb des den eigentlichen Prozeß durchlaufenden Körpersystems befindet (S. 497). Wenn aber das Gas wieder isotherm in seinen Anfangszustand zurückgebracht worden ist, so ist auch die im ersten Teile des Prozesses aufgenommene Wärmeenergie wieder in den Wärmebehälter abgefließen. Man kann auch diesen Prozeß noch einen Kreisprozeß nennen, obgleich zeitweise der Energieinhalt des Körpers verändert gewesen ist. Bezieht man den Wärmebehälter in das System mit ein, so bildet das arbeitende Gas mit diesem ein abgeschlossenes System, das bei dem beschriebenen Vorgänge einen völligen Kreisprozeß durchmacht. In den erwähnten Prozessen war der Weg, auf dem die Rückverwandlung der Energie erfolgte, genau entgegengesetzt dem Wege, auf dem die

erste Verwandlung erfolgt war. Das ist aber nicht unbedingt erforderlich, da die Energie eine Skalargröße ist, die vom Wege unabhängig ist. Denken wir uns etwa eine Kugel an dem höchsten Punkte einer kreisförmig gebogenen Röhre, die der fallenden Kugel als Führung dient, so würde diese Kugel, wenn sie losgelassen wird, in der einen Hälfte der Röhre herabfallen und in der anderen wieder bis zu denselben Punkte emporsteigen. Auch hier findet eine Umwandlung der potentiellen Energie in kinetische und eine vollständige Rückverwandlung statt, obgleich der Hinweg vom Rückwege verschieden ist.

Wenn die eben erwähnte Kugel wieder ihre Ausgangslage erreicht hat, so befindet sich alles wieder im alten Zustande. Der mechanische Vorgang des Fallens der Kugel ist also ein umkehrbarer. Allgemein nennt man einen Prozeß umkehrbar oder reversibel, wenn auf irgendwelche Weise und mit irgendwelchen Mitteln völlig der Anfangszustand wieder erreicht werden kann, aber so erreicht werden kann, daß wirklich alle an Prozesse beteiligten Körper wieder genau ihren Anfangszustand erlangen. Ist eine solche Rückkehr nicht möglich, so heißt der Prozeß nicht umkehrbar oder irreversibel. Es ist also zur Charakterisierung eines Prozesses als reversibel zunächst nicht erforderlich, daß er auf genau gleichem Wege rückgängig zu machen ist, sondern er ist als umkehrbar anzusehen, wenn die völlige Wiederherstellung des Ausgangszustandes auf irgendwelchem Wege so erreicht wird, daß das ganze beteiligte System ihn erreicht. Ist das nicht möglich, so ist der Prozeß als irreversibel zu bezeichnen. (Siehe indessen den Schluß von § 164, II. Hauptsatz der Wärmehlehre.) Wenn bei einem Vorgange ein Systemteil, ein an Vorgänge beteiligter Körper, wieder in seinen Anfangszustand gelangt, so sagt man: der Systemteil, der Körper, hat einen Kreisprozeß durchgemacht. Bei diesem Kreisprozesse können gleichzeitig andere Systemteile sich verändert haben. Gelangen bei Rückwärtsdurchlaufung des Kreisprozesses mit dem Körper auch alle übrigen am Vorgange beteiligten Systemteile in den Anfangszustand zurück, so spricht man von einem reversiblen Kreisprozeß. Die Betrachtung solcher umkehrbarer Kreisprozesse spielt eine große Rolle in der Thermodynamik (S. 514).

Ein allgemeines experimentelles Kriterium dafür, ob ein Prozeß umkehrbar ist oder nicht, läßt sich von vornherein nicht angeben. Zum Verständnisse des Unterschiedes zwischen einem umkehrbaren und nicht umkehrbaren Prozesse behandeln wir die Vorgänge beim Falle einer Stahlkugel auf eine Unterlage:

Wenn die Kugel aus einer gewissen Höhe losgelassen wird, besitzt sie eine durch ihre Lage zur Unterlage bedingte potentielle Energie, die sie während des Falles vollständig in kinetische Energie umwandelt. Denken wir uns die Kugel auf eine absolut elastische Stahlplatte fallen, so wandelt sich die kinetische Energie der Kugel beim Auftreffen auf die Stahlplatte in potentielle Energie der elastischen Formänderung beider Körper. Dann findet sofort eine Rückbildung der Formänderung statt, und die Kugel verläßt die Stahlplatte wieder mit derselben kinetischen Energie, mit der sie unten

ankam. Beim Aufsteige findet wieder eine Rückverwandlung in potentielle Energie statt, und in dem Augenblicke, wo die Kugel wieder an ihren Ausgangspunkt zurückgekommen ist, hat auch ihre Energie wieder die Form angenommen, die sie ursprünglich gehabt hat. In diesem Prozesse haben sich alle einzelnen Teile von selbst umgekehrt. Der beschriebene Prozeß ist ein rein mechanischer, und wie dieser, so sind alle rein mechanischen Vorgänge in allen ihren Einzelheiten reversibel. Das gleiche gilt auch von allen rein elektromagnetischen Vorgängen.

Fällt dagegen die Stahlkugel auf eine unelastische Bleiplatte, so wandelt sich ihre kinetische Energie bei der Formänderung der Bleiplatte durch Reibung in Wärmeenergie um. Nun tritt aber keine Rückverwandlung der Wärmeenergie ein; vielmehr gleicht sich die Temperaturerhöhung, die die Bleiplatte an dem Aufschlagpunkte erfahren hat, über die ganze Unterlage aus. Der Prozeß verläuft demnach nicht rückwärts, und es gelingt durch kein Mittel, die zerstreute Wärmeenergie wieder zu sammeln und sie nun wieder so umzuwandeln, daß die Kugel in die Höhe steigt. Dieser Prozeß verläuft nur in dem einen Sinne, aber niemals in dem andern: er ist nicht umkehrbar.

Sobald also ein Prozeß nicht rein mechanisch im gewöhnlichen Sinne des Wortes verläuft, sondern Reibung und durch sie erzeugte Wärme ins Spiel tritt, verliert er die Umkehrbarkeit, er wird irreversibel. Ebenso werden die umkehrbaren elektromagnetischen Vorgänge irreversibel, sobald in Gegenwart unvollkommener Leiter oder Isolatoren die der Reibungswärme ähnliche Stromwärme erzeugt wird. Und da streng genommen kein reiner mechanischer Vorgang ohne Reibung verläuft und kein Isolator oder Leiter ein vollkommenere ist, so verlaufen alle an der irdischen Materie sich abspielenden mechanischen und elektrischen Vorgänge genau genommen irreversibel, und ihre Reversibilität ist nur eine, wenn auch oft sehr nahe der Wirklichkeit entsprechende Abstraktion. Außer dem Vorgange der Reibung gibt es weitere nicht umkehrbare Prozesse.

Wenn in einem abgeschlossenen, d. h. nicht durch von außen einströmende oder nach außen abfließende Energie beeinflussten Systeme Vorgänge von selbst eintreten oder durch eine nur auslösende Wirkung wie Öffnen eines Hahnes, in Berührung bringen zweier Körper, Schließen eines elektrischen Kontaktes oder dgl. hervorgerufen werden, so erweisen sich solche Prozesse auch stets als irreversibel.

Beispiele: Druckausgleiche in einem Gase, Temperaturausgleich durch Wärmeleitung oder Strahlung, Konzentrationsausgleich durch Diffusion u. a. m. Sticht man genauer zu, so bemerkt man, daß bei diesen Vorgängen stets ein Parameter unbestimmt ist, wenn dieselben mit endlicher Geschwindigkeit vor sich gehen. Öffnet man etwa den Hahn eines Gefäßes, in dem Gas unter Druck ist, oder läßt das Gas plötzlich einen Kolben gegen einen äußeren endlichen Unterdruck treiben, so entsteht eine *turbulente* Bewegung, bei welcher das Gas einen unbestimmten Druck annimmt. Man kann in einem sol-

chen Falle eine vom Gase geleistete Arbeit infolgedessen auch nicht durch den Ausdruck $\int p dv$ bestimmen. Dies kann man nur dadurch erreichen, daß man das Gas in unendlich kleinen Druckstufen sich unendlich langsam ausdehnen läßt, indem man das Gefäß etwa stufenweise mit einer sehr großen Anzahl von Behältern in Druckausgleich treten läßt, deren jeder einen ganz wenig niedrigeren Gasdruck aufweist als der vorhergehende, oder indem man den Kolben allmählich langsam in kleinen Gewichtsstufen entlastet (S. 497). So kann man den ursprünglichen Gasdruck allmählich verkleinern. Diese Art der Gasausdehnung wäre reversibel, denn man braucht das Gefäß nur in umgekehrter Reihenfolge mit allen Behältern in Verbindung zu bringen oder das Gewicht des Kolbens langsam wieder auf den alten Betrag zu erhöhen, um den ganzen Vorgang rückgängig zu machen. Ebenso würde es sich mit Wärmeleitung oder Strahlung gestalten, wenn man die Druckbehälter durch Wärmebehälter sehr kleiner Temperaturstufen ersetzt, mit denen man einen Körper folgerweise in Temperaturausgleich treten läßt. Es ergibt sich aus dieser Betrachtung, daß ein umkehrbarer Prozeß nur unendlich langsam verlaufen kann, so daß das System ständig in einem Druck- oder Temperaturgleichgewichte bzw. in einem nur unendlich wenig davon abweichenden Zustande sich befindet. Dann nehmen Druck und Temperatur (ebenso Konzentration usw.) in jedem Augenblicke bestimmte Werte an. In Wirklichkeit können die Vorgänge ziemlich schnell verlaufen und dabei immer noch sehr angenähert umkehrbar bleiben, ein Gas z. B. verhältnismäßig schnell strömen, weil seine einzelnen Teilchen sehr große Eigengeschwindigkeiten haben und den bestimmten Druck darum sehr schnell herstellen. Zur mathematisch strengen Umkehrbarkeit gehört aber stets eine unendliche Langsamkeit des Vorganges. Bei endlichen den Vorgang treibenden Druck- oder Temperaturdifferenzen verläuft der Vorgang von selbst irreversibel, kann aber mit Hilfe besonderer Vorrichtungen und Eingriffe reversibel geführt werden. Alle physikalischen, endlich schnell verlaufenden und nicht rein mechanischen (oder elektromagnetischen) Vorgänge sind daher streng genommen irreversibel. Die rein mechanischen und elektromagnetischen Vorgänge sind reversibel. Das ist ein grundsätzlicher Unterschied, welcher es unmöglich machen sollte, die physikalischen Vorgänge mechanistisch erklären zu wollen. Um aus dieser Schwierigkeit herauszukommen, hat Ludwig Boltzmann¹⁾ uns den Weg gewiesen, indem er nachwies, daß die Selbstumkehr der irreversiblen Vorgänge nicht absolut unmöglich, sondern nur im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, so unwahrscheinlich, daß man dafür praktisch die Unmöglichkeit einsetzen kann. Der Grund dafür ist in dem verwickelten Aufbau der am Vorgange beteiligten Materie, aus einer ungeheuren Zahl von einzelnen Atomen und Molekülen zu finden. Bei der Untersuchung der physikalischen Vor-

gänge hat man die Aufmerksamkeit auf die Bewegung dieser kleinsten Teilchen zu richten und auf die Verteilung der Bewegungen unter ihnen. Die Erklärung aller Erscheinungen auf Grund dieser Bewegungen wäre eine mechanistische Deutung derselben und bildet die Aufgabe der sog. statistischen Mechanik.

Nehmen wir an, ein Gefäß sei in zwei Kammern A und B geteilt, und es befänden sich zwei Teilchen 1 und 2 darin, die regellos hin und her fliegen. Dann sind 4 Zustände möglich und gleich wahrscheinlich, nämlich 1 in A und 2 in B oder 2 in A und 1 in B oder 1 und 2 in A oder 1 und 2 in B . Die Wahrscheinlichkeit, daß in A sich beide Teilchen befinden, ist also $\frac{1}{4}$. Bereits bei drei vorliegenden Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich alle in A und keines in B befinden, wesentlich geringer, und mit weiter wachsender Teilchenzahl sinkt die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes schnell, um bei sehr hoher Teilchenzahl verschwindend gering zu werden. Je geringer die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses ist, um so länger wird man auf sein Eintreten warten müssen. Nun haben wir es bei einem Gase mit einer ungeheuren Zahl einzelner Moleküle zu tun, und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem größeren Raumteil einmal zufällig eine so beträchtliche Anzahl von Molekülen über den Durchschnittswert vorhanden ist, daß man eine momentane Druckänderung in diesem Raumteile mit einem äußerst schnell wirkenden Manometer bemerken kann, wird bereits verschwindend gering. In einem sehr kleinen Raumgebiete können wohl solche Verdichtungen momentaner Dauer eintreten; bei der Schnelligkeit der Bewegungen ist die Zeitdauer derartiger Klumpenbildungen indessen eine sehr geringe. Was wir mit einem Manometer messen, ist ein örtlicher und zeitlicher Mittelwert über einen größeren Raumteil und selbst bei sehr schnell anzeigenden Druckmessern doch immer noch über eine verhältnismäßig große Zeitdauer. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Momentanzustand eintritt, bei dem ein Raumteil eine große Verdichtung von Gasmolekülen aufweist, kann man etwa in Parallele setzen mit der Wahrscheinlichkeit dafür, daß man eine große Anzahl von Würfeln gerade so wirft, daß sie alle 6 zeigen, oder dafür, daß beim Ausschütten eines großen Sackes mit Lettern längs einer Linie gerade zufällig der Bibeltext sich ergibt. Die genannten Fälle sind durchaus möglich, sie sind aber unendlich wenig wahrscheinlich. „Unmöglich“ und „unendlich unwahrscheinlich“ ist dem Erfolge nach wohl das gleiche, aber doch von grundsätzlicherem Unterschiede! Wie ist völlig unwahrscheinlich, daß einmal, selbst vorübergehend, in einem ausgedehnteren Bereiche ein erheblicher Überschuß der schneller bewegten, d. h. höher temperierten Teilchen sich befindet. Und daß sogar über eine zur Messung ausreichende Zeit integriert, ein den Mittelwert übersteigender Temperaturwert des Bereiches vorkommen sollte, ist von nochmals verschwindender Wahrscheinlichkeit (s. dazu § 168, auch § 184).

So sehen wir, daß die Druck- und Temperaturausgleichsvorgänge und ebenso ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion, welche wir als irrever-

1) Ludwig Boltzmann (1844—1906) ist durch tiefgründige und gründliche Untersuchungen einer der Begründer der kinetischen Gastheorie. Er war Professor der theoretischen Physik, meist in Wien.

sibel kennen, in ihrer Umkehr zwar nicht unmöglich, aber doch unendlich unwahrscheinlich sind. Nicht umkehrbar, irreversibel ist ein Vorgang, dessen Umkehr unendlich unwahrscheinlich ist.

§ 162. Der Carnotsche Kreisprozeß.

Erst in den Wärmekraftmaschinen (z. B. der Dampfmaschine) hat der Mensch die Möglichkeit gewonnen, sich die gewaltigen Energiemengen nutzbar zu machen, die uns heute unentbehrlich sind. In diesen Maschinen wird die Wärmeenergie des Verbrennungsprozesses in mechanische Energie umgewandelt. Schon bald nach der Erfindung der Dampfmaschinen hat man eingesehen, daß in ihnen nur ein Teil der aufgewandten Wärmeenergie in mechanische Energie umgewandelt wird. Man ist daher sehr bald bestrebt gewesen, den Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschinen möglichst groß zu machen. Zuerst hat Sadi Carnot 1824 (S. 481) durch theoretische Überlegungen den besten Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine ausgerechnet. Der Carnotsche Kreisprozeß ist daher für die Entwicklung der Theorie aller Wärmekraftmaschinen von grundlegender Bedeutung geworden.

In § 159 haben wir entwickelt, daß durch die isotherme Zustandsänderung eines Gases eine beliebig große Menge von Wärmeenergie in mechanische Arbeit umgewandelt werden könnte, wenn sich das Gas in einem Zylinder ausdehnen würde, der unendlich lang ist. Es ist selbstverständlich, daß eine Maschine mit einem unendlich langen Zylinder nicht hergestellt werden kann, und daraus folgt, daß man durch die isotherme Ausdehnung eines Gases auch nur eine endliche, durch die Gleichung

$$A = R \cdot T \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

bestimmte Wärmemenge in mechanische Arbeit umwandeln kann. Aus dieser Gleichung geht hervor, daß bei jeder praktisch ausgeführten Maschine der umwandelbare Betrag nicht sehr groß ist, wenn man nicht Gaszylinder von außerordentlicher Größe verwenden will. Will man daher eine für praktische Zwecke genügend große Menge von mechanischer Arbeit erzeugen, so muß man den das Gas abschließenden Kolben wieder in seine Anfangslage zurückbringen und den Arbeitsbetrag durch wiederholte isotherme Ausdehnung, also vermittels einer periodisch wirkenden Vorrichtung, vermehren. Würde man aber das ausgedehnte Gas wieder isotherm auf seinen Anfangszustand zurückbringen, so würde die bei der Ausdehnung gewonnene mechanische Arbeit wieder vollkommen aufgebraucht werden. Man würde am Schlusse dieses Vorganges genau so viele Wärme haben, als man im Anfange gehabt hat, aber man würde nichts an mechanischer Arbeit gewonnen haben.

Wir haben nun schon in § 159 erwähnt, daß der bei der isothermen Ausdehnung umwandelbare Betrag an Wärmeenergie proportional ist mit der absoluten Temperatur des Gases, und wir haben auch dort schon erwähnt, daß man mechanische Arbeit gewinnen könnte, wenn man die Kom-

pression des Gases bei einer niedrigeren Temperatur ausführen würde, als die Ausdehnung. Auf diese Überlegung gründet sich die Anordnung der folgenden (idealen) Wärmekraftmaschinen (Fig. 547).

In einem Zylinder, dessen Mantel wärmeundurchlässig, dessen Boden EE aber für Wärme vollkommen durchlässig ist, sei eine bestimmte Gasmenge durch einen leicht beweglichen, aber für Wärme vollkommen undurchlässigen Kolben abgeschlossen. An den wärmedurchlässigen Boden sei ein Wärmebehälter angeschlossen, der auf unveränderlicher Temperatur gehalten werden kann, z. B. dadurch, daß er mit Wasser von beständiger Temperatur gefüllt wird; außerdem möge der wärmedurchlässige Boden durch einen Schieber S bedeckt werden können, der für Wärme vollkommen undurchlässig ist. Dieser Zylinder mit dem angeschlossenen Wärmebehälter ist in Fig. 547 in fünf aufeinanderfolgenden Phasen abgebildet. Die fünfte Phase möge mit der ersten vollkommen übereinstimmen, das Gas möge also einen vollkommenen Kreisprozeß ausführen.

In der ersten Phase wird der Wärmebehälter auf der Temperatur T_1 gehalten, und das Gas, das ursprünglich das Volumen V hat, dehnt sich isotherm aus, wobei sich der Kolben AD unter äußerer Arbeitsleistung nach rechts bewegt. Die hierzu erforderliche Energie wird dem Gase als Wärmemenge Q_1 aus dem Wärmebehälter mit der Temperatur T_1 zugeführt. Der Druck, den das Gas auf den Kolben ausübt, und der nun durch die Kolbenstange nach außen übertragen wird, nimmt allmählich ab, und zwar so, daß immer die Zustandsgleichung $p \cdot V = R \cdot T_1 \cdot v = \text{konst}$ erfüllt ist. So kommt der Kolben in die Lage BB (II).

Jetzt wird der Boden zwischen Zylinder und Wärmebehälter durch den wärmeundurchlässigen Schieber S bedeckt, und das Gas dehnt sich von nun an adiabatisch aus, wobei es sich auf die Temperatur T_2 abkühlt. Am Schlusse der Ausdehnung ist der Kolben in der Stellung CC (III) angekommen. Die Arbeit, die das Gas hierbei leistet, wird dem Gase selbst entnommen.

Jetzt wird der Wärmebehälter mit Wasser von der Temperatur T_2 , die das Gas infolge der adiabatischen Ausdehnung angenommen hat, gefüllt und der Schieber S wird wieder entfernt, damit der Boden wieder wärmedurch-

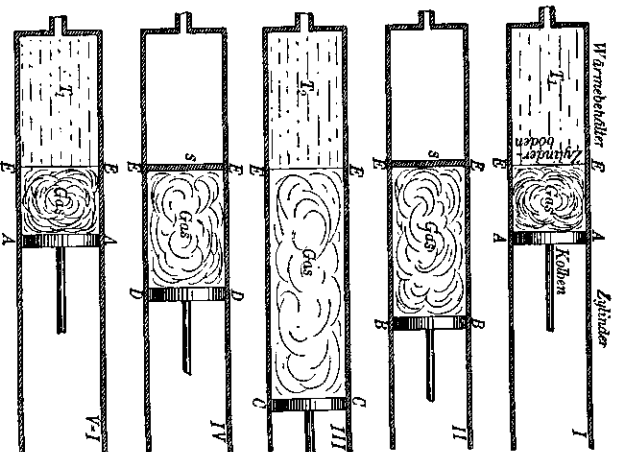


Fig. 547. Der Carnotsche Kreisprozeß.

lässig wird. Hierauf wird der Kolben wieder in den Zylinder unter Zuführung von äußerer mechanischer Arbeit hinhinbewegt, doch so, daß immer zwischen dem Druck des Kolbens und der Spannung des Gases Gleichgewicht besteht. Wäre der Boden nicht wärmedurchlässig, so würde sich das Gas hierbei natürlich erwärmen, aber die der zugeführten Arbeit gleichwertige Wärmemenge Q_2 fließt bei der Temperatur T_2 in den Wärmebehälter ab, und so kommt der Kolben in die Stellung DD (IV).

Jetzt wird wieder der Boden mit dem wärmeundurchlässigen Schieber S bedeckt, und der Zustand des Gases wird adiabatisch dadurch verändert, daß der Kolben wieder in die Stellung AA kommt ($V=I$). Die Stellung DD (IV) muß so gewählt werden, daß am Schlusse der ganzen Periode, also wenn der Kolben die Stellung AA wieder erreicht hat, das Gas wieder die Temperatur T_1 angenommen hat. Die hierbei aufgewandte mechanische Arbeit erhöht die Temperatur des Gases, ohne daß Wärme abgegeben wird. Nun wiederholt sich der ganze Vorgang aufs neue.

Um einen Überblick über die einzelnen Phasen der Periode zu gewinnen, stellen wir den Vorgang nach Clapeyron in Fig. 548 graphisch dar. Hier sind die beiden Isothermen für die Temperaturen T_1 und T_2 sowie zwei Adiabaten K_1 und K_2 gezeichnet, deren Schnittpunkte A , B , C und D die Zustände I, II, III und IV des Gases in der in Fig. 547 abgebildeten Wärmemaschine darstellen: Zuerst ändern sich p und V so, wie dies die Isotherme T_1 von A bis B angibt, und der Arbeitsbetrag, der dabei vom Gase geleistet wird, ist graphisch durch das Flächenstück $ABFE$ dargestellt. Dann erfolgt die Ausdehnung (Fig. 547 und 548) von BB bis CC adiabatisch; die hierbei geleistete Arbeit wird durch das von der Adiabate K_1 nach oben begrenzte Flächenstück $BCCF$ dargestellt. Die Kompression des Gases von CC bis DD erfolgt isotherm bei der Temperatur T_2 , und das Flächenstück $CDHG$, das nach oben von der Isotherme T_2 begrenzt ist, stellt die hierbei geleistete äußere Arbeit dar. Die Änderung DD nach AA erfolgt wieder adiabatisch, und der dabei notwendige äußere Arbeitsbetrag wird durch die Fläche $DAEH$ dargestellt, die nach oben durch die Adiabate K_2 begrenzt ist.

Im ganzen ergibt sich, daß die vom Gase geleistete Arbeit um den Betrag, der durch das Bogenviereck $ABCD$ dargestellt ist, größer ist als die Arbeit, die man von außen aufwenden muß, um das Gas wieder auf den Anfangszustand zu bringen. Es hat also ein Gewinn von mechanischer Arbeit stattgefunden, der dem Flächeninhalt des Bogenvierecks $ABCD$ entspricht.

Das Äquivalent für die so gewonnene mechanische Arbeit besteht darin, daß die Wärmemenge Q_2 , die dem Wärmebehälter (Fig. 547) beim Hinwege des

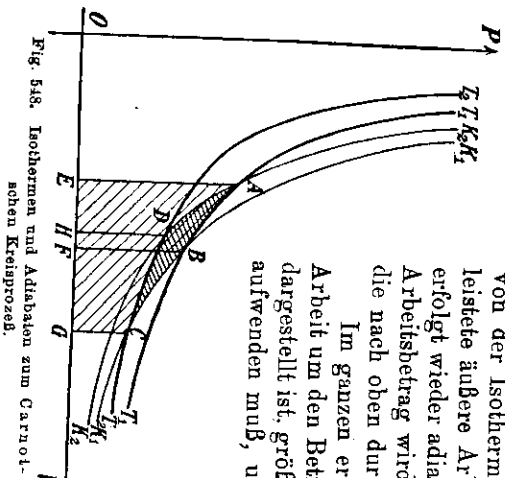


Fig. 548. Isothermen und Adiabaten zum Carnotschen Kreisprozess.

Kolbens von AA (I) nach BB (II) bei der hohen Temperatur T_1 entnommen worden ist, größer ist als die Wärmemenge Q_2 , die beim Rückwege des Kolbens von CC (III) nach DD (IV) dem Wärmebehälter mit der niederen Temperatur T_2 wieder zugeführt worden ist.

Die Arbeitsbeträge, die in den einzelnen Phasen des Kreisprozesses von dem Gase geleistet werden, können wir auf Grund der in § 159 abgeleiteten Gleichungen berechnen. Der Einfachheit halber messen wir die Wärmemenge, die aus dem Wärmebehälter in das Gas und umgekehrt, aus dem Gase in den Wärmebehälter überfließt, zunächst in mechanischem Maße. Wir können dann nachträglich diese Energiemenge in kalorischen Maß der Wärmemenge umrechnen. Wir wollen das Volumen und den Druck, die das Gas in jedem der durch die Kolbenstellungen AA , BB usw. bestimmten Zustände hat, durch entsprechende Zeiger also z. B. durch p_A , V_A usw. bezeichnen. Die Arbeitsbeträge, die bei den einzelnen Zustandsänderungen geleistet werden, sollen ebenfalls durch Zeiger bezeichnet werden. So soll z. B. A_{AB} den Arbeitsbetrag bezeichnen, der bei der Verschiebung des Kolbens aus der Stellung AA in die Stellung BB von dem Gase geleistet wird. Dann ergibt sich folgendes:

In der ersten Stufe AB (Fig. 548) des Prozesses wird dem Gase bei der Temperatur T_1 eine gewisse Wärmemenge $+Q_1$ zugeführt. Es leistet die dieser Menge äquivalente Arbeit (S. 497)

$$A_{AB} = R \cdot T_1 \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

In der zweiten Stufe BC des Prozesses wird eine im Gase enthaltene Wärmemenge ohne äußere Wärmezufuhr in mechanische Energie umgewandelt. Das Gas leistet die Arbeit

$$A_{BC} = \frac{R \cdot p}{\kappa - 1} (T_1 - T_2)$$

entsprechend S. 499, wobei die Temperatur des Gases von T_1 auf T_2 herabgeht.

In der dritten Stufe CD des Prozesses wird das Gas isotherm durch Zuführung von äußerer mechanischer Arbeit von C auf D verkleinert. Würde es sich von D auf C ausdehnen, so würde es dabei nach S. 497 die Arbeit $A_{DC} = R \cdot T_2 \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_C}{V_D} \right)$ leisten. Wird ihm umgekehrt dieser Energiebetrag zugeführt, wie es bei unserer Kompression von C auf D stattfindet, so können wir das auch so ausdrücken: Das Gas leistet auf dieser Stufe die Arbeit

$$A_{CD} = R \cdot T_2 \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_D}{V_C} \right),$$

eine Arbeitsleistung, die natürlich, wie der Wert des Logarithmus ohne weiteres zeigt, negativen Wert haben muß. Zugleich strömt aus dem Gase die bei der Kompression desselben entstehende, der Arbeit A_{CD} äquivalente Wärmemenge $-Q_2$ in den auf der Temperatur T_2 befindlichen Wärmebehälter ab. (Durch das negative Vorzeichen charakterisieren wir sie eben als aus dem Gase abströmend.)

In der vierten Stufe DA des Prozesses wird das Volumen des Gases adiabatisch verkleinert. Hierbei wird die mechanische Arbeit, die dem Gase bei der Bewegung des Kolbens von DD nach AA zugeführt wird, zur Erhöhung der Temperatur auf die anfängliche Temperatur T_1 verwandt. Würde sich das Gas adiabatisch von DD auf AA ausdehnen (unter Abkühlung von T_1 auf T_2), so würde es dabei nach S. 499 die Arbeit $A_{DA} = \frac{R \cdot v}{\kappa - 1} (T_1 - T_2)$ leisten. Wir können das nun, da dem Gase umgekehrt unter Kompression dieser Energiebetrag zugeführt wird, wieder so ausdrücken: Das Gas leistet auf der vierten Stufe die Arbeit

$$A_{DA} = \frac{R \cdot v}{\kappa - 1} (T_2 - T_1);$$

Wärmezu- oder -abfuhr findet dabei nicht statt.

Der letzte Wert ist entgegenesetzt gleich dem Werte von A_{BC} . Das ist zu erwarten gewesen, da der Arbeitsbetrag bei adiabatischer Zustandsänderung nur von der Temperaturdifferenz abhängt (S. 500) und diese in beiden Fällen dieselbe ist. Der Gewinn an mechanischer Energie ist demnach gleich der Differenz der absoluten Beträge von A_{AB} und A_{CD} . Wir finden diese Differenz, indem wir die vorhin berechneten Werte von A_{AB} und A_{CD} addieren, da in den entsprechenden Ausdrücken das Vorzeichen schon enthalten ist. Insgesamt hat also das Gas bei dem Kreisprozesse die mechanische Arbeit $A = A_{AB} + A_{BC} + A_{CD} + A_{DA} = A_{AB} + A_{CD}$ geleistet. Dieser Arbeitsleistung steht die Summe von zu- und abgeführter Wärme, nämlich der Betrag $Q = +Q_1 - Q_2$ gegenüber. Es stellt A den Gesamtbetrag der bei dem Prozess gewonnenen mechanischen Arbeit, Q den Gesamtbetrag der dabei verschwendeten Wärme dar; von letzterer wurde $|Q_1|$ bei der Temperatur T_1 aufgewandt, $|Q_2|$ bei der niedrigeren Temperatur T_2 wiedergewonnen. Die beiden Größen A und Q müssen nach dem ersten Hauptsatze äquivalent sein, d. h. es muß sein

$$A = \mathcal{E} \cdot Q,$$

wie es ein Blick auf die Einzelwerte, aus denen sich A und Q zusammensetzen, auch ohne weiteres bestätigt. Den Wert A können wir in folgender Weise umrechnen:

$$A = A_{AB} + A_{CD} = R \cdot T_1 \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + R \cdot T_2 \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_D}{V_C} \right),$$

also
$$A = R \cdot T_1 \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - R \cdot T_2 \cdot v \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_C}{V_D} \right).$$

Beachten wir nun, daß nach dem Poisson'schen Gesetze

$$V_A^{\kappa-1} \cdot T_1 = V_B^{\kappa-1} \cdot T_2 \quad \text{und} \quad V_B^{\kappa-1} \cdot T_1 = V_C^{\kappa-1} \cdot T_2,$$

ist, so folgt durch Division dieser beiden Gleichungen

$$\frac{V_B^{\kappa-1}}{V_A^{\kappa-1}} = \frac{V_C^{\kappa-1}}{V_D^{\kappa-1}}, \quad \text{also auch} \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}.$$

Daher können wir den Gesamtbetrag A der gewonnenen mechanischen Energie auch schreiben:

$$A = R \cdot v \cdot (T_1 - T_2) \cdot \log \text{nat} \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

Bilden wir das Verhältnis dieser gewonnenen Arbeitsmenge zu der Energiemenge A_{AB} , die dem Gase aus dem Wärmebehälter mit der Temperatur T_1 als Wärmeenergie zugeführt worden ~~ist~~ so erhalten wir:

$$\frac{A}{A_{AB}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Dieser Quotient stellt das Verhältnis der aus unserer Maschine gewonnenen mechanischen Arbeit zu der Energie dar, die ihr als Wärme bei der Temperatur T_1 zugeführt worden ist.

Ein Teil der ihr zugeführten Wärmeenergie ist während des Prozesses wieder als Wärmeenergie in den Wärmebehälter mit der niedrigeren Temperatur T_2 abgeflossen. Ihr Betrag $-Q_2$ ist durch den Ausdruck A_{CD} bestimmt. Es folgt unmittelbar das Verhältnis dieses Betrages zu dem Betrage an zugeführter Wärme durch Division der entsprechenden oben entwickelten Ausdrücke. Wir erhalten

$$-\frac{A_{CD}}{A_{AB}} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Wir haben bisher die Energiebeträge in mechanischem Maße ausgedrückt. Wir erhalten dieselben Beträge in kalorischem Maße, indem wir die oben berechneten Werte mit dem Wärmeäquivalente \mathcal{E} multiplizieren. Beträgt die dem Gase aus dem Behälter mit der Temperatur T_1 zugeführte Wärmemenge Q_1 und die in den Wärmebehälter mit der Temperatur T_2 abgeflossene Wärmemenge $-Q_2$, so ist $Q_1 = \mathcal{E} \cdot A_{AB}$ und $-Q_2 = \mathcal{E} \cdot A_{CD}$. Das Verhältnis der Energien wird durch dieses veränderte Maß nicht verändert. Daher können wir sofort schreiben:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{A_{AB}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{und} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{A_{CD}}{A_{AB}} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Als Endergebnis folgt daher:

Durch den Carnotschen Kreisprozeß können wir die Energie einer Wärmemenge Q_1 , die wir einem Wärmebehälter mit der hohen Temperatur T_1 entnehmen, in zwei Teile zerlegen, von denen der eine, durch den Quotienten $\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ bestimmte Teil als mechanische Arbeit gewonnen wird, während der andere, durch den Quotienten $1 - \mu = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ bestimmte Teil in einem Wärmebehälter mit der niedrigeren Temperatur T_2 abfließt. Der Quotient μ heißt der thermische Wirkungsgrad oder der Nutzeffekt des Carnotschen Kreisprozesses.

Der Carnotsche Kreisprozeß besteht, langsam ausgeführt, aus einer Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen. Im besonderen ist die

Voraussetzung gemacht worden, daß bei den beiden isothermen Phasen des Prozesses keine Temperaturdifferenz zwischen dem Gase und den Wärmebehältern besteht. Nur dann sind die gesamten Berechnungen richtig und haben Sinn. Hieraus folgt nach den Betrachtungen des vorigen Paragraphen, daß man den ganzen Prozeß auch in umgekehrter Richtung verlaufen lassen kann. Der Carnotsche Kreisprozeß ist ein umkehrbarer oder reversibler Prozeß. Führt man ihn in umgekehrter Richtung aus, so ist das Ergebnis:

Wenn man einem Wärmebehälter mit der niedrigen Temperatur T_1 eine Wärmemenge Q_2 entnimmt, und dem dem Prozeß ausführenden Gase eine mechanische Energiemenge von Betrage \mathcal{E} ($Q_2 - Q_1$) zuführt, so kann man die Wärmemenge Q_1 einem Wärmebehälter von der höheren Temperatur T_1 zuführen.

Der Grundgedanke des umgekehrten Carnotschen Kreisprozesses findet bei den sogenannten Kältemaschinen Verwendung. Beim Carnotschen Kreisprozeß führt nur das arbeitende Gas einen wahren Kreisprozeß aus, indem es völlig in den alten Zustand zurückkehrt. Die Wärmebehälter verändern ihren Zustand, indem das eine Wärme hergibt, das andere einen Teil dieser Wärme aufnimmt. Das System Gas + Wärmebehälter führt einen Kreisprozeß erst nach Hin- und Rückdurchlaufung des Carnotprozesses aus, wobei bei genügender Langsamkeit alles wieder in den alten Zustand gelangt.

§ 163. Verallgemeinerung des Carnotschen Prinzipes.

Der Carnotsche Kreisprozeß ist aus dem Grunde von besonderer Wichtigkeit für die Thermodynamik (Lehre von den Beziehungen zwischen Wärme und Arbeit) geworden, weil durch ihn der thermische Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine zuerst berechnet worden ist. Nun ist dieser Wirkungsgrad aber keineswegs nur auf die Carnotsche Maschine beschränkt; sondern bei jeder Wärmekraftmaschine, die einen umkehrbaren Kreisprozeß durchläuft, ist der Wirkungsgrad genau derselbe. Daher ist es einerlei, ob der dem Prozeß unterworfenen Körper ein Gas, ein Dampf, eine Flüssigkeit oder ein fester Körper ist, wenn der Vorgang nur umkehrbar ist, d. h. wenn er aus einer Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen besteht.

Daß jede Wärmekraftmaschine, bei der ein Arbeitskörper einen umkehrbaren Prozeß durchläuft, denselben Nutzeffekt $\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ haben muß, hat bereits Carnot auf Grund seiner allerdings noch unrichtigen Anschauung bewiesen. Carnot hatte von der Arbeitsweise einer Wärmemaschine die, wie wir jetzt wissen, falsche Vorstellung, die Arbeit würde durch den Wärmeturz, „chute de la chaleur“, geleistet, d. h. dadurch, daß eine Wärmemenge von höherer auf niedrigere Temperatur fällt. Dadurch sollte in ähnlicher Weise Arbeit gewonnen werden, wie man solche erhält, wenn in mechanischen Kraftmaschinen, z. B. Turbinen, Wasser von größerer auf geringere Höhe fällt. Carnot überlegte nun folgendermaßen: Ich lasse eine ideale Gasmaschine M im Kreis-

prozesse so arbeiten, daß sie eine Wärmemenge Q einem warmen Behälter entzieht und sie zum Teile dem kalten Behälter zuführt. Dabei wird der Arbeitsbetrag $a\mu Q$ gewonnen, wenn $a\mu$ ($a > 1$) der Nutzeffekt ist. Nun lasse ich eine Maschine, die nur den Nutzeffekt μ hat, in entgegengesetztem Kreisprozesse auf die Behälter arbeiten, so daß sie die Wärmemenge Q aus dem kalten in den warmen Behälter zurückschafft. Dann muß dieser Maschine die Arbeit μQ zugeführt werden. Das Gesamtergebnis wären unveränderte Wärmebehälter und ein also aus Nichts gewonnener Arbeitsbetrag μQ ($a - 1$). Das widerspricht aber dem I. Hauptsatze der Wärmelehre, die Kombination zweier solcher Maschinen würde eine Energiegewinnung aus Nichts, ein perpetuum mobile, möglich machen.

Ogleich die Beweisführung Carnots auf einer irrigen Ansicht beruht, ist das Ergebnis doch in gewisser Hinsicht richtig, wie Clausius durch folgende Richtigelegung der Carnotschen Überlegung zeigte: Angenommen von zwei beliebigen umkehrbaren Wärmekraftmaschinen M und N , die zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 arbeiten, hätte M den Wirkungsgrad $a \cdot \mu$, während N nur den Wirkungsgrad μ hat, so könnte man mit M aus dem heißen Wärmebehälter eine Wärmemenge Q entnehmen und mit ihr eine mechanische Arbeit $a \cdot \mu \cdot Q$ gewinnen, während gleichzeitig die Wärmemenge $(1 - a\mu) \cdot Q$ in den kalten Behälter abfließt. Nun könnte man auf dieselben Wärmebehälter die zweite Kraftmaschine N mit dem kleineren Nutzeffekte μ so arbeiten lassen, daß sie die gleiche Arbeit dem Systeme wieder zuführt, d. h. also im entgegengesetzten Sinne wie die erste Maschine M . Sie leistet also die Arbeit $a\mu Q$ und muß, da sie den Nutzeffekt μ hat, dem heißen Wärmebehälter die Wärmemenge aQ zuführen, dem kalten Behälter die Wärmemenge $a(1 - \mu)Q$ entnehmen. Aus dieser letzteren Wärmemenge und der der zugeführten Arbeit äquivalenten Wärmemenge $a\mu Q$ setzt sich die dem heißen Behälter zugeführte Wärmemenge aQ zusammen. Das Ergebnis des gesamten von beiden Maschinen ausgeführten Vorganges ist also: Die mechanische Arbeit ist Null, dem kalten Behälter ist mehr Wärme entzogen als zugeführt, und dieser Überschuß $(a - 1)Q$ ist dem heißen Behälter mehr zugeführt als entnommen worden; es ist also ohne äußere Arbeitsleistung Wärme aus dem kalten in den warmen Behälter übergegangen. Das widerspricht zwar nicht, wie das Carnotsche Ergebnis, dem Energieprinzip, wohl aber der Erfahrung. Es hat sich als auf keine Weise möglich erwiesen, aus einem gleich oder tiefer temperierten Behälter mit irgendeiner Vorrichtung Wärme zu entnehmen und diese einem höher temperierten Behälter zuzuführen, ohne daß gleichzeitig Arbeit aufgewendet wird oder überhaupt anderweitige Veränderungen eintreten.

Man könnte in dem obigen Beispiele die zweite Maschine N auch so arbeiten lassen, daß sie dem warmen Behälter die gleiche Wärmemenge Q wieder zuführt, welche die Maschine M abgeführt hat, so daß dieser in den ursprünglichen Zustand kommt. Dann würde der Maschine N die Arbeit μQ zuzuführen sein und gleichzeitig dem kalten Behälter die Wärmemenge $(1 - \mu)Q$ zu ent-

ziehen sein, eine Wärmemenge, die größer ist, als die durch die Maschine M dem kalten Behälter zugeführte Wärme $(1 - a\mu)Q$. Das Ergebnis der Tätigkeit beider Maschinen wäre dann, daß bei unverändertem Zustande des heißen Behälters aus dem kalten Behälter Wärme entnommen und dafür der äquivalente Arbeitsbetrag $\mu Q(a - 1)$ gewonnen wird. Auch dies hat sich erfahrungsgemäß als unmöglich erwiesen. Es gelingt auf keine Weise, eine Vorrichtung zu bauen, welche etwa dem Meerwasser Wärme entzieht und diese Wärmemenge völlig in nutzbare Arbeit verwandelt. Wegen der unerschöpflichen Wärmevorräte, die für solchen Zweck in der Natur zur Verfügung stehen würden, könnte eine solche Maschine dauernd aus einem ungeheuren Energievorrat mobil darstellbar, welches man zum Unterschieben von dem nach dem ersten Hauptsatze der Wärmetheorie unmöglichen perpetuum mobile erster Art auf den Vorschlag W. Ostwalds¹⁾ als ein perpetuum mobile zweiter Art bezeichnet.

Aus dem Erfahrungssatze der *Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art*, den man auch den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie nennt, ergibt sich nach obigem mit Notwendigkeit, daß jede unter Verwendung beliebiger Körper umkehrbar arbeitende Wärmekraftmaschine mit demselben Nutzeffekte μ arbeitet, wie die mit einem idealen Gase arbeitende Maschine, daß also für jede umkehrbar arbeitende Vorrichtung der Nutzeffekt gegeben ist durch den von Carnot abgeleiteten Wert

$$\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

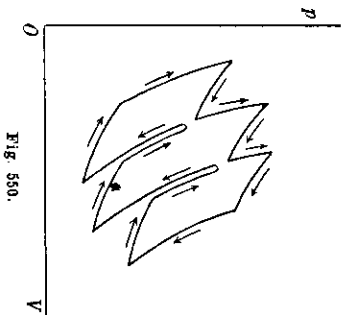
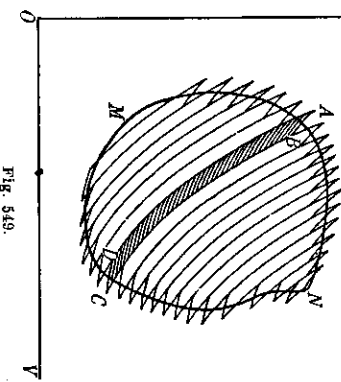
Der thermische Nutzeffekt $\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ einer umkehrbaren Wärmekraftmaschine ist der Differenz $T_1 - T_2$ der Anfangs- und der Endtemperatur des Prozesses proportional. Hieraus folgt, daß die Maschine um so günstiger arbeitet, je größer die Differenz ist. Man muß demnach die Temperatur des heißen Wärmebehälters möglichst hoch und die des kalten Wärmebehälters möglichst tief wählen. Der Nutzeffekt würde den Wert 1 erreichen, wenn die Temperatur T_2 des kalten Wärmebehälters gleich der des absoluten Nullpunktes gemacht werden könnte.

Daß diese theoretische Überlegung mit der praktischen Erfahrung übereinstimmt, werden wir bei der Behandlung der kalorischen Maschinen noch erfahren. Bei einer Dampfmaschine z. B. erhöht man den Nutzeffekt durch Erhöhung der Temperatur des in den Dampfzylinder eintretenden Dampfes und durch Erniedrigung der Temperatur des Kondensators, in den der Dampf, nachdem er Arbeit geleistet hat, abströmt.

Der Carnotsche Kreisprozeß ist in seiner graphischen Darstellung durch ein Bogenviereck bestimmt, dessen Seiten zwei Isothermen und zwei Adiabaten

1) Willh. Ostwald (geb. 1853), bis 1909 Prof. der Physikalischen Chemie in Leipzig, bedeutender naturwissenschaftlicher Schriftsteller.

ten sind. Aber auch jeder andere geschlossene Umwandlungsprozeß, mag er auch noch so verwickelt verlaufen, ist umkehrbar, wenn die Grundbedingungen mit denen des Carnotschen Kreisprozesses übereinstimmen. Denken wir uns etwa einen solchen Prozeß durch eine geschlossene Kurve von irgend welcher Form, also z. B. durch die Kurve $MANC$ in Fig. 549 dargestellt, so können wir die ganze ungeschlossene Fläche durch Adiabaten in eine große Zahl von schmalen Flächenstückchen zerlegen, die an den äußersten Enden



durch Isothermen begrenzt werden. Ein solches Flächenstück ist in Fig. 549 gestrichelt dargestellt. Durchläuft das Gas die Begrenzung des flächenstückes $ABCD$ bestimmten Zustände, so führt es einen Carnotschen Kreisprozeß aus. Denken wir uns nun das Gas alle diese einzelnen Prozesse nacheinander so durchlaufen, wie es Fig. 550 stark schematisch angibt, so durchläuft es jede Adiabate zweimal, und zwar in entgegengesetzten Richtungen. Die hierbei geleisteten Arbeiten heben sich auf, und es bleiben nur noch die Zustandsänderungen übrig, die dem Zickzackwege entsprechen, die sich um so mehr der Kurve $MANCM$ (Fig. 549) anschließen, je kleiner die einzelnen Elemente des Zickzackweges gewählt werden. Wollten wir einen solchen Prozeß praktisch durchführen, so müßte natürlich an jeder Stelle der Kurve eine Wärmemenge dQ zu- oder abgeführt werden, die dem Kurvenelemente entspricht, das längs der Isotherme zurückgelegt wird. Jede dieser Wärmemengen müßte bei derjenigen Temperatur zu- und abgeführt werden, die durch die entsprechende Isotherme bestimmt ist. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so führt das Gas einen umkehrbaren Kreisprozeß aus. Hieraus folgt in verallgemeinerter Weise:

Alle umkehrbaren Kreisprozesse haben denselben thermischen Nutzeffekt

$$\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Wenn für irgendeinen umkehrbaren Kreisprozeß dem nicht so wäre, so könnte man diesen stets mit einem auf die gleichen Wärmebehälter arbeitenden Carnotschen Kreisprozesse so kombinieren, daß die beiden Prozesse ein

dem zweiten Hauptsatze widersprechendes Ergebnis, entweder Arbeitsgewinnung nur aus der Wärme eines Wärmeverrats oder Übergang von Wärme aus tieferer zu höherer Temperatur ohne Aufwand von Arbeit, ergeben.

Damit ein Kreisprozeß umkehrbar ist, müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt sein, die sich in der schon mehrfach erwähnten Bedingung zusammenfassen lassen, daß der Prozeß aus einer Aufeinanderfolge von Gleichgewichtsständen besteht. Hiervon folgt dann weiter: 1. An keiner Stelle darf Wärme dadurch verloren gehen, daß das warme Gas an die Wände des Zylinders Wärme und dieser dieselbe wieder nach außen abgibt. 2. An keiner Stelle darf eine endliche Temperaturdifferenz auftreten; denn dann würde ein Temperaturausgleich stattfinden, und die Folge würde sein, daß ein Teil der Differenz ($T_1 - T_2$), die den thermischen Nutzeffekt bestimmt, ohne Arbeitsleistung verschwindet. 3. Der für die Arbeit maßgebende Druck darf nur unendlich wenig von dem Drucke des Gases in jedem Augenblicke verschieden sein.

Diese Bedingungen können in Wirklichkeit niemals erfüllt werden; daher stellt der Carnotsche Kreisprozeß nur den idealen Fall einer Wärmekraftmaschine dar. Der aus ihm berechnete thermische Nutzeffekt gibt daher die Höchstleistung einer Wärmekraftmaschine an, der wir uns nur nähern können, die wir aber unmöglich überschreiten können. Jede Abweichung von den Bedingungen 1—3 bringt es mit sich, daß Wärme, ohne mechanische Arbeit zu leisten, verloren geht und daß der Vorgang seine Umkehrbarkeit verliert, zu einem irreversiblen wird, d. h.:

Nicht umkehrbare (irreversible) Kreisprozesse haben einen kleineren thermischen Nutzeffekt als umkehrbare (reversible).

Die Thomsonsche oder thermodynamische Temperaturskala (Kelvin-Skala). Wir haben schon früher (S. 425) darauf hingewiesen, daß die ursprünglichen Festsetzungen der Temperaturen durch ein Quecksilber- oder Wasserstoffthermometer vollkommen willkürlich sind. Sie bieten keine Gewähr dafür, daß in den Temperaturbegriff nicht Eigenheiten der zur Begriffsbestimmung gewählten thermischen Substanz eingehen, von denen der Begriff frei sein sollte. Der einfache gesetzmäßige Zusammenhang $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$, den wir auf S. 513 für die bei einem umkehrbaren Kreisprozeß abgegebene und aufgenommene Wärmemenge abgeleitet, ist ohne Zweifel ganz unabhängig von irgendwelchen materiellen Eigenschaften des Quecksilbers oder Wasserstoffs. Durch sorgfältige Messungen kann nun gezeigt werden, daß die angeführte Gesetzmäßigkeit durchaus nicht vollkommen genau gilt, wenn unter T_1 und T_2 die von -273° an gezählten und durch das Quecksilberthermometer bestimmten Temperaturen verstanden werden. Dasselbe kann gesagt werden, wenn man statt dessen Wasserstofftemperaturen wählt; nur sind dann die Abweichungen des wirklichen Verhaltens von dem Gesetze andere. Beides rührt demnach von dem Mangel einer zuverlässigen Temperaturfestsetzung her, der dadurch bedingt ist, daß der Ausdehnungs- bzw. Spannungskoeffizient des Quecksilbers oder Wasserstoffes nicht von der Temperatur unabhängig ist.

Dem ist durch einen Vorschlag von W. Thomson (Lord Kelvin) abgeholfen worden. Nach ihm benutzt man in der thermodynamischen Temperatur-

ska die angeführte Gleichung zu einer Temperaturfestlegung selbst. Das Verhältnis $\frac{Q_2}{Q_1}$ der Wärmemengen in einem Kreisprozeß ist meßbar, nach dem ersten Hauptsatze energetisch, und muß daher ebensowohl ein Verhältnis zweier Temperaturen festlegen können wie das Verhältnis zweier Volumina einer gewissen Quecksilbermenge. Es liegt im Wesen einer solchen Temperaturdefinition, daß dann die Gesetze der Kreisprozesse zu vollkommen gültigen werden.

Die geringen Abweichungen, welche die so definierten thermodynamischen Temperaturen erfahrungsmäßig von den Quecksilbertemperaturen oder den Temperaturen des Wasserstoffthermometers aufweisen, sind dann als Verbesserungen anzusehen, die den nunmehr in geringem Maße als „ungleichförmig“ zu betrachtenden Ausdehnungen dieser thermometrischen Substanzen entsprechen. Alle Gase erfüllen mit wachsender Verdünnung das vereinigte Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz besser und besser, wobei alle materiellen Sonderheiten verschwinden. Das Verhalten eines Gases im Grenzfalle unendlich weit getriebener Verdünnung darf daher als zusammenfallend mit dem Verhalten eines idealen Gases betrachtet werden. Der umkehrbare Kreisprozeß ist ein Idealprozeß, der nur mit einem idealen Gase ausführbar wäre. Die thermodynamische Temperatur fällt daher mit der Temperatur zusammen, die ein Gasthermometer bei sehr großen Verdünnungen des thermischen Gases zeigen muß.

Wir hatten gesehen (S. 433), daß bei allen Gasen für unendlich weit getriebene Verdünnung sowohl der Ausdehnungskoeffizient als der Spannungskoeffizient $\frac{1}{T}$ auf 1 Grad der Quecksilberskala bezogen wird. Wir bleiben daher in Übereinstimmung mit der Zentesimalskala des Quecksilberthermometers in der Nähe des Nullpunktes, wenn wir die Gleichung $\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ für den thermischen Wirkungsgrad eines umkehrbaren Kreisprozesses zu folgenden Festsetzungen für die thermodynamische Temperaturzahlungen benutzen: 1. Der Eispunkt erhält die Bezeichnung 0° C oder $T_1 = 273,2$ K (S. 435). 2. Die um die Temperaturertheit niedrigere Temperatur wird dadurch bestimmt, daß zwischen ihr und dem Eispunkte sich ein umkehrbarer Kreisprozeß abspielen muß, dessen thermischer Wirkungsgrad

$$\mu = \frac{1}{273,2} \text{ ist. 3. Entsprechend ist der Wirkungsgrad bei } t^\circ \text{ Temperaturunterschied gegen den Eispunkt } \mu = \frac{t}{273,2}.$$

Es ist ohne weiteres klar, daß es nach dieser Temperaturdefinition im Rahmen der physikalischen Gesetze, unabhängig von den Eigenschaften eines Gases, eine tiefste Temperatur, den absoluten Nullpunkt, geben muß. Das ist jene Temperatur, zwischen der und dem Eispunkte ein Kreisprozeß den thermischen Wirkungsgrad $\mu = 1$ ergeben würde, d. h. bei welchem alle vom Behälter höherer Temperatur zum Behälter niedriger Temperatur übergehende Wärme restlos dem Wärmeäquivalente entsprechend in mechanische Arbeit verwandelt werden könnte. Wäre die Möglichkeit einer noch tieferen Temperatur vorhanden, so müßte μ größer als 1 werden. Dann müßte aber durch den Prozeß mehr mechanische Arbeit erhalten werden, als nach dem Wärmeäquivalente der verfügbaren Wärmemenge entsprechen könnte. Eine tiefere Temperatur als $-273,2^\circ$ C stünde also mit dem Energieprinzip in Widerspruch. Die Thermodynamik fordert daher in Verbindung mit ihrer Temperaturdefinition einen absoluten Nullpunkt unabhängig von den Eigenschaften eines Gases.

Da es ein ideales Gas, mit dessen Hilfe die thermodynamische Temperatur gemessen werden könnte, unmittelbar nicht gibt, so ist die thermodynamische Temperaturdefinition immer mit einer gewissen praktischen Unsicherheit behaftet, deren Grenzen sich nach dem Stande der Experimentalkunst richten. Die thermodynamische Temperaturdefinition erhebt den Anspruch, vollkommen eindeutige Temperaturen für alle Temperaturgebiete anzugeben, auch für solche, in die man aus praktischen Gründen mit Gasthermometern nicht vordringen kann. Bei sehr tiefen Temperaturen verflüssigen sich nämlich alle Gase, für sehr hohe Temperaturen gibt es kein irdisches Material, in das man das Gas einschließen könnte, da schließlich alle festen Körper schmelzen. Gewisse Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie, der sich auf den Begriff des Carnotschen Kreisprozesses aufbaut, haben nun in der Lehre von den Strahlungen Temperaturgesetze ergeben, die aus dem Ergebnisse durchführbarer Messungen Rückschlüsse auf die thermodynamischen Temperaturen gestatten. Damit ist man in den Stand gesetzt worden, mittelbar absolute Temperaturen zu messen, die einer Messung durch die ursprünglichen Ausdehnungsthermometer vollständig unzugänglich sind.

§ 164. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie.

Erster Hauptsatz. Wir haben bisher gesehen, daß mechanische Arbeit stets in ihrem vollen Betrage in Wärme verwandelt werden kann. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie sagt aus, daß dabei immer einem Betrage aufgewendeter Arbeit ein ganz bestimmter äquivalenter Betrag von Wärmeenergie entspricht. Es kann also bei dem Umwandlungsvorgänge niemals Arbeit verloren gehen, immer tritt dafür eine äquivalente Wärmemenge auf. Der erste Hauptsatz ist das Prinzip von der Erhaltung der Energie, angewandt auf Wärmenvorgänge.

Zweiter Hauptsatz. Ostwaldsche Fassung. Weiter sahen wir, daß auch umgekehrt Wärme in mechanische Arbeit verwandelt werden kann, und zwar auch gemäß dem Energiesatze so, daß die gewonnene Arbeit der aufgewendeten Wärme äquivalent ist. Es kann aber dieser Vorgang dauernd niemals allein stattfinden, sondern muß unbedingt von anderen bleibenden Zustandsänderungen begleitet sein, nämlich bei einer periodisch in einem Kreisprozesse arbeitenden Maschine von einem Übergange von Wärme aus einem Behälter höherer in einen solchen tieferer Temperatur. Der Behälter mit der höheren Temperatur T_1 gibt außer der nutzbringenden, in Arbeit sich wandelnden Wärme noch eine weitere Wärmemenge her, die für die arbeitende Maschine verloren ist und auf einen Behälter der tieferen Temperatur T_2 übergeht. Ist der Vorgang dabei ein umkehrbarer, so hat er den größtmöglichen Nutzeffekt, ist er nicht umkehrbar, so arbeitet er mit weniger Ausbeute. Der größtmögliche Nutzeffekt, den also jeder umkehrbare Vorgang der Umwandlung von Wärme in Arbeit in einem Kreisprozesse aufweist, $\mu = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, hängt demnach nur von der Temperatur der Wärmebehälter ab und kann niemals überboten werden. Es ist jede dauernd arbeitende Maschine mit höherem Nutzeffekte grundsätzlich unmöglich. Eine solche Maschine brauchte zwar durchaus nicht mit dem Energie-

prinzipie, dem I. Hauptsatze der Wärmehhre, unvereinbar zu sein, sie würde aber andere Vorgänge notwendig im Gefolge haben, die jeglicher Erfahrung widersprechen, einer Erfahrung, die wir als so sicher richtig erkannt haben, daß wir sie als einen II. Hauptsatz aussprechen können, den wir der Wärmehhre zugrunde legen. Diesem Satze haben wir oben (S. 516) mit Ostwald die Form gegeben: Ein perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich. Es gelingt niemals, in einem periodischen Prozesse dauernd einem gleichmäßig temperierten Wärmespeicher Wärme zu entziehen und diese in Arbeit zu verwandeln. Es ist notwendig das Vorhandensein eines zweiten Wärmebehälters tieferer Temperatur, also die Existenz einer Temperaturdifferenz erforderlich.

Fassung von Clausius. Ein anderer unmöglicher Vorgang, auf welchen die Möglichkeit eines höheren Nutzeffektes bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit führen würde, ist, wie auch oben bereits bemerkt, der Übergang von Wärme von tieferer zu höherer Temperatur ohne Begleitung durch anderweitige Vorgänge. Man kann nach Clausius (1850) dem II. Hauptsatze auch die Fassung geben:

Es kann niemals von selbst, d. h. allein, ohne äußere Eingriffe, Wärme von einem kalten auf einen warmen Körper übergehen, niemals von selbst eine Temperaturdifferenz sich in einem gleichmäßig temperierten Körper herstellen.

Dies wäre ein unnatürlicher Vorgang im Gegensatz zu den umgekehrt gerichteten, natürlichen Vorgängen. Ähnliche unnatürliche Vorgänge wären: Trennung eines Gasgemisches, Herstellung einer Druckdifferenz in einem im Gleichgewichte befindlichen Gase, eines Konzentrationsgefälles in einer gleichmäßigen Lösung; überhaupt jedes geordneten Zustandes aus einem ungeordneten, Gewinnung von Arbeit in geordneter Bewegung aus der ungeordneten Wärmebewegung.

Anderer Fassung. So kann man den II. Hauptsatz auch in folgende Form kleiden:

Unnatürliche Prozesse können im Gegensatz zu natürlichen niemals von selbst ohne anderweitige Veränderungen vor sich gehen. Ein unnatürlicher Prozess kann nur in Begleitung eines natürlichen erfolgen. Oder: Es kann niemals von selbst ein ungeordneter Zustand in einen geordneten übergehen.

Fassungen von Pfannidler und Lord Kelvin. Um Arbeit zu gewinnen, ist die Existenz eines geordneten Zustandes, z. B. einer Druck-, einer Temperaturdifferenz notwendig. Die Natur strebt aber durch Konvektion, Leitung und Strahlung nach einer Aufhebung solcher Differenzen, also einem ungeordneten, weniger wertvollen Zustande zu. Daher kann man mit Pfannidler¹⁾ den II. Hauptsatz auch formulieren:

Die Energie strebt in der Natur nach Entartung, der Raum und die Materie als Träger der Energie nach einer Entwertung.

1) L. Pfannidler (geb. 1839), Prof. der Physik in Graz.

Lord Kelvin) spricht von einem Streben der Energie nach Zerstreuung, einem Widerstreben, das die Natur einer Verdichtung der Energie entgegengesetzt. Überall ist die Tendenz nach einer Zerstreuung vorhanden, Arbeit verwandelt sich überall in Wärme, elektrische Felder brechen zusammen, um Wärme zu erzeugen, die sich in Leitungs- und Strahlungsvorgängen zerstreut. Die beiden letzten Formulierungen des II. Hauptsatzes mit Hilfe des Energiebegriffes sind nicht so weitreichend wie die anderen. Es gibt irreversible Vorgänge, deren Endzustand die gleichen Energieformen aufweist wie der Anfangszustand, z. B. die Diffusion zweier idealer Gase oder zweier verdünnter Salzlösungen. Ein solcher Vorgang ist von keinem merkblichen Energieumsatze begleitet, er geht vielmehr nur deshalb vor sich, weil der Endzustand der ungeordnete ist, ähnlich etwa, wie schwarze und weiße Kugeln in einem Gefäße nach Schütteln desselben sich gleichmäßig gemischt zeigen.

Fassung von Boltzmann. Den eigentlichen Sinn, den Kern des II. Hauptsatzes trifft die Fassung, die dem Satze durch Ludwig Boltzmann (1866) gegeben worden ist:

Die Natur strebt aus einem unwahrscheinlicheren dem wahrscheinlicheren Zustande zu.

Wahrscheinlichkeit des Zustandes. Alle von selbst eintretenden Vorgänge in der Natur sind so gerichtet, daß ein wahrscheinlicherer (S. 507), zum wenigsten kein unwahrscheinlicherer Zustand durch sie entsteht. Der wahrscheinlichste Zustand in einem sich selbst überlassenen abgeschlossenen Systeme ist der der völligen Unordnung, in welchem alle irgendwie gerichteten Zustände, Temperatur, Druck, Konzentrationsgefälle fehlen. Es ist der Zustand, in welchem jede Energieverteilung an einer Raumstelle fehlt, in welchem eine vollkommen gleichmäßige Verteilung stattfindet. Das ganze System befindet sich alsdann auf einer gleichmäßigen Temperatur, der in ihm vorhandenen Wärme fehlt das treibende, belebende Moment der Temperaturdifferenz, es ist der Zustand des Wärmethodes, dem auch die ganze Welt zustreben muß, wenn diese als abgeschlossenes System anzusehen ist.

Maxwell'sche Dämonen. Man hat daran gedacht, daß Vorgänge, die dem II. Hauptsatze widersprechen, wie automatische Herstellung von Temperatur- oder Druckdifferenzen etwa in einem Gase durch das Hingreifen von begabten Wesen, Dämonen²⁾, von Intelligenzen möglich wäre, welche durch Befähigung auslösender Absperrvorrichtungen, Ventilkappen und dgl. die bewegten Gastheilen derart sondern, daß die lebhafter bewegten „wärmeren“

1) Sir William Thomson, 1824—1907, wurde 1892 zum Lord Kelvin geadelt, Prof. der Physik in Glasgow. Auf den verschiedensten Gebieten der Physik wirkte der bedeutende Forscher durch eigenartige Betrachtungsweisen fördernd.

2) Man spricht manchmal auch von *Maxwell'schen Dämonen*, da Maxwell als erster darauf hinwies, wie etwa durch das Hingreifen einer urteilsfähigen Intelligenz in die Vorgänge der Welt der molekularen Dimensionen (mikroskopischen Welt, s. S. 525) der zweite Hauptsatz durchbrochen werden könnte.

Teilchen sich in einem Raumbereiche sammeln und von den weniger bewegten „kälteren“ Teilchen trennen, oder daß in einem Raumbereiche eine größere Zahl Teilchen sich sammeln und automatisch Druckdifferenzen hervorufen, indem Ventile wirken, die alle Teilchen in einer Richtung durchlassen, innen in der Richtung aber den Durchgang wehren. Dem angegebenen Wirken einer Intelligenz könnte man nur entgegenhalten, daß es unserer Erfahrung nach solche Intelligenzen im leblosen, im Wärmegleichgewichte befindlichen, abgeschlossenen Räume eben nicht gibt, daß Wesen mit Intelligenz, so viel wir wissen, zu ihrer Existenz gerade selbst notwendig Temperatur- und dgl. Gefälle brauchen, indem ein Aufwand von Verstand nach unserer Kenntnis immer mit chemischen Prozessen verbunden ist. Ventile gewannter Art mögen vielleicht in der lebenden Zelle eine Rolle spielen.

Richtung der natürlichen Prozesse. In einem abgeschlossenen Systeme spielen sich alle Prozesse also ganz allgemein in der Richtung ab, daß das System nicht in einen weniger wahrscheinlichen Zustand gelangt. Prozesse, bei welchen die Wahrscheinlichkeit die gleiche bleibt, sind reversibel, können alle Phasen rückwärts durchlaufen. Vorgänge, welche die Wahrscheinlichkeit des Zustandes erhöhen, sind dagegen irreversibel. Umkehrbar und von keiner Wahrscheinlichkeitsänderung begleitet sind alle rein mechanischen und rein elektromagnetischen Vorgänge, bei denen eine Zerstreuung der Energie ausgeschlossen ist, bei denen die Energie ihre geordnete Form behält (S. 505). Auch bei den reversibel geleiteten Wärmeflächen bleibt die Wahrscheinlichkeit des Systemes, in welches man alle beteiligten Körper einbeziehen muß, die gleiche. Bei dem Carnot'schen Kreisprozesse beispielsweise erleidet der arbeitende Körper, der den Kreisprozeß beschreibt, keinerlei Änderung. Die Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit, welche durch die Abgabe von Wärme vom heißeren an den kälteren Wärmebehälter bei irreversiblen Übergänge der Wärme erreicht worden wäre, wird gerade kompensiert durch die Verringerung der Wahrscheinlichkeit, die sich aus der Verwandlung eines Teiles der vom heißeren Behälter hergegebenen Wärme in mechanische Arbeit ergibt. Da es vollkommen streng umkehrbare Vorgänge in der Natur nicht gibt, vielmehr alle mechanischen und elektromagnetischen Erscheinungen der Materie infolge von Reibungswiderständen mit einer irreversiblen Umwandlung von geordneter in ungeordnete Energie verbunden sind, so kann man als allgemeinen Erfahrungssatz behaupten: In einem abgeschlossenen Systeme spielen sich alle Veränderungen in der Richtung ab, daß die Summe aller Vorgänge irreversibel ist, also die Wahrscheinlichkeit des Zustandes sich vergrößert. Dies ist der Kern des zweiten Hauptsatzes.

Abgeschlossen ist ein System um so mehr, je größer es ist. Da alle Ereignisse im Raume des Systemes sich abspielen, die Quantität der ins Spiel tretenden Energie oder Materie von der Größenordnung des Volumens, deren Beeinflussung von außen her aber von der Größenordnung der Oberfläche ist, so tritt die äußere Einwirkung auf ein System immer mehr zurück, je größer

dieses ist. In diesem Sinne kann man den Satz auf die Welt ausdehnen und ihn in der Form aussprechen:

Alle Naturereignisse spielen sich in solcher Richtung ab, daß das Weltall einem wahrscheinlicheren Zustande sich nähert.

Bei einem reversiblen Prozesse haben Anfangs- und Endzustand gleiche Wahrscheinlichkeit; keiner der beiden ist der bevorzugtere, man könnte sagen, die Natur hat für beide Zustände die gleiche Vorliebe. Es wird daher ein solcher Prozeß im allgemeinen nicht von selbst eintreten. Eine Temperaturdifferenz wird nicht von selbst sich auf reversiblen Wege ausgleichen, ebensowenig eine Druckdifferenz in einem Gase. Eine Flüssigkeit wird nicht auf reversible Weise verdampfen. Alle solche Vorgänge werden vielmehr sich von selbst so abspielen, daß das System in einen wahrscheinlicheren, bevorzugteren Zustand übergeht, für welchen die Natur die größere Vorliebe hat. Die von selbst eintretenden Prozesse verlaufen also irreversibel. Reversibel können diese Prozesse nur mit Hilfe besonderer Vorrichtungen geleitet werden und auch dies nur angenähert. Es ist auch aus den gewonnenen Vorstellungen ersichtlich, daß, wenn ein Prozeß auch nur in einem kleinen elementaren Teile irreversibel verläuft, der Endzustand des gesamten beteiligten Systemes eine größere Wahrscheinlichkeit hat und das ganze System nie und nimmer, auf keine Weise in den Anfangszustand zurück kann. Damit also ein Prozeß reversibel verläuft, muß er in allen seinen Elementarteilen umkehrbar sein, also auf gleichem Wege völlig rückgängig zu machen sein. Damit in einem abgeschlossenen System ein Prozeß von selbst eintritt, ist das Vorhandensein einer Zustandsdifferenz innerhalb des Systemes erforderlich, es muß ein gerichteter Gradient (S. 256, S. 359) eines Zustandes (Druck, Temperatur, Konzentration, chemische Differenz usw.) vorhanden sein, der nach Ausgleich trachtet, eine Ordnung, die in Unordnung überzugehen sucht, es muß dem System die Möglichkeit gegeben sein, durch den sich abspielenden Vorgang in einen wahrscheinlicheren Zustand zu gelangen.

Der Physiker pflegt häufig Fälle zu betrachten, wo rein mechanische und elektromagnetische Vorgänge reversibler Natur von selbst eintreten. Es sind dies die Schwingungsvorgänge, die z. B. bei dem Fallen einer Pendelkugel, bei der Entladung eines Kondensators sich abspielen, ohne daß die Wahrscheinlichkeit des Systemes sich vergrößert. Es ist aber dabei nicht zu vergessen, daß diese Vorgänge in idealisierter Form betrachtet zu werden pflegen. In Wirklichkeit gehen auch die Schwingungsvorgänge mit der Entwicklung an Reibungs- oder Stromwärme vor sich, und dadurch vermehrt sich die Wahrscheinlichkeit des Zustandes des schwingenden Systemes (s. dazu § 167, 168).

Glättigkeitsbereich des II. Hauptsatzes. Wie in § 161 dargelegt wurde, ist die Wahrscheinlichkeit eines vorgeschriebenen beliebigen Verteilungszustandes, der durch viele Einzelteilchen bedingt wird, desto größer, je kleiner die Anzahl der ins Spiel tretenden Einzelteilchen ist. Nach der Boltzmannschen Fassung des II. Hauptsatzes der Wärmetheorie ist ein Vorgang, der dem II. Hauptsatz widerspricht, nicht unbedingt unmöglich, sondern nur in hohem oder höchstem Maße unwahrscheinlich. Ist die Anzahl der den Vorgang zustande bringenden Einzel-

teilchen daher gering genug, oder sind die von dem Vorgange in Anspruch genommene Räume nur klein genug, so kann die Wahrscheinlichkeit von dem Eintreten des Vorganges einen größeren Wert annehmen, so daß der Vorgang in absehbarer Zeit tatsächlich einmal beobachtet wird. Es ist bemerkenswert, daß in der Tat solche Vorgänge neuerdings unter dem Mikroskope aufgefunden wurden. Die Untersuchung der sogenannten Brownschen Molekularbewegung (§ 184) hat erkennen lassen, daß an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit befindliche in Wasser schwebende Teilchen kinetische Energie besitzen, welche sie der Wärmeenergie ihrer gleichmäßig warmen Umgebung entzogen haben, daß ferner in heernachbar kleinen Raumgebieten beobachtbare Schwankungen in der Dichtigkeit der Verteilung dieser Teilchen von selbst eintreten. Das sind Energiematerialien und Konzentrationsänderungen, die, allgemein gesprochen, nach dem II. Hauptsatz nicht vorkommen sollten. Die hierbei in Frage kommenden materiellen Teilchen, ihre Anzahl und die beobachteten Raumgebiete sind eben so klein, daß von dem wahrscheinlichen Mittelwerte in der Verteilung der Teilchen und der Wärmeenergie, den er für größere Teilchenzahl und größere Raumgebiete annimmt, noch nicht gesprochen werden kann. Auf diesen Mittelwert einer „molaren“ Welt, im Gegensatz zur Welt molekularer kleiner Größen, beziehen sich aber die Aussagen über Temperatur, Druck, Konzentration usw. des II. Hauptsatzes. Die Welt der Größen von den Abmessungen der Teilchen, welche noch Brownsche Bewegung zeigen, stellt also das Grenzgebiet dar, bis wohin die Begriffe Temperatur, Druck, Konzentration in ihrer gewöhnlich gebrauchten Fassung gelten und bis wohin von einer praktischen Allgemeingültigkeit des II. Hauptsatzes gesprochen werden kann. Bis zu diesen erwähnten Entdeckungen hatte man für alle beobachtbaren („molekularskopischen“) Vorgänge eine solche praktische Allgemeingültigkeit des II. Hauptsatzes in Anspruch genommen; erst diese Entdeckungen rücken die Notwendigkeit und den großen Erkenntniswert der Boltzmannschen Formulierung ins rechte

§ 165. Reduzierte Wärmemenge.

Bisher haben wir unser Hauptaugenmerk auf denjenigen Teil der Wärmemenge Q_1 gerichtet, der in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann. Wir wollen jetzt die schon mehrfach benutzte Gleichung $Q_1 - Q_2 = \frac{Q_1 - Q_2}{T_1 - T_2} \cdot Q_1$ zur Ableitung einer Beziehung zwischen der aufgenommenen Wärmemenge Q_1 und der beim Carnotschen Kreisprozeß aus dem Gase wieder austretenden Wärmemenge Q_2 benutzen.

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Bezeichnen wir wieder, wie auf S. 513 eine Wärmemenge, die einem Körper zugeführt wird, durch ein positives Vorzeichen und die abgeführte Wärmemenge durch ein negatives Zeichen, so müssen wir die letzte Gleichung schreiben

$$-\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \text{woraus folgt } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Wir wollen nun, nach H. A. Lorentz¹⁾, den Quotienten aus einer Wärme-

1) H. A. Lorentz, Prof. der theor. Physik in Leiden, einer der führenden theor. Physiker der Gegenwart.

menge und aus der Temperatur, bei der sie in einen Prozeß eintritt oder aus einem Prozesse austritt, eine reduzierte Wärmemenge nennen. Dann können wir die letzte Gleichung folgendermaßen in Worten ausdrücken:

Bei einem Carnotschen Kreisprozesse ist die Summe der reduzierten Wärmemengen der dem arbeitenden Gase zu- und abgeführten Wärme gleich Null.

Einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozeß können wir nach Fig. 549 in eine Summe vieler einzelner elementarer Carnotscher Kreisprozesse zerlegen, bei denen (was übrigens für die nächsten Überlegungen gleichgültig ist) die Endtemperatur des einen mit der Anfangstemperatur eines der späteren Prozesse zusammenfällt. Jedenfalls sind die Temperaturen, bei denen dem Gase bei einem dieser Prozesse Wärme zu- oder abgeführt wird, verschieden von denen, bei welchen die Zu- und Abführung der Wärme in einem anderen dieser elementaren Prozesse erfolgt. Daher müssen wir die zu- und abgeführten Wärmemengen jedesmal für diejenigen Temperaturen reduzieren, bei denen sie an dem entsprechenden elementaren Carnotschen Prozesse beteiligt sind. Wenn nun der ganze Kreisprozeß eine stetige Folge von elementaren Carnotschen Prozessen sein soll, so können die auf jeder einzelnen Stufe zu- oder abgeführten Wärmemengen nur unendlich klein sein. Greifen wir einen beliebigen, z. B. den in Fig. 549 durch Strichleitung gekennzeichneten Prozeß heraus, und nehmen wir an, daß bei der Anfangstemperatur T_m die Wärmemenge ΔQ_m eintritt und bei der Endtemperatur T_n die Wärmemenge $-\Delta Q_n$ austritt, so muß die Summe der reduzierten Wärmemengen bei diesem elementaren Carnotschen Prozesse gleich Null sein; daher muß die Gleichung

$$\frac{\Delta Q_m}{T_m} + \frac{\Delta Q_n}{T_n} = 0.$$

Entsprechende Gleichungen gelten für jeden einzelnen elementaren Carnotschen Prozeß. Addieren wir nun alle diese Gleichungen, so erhalten wir die Gleichung $\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$. Denken wir uns die einzelnen Temperaturstufen wirklich unendlich klein, so geht diese Summe in das Integral über, und wir erhalten die wichtige Gleichung

$$\int_{\text{O}}^{\text{O}} \frac{dQ}{T} = 0,$$

in der der Zeiger O am Integralszeichen bedeutet, daß das Integral über den gesamten Kreisprozeß zu erstrecken ist, den der Körper beschreibt, also längs der gesamten Umrandung der Fig. 549 zu nehmen ist.

In dieser Gleichung sind alle zugeführten Wärmemengen mit einem positiven und alle abgeführten Wärmemengen mit einem negativen Vorzeichen zu versehen; dann ist jede Wärmemenge durch diejenige absolute Temperatur zu dividieren, bei der sie dem Gase zugeführt oder ihm entzogen wird. Die Gleichung kann dann folgendermaßen in Worten ausgedrückt werden:

Bei jedem umkehrbaren Kreisprozesse ist die algebraische Summe der reduzierten zu- und abgeführten Wärmemengen gleich Null.

§ 166. Die Entropie.

Lassen wir einen Körper, dessen Zustand durch den Punkt A in Fig. 551 dargestellt ist, durch eine umkehrbare Zustandsänderung (nicht Kreisprozeß) in den Zustand E übergehen, so ist die Summe der reduzierten Wärmemengen, die bei dieser Zustandsänderung zu- und abgeführt werden müssen, unabhängig von dem Wege, auf dem die Zustandsänderung erfolgt.

Zum Beweise dieses Satzes denken wir uns die auf dem Wege AHE erfolgende Zustandsänderung durch den Rückweg EZA zu einem geschlossenen umkehrbaren Kreisprozesse ergänzt. Be trägt die Summe der reduzierten Wärmemengen, die für die Zustandsänderung AHE erforderlich sind, X , und ist die Summe der reduzierten Wärmemengen auf dem Rückwege EZA gleich Y , so muß $X + Y = 0$ sein.

Wenn die Summe der reduzierten Wärmemengen, die für die Zustandsänderung AE längs des Weges AH_1E erforderlich sind, gleich X_1 ist, so können wir auch diesen Weg durch den Rückweg EZA zu einem geschlossenen umkehrbaren Kreisprozesse ergänzen; demnach muß auch $X_1 + Y = 0$ sein. Aus den beiden Gleichungen folgt dann $X = X_1$, d. h.:

Die Summe der reduzierten Wärmemengen, die bei einer vorgeschriebenen umkehrbaren Zustandsänderung zu- und abgeführt werden müssen, ist unabhängig von dem Wege, auf dem die Zustandsänderung erfolgt.

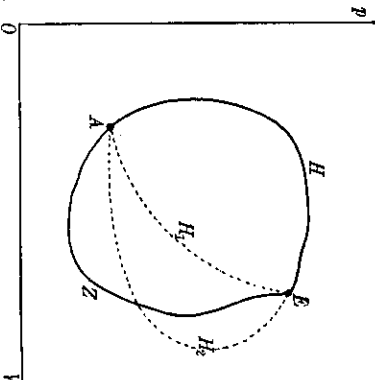


Fig. 551.

Es hat also das Integral $\int_A^E \frac{dQ}{T}$, welches die Summe der reduzierten Wärmemengen angibt, die dem Körper während des Überganges aus dem Zustande A in den Zustande E zu- oder abgeführt werden, einen vom Wege, von der Art des Überganges unabhängigen Betrag, dessen Größe nur vom Anfangs- und Endzustande abhängt. Für den Körper existiert demnach eine Zustandsgröße S , die im Zustande A den Wert S_A , im Zustande E den Wert S_E hat, und deren

Differenz $S_E - S_A$ gleich der Summe der reduzierten Wärmemengen $\int_A^E \frac{dQ}{T}$ ist, wenn die Zustandsänderung auf irgendeine beliebige, aber reversible Weise erfolgt. Geht man von einem Zustande des Körpers auf einen nahe benachbarten reversibel über, so ist die reduzierte Wärmeänderung für den Körper $\frac{dQ}{T}$ demnach der kleinen Änderung dS einer Zustandsgröße S des Körpers gleich, sie ist, mathematisch gesprochen, das vollständige Differential dS der

Zustandsgröße S . Die Differenz $S_E - S_A$ nennt man nach Clausius die Entropie¹⁾ (Dimension: [eng. grad⁻¹]) des Körpers im Zustande E bezogen auf den Zustand A . Ein Absolutwert der Entropie ist nicht zu ermitteln, man muß vielmehr einen Normal- oder Nullzustand willkürlich festsetzen, auf den alle übrigen Zustände bezogen werden; oder: Die Entropie eines Körpers ist eine bis auf eine willkürliche additive Konstante bestimmte Größe. Nennt man diese Konstante, d. i. die Entropie in einem Nullzustande S_0 , so ist sie für einen gegebenen anderen Zustand bestimmt durch

$$S - S_0 = \int_0^{(rev)} \frac{dQ}{T},$$

wobei das Integral über den Weg zu erstrecken ist, auf welchem man vom Nullzustande in den Bestimmungszustand reversibel übergegangen ist. Es hat für alle reversiblen Übergänge den gleichen Wert. Die Entropie des Körpers ist damit für alle Zustände bestimmt, in welche man überhaupt auf umkehrbare Weise den Körper überführen kann. Erfahrungsgemäß gibt es keinen Zustand, in den ein Körper aus einem anderen Zustande auf reversiblen Wege nicht übergeführt werden kann. Somit ist die Entropie eines Körpers für alle Zustände eine bis auf die gleiche additive Konstante bestimmte Größe. Erfolgt der Übergang aus dem Zustande 1 in einen Zustand 2 reversibel, so ist

$$S_2 - S_1 = \int_1^{(rev)} \frac{dQ}{T}.$$

§ 167. Die Entropie bei nicht umkehrbaren Prozessen.

Führt man mit einem Körper einen reversiblen Kreisprozeß aus, bei dem ihm aus beliebigen Wärmespeichern 1 Wärme zugeführt wird, die er teilweise an beliebige Wärmebehälter 2 tieferer Temperatur wieder abgibt, zum anderen Teile aber in Arbeit irgendwelcher Art verwandelt, so kommt der Körper selbst, da er einen Kreisprozeß ausführen soll, auf alle Fälle in den Ausgangszustand, also auf den gleichen Entropiewert zurück, es wird $S_1 = S_2$. Für einen reversiblen Kreisprozeß wird also

$$\int_0^{(rev)} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Hierbei ist das Integral über alle beim Kreisprozesse dem Körper zu- oder abgeführten Wärmemengen zu erstrecken, wobei erstere positiv, letztere negativ zu rechnen sind. T bedeutet die jeweilige Temperatur des Körpers, die, da der Prozeß umkehrbar geführt sein soll, mit den Temperaturen der Wärmespeicher identisch ist, mit denen der arbeitende Körper gerade sich im Wärmeaustausch befindet.

1) vom griech. *en-érépein* = nach innen wenden, umwenden.

Wenn der Kreisprozeß irreversibel verläuft, so wird das Integral einen von Null verschiedenen Wert annehmen, ohne daß man allgemein streng beweisen kann, wie es von Null abweicht. Man kann indessen wiederum eine Summe von Erfahrungen sammeln und findet, wenn man die Temperatur als diejenige der Wärmespeicher ansetzt, die bei irreversiblen Vorgänge ja um ein Endliches von der des Körpers verschieden sein kann, daß

das Integral $\int_0^{(irr)} \frac{dQ}{T}$ einen negativen Wert annehmen, also

$$\int_0^{(irr)} \frac{dQ}{T} < 0$$

sein muß. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

1. Geben die Wärmespeicher 1 an den arbeitenden Körper (etwa eine Gasmaschine) eine bestimmte Wärme Q_1 ab, die der Körper aber wegen Reibung nur mit einem geringeren Nutzeffekte in Arbeit umwandelt, als er es ohne Reibung, also reversibel arbeitend, vermag, so wird nur ein geringerer Teil von Q_1 nutzbar verwendet, und ein größerer Wärmebetrag wird vom Körper an die Kühler abgegeben. Die negativen Teile des Integrals werden deshalb größer als bei reversibler Führung ohne Reibung. Wird die Reibungswärme an die warmen Wärmespeicher zurückgegeben, so werden die positiven Teile des Integrals kleiner, in beiden Fällen wird das Gesamtintegral daher negativ.

2. Geschehen die Temperaturungleiche zwischen Körper und Wärmespeichern mit endlicher Schnelligkeit dadurch, daß die Temperatur des Körpers in endlichem Betrage kleiner als diejenige der Erwärmerbehälter oder größer als die der Kühlerbehälter ist, so ist, da T ja die Temperatur der Wärmespeicher bedeuten soll, für ersteren Fall, also positives dQ , die Temperatur T zu hoch, für letzteren Fall, also negatives dQ , die Temperatur zu niedrig angesetzt. Es werden also die positiven Elemente des Integrals kleiner, die negativen größer sein als bei reversibler Führung; auch hier wird daher das Integral einen negativen Wert annehmen.

3. Arbeitet der Körper dadurch irreversibel, daß der Außendruck um ein Endliches kleiner ist als der Druck des Körpers (im Zylinder der Gasmaschine), so leistet der Körper bei seiner Ausdehnung eine geringere Arbeit als im reversiblen Falle des ständigen Druckgleichgewichtes und entnimmt den Wärmespeichern deshalb weniger Wärme zur Arbeitsleistung. Daher nehmen die positiven Integralkteile ab. Umgekehrt leistet ein zu großer Außendruck bei der Kompression des Körpers eine größere Arbeit, deren Äquivalent an die Kühlerbehälter überführt wird und die Wärmeabgabe des Körpers, d. h. die negativen Integralkteile, vergrößert.

Alle genannten, den Vorgang irreversibel gestaltenden Vorgänge bewirken, daß das Integral negativen Wert annimmt. Es ist allgemein zu schließen: Für

Grimsehl, Physik I. Große Ausgabe. 6. Aufl.

einen irreversiblen Kreisprozeß eines Körpers ist das für den Körper gebildete Integral:

$$\int_0^{(ir)} \frac{dQ}{T} < 0.$$

Für das Verhältnis der Entropie zu dem Werte des Integrals bei einem irreversiblen Prozesse, der den Körper aus einem Zustande 1 in einen Zustand 2 überführt, kann man nunmehr auch leicht einen allgemeinen Satz angeben. Führt man den Körper auf einem umkehrbaren Wege vom Zustande 2 wieder in den Ausgangszustand 1 der gleichen Entropie S_1 zurück, so muß für den gesamten irreversiblen Kreisprozeß sein:

$$\int_1^{(ir)} \frac{dQ}{T} + \int_2^{(rev)} \frac{dQ}{T} < 0.$$

Das letztere Integral ist aber die Differenz $S_1 - S_2$ der Entropien des Körpers in den beiden Zuständen, also ist

$$\int_1^{(ir)} \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0 \quad \text{oder} \quad S_2 - S_1 > \int_1^{(ir)} \frac{dQ}{T}.$$

Für einen nicht umkehrbaren Prozeß ist die Differenz der Entropien, welche

der Körper im End- und Anfangszustande hat, größer als das Integral $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$.

Daraus folgt sofort ein wichtiger Satz für abgeschlossene Systeme, d. h. Systeme, die in keinem Austausch mit der Umgebung stehen, für die also immer $dQ = 0$ ist. Hier verschwindet das Integral, und es muß infolgedessen stets

$$S_2 - S_1 > 0$$

sein, d. h.:

In einem abgeschlossenen Systeme spielen sich irreversible Vorgänge stets in der Richtung ab, daß die Entropie des Systems zunimmt. Im Grenzfall der Umkehrbarkeit des Prozesses tritt das Gleichheitszeichen an Stelle des Ungleichheitszeichens, die Entropie des Systems ändert sich nicht. Niemals tritt der Fall ein, daß die Entropie eines abgeschlossenen Systemes durch einen Vorgang irgendwelcher Art in ihm kleiner wird. Damit die Entropie überhaupt abnehmen kann, darf das System kein abgeschlossenes sein, sondern muß Einflüsse aus der Umgebung unterworfen sein. Bezieht man dann die Quellen dieser Einflüsse in das System mit ein, so macht man dieses wiederum zu einem abgeschlossenen, die gesamte durch Addition der Entropien sämtlicher am Vorgange beteiligter Körper zu berechnende Systementropie muß bei dem Vorgange wachsen, im Grenzfall gleich bleiben. Dieser Grenzfall tritt indessen niemals ein, da alle Vorgänge streng genommen irreversibel sind. In diesem Sinne sagt man wohl auch:

Im Weltalle spielt sich die Gesamtheit aller Vorgänge so ab, daß die Entropie des Weltalles ständig zunimmt.

Es ist dies eine Verallgemeinerung des Satzes über die Grenzen unserer Erkenntnis hinaus. Ob wir ferner alle die Schlüsse, die wir aus den Beziehungen zwischen den Energieformen des leblosen Geschehens gezogen haben, auch auf die Energieformen des Lebens anwenden dürfen, das ist noch eine ungelöste und strittige Frage. Es wäre denkbar, daß in der lebenden Zelle Ventile, nur in einer Richtung durchlässige Membranen oder dgl. existieren, deren Wirkung eine Entropieverminderung hervorgerufen könnte (s. Maxwell'sche Dämonen S. 522).

Der Satz von der andauernden Entropievermehrung ist eine Folge des Satzes gewesen, daß die Wärme niemals von selbst von einem Körper niedriger Temperatur auf einen von höherer Temperatur übergeht (S. 521), ohne daß gleichzeitig eine Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme erfolgt. Diesen Satz haben wir den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt. Oft wird auch der Satz von der andauernden Entropievermehrung der zweite Hauptsatz genannt.

Während der erste Hauptsatz nur das Umsetzungsverhältnis zwischen Wärmeenergie und mechanischer Energie bestimmt, ohne Rücksicht darauf, ob eine solche Umsetzung wirklich stattfindet, bestimmt der zweite Hauptsatz die Richtung, nach welcher hin eine solche Umsetzung erfolgen kann.

Anmerkung: Auf die ungenaue Fülle der Anwendungen der beiden Hauptsätze und des Entropiebegriffes in der wissenschaftlichen und technischen Thermodynamik kann in diesem Werke nicht eingegangen, und es muß hierfür auf ein Sonderstudium verwiesen werden. Nur an einem einfachen Beispiele möge noch gezeigt werden, daß ein Ausgleichprozeß mit einer Vermehrung der Entropie verbunden ist:

Vermischen wir zwei Wassermengen von je 1 kg Masse, von denen die eine die Temperatur T_1 , die andere die Temperatur T_2 hat, so erhalten wir eine Wassermenge von 2 kg mit der Temperatur $T_m = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$. Bezeichnen wir die Entropie bei einem beliebigen Normalzustande der Temperatur T_0 mit S_0 , so können wir die Entropie der beiden Wassermassen bezogen auf diesen Normalzustand berechnen.

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{c dT}{T} = \log \text{nat} \frac{T_1}{T_0},$$

weil $dQ = mcdT$ ist, wenn m die Masse, c die spezifische Wärme bedeuten und hier $m = 1$, $c = 1$ ist. Entsprechend ist

$$S_2 - S_0 = \log \text{nat} \frac{T_2}{T_0}$$

und daher die Summe der auf den Normalzustand bezogenen Entropien vor der Mischung

$$S' = S_1 + S_2 - 2S_0 = \log \text{nat} \left(\frac{T_1 T_2}{T_0^2} \right).$$

Nach der Mischung hat die Gesamtmasse von 2 kg die Temperatur $T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$, also beträgt dann ihre Entropie

$$S'' = 2 (S_m - S_0) = 2 \log \text{nat} \left(\frac{T_1 + T_2}{2 T_0} \right) = \log \text{nat} \left(\frac{T_1 + T_2}{2 T_0} \right)^2.$$

Infolge der Mischung hat sich die Entropie um den Betrag $S'' - S'$ geändert. Diese Differenz ist

$$S'' - S' = \log \text{nat} \left(\frac{T_1 + T_2}{2 T_0} \right)^2 - \log \text{nat} \left[\left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{\frac{T_1}{2}} \cdot \left(\frac{T_2}{T_0} \right)^{\frac{T_2}{2}} \right] \\ = \log \text{nat} \left[\frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2 T_0} \right)^2}{\left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{\frac{T_1}{2}} \left(\frac{T_2}{T_0} \right)^{\frac{T_2}{2}}} \right].$$

Nun ist $(T_1 + T_2)^2 = 4 T_1 T_2 + (T_1 - T_2)^2$, also $\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} = 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4 T_1 T_2}$, folglich ist

$$S'' - S' = \log \text{nat} \left[1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right].$$

Da nun der zweite Summand in der Klammer sicher positiv ist, so ist der ganze Klammerausdruck sicher größer als 1 und demnach die rechte Seite der Gleichung größer als Null, folglich ist

$$S'' > S'.$$

Eine ähnliche Berechnung kann bei jedem Ausgleichsvorgange durchgeführt werden. Bei jedem Ausgleichsvorgange wächst die Entropie, da das gesamte beteiligte System dabei einen irreversiblen Prozeß ausführt.

§ 168. Entropie und Wahrscheinlichkeit.

Alle Vorgänge in einem abgeschlossenen Systeme spielen sich nach den bisherigen Ausführungen so ab, daß die Wahrscheinlichkeit des Systemzustandes wächst, und daß die Entropie des gesamten Systemes zunimmt. Es sind daher offenbar Entropie und Wahrscheinlichkeit im Systeme miteinander eng verbunden. Man kann der Beziehung beider Größen auch eine mathematische Form geben. Nehmen wir ein System aus zwei Körpern, die im Wärmeaustausche stehen. Der Körper 1 möge die Wärmeenergie Q_1 , der Körper 2 die Energie Q_2 besitzen. Die Wahrscheinlichkeiten dieser Zustände, die Funktionen der Größen Q_1 und Q_2 sein werden, mögen sein

$$W_1 = f_1(Q_1) \quad \text{und} \quad W_2 = f_2(Q_2),$$

d. h. W_1 ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Körper 1 die Energie Q_1 besitzt, W_2 die entsprechende für den Körper 2. Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß gleichzeitig der Körper 1 die Energie Q_1 , und der Körper 2 die Energie Q_2 besitzt, nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung durch das Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten gegeben, also

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit des aus beiden Körpern bestehenden Systemes, die also bei dem Vorgange einem Maximum zustrebt. Sie hat ihr Maximum, wenn das Differential

$$dW = d(W_1 W_2) = W_1 dW_2 + W_2 dW_1 = 0 \quad \text{ist.}$$

Es folgt also

$$\frac{dW_1}{W_1} + \frac{dW_2}{W_2} = 0.$$

Da andere Körper am Wärmeaustausche nicht beteiligt sein, vielmehr beide Körper ein abgeschlossenes System bilden sollen, so muß gleichzeitig $dQ_1 + dQ_2 = 0$ sein; mithin auch:

$$\frac{1}{W_1} \frac{dW_1}{dQ_1} = \frac{1}{W_2} \frac{dW_2}{dQ_2}.$$

Diese Gleichung drückt die Bedingung des statistischen Gleichgewichtes aus, dem das System zustrebt.

Dieses ist aber erfahrungsmäßig erreicht, wenn die Körper auf gleiche Temperatur gelangt sind, wenn also $T_1 = T_2$ ist. Also können wir die Größe

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dQ} = \frac{d \log \text{nat} W}{dQ}$$

als ein Maß für die Temperatur ansehen und setzen dafür fest, daß sie der Temperatur umgekehrt proportional ist, also, wenn k eine willkürliche Konstante ist:

$$k \frac{d \log \text{nat} W}{dQ} = \frac{1}{T}.$$

Vergleichen wir hiermit die Beziehung, welche die thermodynamische Entropiedefinition gibt:

$$\frac{dS}{dQ} = \frac{1}{T},$$

so können wir hierdurch Entropie und Wahrscheinlichkeit in Beziehung setzen.

Es wird

$$S = k \log \text{nat} W + \text{Konst.}$$

Da die Entropie selbst eine willkürliche additive Konstante enthält, kann die Integrationskonstante fortgelassen werden. Die Boltzmannsche Konstante k hängt vom gewählten Maßsysteme ab.

Die letzte Gleichung gibt eine gänzlich neuartige Definition der Entropie eines Systemzustandes. Nach ihr gilt: *Die Entropie ist der natürliche Logarithmus der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes.*

Der Entropiebegriff, dessen Erfassung von der rein thermodynamischen Seite der Auffassung große Schwierigkeiten bereitet, gewinnt erst von dieser Seite Licht und Leben. Es ist nun die allgemeine und präzise Bestimmung dieser Größe eine der wichtigsten Aufgaben der statistischen Behandlung; und es ist zunächst die genauere Definition dafür zu geben, was man unter der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes zu verstehen hat. Ein genaueres Eingehen auf diese Dinge kann an dieser Stelle naturgemäß nicht erfolgen, sie mögen nur kurz angedeutet werden. In einem Gase, das man sich aus einer ungeheuren Anzahl einzelner Teilchen bestehend vorstellt, ist ein bestimmter Momentanzustand mechanisch nur dann bestimmt, wenn man für den betreffenden Augenblick die Lage und die Geschwindigkeit jedes einzelnen Teilchens kennt. Diese Kenntnis ist indessen bei einem elementar ungedrungenen Vorgange, wie es die Molekularbewegung eines Gases ist, nicht erforderlich. Es genügt vielmehr zu wissen, wie viele von den vorhandenen Teilchen gerade

innerhalb eines gewissen Raum- und Geschwindigkeitsbereiches liegen. Dadurch ist der Zustand auch bestimmt, er ist also bestimmt durch eine Raum- und Geschwindigkeitsverteilung. Nun ist offenbar, daß eine jede Verteilung auf mehr oder weniger vielfache Art möglich ist, indem derselbe Zustand durch verschiedene Gruppierung der Einzelindividuen, d. i. in unserem Beispiele der einzelnen Gasmoleküle, sich herstellen kann. Wenn z. B. der Zustand bestehen soll, daß in einer Kammer A sich von 10 Kugeln gerade 4 befinden sollen, der Rest 6 in einer anschließenden Kammer B , so ist dieser Zustand auf eine größere Zahl von Arten möglich. Nummeriert man die Kugeln mit 1–10, so können in A die Kugeln 1, 2, 3, 4 oder 1, 2, 3, 5 oder 1, 2, 3, 6 usw. oder 2, 3, 4, 5; 2, 3, 4, 6 usw. sich befinden. Der Zustand: 4 Kugeln in A , 6 Kugeln in B ist also durch eine größere Anzahl von Komplexionen möglich. Eine jede solche Komplexion ist der anderen bezüglich der Herstellung des Zustandes völlig gleichwertig, wenn auch im Grunde genommen alle verschieden sind. Bei der völligen molekularen Unordnung in einem Gase ist es für den Zustand ganz gleichgültig, welche Nummer gewissermaßen das Molekül trägt, es ist jeder Zustand durch ein gewisse Anzahl von Komplexionen gegeben. Diese Anzahl nennt man die *Wahrscheinlichkeit des Zustandes*. Je größer sie ist, desto mehr wird dieser Zustand andere auch mögliche Zustände überwiegen. Es ist eine statistische Aufgabe, die Zahl der Komplexionen für einen bestimmten Systemzustand zu berechnen; sie wird auf Grund der Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung gelöst.

Die Anwendung dieser statistischen Betrachtungsweise auf den ungeordneten Strahlungsvorgang durch Berechnung der Wahrscheinlichkeit bei der Verteilung von Amplituden und Phasen auf die Partialschwingungen (wie im obigen Beispiele der ungeordneten Gasbewegung, Verteilung der Koordinaten und Geschwindigkeiten auf die Gasmoleküle) hat zu den Strahlungsgesetzen geführt (§ 370).

Absolute Einheit und Dimension der Temperatur. (S. 424.) Die thermodynamische Temperatur T (S. 518) ist durch die Gleichung definiert: $T = \frac{1}{k} \frac{dW}{dQ}$. Hierin ist das Verhältnis $\frac{dW}{dQ}$ eine unbenannte Zahl, dQ eine Energiegröße und k eine Bezahll, deren Wert von den zugrunde gelegten Einheiten abhängt. Nach dem Grundgedanken des absoluten Maßsystems (S. 33) könnte man nun die angeführte grundlegende Gleichung benutzen, um eine Temperatureinheit im C.-G.-S.-System festzulegen; diese müßte so gewählt werden, daß die Bezahll k den Wert 1 erhielte. Würde diese gleichzeitig als dimensionslos angenommen, so würde die Temperatur die Dimension von Q , also die einer Energie erhalten. — Über den Zahlenwert von $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ erg grad $^{-1}$, siehe S. 606 u. § 370; aus ihr würde für die Temperatureinheit folgen 1 C.-G.-S.-Einheit = $\frac{1}{k} = 7,30 \cdot 10^{15}$ C.

Thermodynamisch unerlaubte Vorgänge. Durch das Hereintragen des Begriffes der Wahrscheinlichkeit verlieren die Schlüsse der Thermodynamik den Charakter einer gesetzmäßigen, unbedingten Gültigkeit. Sie werden ihrem Erkenntniswerte nach mehr zu bloßen Regeln, die in der Mehrzahl der Fälle sich wohl be-

währen, denen aber doch auch Ausnahmen grundsätzlich gegenüberstehen dürfen. Es ist nützlich, sich einmal an einem Zahlenbeispiele klar zu machen, inwieweit das die Sicherheit der Erwartung des Eintritts eines thermodynamisch geforderten Vorganges beeinträchtigen kann. Wir wollen einen einfachen Fall heranziehen.

Es seien zwei Körper der Temperaturen $T_1 = 273 + 27^\circ = 300^\circ$ abs. und $T_2 = 273 + 28^\circ = 301^\circ$ abs. gegeben und die Bedingungen so beschaffen, daß normalerweise in einer gewissen Zeit eine Wärmemenge im Betrage von 1 Erg vom wärmeren Körper auf den kälteren übergeht. Wir fragen zunächst, um wieviel sich dadurch die Wahrscheinlichkeit W_1 des ursprünglichen Zustandes gegen die Wahrscheinlichkeit W_2 des neuen Zustandes geändert hat.

Die Entropieänderung ΔS berechnet sich zu

$$\Delta S = \frac{1 \text{ Erg}}{300} - \frac{1 \text{ Erg}}{301} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-4} \text{ erg grad}^{-1}.$$

Aus der Entropie — Wahrscheinlichkeitsgleichung auf S. 533 folgt damit

$$\Delta S = \frac{1}{9} \cdot 10^{-4} = k \log \frac{W_2}{W_1}$$

$$\text{oder } W_2 = W_1 e^{\frac{\Delta S}{k}} = W_1 \cdot e^{\frac{1}{9} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{16}} = W_1 \cdot e^{13} = W_1 \cdot e^{13} \cdot 10^{10}$$

Es ist also $z = \frac{W_2}{W_1} > 1000(10^{10})$.

Die Wahrscheinlichkeit des zweiten Zustandes ist somit eine ungeheure Anzahl z mal so groß wie die Wahrscheinlichkeit des ersten Zustandes. W_1 bedeutet die Anzahl der Komplexionen gleichen Wahrscheinlichkeitswertes, durch welche der erste Zustand dargestellt werden kann, W_2 die der Komplexionen des zweiten Zustandes. Im Geiste der Betrachtungsweise ist nach der Beobachtungszeit an und für sich jede einzelne dieser $W_1 + W_2$ voneinander unabhängiger Komplexionen ganz gleich wahrscheinlich; nur die größere Anzahl W_2 der Komplexionen zweiter Anordnung der Energie ist der Grund, warum dieser Zustand normalerweise angetroffen wird. Unter der Anzahl $W_1 + W_2$ der an und für sich möglichen Komplexionen entsprechen W_2 Komplexionen einem Wärmeübergange von wärmeren zum kälteren Körper, W_1 Komplexionen unter sonst gleichen Bedingungen keinem solchen Übergange. Die Wahrscheinlichkeit im Sinne der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß nach der Beobachtungszeit ein solcher Übergang angetroffen wird, ist der Quotient aus der Anzahl der günstigen Fälle und der Anzahl der an und für sich möglichen Fälle, also $w = \frac{W_2}{W_1 + W_2} = \left(1 + \frac{W_1}{W_2}\right)^{-1}$, wofür man wegen der Kleinheit des Verhältnisses $\frac{W_1}{W_2}$ schreiben darf $w = 1 - \frac{W_1}{W_2}$. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit w' , daß Wärme nicht übergegangen ist, $w' = \frac{W_1}{W_1 + W_2} = \frac{W_1}{W_2} = 1 : 1000(10^{10})$. Das heißt aber: In durchschnittlich höchstens einem Falle auf 1000(10¹⁰) Beobachtungen würde man finden, daß unter sonst gleichen Bedingungen der thermodynamisch verlangte Vorgang das Überganges der Energie vom wärmeren auf den kälteren Körper nicht erfolgt wäre. Nun ist $1000(10^{10}) = 1000 \cdot 10^{10} = 10^{13}$ eine unvorstellbar große Zahl; würde eine jede hingschriebene Ziffer einen Raum von 4 mm beanspruchen, so wäre schon ein Papierstreifen von 4 · 10 000 000 000 mm

— 40000 km Länge, also gleich dem Erdumfang, notwendig, die Zahl des Wertes $10^{10^{10}}$ niederzuschreiben, 1000 000 000 000 würde eine dreifache Länge beanspruchen. Die Wahrscheinlichkeit ist somit so unvorstellbar gering, daß in vielen Jahrtausenden — mindestens in Zeiträumen, die die ganze Länge der Menschheitsgeschichte umfassen — von allen Beobachtern der Welt ein solcher Fall im Mittel (d. i. statistisch) niemals festgestellt werden wird. Praktisch kommt also die Wahrscheinlichkeit des thermodynamisch zu erwartenden Überganges der Wärme der Sicherheit durchaus gleich.

Anders gestaltet sich hingegen das Ergebnis, wenn eine sehr viel kleinere Wärmemenge als 1 Erg entsprechend betrachtet wird; es sei etwa $\Delta Q = 12 \cdot 10^{-12}$ erg. Dann wird nach einer ähnlichen Rechnung $\frac{W_2}{W_1} = e = 2,7$, $w = \frac{W_2}{W_1} + \frac{W_1}{W_2} = \frac{2,7}{3,7}$ und $w' = \frac{1}{\frac{W_1}{W_2} + \frac{W_2}{W_1}} = 3,7$. Nur in 27 Fällen unter 37 würde jetzt durchschnittlich diese kleine Wärmemenge vom wärmeren auf den kälteren Körper unter sonst gleichen Umständen übergegangen sein, in 10 Fällen wird sie es entgegen den Forderungen der Thermodynamik nicht getan haben. Wir entnehmen daraus: Ausnahmen von dem normalen Richtungssinne thermodynamischer Vorgänge sind um so seltener und unwahrscheinlicher, um desto größere Energiebeträge es sich handelt; schon der Übergang des für unsere gewöhnlichen Messungen sehr kleinen Energiebetrages 1 Erg von einem wärmeren auf einen kälteren Körper vollzieht sich ausnahmslos normal; bei sehr kleinen Energiebeträgen — wie sie in der Welt der molekularen Vorgänge unabhängig von einander voranzusetzen sind — können den Regeln der Thermodynamik zuwiderlaufende Vorgänge sehr wohl angetroffen werden. (§ 164 u. S. 608.)

§ 169. Vereinigung des ersten und zweiten Hauptsatzes.

Wir haben im Laufe der Darstellung mit verschiedenen Zustandsgrößen zu tun gehabt, d. h. Größen, welche den Zustand eines gegebenen Systemes bestimmen, die für jeden Zustand des Systemes einen bestimmten Zahlenwert haben müssen: Innere Energie U , Druck p , Volumen V , Temperatur T , Konzentration, gegeben durch die Zahl N geloster Moleküle, endlich die Entropie S . Diese Größen sind nicht unabhängig voneinander, sondern stehen, je nach der Art des Systemes, in gewissen funktionalen Beziehungen. Ändert das System seinen Zustand durch Änderung eines dieser Zustandsparameter¹⁾, so werden daher auch die anderen im allgemeinen ihre Beträge ändern. Der eine oder andere kann aber bei solcher Zustandsänderung auch seinen Wert beibehalten. Wenn z. B. ein ideales Gas sein Volumen ändert, ohne nach außen Arbeit zu leisten oder aufzunehmen, so behält seine innere Energie und seine Temperatur den gleichen Wert bei. Der Prozeß ist also ein isothermer und gleichzeitig isoenergetischer. Die innere Energie eines Gases hängt nur von der Temperatur ab und bleibt gleich, solange diese sich nicht ändert. Man kann auch den Systemzustand ändern und dabei vorschreiben, daß der eine oder andere der

1) parametrein (griech.) = messen.

Parameter dabei den gleichen Wert behält: Isopiestic²⁾ ($p = \text{const}$), isochorischer³⁾ ($V = \text{const}$), isothermer ($T = \text{const}$), isentropischer Prozeß ($S = \text{const}$), Vorgang bei konstanter Konzentration usw. Im allgemeinen wird bei Zustandsänderungen das System mit der Umgebung in Arbeits- oder Wärmeaustausch treten, indem Arbeitsbeträge dA oder Wärmebeträge dQ aus ihr aufgenommen oder an sie abgeführt werden. Auch hier kann man vorschreiben, daß der Prozeß ohne äußere Arbeit ($dA = 0$) oder ohne Wärmeaustausch ($dQ = 0$) stattfinden soll. Letztere Art von Prozessen gehen in wärmeundurchlässigen Hüllen vor sich und heißen adiabatische Vorgänge. Ist gleichzeitig $dA = 0$ und $dQ = 0$, so ist das System ein abgeschlossenes, das mit der Umgebung in keinerlei Energieaustausch steht.

In die Formel des I. Hauptsatzes

$$\delta Q = dU + dA,$$

in welcher dQ die dem Systeme zugeführte Wärme, dU die Zunahme der inneren Energie des Systemes, dA die vom Systeme nach außen geleistete Arbeit bedeuten, kann man für einen umkehrbaren Prozeß die Entropie einführen und so den I. und II. Hauptsatz in der Formel kombinieren:

$$\delta T dS = dU + dA.$$

Für einen adiabatischen Prozeß ist $dQ = 0$, äußere Arbeit geschieht auf Kosten innerer Energie, also bei einem idealen Gase durch entsprechende Abkühlung. Ein reversibel adiabatischer Vorgang ist gleichzeitig isentropisch.

Die innere Energie. Wird dem Systeme Wärme zugeführt, die zu äußerer Arbeitsleistung gar nicht oder nicht ganz aufgebraucht wird, $dA = 0$ oder wenigstens $< \delta Q$, so muß die innere Energie sich erhöhen. Die Natur dieser inneren Energieänderung erfordert bestimmte Vorstellungen über den Aufbau der Materie, wie sie in dem späteren Kapitel über die kinetische Gastheorie erörtert werden. Bei dem einfachst aufgebaute Stoffe, einem einatomigen Gase, findet nach unserer Vorstellung die Wärmezufuhr ihr Äquivalent in einer Erhöhung der kinetischen Energie der fortschreitenden Molekularbewegung. Eine solche äußert sich als Temperatur und bei gleichbleibendem Volumen als Druckerhöhung des Gases. Bei einem zweiatomigen Gase wird zugeführte Wärme teils zur Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle, d. h. zur Temperatur- und eventueller Druckvermehrung verwendet, ein anderer Teil dient aber noch dazu, innere Bewegungen der Moleküle, Atomschwingungen zu verstärken, die Amplitude der Energieumwandlungen potentieller und kinetischer Energie bei den intramolekularen Oszillationen zu vergrößern. Dieser Teil der Energie erscheint nicht als Temperaturerhöhung. Bei festen und flüssigen Körpern ist die innere Energie vollends verwickelt, indem zu einem verwickelten Aufbau der Moleküle noch Bindungen der Moleküle untereinander, Kohäsionskräfte hinzukommen. Alle diese Dinge sind es, die den Wert der spezifischen Wärme beeinflussen.

1) πίεζειν (griech.) = drücken.

2) χόρωνα (griech.) = Rauminhalt.

Die äußere Arbeit. Verallgemeinerter Kraftbegriff. Temperaturänderungen eines Körpers sind, wenn man dies nicht besonders verhindert, im allgemeinen von Längen- oder Volumenänderungen begleitet, die, falls äußere Kräfte, Drucke auf den Körper wirken, eine äußere Arbeitsleistung bedingen. Dehnt sich ein Stab durch Erwärmung aus und hebt ein auf ihm liegendes Gewicht, so hat die Arbeit den Betrag Gewicht mal Hubhöhe. Eine Volumenänderung dV gegen einen äußeren Druck p bringt die äußere Arbeitsleistung $p dV$ (S. 485) mit sich, die für Flüssigkeiten und feste Körper numerisch gegen die innere Arbeit zu vernachlässigen ist, während sie bei Gasen den wesentlichen Teil, bei idealen Gasen den ausschließlichen Betrag der Gesamtarbeit bildet. Der erste Hauptsatz lautet für Systeme, wo nur solcherlei Arbeit ins Spiel tritt:

$$\mathcal{A}dQ = dU + p dV,$$

im Falle der Reversibilität mit dem II. Hauptsatze vereint:

$$\mathcal{A}T dS = dU + p dV.$$

Nun kann man erfahrungsgemäß die Hauptsätze auch auf Systeme erweitern, in denen auch andere äußere Arbeitsleistungen auftreten, wie elastische Deformationen, chemische Umsetzungen, Lösung, elektrische Arbeit u. dgl. m. In allen diesen Fällen kann man die umgesetzte Arbeit durch ein Produkt aus einem verallgemeinerten Kraftparameter P und dem Änderungsbetrag dV eines anderen Parameters darstellen. Beispiele: elektrische Arbeit = elektromotorische Kraft mal bewegter Elektrizitätsmenge, Oberflächenspannungsarbeit = Oberflächenspannung mal Änderung der Oberfläche, chemische Arbeit = chemische Kraft mal umgesetzter Menge, Lösungsarbeit = Lösungsdruck mal gelöster Menge, elastische Arbeit = Elastizität mal Deformation usw. Für ein System, welches in beliebige derartige Arbeitsausausaustausche mit der Umgebung tritt, wird

$$\mathcal{A}dQ = \mathcal{A}T dS_{(\text{revers})} = dU + \sum P dV.$$

§ 170. Allgemeine Anwendung der Hauptsätze auf chemische Vorgänge.

Freie und gebundene Energie.

Berthelotsches Prinzip. Läßt man einen chemischen Prozeß ohne äußere Arbeit in einem Kalorimeter vor sich gehen, so beobachtet man eine Wärmetönung, d. i. die Wärmaufnahme oder -abgabe, für welche gilt

$$\mathcal{A}dQ = dU.$$

Einer Abnahme von U entspricht also ein negatives dQ , eine Wärmeabgabe des Systemes. Man beobachtet in vielen Fällen, daß die bevorzugten chemischen Prozesse eine größere Wärme entwickeln. Natriumoxyd verbindet sich mit Schwefeltrioxyd unter größerer Wärmenentwicklung zu Natriumsulfat als mit Kohlendioxyd zum Carbonat. Berthelot¹⁾ stellte das nach ihm benannte

1) Marcellin Berthelot (1827—1907), Paris, bedeutender Chemiker.

Berthelotsche Prinzip (1867) auf, welches aussagt, daß unter möglichen chemischen Prozessen immer derjenigen größter Wärmenentwicklung auftreten, mußte aber Aggregatzustandsänderungen dabei ausschließen. Berthelot und auch Thomson glaubten in der erzeugten Wärme des Prozesses (in der Wärmetönung) nach diesem Prinzip ein Maß für die chemische Verwandtschaft entdeckt zu haben.

Freie und gebundene Energie. Ohne besondere Maßnahmen verläuft ein chemischer Prozeß im allgemeinen irreversibel. Um den offenkundigen Abweichungen vom Berthelotschen Gesetze auf die Spur zu kommen, hat man darauf bedacht zu sein, den Prozeß reversibel zu leiten. Dies gelingt, indem man die Arbeitsfähigkeit des Prozesses zur Gewinnung von äußerer Arbeit ausnutzt, beispielsweise von elektrischer Energie im galvanischen Elemente, dessen chemische Vorgänge durch Anwendung der gleichen Energie wieder rückgängig werden, oder von osmotischer Druckarbeit bei Lösungsvorgängen u. a. m. Es gilt alsdann allgemein

$$\mathcal{A}dQ = \mathcal{A}T dS = dU + P dV,$$

worin $P dV$ die äußere Arbeit irgendwelcher Art gemäß den Erörterungen im vorigen Paragraphen ist. Sorgt man durch Wärmeaustausch dafür, daß der Prozeß isotherm verläuft, so wird die äußere Arbeit

$$dA = P dV = -dU + \mathcal{A}T dS = -d(U - \mathcal{A}T S) = -dH$$

gleich der Abnahme einer Größe

$$H = U - \mathcal{A}T S,$$

die man in Anlehnung an die Potentialtheorie nach W. Gibbs¹⁾ „isothermes Potential“ des Systems nennt. Da bei reversibler Führung die größtmögliche Arbeit zu gewinnen ist, so stellt die Abnahme der Funktion H den größten Arbeitsbetrag dar, den der Vorgang nach außen leisten kann. In dieser erkannte van't Hoff (1883) das richtige Maß der chemischen Verwandtschaft (Affinität). Es ist also, wie man sieht, nicht die gesamte Abnahme der inneren Energie U nutzbar zu verwerten, sondern man kann für Arbeitsgewinnung nur über den Teil H derselben frei verfügen. Man nennt deshalb mit Helmholtz die Funktion H auch die freie Energie des Systemes, während der andere Teil $\mathcal{A}T S$ die gebundene Energie heißt, die nie nutzbar gemacht werden kann. Die innere Energie setzt sich aus diesen beiden Energieformen zusammen

$$U = H + \mathcal{A}T S.$$

Führt man einen Prozeß isotherm und reversibel mit voller Ausnutzung der Arbeit, so hat diese den Betrag

$$P dV = -dH,$$

1) Josiah Willard Gibbs (1839—1903), Professor an der Yale University, Vereinigte Staaten von N.-A., verdienstvoll um seine thermodynamischen Untersuchungen.

und gleichzeitig findet eine Wärmetönung statt, die den mechanischen Wert $\mathcal{A}dQ = \mathcal{A}Tds$

hat und durch die Änderung der gebundenen Energie verursacht wird.

Von selbst eintretende Prozesse bedingen eine Abnahme von H , weil die Entropie zunimmt, d. h. eine nach außen geleistete Arbeit, wobei es ganz der Versuchsanordnung überlassen bleibt, ob die Abnahme von H wirklich zur Arbeitsleistung verwertet wird, oder ob man darauf verzichtet. Im letzteren Fall tritt statt der Arbeit eine äquivalente Wärmetönung im Sinne einer Wärmeabgabe des Systemes auf. Ein Prozeß im Sinne einer Zunahme der freien Energie H verlangt dagegen äußeren Arbeitsaufwand, ein solcher Prozeß tritt also nie von selbst ein. Daneben können Änderungen der gebundenen Energie anderweitige Wärmetönungen, positive oder negative, mit sich bringen. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

1. Ein Salz möge sich in Wasser lösen. Die Lösungsentension¹⁾ P leistet Arbeit, für die in Lösung gehende Menge dY die Arbeit PdY , die man durch geeignete Anordnung etwa mit Hilfe halbdurchlässiger Membranen nutzbringend gewinnen kann. Es bedingt dies die Abnahme dH freier Energie. Gleichzeitig bedingt die Aggregatzustandsänderung eine Änderung der gebundenen Energie, welche eine Abkühlung bewirkt oder bei isothermer Führung eine Wärmezufuhr dQ_1 benötigt. Verwendet man die Abnahme der freien Energie nicht zu äußerer Arbeitsleistung, so tritt bei der Lösung eine äquivalente Erwärmung oder bei isothermer Führung eine Abgabe von Wärme im Betrage dQ_2 auf. Das geschieht also, wenn man das Salz sich ohne besondere Vorrichtung in Wasser lösen läßt. Die gesamte Wärmetönung ist daher $dQ = dQ_1 - dQ_2$. Ob dQ dabei positiv oder negativ, d. h. einer Wärmeaufnahme oder -abgabe entspricht, läßt sich nicht vorhersagen. Dies hängt davon ab, ob $dQ_1 \geq dQ_2$ ist. Im allgemeinen findet bei Lösung eines Salzes Abkühlung statt, es ist zum isothermen Verlaufe Wärmezufuhr (dQ positiv) nötig, als ein Zeichen, daß die Zunahme der gebundenen Energie bei der Salzverflüssigung die Abnahme der freien Energie überwiegt.

2. Wird Schwefelsäure in Wasser gelöst, so findet eine starke Erwärmung statt, weil die große chemische Kraft eine große Abnahme der freien Energie bewirkt, die, nicht nutzbar zur Arbeitsleistung verwertet, als Erwärmung auftritt. Wir haben also Wärmeabgabe, negatives dQ bei isothermer Führung. Bringt man Schwefelsäure in Schnee, so ist der chemische Prozeß von einer Eisschmelze begleitet, die eine noch größere Zunahme der gebundenen Energie bewirkt, es herrscht jetzt diese bei weitem vor und bedingt eine Abkühlung oder Wärmezufuhr bei isothermer Führung. Es bilden Schwefelsäure und Eis wegen der Aggregatzustandsänderung des Wassers eine kräftige Kaltmischung. Im Falle Salz + Wasser wie bei Schwefelsäure + Eis nimmt die gesamte innere Energie U des Gemisches beim chemischen Vorgange zu,

1) $tensio$ (lat.) = Spannung, Druck.

nur die freie Energie nimmt stets ab. Im Falle der Lösung oder Verdünnung von Schwefelsäure mit Wasser nimmt mit der freien Energie H auch die innere Energie U ab, weil keine Zunahme der gebundenen Energie durch Änderung des Aggregatzustandes die Abnahme der freien Energie überdeckt.

Man sieht aus diesen Beispielen, daß das Berthelotsche Prinzip nur beschränkte Gültigkeit hat, nämlich nur für solche Fälle, bei welchen keine Änderung der gebundenen Energie stattfindet. Solche Änderung kann außer durch Aggregatzustandsänderungen auch durch Dissoziation, durch kristallische Strukturänderungen, molekulare Umlagerungen, Änderung der spezifischen Wärme usw. erfolgen.

3. Entnimmt man einem galvanischen Elemente Strom, so verwertet man die Abnahme der freien Energie beim chemischen Vorgange zu nutzbringender elektrischer Arbeit, die zum Treiben eines Motors, zum Heben von Gewichten, kurz zu mechanischer Arbeitsleistung verwertet werden kann. Der gesamte Vorgang ist alsdann reversibel, im Elemente findet hierbei keine Wärmetönung statt. Neben dem eigentlichen chemischen Prozesse können aber begleitende Umstände eine Änderung der gebundenen Energie im Elemente veranlassen, wodurch eine positive oder negative Wärmetönung bei Stromentnahme hervorgerufen werden kann. Wird der elektrische Strom zur Erzeugung von Stromwärme in einem Drahte verwendet, den man in das System des Elementes einbezieht, so wird der Vorgang zu einem irreversiblen. Dasselbe gilt, wenn das Element inneren Widerstand hat, in dem die Arbeit verichtet wird. Es tritt alsdann im Elemente die äquivalente Wärme auf.

Dadurch, daß man die Arbeitsfähigkeit eines chemischen Prozesses ausnutzt, führt man diesen reversibel und verlangsamt die Reaktion in beliebiger Weise. Man bewirkt so, daß die Moleküle der Substanzen keine Geschwindigkeit bekommen. Bei einem irreversiblen Prozesse stützen die reagierenden Moleküle gewissermaßen ungenehm aufeinander zu. Ihre hierbei erlangte Bewegungsenergie setzt sich in nicht umkehrbarer Weise in Wärme um.

Auch hier muß betrefß der zahllosen speziellen Anwendungen auf das Sonderstudium der chemischen Thermodynamik, eines Gebietes der physikalischen Chemie, verwiesen werden.

§ 171. Das Le Chateliersche¹⁾ Prinzip.

Zum Abschlusse der allgemeinen Betrachtungen soll hier noch ein Satz behandelt werden, welcher, wenn auch nicht in so weitreichender und vor allem nicht in quantitativer Weise wie der zweite Hauptsatz, eine Aussage über die Richtung eines in einem Systeme stattfindenden Vorganges macht. Es kommen für diesen Satz nur Vorgänge in Betracht, welche durch einen anderen Vorgang im gleichen Systeme oder durch eine äußere Einwirkung auf dasselbe verursacht werden. Der Satz wurde zuerst von Le Chatelier

1) H. L. Le Chatelier (geb. 1850), franz. Forscher, verdienstvoll um theoretische und praktische Arbeiten aus dem Gebiete der Wärmelehre.

1884 ausgesprochen und einige Jahre später von Braun¹⁾ eingehender verfolgt und begründet. Er lautet:

Jeder Vorgang, der durch eine äußere Einwirkung oder einen anderen primären Vorgang in einem Systeme hervorgerufen wird, ist so gerichtet, daß die Änderung des Systemes durch die äußere Einwirkung oder den Primärvorgang zu verhindern sucht.

Wenn also ein Vorgang *B* in einem Systeme durch einen primären Vorgang oder Eingriff *A* hervorgerufen wird, so schützt *B* das System gegen einen solchen, macht das System gegen die Veränderung widerstandsfähig. Vermittels des Vorganges *B* wehrt sich das System gewissermaßen gegen den Vorgang *A* und sucht dessen Wirkung abzuschwächen. Das System paßt sich dem Zustande, in welchem es sich befindet, an und setzt einer Änderung desselben einen Trägheitswiderstand entgegen. Ähnlich also, wie in § 169 der Kraftbegriff allgemeiner gefaßt wurde, verallgemeinert das Le Chateliersche Prinzip den Trägheitsbegriff.

Eine Anzahl von Beispielen mag dies erläutern:

1. Schon der mechanische Trägheitswiderstand, den jede Masse einer Bewegungänderung an Größe und Richtung entgegensetzt, ist ein charakteristisches Beispiel. Aber auch auf allen anderen Gebieten der Physik treffen wir auf entsprechende Fälle.
2. Wir vergrößern den auf einen Körper wirkenden äußeren Druck, der das Volumen zu verkleinern sucht (Eingriff *A*). Es entsteht eine Temperaturänderung (Vorgang *B*), die so gerichtet ist, daß sie das Volumen wieder zu vergrößern trachtet; d. h. Körper, die sich bei Erwärmung ausdehnen, werden durch eine Kompression erwärmt, Körper, die sich bei Erwärmung zusammenziehen (z. B. Wasser unter 4° Celsius), kühlen sich bei Kompression ab.
3. Ebenso werden Stäbe, Drähte, welche sich bei Erwärmung verlängern, durch Zug abgekühlt, solche, die sich bei Erwärmen zusammenziehen (belasteter Kautschukschlauch), durch Zug erwärmt.
4. Führt man einem Eis-Wassergemische Wärme zu, so schmilzt Eis, um die sonst eintretende Temperaturerhöhung zu verhindern.
5. Es seien zwei Stoffe im chemischen Gleichgewichte gegeben. Führt man Wärme zu, so wird die Reaktion eintreten, die das System abkühlt, die Wärme bindet. Also werden bei Temperaturerhöhungen Stoffe, die sich in exothermischer²⁾ (wärmeabgebende) Reaktion verbinden, zersetzt, dagegen die Bildung endothermischer³⁾ (wärmeaufnehmende) Verbindungen gefördert.

1) K. Ferd. Braun (1850—1918), Professor in Straßburg; wegen seiner Verdienste um die drahtlose Telegraphie wurde 1909 der Nobelpreis für Physik zwischen ihm und Marconi geteilt. Er starb in den Vereinigten Staaten, wo er sich bei Ausbruch des Weltkrieges zur Wahrung von Patentrechten aufhielt und dann zwangsweise zurückgehalten wurde.

2) ἐξῶ (griech.) = außerhalb.

3) ἔνδον (griech.) = drinnen, inwendig.

6. Durch eine Druckerhöhung werden diejenigen Aggregatzustandsänderungen, Umwandlungen der molekularen und kristallinen Struktur, Dissoziationen gefördert, welche mit einer Volumenaufnahme verbunden sind, weil eine Zunahme des Volumens den Druck weiter steigern würde. Deswegen schmilzt Eis bei Druckerhöhung (§ 140), und es sinkt die Gefrieretemperatur, während die meisten anderen Substanzen, die im festen Zustande dichter sind als im flüssigen, bei Druckerhöhung gefrieren, der Schmelzpunkt also heraufgesetzt wird.

7. Es liege ein Salz in einem gesättigten Lösungsmittel vor. Erhöhung der Temperatur bewirkt Lösung, wenn eine solche mit Abkühlung verbunden ist, im entgegengesetzten Falle Ausscheidung.

8. Ein Leiter werde in einem Magnetfeld bewegt. Es entsteht ein Induktionsstrom, auf den das Magnetfeld in entgegengesetzter Richtung bewegend wirkt (Bd. II). Ebenso stößt der in einem Leiter bei Näherung eines Magneten hervorgerufene Induktionsstrom Iessen ab, sucht ihn aber anzuziehen, wenn er durch die Entfernung eines Magneten erzeugt wird. Der durch Selbstinduktion bei Schließen oder Öffnen entstehende Induktionsstrom sucht die Stromänderung zu verhindern (Lenzsche Regel, Bd. II).

9. Wird ein elektrischer Strom durch die Lötstelle zweier Metalle geleitet, so ändert sich die Temperatur der Lötstelle in der Richtung, daß der entstehende Thermostrom den zugeleiteten Strom zu schwächen sucht (Peltiereffekt, Bd. II).

10. Wird ein elektrischer Strom durch eine Salzlösung geleitet, so entsteht ein Polarisationsstrom (Bd. II), der den ersteren abschwächt.

Eine große Zahl weiterer Beispiele ließe sich anführen. Daß in allen die Richtung des hervorgerufenen Vorganges dem Le Chatelierschen Prinzip entspricht, muß, ist leicht einzusehen. Wenn dies nicht der Fall wäre, so wäre kein Gleichgewichtszustand möglich. Jeder einsetzende Vorgang oder Eingriff in Systeme würde durch den von ihm hervorgerufenen Vorgang verstärkt diesen wiederum weiter fördern, beide also bis zur völligen Umgestaltung des Systemes fortdauern. Ein Leiter im Magnetfeld, einmal angestoßen, würde sich fortlaufend bewegen, ein Magnet nach einem kleinen Fortstoße von einer Spule sich dauernd von dieser entfernen, ein Stromstoß in einem Thermoelemente einen dauernden Strom verbunden mit wachsender Temperaturdifferenz der Lötstellen hervorrufen, alles Vorgänge, denen die Hauptsätze der Wärmelehre ein Verbot auferlegen.

Da das Le Chateliersche Prinzip verlangt, daß ein abgeschlossenes System auf äußere Eingriffe so reagiert, als ob durch die Reaktion eine Änderung des Systemes verhindert werden soll, hat man mit eigiem Glücke versucht, die wunderbare Zweckmäßigkeit der Reaktionen eines lebenden Organismus auf störende oder schädigende äußere Beeinflussungen auf Grund dieses Prinzipes mechanistisch zu deuten und zu begreifen. — Es möge aber auch erwähnt werden, daß das Prinzip nicht für alle Systeme und alle möglichen äußeren Einwirkungen schlechthin anwendbar ist, sondern von vornherein ein gewisses Maß der Stabilität voraussetzt.

Es gilt nicht für Vorgänge, welche in einem Systeme Veränderungen auslösen, z. B. bei Explosionen, Reaktionen, die durch eine Erhitzung in Gang gebracht wurden u. a. m.

§ 172. Kalorische Maschinen.

Die Umwandelbarkeit von Wärmeenergie in mechanische Arbeit wird in den kalorischen Maschinen praktisch ausgenutzt, von denen besonders vier Formen Bedeutung erlangt haben:

1. Die Heißluftmaschinen, in denen die durch Wärmezufuhr hervorgerufene Ausdehnung einer abgeschlossenen Luftmenge zur Arbeitsleistung benutzt wird.
2. Die Explosionsmotoren, bei denen innerhalb eines geschlossenen Zylinders ein explosives Gas-Luft-Gemisch entzündet wird, und die nun auf hohe Temperatur erhitzten Verbrennungsgase einen Kolben bewegen.
3. Die Kolbendampfmaschinen, in denen von der Tatsache Gebrauch gemacht wird, daß das Wasser in dampfförmigem Zustande einen wesentlich größeren Raum einnimmt (1700 mal so groß) als im flüssigen Zustande, und daß die Spannkraft des Wasserdampfes mit Erhöhung der Temperatur vergrößert wird.
4. Die Dampfturbinen.

§ 173. Die Heißluftmaschinen.

In der Heißluftmaschine¹⁾, Fig. 552, die nur für kleine Motoren Verwendung gefunden hat, wird die in einem Zylinder befindliche Luft abwechselnd

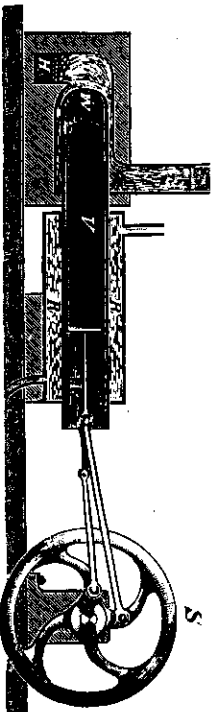


Fig. 552. Heißluftmaschine.

erwärmt und abgekühlt. Bei der Erwärmung schiebt die Luft infolge ihrer Ausdehnung einen Kolben vorwärts; während bei der Abkühlung die Expansion vermindert wird und der Kolben durch den äußeren Atmosphärendruck wieder zurückbewegt wird.

Die abwechselnde Erwärmung und Abkühlung geschieht dadurch, daß der Zylinder zur Hälfte mit der Feuerung *H*, zur anderen Hälfte mit einem Kühlwassermantel *R* umgeben ist. Ein hohler, allseitig geschlossener Metallzylinder, der Verdränger *V*, füllt den Innenraum des Zylinders auf halber Länge aus, schließt aber nicht unmittelbar an die Wandungen an; daher kann die Luft zwischen der äußeren Zylinderwandung und dem Verdränger vorher-

1) Erfinden 1855 von dem schwedisch-amerikanischen Ingenieur John Ericsson (1803—1889), einem auch sonst erfolgreichen Erfinder.

§ 172. Kalorische Maschinen. § 173. Heißluftmaschinen. § 174. Der Explosionsmotor 545

stromen. Wird der Verdränger in den kalten Teil des Zylinders gebracht, so tritt die Luft in den heißen Teil *W* und wird hier ausgedehnt, treibt also den Kolben *A* nach außen. Wird dann der Verdränger in den heißen Teil des Zylinders gebracht, so geht die Luft in den kalten Teil, wird hier abgekühlt und gestattet dem Kolben den Rückgang. Mit der Kolbenstange steht ein Schwungrad *S* durch eine gelenkige Stange in Verbindung. Durch diese wird die Hin- und Herbewegung des Kolbens in eine Drehbewegung des Schwungrades umgewandelt. Ebenso ist der Verdränger wieder durch eine durch den Kolben hindurchgehende Stange mit dem Schwungrade gelenkig verbunden. Bei der Drehung des Schwungrades wird der Verdränger in richtiger Weise automatisch hin und her bewegt.

§ 174. Der Explosionsmotor (Gasmotor).

Der Explosionsmotor¹⁾ besteht aus einem durch einen Kolben verschlossenen Zylinder, in dem ein Gemisch von Luft mit einem brennbaren Gase (Leuchtgas, Benzingas, Generatorgas) eingesaugt, dann komprimiert und im komprimierten Zustande entzündet und zur Explosion gebracht wird. Durch die Explosion wird der Druck im Zylinder sehr stark erhöht, da das Gas bei der Explosion eine Temperatur von annähernd 2000° entwickelt. Das hochgespannte Gas treibt den Kolben nach außen, und dieser überträgt seine Bewegungsenergie durch eine gelenkige Verbindung auf ein großes Schwungrad. Beim Zurückgehen des Kolbens stößt er die Verbrennungsgase aus dem Zylinder aus, saugt beim darauffolgenden Vorwärtsgange wieder ein Gasluftgemisch in den Zylinder und komprimiert das explosive Gemisch beim Rückwärtsgange aufs neue.

Die Wirkungsweise des Gasmotors vollzieht sich also im Viertakt:

1. Ansaugen des explosiblen Gasgemisches,
2. Kompression des Gemisches,
3. Explosion des Gemisches und Vorwärtstreiben des Kolbens,
4. Ausstoßen der Verbrennungsgase.

Nur in der dritten Periode erfährt der Kolben und damit auch das Schwungrad eine von der Explosion herrührende Energiezufuhr. In den drei übrigen Perioden muß die Energie des Schwungrades die Bewegung der Maschine unterhalten. Daher muß das Schwungrad der Gasmotoren auch besonders groß und von großer Masse sein. Man koppelt gewöhnlich zwei Motoren an dieselbe Welle, so daß sie abwechselnd treibend auf das Schwungrad wirken, und somit eine größere Gleichmäßigkeit des Ganges der Maschine

1) Fabrikmäßig zuerst von dem Franzosen R. Lenoir seit 1860 hergestellt, Eugen und Otto Langen in Dantz haben seit 1867 Viertaktmotoren; die Formen der modernen Motoren für Kraftwagen und Flugzeuge haben sich im Wettbewerb der Erfinder aller führenden Länder in der Technik herausgebildet, nachdem 1835 Daimler in Cannstadt den Benzin- bzw. den Petroleummotor erzonnen, und C. Benz 1886 das erste Patent für ein Benzinatomobil erhalten hatte.

Grünseh, Physik I. Große Ausgabe. 6. Aufl.

verursachen. Neuerdings hat man die Zahl der Zylinder, besonders bei den Benzinmotoren der Flugmaschinen, auf 7 und mehr vergrößert.

Mit der Welle des Schwungrades ist meist durch Zahnradübertragung eine einfache Regelungsrichtung für die den Gaszutritt und Gasaustritt vermittelnden Ventile verbunden.

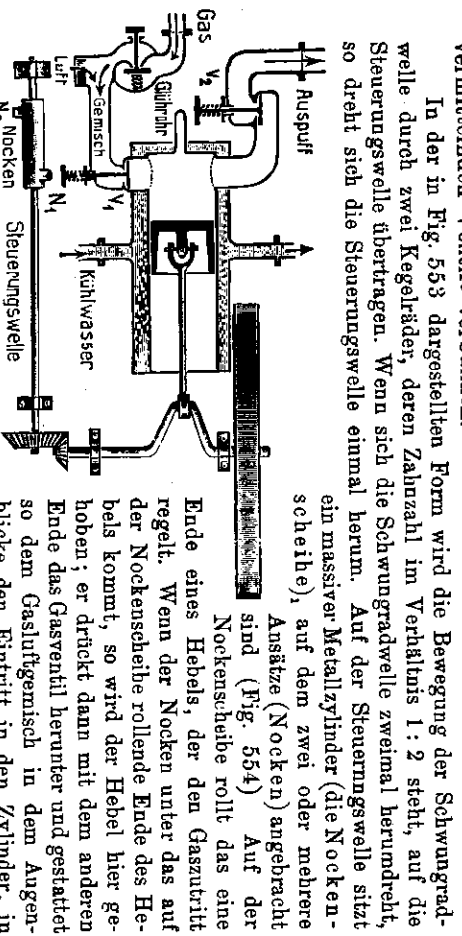


Fig. 553. Die wesentlichen Teile eines Verteil-Explosionsmotors (Grandtrifl).

Gasventil wieder; hierauf wird das Gasluftgemisch im Zylinder komprimiert und entzündet. Durch die Explosion wird der Kolben vorwärts getrieben; er geht darauf infolge der Trägheit des Schwungrades wieder zurück. Wenn der Rückgang beginnt, hebt der zweite Nocken der Nockenschabe das eine Ende des Auspußhebels, der das Gasaustrittsventil (den Auspuß) öffnet. Daher können die Verbrennungsgase durch den zurückgehenden Kolben nach außen getrieben werden. Hierauf wiederholen sich die Vorgänge aufs neue.

Die Zündung des explosiven Gasluftgemisches kann durch ein Glührohr (Fig. 553) erfolgen, d. i. ein an dem äußersten Ende des Zylinders angebrachtes Porzellanrohr, das durch die elektrische Gasflamme zum Glühen gebracht wird. Neuerdings verwendet man meist die elektrische Zündung: Mit dem Gasmotor wird eine kleine magnet-elektrische Maschine verbunden, die den elektrischen Strom zum Betriebe eines kleinen Induktionsapparates liefert. Die Entladung des Induktors durch einen elektrischen Funken geschieht innerhalb des Zylinders im Augenblicke der stärksten Kompression des Gases.

Der Zylinder muß von außen stets durch kaltes Wasser gekühlt werden. Der Wassermantel ist in Fig. 554 und 555 zu erkennen. Fig. 555 zeigt den Durchschnit durch das hintere Ende des Zylinders. Dort, wo eine Wasserkühlung unmöglich ist, wendet man Luftkühlung an, indem man mittels eines Ventilators dauernd kalte Luft an den Zylinderwandungen entlang bläst. In diesem Falle wenden die Zylinderwandungen mit breiten blattförmigen Ansätzen versehen (Rippenkühler), die die zu kühlende Oberfläche des Zylinders vergrößern. Auch läßt man wohl, besonders bei den Motoren der Flugmaschinen, die Zylinder über die Welle des Motors rotieren, um zugleich mit der starken Abkühlung ein großes

Trägheitsmoment der rotierenden Teile zu erreichen, da man naturgemäß bei den Flugmaschinen das zu bebende Gewicht nicht durch ein schweres Schwungrad vergrößern darf.

Die Explosionsmotoren haben heute eine sehr große Verbreitung gefunden, besonders bei der großen Entwicklung der Kraftfahrzeuge. Sie finden ebenfalls bei den lenkbaren Luftschiffen und den Flugmaschinen zum Antriebe der Luftschrauben (Propeller) in der Form des Benzinmotors Verwendung.

Benzinmotor. Hier wird vorwiegend der Benzindampf verwendet. Das Benzin wird in einem vor dem Arbeitszylinder liegenden besonderen Vorräume (dem Vergaser) einem Brausenkopfe mit feinen Löchern zugeführt und hieraus während der Ansaugeperiode des Motors, in feine Tröpfchen zerstäubt, herausgesaugt. Nun verdampft das Benzin

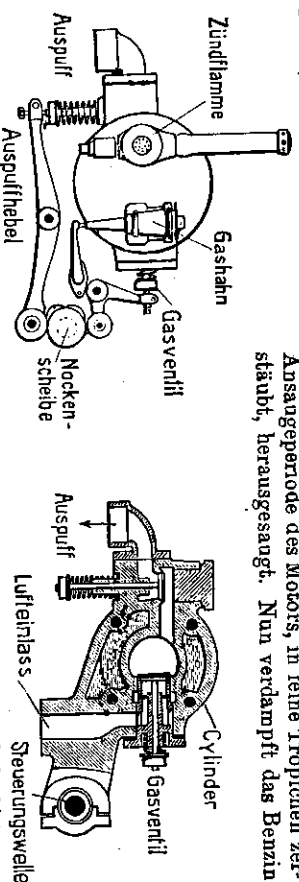


Fig. 554. Die wesentlichen Teile eines Verteil-Explosionsmotors (Antrieb).

Fig. 555. Nurenschnitt durch das hintere Ende des Zylinders.

sofort und mischt sich gleich mit der zur Explosion geeigneten Luftmenge. Aus dem Vergaser wird das Gasgemisch in den Arbeitszylinder aufgesaugt.

Die Explosionsmotoren haben ihre größte Bedeutung für den Betrieb kleinerer Maschinen, da sie einen verhältnismäßig kleinen Raum einnehmen, und da sie keiner Dampfesselanlage bedürfen. Bei kleinen Motoren ist auch der Betrieb mit gewöhnlichen Leuchtgasen noch vorteilhaft. Da aber Leuchtgas wesentlich teurer ist als Kohle, so ist die Verwendung größerer Explosionsmotoren, die mit Leuchtgas betrieben werden, nicht wirtschaftlich.

Seitdem es gelungen ist, aus Kohle brennbare und explosive Gasgemische durch den Generatorsprozeß billiger herzustellen, als es früher allein durch die Leuchtgasfabrikation möglich war, ist der Explosionsmotor in erfolgreichen Wettbewerb auch mit den großen Dampfmaschinen getreten. Ferner werden die aus dem Hochoven entstehenden Gichtgase, die früher nutzlos entwichen, zum Betriebe von Gasmotoren benutzt. Man hat auf diese Weise eine Energiequelle nutzbar gemacht, die früher nicht ausgenutzt wurde.

Bei den Dieselmotoren¹⁾ wird reine Luft im Arbeitszylinder auf etwa 30 Atmosphären komprimiert und hierdurch auf etwa 600° C erhitzt. Dann wird in die erhitzte Luft flüssiger Brennstoff in fein verteiltem Zustande eingespritzt. Dieser verbrennt sofort ohne besondere Zündung und erhöht die Temperatur und damit zugleich den Druck im Arbeitszylinder. Die Dieselmotoren, die für die höchsten Leistungen gebaut werden, sind nicht eigentliche Explosionsmotoren, sondern Gasmotoren mit langsamer Verbrennung. Ihre praktische Verwendung haben sie be-

1) Rud. Diesel, (1868—1913), Ingenieur in München.

sonders dem Umstande zu verdanken, daß auch minderwertige flüssige Brennstoffe, wie z. B. die bei der Petroleumgewinnung erhaltenen schweren Naphtharückstände, als Betriebsmittel verwandt werden können.

§ 175. Die Kolbendampfmaschine.

In einem geschlossenen Kessel aus starkem Eisen- oder Stahlblech wird Wasser zum Sieden gebracht und der Dampf so lange am Ausströmen verhindert, bis er eine Spannung von mehreren Atmosphären erlangt hat. Der

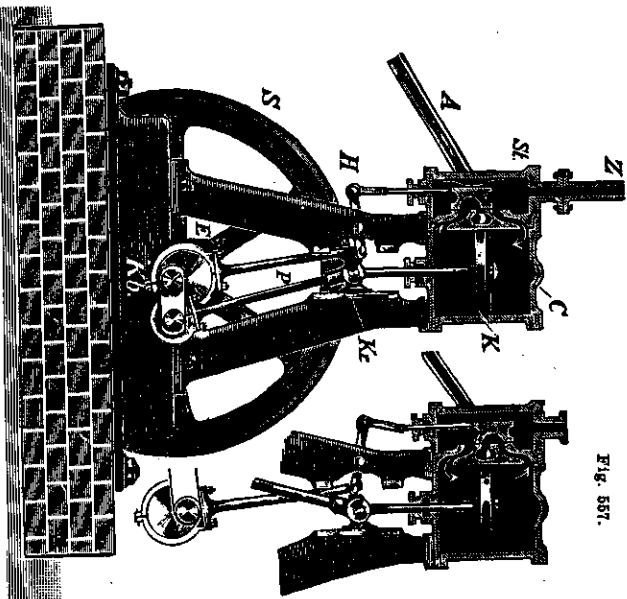


Fig. 557.

hochgespannte Wasserdampf wird darauf in einen beideiseits geschlossenen Zylinder geleitet, in dem sich ein Kolben luftdicht auf und ab bewegen läßt. Die Zuleitung des Dampfes in den Dampfzylinder erfolgt abwechselnd auf der einen und der anderen Seite des Kolbens, während gleichzeitig diejenige Seite des Zylinders, die der Dampfleitung entgegengesetzt ist, in Verbindung gebracht wird entweder mit der äußeren atmosphärischen Luft (Hochdruckdampfmaschine) oder mit dem Kondensator (Niederdruckdampfmaschine), in welchem

der Abdampf durch Abkühlung zu Wasser kondensiert wird. Die Regelung des Dampfzutrittes und des Dampfaustrittes geschieht durch die Dampfsteuerung.

Dampfsteuerung.¹⁾ Man unterscheidet eine Schiebersteuerung und eine Ventilsteuernng. Die Wirkungsweise der Schiebersteuerung und die ganze Arbeitsweise einer Dampfmaschine geht aus Fig. 556 und 557 hervor, die eine stehende Dampfmaschine mit Schiebersteuerung darstellt. Es ist Z das vom Dampfessel herkommende Dampfzuleitungsrohr, St die Schiebersteuerung. Letztere besteht aus dem Schieberkasten, in dem sich der eigentliche Schieber (Muschelschieber) hin und her bewegt. Er gleitet mit seiner ausgehöhlten Fläche auf einer ebenen

1) Die erste automatische Steuerung soll um 1717 von dem Knaben Humphrey Potter erfunden worden sein. Die wesentlichen Teile der modernen Dampfmaschine: Schiebersteuerung mit exzentrischer Scheibe, Kondensator, Schwungrad, Regulator usw., wurden in langjähriger Arbeit von 1765 an durch James Watt (1736—1819) angeeignet.

Fläche am Dampfzylinder, in der drei Bohrungen angebracht sind. Die obere Bohrung führt zum obersten Teile, die untere Bohrung zum tiefsten Teile des Dampfzylinders, während die mittelste Bohrung nach außen mit dem Abdampfrohr A in Verbindung steht.

Bei der in der Hauptfigur, Fig. 556, gezeichneten Stellung des Schiebers kann der durch Z in den Schieberkasten eintretende Dampf durch den oberen Kanal in den oberen Teil des Zylinders C eintreten. Er drückt auf den Kolben K und bewegt ihn abwärts. Gleichzeitig kann der unterhalb des Kolbens im unteren Teile des Zylinders befindliche Dampf durch die Höhlung im Muschelschieber in das Abdampfrohr A entweichen.

Mit dem Kolben ist die Kolbenstange verbunden. Diese wird durch den Kreuzkopf Kr, der sich zwischen zwei Gleitschienen bewegt, gerade geführt. Am Kreuzkopf ist das eine Ende der Pleuelstange P gelenkig angesetzt, deren anderes Ende an der Kurbel Kb angreift und die Welle mit dem darauffolgenden Schwungrade S in Drehung versetzt. Auf der Welle des Schwungrades sitzt noch die exzentrische Scheibe E, d. i. eine kreisförmige Scheibe, die so auf der Welle befestigt ist, daß ihre Drehungsachse nicht durch den Mittelpunkt geht. Um die exzentrische Scheibe, die gerade so wirkt, wie eine Kurbel oder ein Krumzapfen, ist ein Ring gleitend gelegt, an dem eine Stange befestigt ist, die gelenkig an dem einen Ende des Hebels H sitzt; das andere Ende des Hebels H steht mit der Schieberstange in gelenkiger Verbindung. Da die exzentrische Scheibe bei der Drehung der Welle abwechselnd gesenkt und gehoben wird, so wird unter Vermittlung des Hebels H auch der Schieber abwechselnd gehoben und gesenkt. Die exzentrische Scheibe ist gegen die Kurbel Kb um 90° gedreht, so daß sie sich gerade dann am stärksten verschiebt, wenn der Kolben seinen höchsten oder tiefsten Stand erreicht hat. Andererseits befindet sich der Schieber in seinem höchsten oder tiefsten Stand unmittelbar in Ruhe, während der Kolben gerade in der Mitte des Zylinders ist.

Wenn sich der Kolben K abwärts bewegt hat, und wenn sich nun die Welle unter dem Einflusse der Trägheit des Schwungrades weiter bewegt, verschiebt sich der Schieber in die Stellung, die in der Nebenfigur, Fig. 557, abgebildet ist. Dadurch wird erreicht, daß der Dampf nunmehr in den unteren Teil des Zylinders tritt und den Kolben hebt, während der obere Teil des Zylinders mit dem Abdampfrohre A in Verbindung steht. Die Welle mit dem Schwungrade wird auch jetzt in demselben Sinne bewegt wie in der Hauptfigur. Die Regelung des Zu- und Abdampfes erfolgt stets genau im richtigen Augenblicke; daher dreht sich die Maschine dauernd in demselben Sinne.

Der Dampf wirkt am stärksten druckend in den beiden in der Figur gezeichneten Stellungen, während er in den Zwischenstellungen gar nicht wirkt. Das große Trägheitsmoment des Schwungrades gleicht aber die durch den wechselnden Druck bedingte Ungleichmäßigkeit des Ganges der Maschine fast vollständig aus.

Der Dampfessel. Die Dampferzeugung erfolgt in einem gewöhnlich getrennt von der Dampfmaschine in einem besonderen Raume aufgestellten Dampfessel. In Fig. 558 ist ein Einflammenrohrkessel abgebildet. Durch das Innere des zylindrischen Kessels geht ein weites Rohr B hindurch, das den Raum für die Feuerung bildet. Es ist durch den Rost in zwei übereinanderliegende Teile geteilt, von denen der obere Teil den Brennstoff und die sich entwickelnden Flammen und Verbrennungsprodukte aufnimmt, während der untere Teil zur Zuführung der zur Verbrennung nötigen Luft und als Aschenfall dient. Der Dampfessel ist von

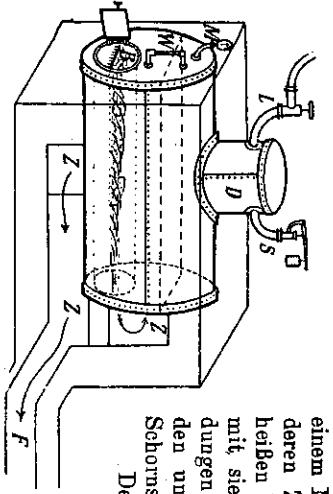


Fig. 558. Einflammrohrkessel.

einem Mauerwerk umschlossen, das mit besonderen Zügen Z versehen ist, durch die die heißen Verbrennungsgase hindurchströmen, damit sie möglichst lange mit den Kesselwänden in Berührung bleiben, ehe sie durch den unterirdisch liegenden Fuchs F in den Schornstein abziehen.

Der Kessel muß bis über das Flammrohr mit Wasser gefüllt sein. Der richtige Wasserstand kann an einem an der Kopfseite des Kessels angebrachten Wasserstandsglase W nachgeprüft werden. Ferner befindet

sich an der Vorderseite des Kessels außer einigen nicht abgebildeten Hähnen das Manometer M zur Ableitung des im Kesselinneren herrschenden Dampfdruckes. Damit der abströmende Dampf dem Kessel möglichst trocken entströmt, ohne flüssiges Wasser mitzureißen, ist auf dem Kessel der Dampfdom D aufgesetzt, an dem sich das mit einem Abschlußventile versehene Dampfrohr L befindet, das zur eigentlichen Dampfmaschine führt. Außerdem sitzt am Dome noch das Sicherheitsventil S. Es wird so belastet, daß es sich bei Überschreitung eines gewissen, höchst zulässigen Dampfdruckes von selbst öffnet und dem Dampfe den Austritt ins Freie gestattet. Der Dampfdruck, bei dem das Sicherheitsventil abbläst, ist am Manometer durch eine rote Marke angegeben.

Bei den neuzeitlichen Dampfesselanlagen durchstreichen die Verbrennungsgase den Dampfessel in vielen einzelnen Röhren (Heizröhrenkessel z. B. in Lokomotiven, Torpedoboote);

man löst auch wohl den Dampfessel fast vollständig in ein Rohrsystem auf (Wasserröhrenkessel), das von außen von den Flammgasen umspült wird. Bei den besten Anlagen dieser Art werden bis zu 85% der Verbrennungsenergie der Kohle dem Kesselwasser zugeführt. In Fig. 559 ist ein solcher Röhrenkessel (nach Thornycroft) abgebildet.

Ferner erhitzt man häufig den dem Kessel entstömenden Dampf ohne Drucksteigerung noch einmal auf höhere Temperatur als der Siedetemperatur, die zu dem Arbeitsdrucke gehört, damit er

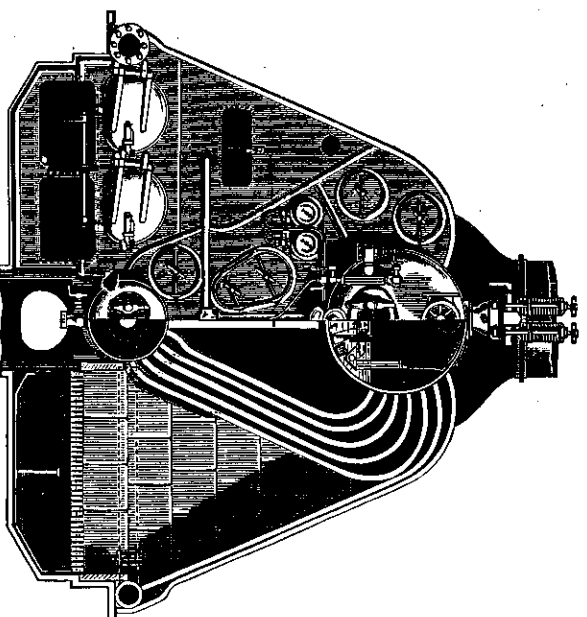


Fig. 559. Wasserröhrenkesselanlage.

vollkommen trocken in den Dampfzylinder eintritt und eine höhere Expansion erhält (Heißdampf, Überhitzer Dampf oder Edeldampf). Die Hauptvorteile des Heißdampfes liegen auf praktischem Gebiete: Er leidet die Wärme viel schlechter als Naddampf und ist daher für die abkühlende Wirkung der Innfläche der Dampfmaschine viel weniger empfindlich als jener. Die Einföhrung des Heißdampfes gewährt daher eine bedeutende Dampf- und Kohlenersparnis bei gleicher Leistung.

Der Kondensator. Wenn der aus dem Dampfzylinder austretende Dampf frei in die Luft entweicht, so hat er den Gegenstand der atmosphärischen Luft zu überwinden. Läßt man aber den Dampf in einen luftleeren Raum entweichen, so fällt dieser Gegenstand fort. Zur Herstellung eines luftleeren Raumes dient der Kondensator, ein besonderer Behälter, in den der Abdampf einströmt und durch zugeführtes kaltes Wasser kondensiert wird. Die Zuföhrung des Kühlwassers geschieht entweder dadurch, daß man das Wasser unmittelbar in den Kondensator einspritzt, also mit dem Dampfe mischt (Einspritz- oder Mischkondensator), oder dadurch, daß man durch den Kondensator viele Röhren hindurchföhrt, die vom Kühlwasser durchströmt werden. Der in den Kondensator einströmende Abdampf der Dampfmaschine kondensiert sich dann an der Oberfläche des Röhrensystems (Oberflächenkondensator). Da die Oberflächenkondensatoren bedeutend mehr Kühlwasser erfordern als die Mischkondensatoren, so werden die letzteren dort angewandt, wo man mit dem Kühlwasser sparsam umgehen muß, während die Oberflächenkondensatoren, z. B. bei allen Schiffsmaschinen, verwendet werden, denn hier steht Kühlwasser in beliebiger Menge zur Verfügung.

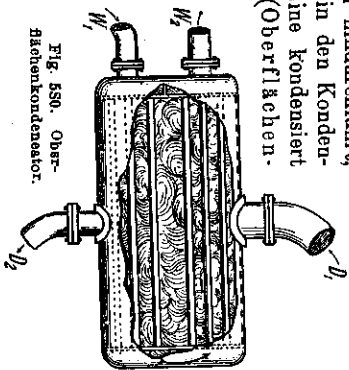


Fig. 560. Oberflächenkondensator.

Bei den Oberflächenkondensatoren wird das durch die Kondensation des Abdampfes wieder gebildete Wasser dem Kessel als Speisewasser zugeführt. Man erreicht so den Vorteil, daß dem Kessel keine fremden mineralischen Bestandteile oder Salze zugeführt werden, die zur Bildung von Kesselstein und damit zur Gefahr einer Kesselexplosion Veranlassung geben. Wollte man die Kessel auf Seeschiffen mit Seewasser speisen, so würde in kurzer Zeit eine so große Salzmenge im Kessel abgeschieden sein, daß der Betrieb des Kessels schon nach wenigen Tagen zum Zwecke der Kesselreinigung unterbrochen werden müßte.

In Fig. 560 ist ein Oberflächenkondensator abgebildet. Der Abdampf der Dampfmaschine tritt bei D₁ ein, wird an den von kaltem Wasser durchströmten Röhren verdichtet und wird bei D₂ als Kondenswasser wieder fortgepumpt und dem Kessel zugeführt. Das Kühlwasser tritt bei W₁ ein, durchströmt erst die unteren Röhren von links nach rechts, dann die oberen Röhren von rechts nach links und tritt bei W₂ wieder aus.

In den Oberflächenkondensatoren der großen Kriegsschiffe sind bis zu 4000 Röhren angebracht, die zusammen eine Kühlfläche von 600 m² und mehr haben. Expansion. Der in den Dampfzylinder ein tretende Dampf hat annähernd dieselbe Spannung wie der Dampf im Dampfessel. Wenn man nun während des ganzen Kolbenhubes den Dampf voll einströmen läßt, so braucht man bei jedem Kolbenhube eine Dampfmenge, die dem Volumen des ganzen Zylinders entspricht.

Beim Umsteuern des Dampfschiebers würde nun der hochgespannte Dampf unter nahezu demselben Drucke in die Atmosphäre oder in den Kondensator entweichen. Da er aber wegen seiner hohen Spannung noch arbeitsfähig ist, so bedeutet das freie Entweichen eine Arbeitsverschwendung, also auch eine Verschwendung von Brennstoffmaterial. Deshalb schließt man den Dampfzutritt schon ab, bevor der Kolben seinen ganzen Weg zurückgelegt hat, und läßt dann den Dampf expandieren, um so den bei der Expansion ausgehenden Druck als Triebkraft zu verwenden. Theoretisch würde eine volle Ausnutzung der Energie des Dampfes dann eintreten, wenn er sich bis zu dem in der Atmosphäre bzw. im Kondensator herrschenden Drucke ausdehnen könnte. Dann müßte man aber Zylinder von solchen großen Längen verwenden, wie sie praktisch unmöglich sind (§ 159).

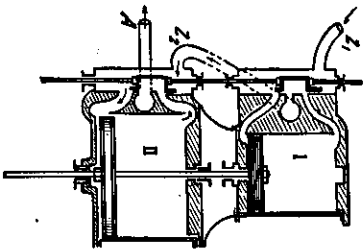


Fig. 561. Zweifach-Verbindmaschine.

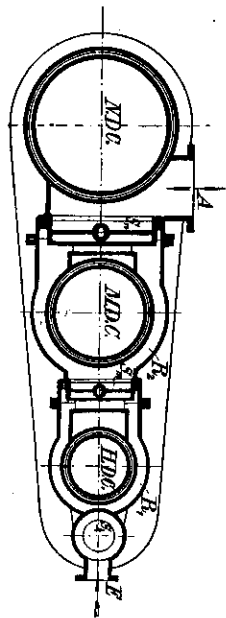


Fig. 562. Niederdruck- Mitteldruck und Hochdruck- Zylinder.

Verbindmaschinen. In dem Systeme der Verbindmaschinen gewährt man dem Dampfe die Möglichkeit einer sehr starken Expansion und erreicht hierdurch eine bessere Ausnutzung des Dampfes. Man läßt den im Dampfzylinder etwa bis auf halben Druck, also auf das doppelte Volumen

expandierten Dampf nicht unmittelbar in den Kondensator entweichen, sondern leitet ihn in einen zweiten Dampfzylinder mit größerem Querschnitte, wo er seine weitere Arbeit durch Expansion verrichtet. Der Dampf kann sich also von seinem ursprünglichen Volumen auf das Volumen des großen Zylinders ausdehnen.

In Fig. 561 ist eine Zweifach-Verbindmaschine abgebildet. Hier liegen zwei Dampfzylinder I und II übereinander. Der Dampf tritt mit Kesseldruck durch Z_1 und durch den Schieberkasten in den unteren Raum des Hochdruckzylinders I ein und hebt durch seinen Druck den oberen Kolben. Der in dem oberen Raume von I noch vorhandene Dampf tritt aus dem oberen Schieberkasten aus und durch Z_2 in den unteren Schieberkasten und von hier in den unteren Raum des Niederdruckzylinders II. Der expandierende Dampf hebt nun auch den unteren Kolben in demselben Sinne, wie der obere Kolben bewegt wird. Der aus II austretende Abdampf tritt bei A aus und geht bei dreifachen Verbindmaschinen in einen dritten noch größeren Zylinder oder) wird in den Kondensator abgelassen.

Sind, wie in Fig. 561, die beiden Kolben an derselben Kolbenstange befestigt, so heißt die Maschine eine Tandemmaschine.

Man ordnet die Zylinder meist nebeneinander stehend an, so wie es Fig. 562 von oben gesehen zeigt. Der zylindrisch ausgebildete Schieber S , führt den bei Z eintretenden Dampf dem Hochdruckzylinder zu. Wenn er hier expandiert ist, tritt er unter Vermittelung des Schiebers S_m in den Mitteldruckzylinder und endlich

durch den Schieber S_m in den Niederdruckzylinder. Von hier entweicht er bei A in den Kondensator. Jeder der in den Zylindern bewegten Kolben überträgt seine Bewegung durch eine Pleuelstange auf eine besondere Kurbel oder einen Krumzapfen auf eine gemeinsame Welle.

§ 176. Berechnung der Dampfmaschine.

Die von dem Kolben der Dampfmaschine geleistete Arbeit berechnet sich aus der Größe der auf den Kolben ausgeübten Kraft P und dem Wege h , längs dessen diese Kraft wirkt. h ist der Hub des Kolbens, d. h. die Länge des Dampfzylinders, vermindert um die Kolbendicke. Die bei einem Hube geleistete Arbeit ist daher $A = P \cdot h$. Die Kraft P ist durch das Produkt aus dem Querschnitte des Zylinders oder aus der Kolbenfläche F und dem auf 1 cm² ausgeübten Dampfdrucke p bestimmt. Es ist $P = F \cdot p$.

Der auf 1 cm² Kolbenfläche ausgeübte Druck in kg* ist gleich der Anzahl der technischen Atmosphären im Dampfkessel, vermindert um den vom Abdampfe auf die entgegengesetzte Kolbenfläche ausgeübten Gegenstand. Im einfachsten Falle, wo der Dampf in einen vollkommen luftleeren Kondensator abströmt, ist p gleich dem am Kesselmanometerabgelesenen Dampfdrucke, vermehrt um 1 Atmosphäre. Daber

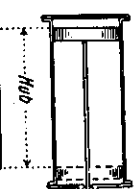


Fig. 563. Arbeit.

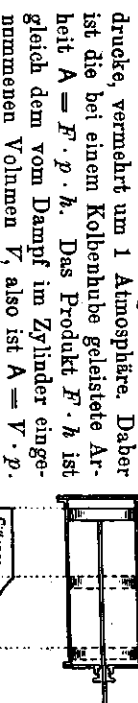


Fig. 564. Füllung des Expansion.

ist die bei einem Kolbenhube geleistete Arbeit $A = F \cdot p \cdot h$. Das Produkt $F \cdot h$ ist gleich dem vom Dampf im Zylinder eingenommenen Volumen V , also ist $A = V \cdot p$. Bei einer Kolbendampfmaschine, bei der der Zylinder mit voller Füllung arbeitet, bei der also der Dampf während der ganzen Kolbenbewegung seinen vollen Druck auf den Kolben ausübt, stellt man die Arbeit als Produkt aus der Zylinderfüllung und dem Dampfdrucke durch die Fläche eines Rechteckes dar, so wie in Fig. 563 angegeben, bei dem die eine Seite den Druck, die andere das Volumen darstellt (Arbeitsdiagramm).

Bei einer mit Expansion arbeitenden Maschine, bei der der Dampftritt schon bei halber Füllung abgesperrt wird, gestalten sich die Verhältnisse so, wie in Fig. 564 angegeben. Die Füllungsarbeit hat die Form eines Rechteckes, bei dem das halbe Volumen die eine Seite, der Einstromungsdruck die andere Seite ist. $A = \frac{V}{2} \cdot p$. Dann erfolgt die Expansion. Wir wollen für die Berechnung annehmen, der Druck nehme nach dem Boyleschen¹⁾ Gesetze ab. Die Fläche, die der Größe der Expansionsarbeit entspricht, ist dann an der oberen Seite durch die Expansionshyperbel begrenzt. Der Druck des Abdampfes ist halb so groß wie der des Kesselampfes. Die Berechnung der Fläche der Expansionsarbeit ist mit Hilfe der Infinitesimalrechnung leicht auszuführen.

1) Würde die Ausdehnung adiabatisch erfolgen, so müßte die Poissonsche Gleichung zugrunde gelegt werden; in Wirklichkeit wird wegen der Wärmeaufnahme und -abgabe durch die Zylinderwandung ein Verhalten vorliegen, das einem Mittelwege zwischen beiden Gesetzen folgt.

Wir führen die Berechnung in Anlehnung an Fig. 565 allgemein für die Füllung $\frac{1}{n}$ durch. In der Figur bezeichnet die gestrichelte Fläche die vom Kolben während eines Kolbenhubes geleistete Arbeit. Das mit $F = \frac{V}{n} \cdot p$ bezeichnete Quadrat stellt die Füllungsarbeit dar. Der Maßstab für die Figur ist so gewählt, daß die eine Quadratseite das Volumen $\frac{V}{n}$ bedeutet, also das Volumen, das mit vollem Dampfdruck gefüllt wird, während die andere Quadratseite den Füllungsdruck bedeutet.

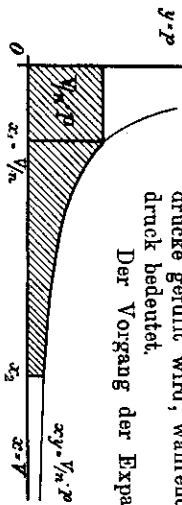


Fig. 565.

Der Vorgang der Expansion ist dargestellt durch eine gleichseitige Hyperbel mit der Gleichung $x \cdot y = \frac{V}{n} \cdot p$. Die Abszisse x_2 gibt das gesamte Volumen des Zylinders an. Die Expansionsarbeit ist durch die Größe der Fläche bestimmt, die durch die zu x_1 und x_2 gehörigen Ordinaten, durch das dazwischenliegende Stück der Expansionshyperbel und durch die Abszissenachse begrenzt ist. Für den Flächeninhalt einer so begrenzten Figur gilt allgemein die Formel

$$E = \int_{x_1}^{x_2} y \cdot dx.$$

Berechnen wir aus der Hyperbelgleichung $xy = \frac{V}{n} \cdot p$ den Wert von y und setzen ihn in das Integral ein, so erhalten wir

$$E = \frac{V}{n} \cdot p \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{V}{n} \cdot p (\log \text{nat } x_2 - \log \text{nat } x_1) = \frac{V}{n} \cdot p \cdot \log \text{nat } \frac{x_2}{x_1}.$$

Nun ist $x_2 = n \cdot x_1$, also $\frac{x_2}{x_1} = n$. Folglich ist die Expansionsarbeit $E = \frac{V}{n} \cdot p \cdot \log \text{nat } n$.

Die vom Kolben während eines Kolbenhubes geleistete Gesamtarbeit A setzt sich aus der Füllungsarbeit F und der Expansionsarbeit E zusammen; folglich ist sie

$$A = \frac{V}{n} \cdot p + \frac{V}{n} \cdot p \cdot \log \text{nat } n = \frac{V}{n} \cdot p (1 + \log \text{nat } n).$$

$\frac{V}{n}$ ist die Dampfmenge, die dem Zylinder bei der Füllung zugeführt, also dem Dampfessel wirklich entnommen worden ist. Setzen wir diese Dampfmenge gleich V' , so vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$A = V' \cdot p (1 + \log \text{nat } n).$$

Der zweite Teil der Arbeit ist unter Umständen, nämlich wenn $n > e$ ist ($e =$ Basis der natürlichen Logarithmen), noch größer als der erste. Dieser Teil der vom Dampfe geleisteten Arbeit geht bei einer ohne Expansion arbeitenden Maschine vollständig verloren.

Vorteil hoher Dampfspannung. Aus dem letzten Ausdrucke für A geht hervor, daß ein gegebenes Volumen Dampf eine um so größere Arbeit leistet, je größer der Anfangsdruck p ist und je größer n , also je kleiner die Füllung ist. Das geht auch noch aus Fig. 566 hervor, wo angenommen ist, daß eine gewisse Dampfmenge V unter dem Überdrucke (Druckdifferenz auf beiden Seiten des Kolbens) von 20 Atmosphären einströmt und sich bis auf den Druck von einer Atmosphäre ausdehnt. Die einzelnen bezeichneten Teile der gestrichelten Fläche stellen die Einzelarbeiten dar, die der Dampf im Zylinder zwischen den bezeichneten Drucken leistet. So leistet er die Arbeit I, wenn er mit 2,5 Atmosphären einströmt und mit 1 Atmosphäre entweicht. Strömt er aber mit 5 Atmosphären ein, so wird dadurch die Arbeit II gewonnen. In derselben Weise gewinnt man die Arbeiten III, IV und V, wenn der Dampf mit 10, 15, 20 Atmosphären Spannung in den Zylinder einströmt.

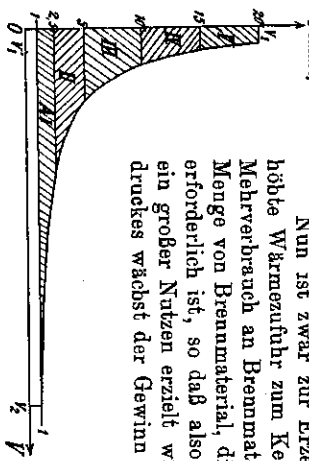


Fig. 566.

Nun ist zwar zur Erzeugung einer höheren Spannung eine erhöhte Wärmezufuhr zum Kessel nötig, doch ist der dadurch bedingte Mehrverbrauch an Brennmaterial gering im Vergleich zu derjenigen Menge von Brennmaterial, die zum Verwandeln des Wassers in Dampf erforderlich ist, so daß also durch Anwendung hohen Dampfdruckes ein großer Nutzen erzielt wird. Bei weiterer Erhöhung des Dampfdruckes wächst der Gewinn an Arbeit nicht in demselben Maße, denn die bei höheren Drucken hinzukommenden Flächen sind nur schmal. Da nun mit der Erhöhung der Dampfspannung und der Temperatur des Dampfes die technischen Schwierigkeiten für die Dampfkesselkonstruktion und für die Dichtung der einzelnen Maschinenteile außerordentlich wachsen, so ist man bisher selten über den Druck von 15 Atmosphären hinausgegangen.

Daß die Ausnutzung der Wärmeenergie in einer Dampfmaschine um so größer ist, je größer die Anfangsspannung und je niedriger die Endspannung des arbeitenden Dampfes ist, folgt auch unmittelbar aus den Berechnungen, die wir beim idealen Carnotschen Prozesse (§ 162) durchgeführt haben. Denn je höher die Anfangsspannung ist, um so höher ist auch die Anfangstemperatur T_1 , das arbeitenden Dampfes, und wenn die Endspannung niedrig sein soll, so muß die Temperatur T_2 im Kondensator niedrig sein. Der Wirkungsgrad bei der Carnotschen Maschine ist der Differenz $T_1 - T_2$ der Anfangs- und Endtemperatur proportional, demnach muß auch der Wirkungsgrad der Dampfmaschine um so größer sein, je höher die Anfangstemperatur, also auch die Anfangsspannung, und je niedriger die Endtemperatur, also auch die Endspannung des arbeitenden Dampfes ist.

Indikator.¹⁾ Die im vorigen Abschnitte berechnete Arbeitsmenge ist durch rein theoretische Erwägungen ermittelt worden, im besonderen unter der Voraussetzung, daß die Dampfspannung beim Eintritt in den Zylinder dem Dampfdrucke im Kessel gleich ist, und daß sich die Expansion nach dem Boyleschen Gesetze vollzieht. Tatsächlich verlaufen die Druckverhältnisse im Dampfzylinder nicht genau der Theorie entsprechend. Deshalb mißt man die wirklichen Drucke im Zylinder mit einem besonderen Apparate, der in jedem Augenblicke den Druck selbst

¹⁾ indicare (lat.) = anzeigen.

ständig graphisch aufzeichnet. Der Apparat ist der Indikator (Fig. 567). Er besteht im wesentlichen aus einem kleinen Dampfzylinder *C*, in dem ein kleiner Dampfkolben *K* sehr sorgfältig und möglichst reibungslos eingeschliffen ist. Auf die obere Seite drückt eine aus Stahldraht hergestellte Spiralfeder *J*. Die Kolbenstange steht durch ein besonderes Hebelwerk *H*, die Geradführer *G*, mit einem Schreibstift *S* in Verbindung. Durch die Geradführung wird bewirkt, daß sich der Schreibstift genau geradlinig bewegt, wenn der Kolben *K* auf und ab geht. Der Schreibstift *S* drückt leicht gegen eine mit Papier überzogene, um ihre Achse drehbare Trommel *T*, an deren unterer Kante eine Rolle befestigt ist. Über die Rolle geht eine Schnur *Sc*, deren entferntes Ende mit der Kolbenstange des Dampfkolbens so verbunden wird, daß bei jeder Hin- und Herbewegung des Dampfkolbens die Papiertrommel eine Drehung hin und zurück ausführt.

Der Indikator wird mit dem Gewinde *G* auf den Dampfzylinder geschraubt, dessen innere Druckverhältnisse untersucht werden sollen. Der im Innern des Dampfzylinders vorhandene Dampf drückt bei passender Stellung des Dreiweghahnes *D* auf den Indikator Kolben *K* und hebt ihn, die Indikatorfeder *J* zusammendrückend, bewegt also gleichzeitig den Stift *S* auf der Papiertrommel in die Höhe. Der Druck im Dampfzylinder kann an der Stellung des Stiftes *S* abgelesen werden. Für den praktischen Gebrauch sind ganze Sätze von geeichten Indikatoren für die verschiedenen in Frage kommenden Dampfdrucke verfügbar.

Ist die zu untersuchende Maschine in Bewegung, so erfolgt gleichzeitig mit der durch den Dampfdruck bewirkten Bewegung des Schreibstiftes nach oben eine hin und her gehende, rotierende Bewegung der Trommel *T* infolge der Verbindung der Schnur *Sc* mit der Kolbenstange des Zylinders. So zeichnet der Schreibstift gleichzeitig den Druck und den Kolbenweg *V* durch eine Kurve auf, an der man unmittelbar den in jedem Augenblicke im Dampfzylinder herrschenden Dampfdruck ablesen kann.

Eine solche Kurve heißt ein Indikatorgramm (Fig. 568). Das Diagramm gibt zugleich die vom Kolben geleistete Arbeit durch die Größe der von der geschlossenen Kurve umschlossenen Fläche an.

In Fig. 568 ist das demselben Dampfzylinder entsprechende theoretische Arbeitsdiagramm eingezeichnet. Der gestrichelte Teil der Fläche zeigt den Unterschied zwischen der theoretischen Arbeit und der indizierten Arbeit, er stellt den durch verschiedene unvermeidliche Ursachen bedingten Arbeitsverlust dar. In Fig. 569 ist in derselben Weise das Indikatorgramm einer dreifachen Verbundmaschine, bei der natürlich für jeden Zylinder das Indikatorgramm besonders ermittelt werden muß, zusammen mit dem theoretischen Arbeitsdiagramm dargestellt. Die obere weiße Fläche rührt vom Hochdruckzylinder, die mittlere vom Mitteldruckzylinder, die untere vom Niederdruckzylinder her. Im Hochdruckzylinder ist der Dampf von 12 Atmosphären auf 5 Atmosphären expandiert, im Mitteldruckzylinder von 5 auf 2 Atmosphären und im Niederdruckzylinder

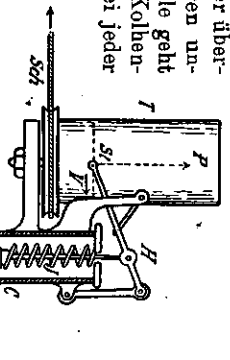


Fig. 567. Indikator.

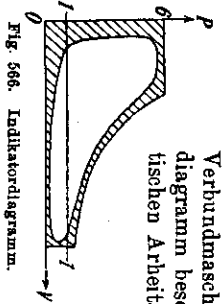


Fig. 568. Indikatorgramm.

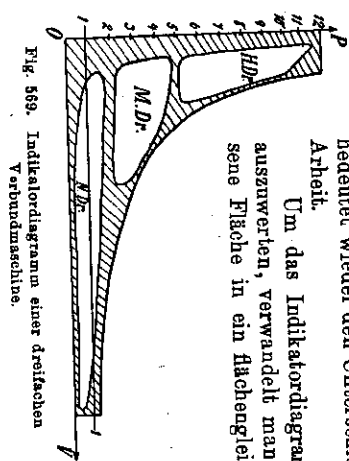


Fig. 569. Indikatorgramm einer dreifachen Verbundmaschine.

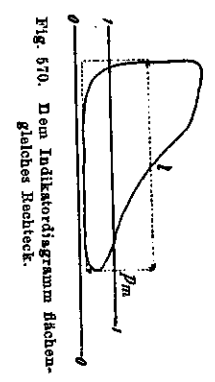


Fig. 570. Dem Indikatorgramm flächengleiches Rechteck.

von 2 Atmosphären bis zur Ausströmung in den Kondensator. Die Linie 1,1 stellt die sog. atmosphärische Linie dar. Der gestrichelte Teil der Figur bedeutet wieder den Unterschied zwischen theoretischer und indizierter Arbeit.

Um das Indikatorgramm in bezug auf die geleistete Arbeit auszuwerten, verwandelt man die von der Indikatorkurve umschlossene Fläche in ein flächengleiches Rechteck, wie es in Fig. 570 dargestellt ist. Die Höhe p_m dieses Rechteckes ist der mittlere Dampfdruck, der zur Berechnung der indizierten Arbeit in Rechnung gebracht wird.

§ 177. Leistung der Kolbendampfmaschine.

Die Leistung einer Dampfmaschine wurde bisher gewöhnlich in Pferdestärken (PS) ausgedrückt. Eine Pferdestärke ist die in einer Sekunde geleistete Arbeit von 75 mkg* (§ 37). Kennt man die vom Kolben bei einem Hub geleistete Arbeit aus dem Arbeitsdiagramm (in mkg* ausgedrückt), so braucht man diese Arbeit nur noch mit der Anzahl der in einer Sekunde ausgeführten Hübe, also mit der doppelten Anzahl der Umdrehungen der Welle, zu multiplizieren und durch 75 zu dividieren, um die indizierte Leistung in Pferdestärken zu erhalten. Die indizierte Leistung wird mit (IPS) bezeichnet. In Zukunft soll angestrebt werden, die Leistungen der Dampfmaschinen in Kilowatt (Neupferd) anzugeben (§ 37).

Beispiel: Leistung. Bei einer Einfach-Expansionsmaschine betrug der Kolbenhub $h = 0,75$ m, die Kolbenfläche $F = 6400$ cm², die Anzahl der Umdrehungen der Welle in 1 Minute 150, also in 1 Sekunde $n = \frac{150}{60} = 2,5$. Ferner wurde aus dem Indikatorgramme der mittlere Dampfdruck zu $p_m = 2,5$ Atmosphären bestimmt. Wie groß ist die Leistung in indizierten Pferdestärken?

Der Gesamtdruck auf den Kolben beträgt $P = F \cdot p = 6400 \cdot 2,5 = 16000$ kg*. Die Arbeit bei einem Kolbenhub beträgt $A = P \cdot h = 16000 \cdot 0,75 = 12000$ mkg*. Da sich die Welle in einer Sekunde $n = 2,5$ mal dreht, so hat der Kolben 5 mal die Länge des Zylinders durchheilt, also die Arbeit geleistet

$$2n \cdot A = 5 \cdot 12000 = 60000 \text{ mkg*/sec.}$$

In Pferdestärken erhält man die Leistung durch Division mit 75, also ist die indizierte Leistung $L = \frac{60000}{75} = 80$ (IPS).

Effektive Leistung. Im Gegensatz zur indizierten Leistung einer Dampfmaschine steht ihre effektive Leistung (EPS), d. h. diejenige Leistung, die sie an die Arbeitsmaschinen abgibt.

Die effektive Leistung wird durch das Bremsdynamometer, z. B. durch den Pronyschen Zaun (§ 67) gemessen.

Mechanischer Wirkungsgrad. Das Verhältnis der effektiven Leistung zu der indizierten Leistung heißt der **mechanische Wirkungsgrad** der Maschine, er wird gewöhnlich in Prozenten ausgedrückt. Bei gut ausgeführten größeren Dampfmaschinen beträgt er bis zu 90%. Kennt man den mechanischen Wirkungsgrad einer Maschine, so kann man jederzeit aus der aus dem Indikatordiagramm abgeleiteten indizierten Leistung die effektive Leistung berechnen.

Wirtschaftlicher Wirkungsgrad. Bei einer Dampfmaschine verbraucht man je nach der Höhe des angewandten Dampfdruckes für die Pferdestärke und Stunde zwischen 4 und 20 kg Dampf. Diese Dampfmenge kann aus dem Zylindervolumen und der Umdrehungszahl berechnet werden, wozu man dann noch die unvermeidlichen Verluste zu rechnen hat. Ferner kann man aus der verbrauchten Dampfmenge auch die Menge der verbrauchten Wärme, also auch die Menge des aufzuwendenden Heizmaterials und daraus wieder die Kosten des Betriebes berechnen. Als Durchschnittswert rechnet man, daß zur Erzeugung von 8 kg Dampf 1 kg Steinkohle verbraucht wird; daher braucht man bei besten Dampfmaschinen für eine Pferdestärke > Stunde $\frac{1}{2}$ kg Steinkohlen. In vereinzelt Fällen hat man erreicht, daß für eine Pferdestärke > Stunde nur 0,4 kg Steinkohlen verbraucht werden.

Der Heizwert der Steinkohlen beträgt durchschnittlich 8000 Cal/kg. Es müßte also, wenn man den ganzen Heizwert der Kohle in mechanische Arbeit umsetzen könnte, aus $\frac{1}{2}$ kg Steinkohle die Arbeit $\frac{1}{2} \cdot 8000 \cdot 425$ mkg* erzeugt werden. Die Arbeit einer Pferdestärke > Stunde beträgt aber nur $75 \cdot 60 \cdot 60$ mkg*. Das Verhältnis der tatsächlich gewonnenen Arbeit zur (in Form von Brennmaterial) angewandten Energiemenge heißt der **wirtschaftliche Wirkungsgrad** der Maschine. Er beträgt im vorliegenden günstigsten Falle $\frac{75 \cdot 60 \cdot 60}{\frac{1}{2} \cdot 8000 \cdot 425} = 0,16$, also 16%. Die theoretisch denkbar günstigste Ausnutzung der Energie des Dampfes ergibt sich nach § 162 aus der Anfangstemperatur T_1 des einströmenden Dampfes und der Endtemperatur T_2 des Kondensators zu $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Bei einer mit 15 Atmosphären Anfangsspannung arbeitenden Maschine ist $T_1 = 197^\circ \text{C} = 197 + 273 = 470^\circ$ abs. Temp. Die Temperatur im Kondensator möge 30° betragen, so ist $T_2 = 30^\circ \text{C} = 30 + 273 = 303^\circ$ abs. Temp., also $\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{167}{470} = 0,355$ oder abgerundet 35%.

Aus der Vergleichung dieser beiden Werte ergibt sich, daß es möglich sein muß, eine noch wesentlich bessere Ausnutzung der Kohle zu erreichen, als es bisher gesehen ist; denn in den besten Dampfmaschinen wird noch nicht die Hälfte der verfügbaren umwandelbaren Energie tatsächlich nutzbar gemacht.

§ 178. Die Dampfmaschinen.

Bei den Kolbendampfmaschinen wird durch die hin- und herbewegten Massen des Kolbens, der Pleuelstange und der Pleuelstange, sowie durch die Verwandlung der Hin- und Herbewegung des Kolbens in die Drehbewegung der Schwungradwelle eine stetige Änderung der Geschwindigkeit und Beschleunigung bedingt, die bei großen Dampfmaschinen starke Erschütterungen verursacht; diese kann man zwar durch riesige Schwungräder und gewaltige Fundamente mildern, nie aber ganz beseitigen. In neuerer Zeit ist der Ausgleich

der bewegten Massen in der Weise gelungen, daß man mehrere (mindestens vier) Zylinder auf dieselbe Achse wirken läßt. Hierbei finden keine Erschütterungen statt; doch bietet die Anordnung der vier Zylinder nicht geringe Schwierigkeiten.

Bei den Dampfmaschinen finden nur Drehbewegungen statt; daher ist bei ihnen ein Massenausgleich nicht nötig.

Die Dampfmaschinen können, ähnlich wie die Wasserturbinen (§ 99) in Aktionsturbinen (oder Gleichdruckturbinen) und Reaktionsurbinen (oder Überdruckturbinen) eingeteilt werden.

Die Wirkungsweise der Aktionsdampfmaschinen beruht darauf, daß der hochgespannte Dampf aus einem Dampfkessel frei und daher mit großer Geschwindigkeit ausströmt. Bei dem Ausströmen wird die potentielle Energie des hochgespannten Dampfes in kinetische Energie des bewegten Dampfes verwandelt, ähnlich wie in einem Geschützrohr die potentielle Energie des explodierenden Pulvers in die kinetische Energie des fortgeschleuderten Geschosses verwandelt wird. So wie nun das geschleuderte Geschöß beim Auftreffen auf das Ziel wieder Arbeit verrichten kann, so kann auch der mit großer Geschwindigkeit ausströmende Dampf Arbeit leisten, z. B. ein Rad in rasche Umdrehung versetzen.

Der wichtigste Bestandteil einer Aktionsdampfmaschine (Welle, Schaufelrad und Düsen; De-Laval-Turbinenrad und Düsen der Maschinenfabrik Humboldt in Kalk bei Köln) ist in Fig. 571 abgebildet. Aus eigenhändig gestalteten Düsen, die sich nach der Austrittsstelle zu erweitern, tritt der Dampf aus und stößt gegen ein Schaufelrad, dessen Schaufeln so gekrümmt sind, daß der Dampf das Rad ohne Geschwindigkeit verläßt (ähnlich dem Peltonrad, Fig. 366 u. 367), also seine Bewegungsenergie an das Schaufelrad vollständig abgibt. Da es bei jeder Dampfmaschine wirtschaftlich von Vorteil ist, mit hoher Anfangsspannung zu arbeiten, so verwendet man auch bei den Dampfmaschinen Dampfspannungen von 10 bis 15 Atmosphären und läßt den Abdampf in den Kondensator eintreten, wo nur noch ungefähr 0,2 Atmo-

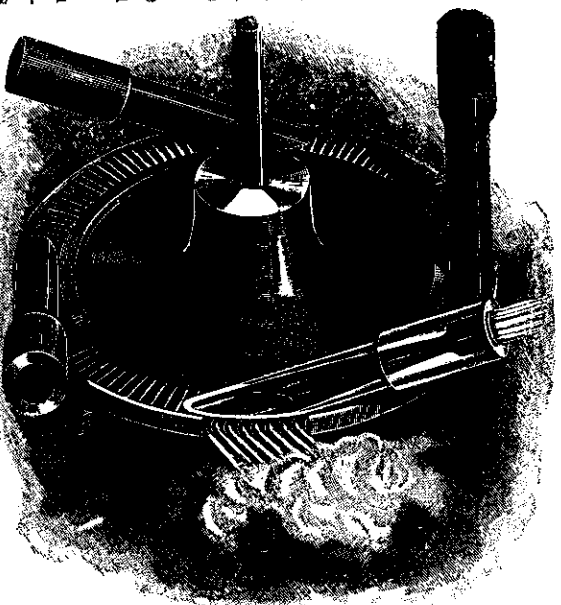


Fig. 571. Welle, Schaufelrad und Düsen: De-Laval-Turbinenrad und Düsen der Maschinenfabrik Humboldt in Kalk bei Köln.

sphären Druck herrschen. Dadurch wird eine Ausströmungsgeschwindigkeit des Dampfes von etwa 1000 m/sec erzeugt. Nun arbeitet ein Turbinenrad dann am günstigsten, wenn seine Umfangsgeschwindigkeit halb so groß ist, wie die Geschwindigkeit des auftreffenden Dampfes (oder Wassers); folglich ist die Umfangsgeschwindigkeit des Turbinenrades annähernd 500 m/sec (also fast dieselbe wie die Geschwindigkeit einer abgeschossenen Gewehrkugel). Bei einem Raddurchmesser von 1 m, also einem Radumfang von 3 m, muß sich demnach das Rad in einer Sekunde 160mal herumdrehen. Diese hohe Ge-

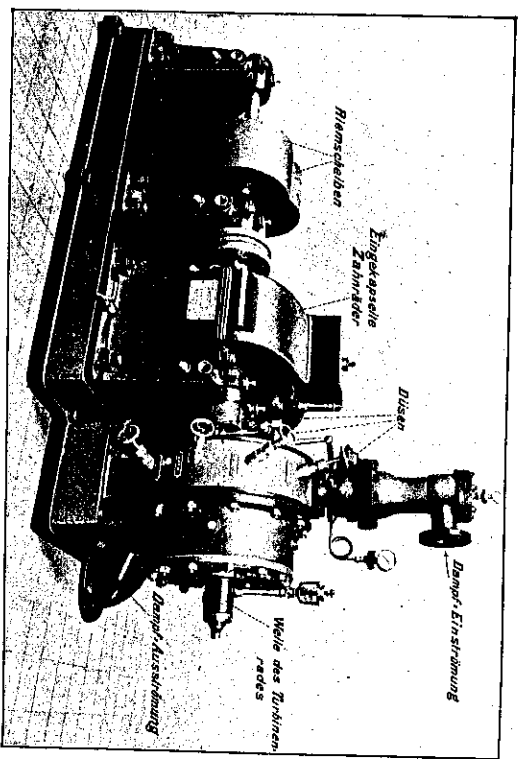


Fig. 572. Ansicht einer Aktionsturbine älterer Bauart.

schwindigkeit kann praktisch nicht ausgenutzt werden; darum hat man bei den zuerst gebauten Turbinen die Geschwindigkeit durch Zahnradübertragung vermindert.¹⁾

In Fig. 572 ist eine de Laval'sche Aktionsturbine abgebildet. Auf der Turbinenwelle sitzt ein kleines Zahnrad, das in den Umfang eines großen Zahnrades eingreift. Das letztere erst wird durch eine Welle mit den zum Antriebe von Arbeitsmaschinen dienenden Riemenscheiben verbunden.

Die Verwendung von Zahnrädern bei so großen Geschwindigkeiten bietet aber große technische Schwierigkeiten; daher wird bei den neueren Dampfmaschinen nach dem Vorschlage des amerikanischen Ingenieurs Curtis die Geschwindigkeit des Turbinenrades durch Geschwindigkeitsabstufungen oder auch durch Druckabstufungen des Dampfes verringert.

In Fig. 573 ist schematisch eine Dampfmaschine mit zwei Geschwindigkeitsstufen abgebildet. Der untere Teil der Figur zeigt einen Durchschnitt durch die beiden Turbinenräder R und das Leitrad L. Der Dampf tritt aus dem Dampf-

1) Charles Parson haute 1886 in Newcastle on Tyne die erste brauchbare Reaktionsmaschine. Gustave de Laval haute 1887 die erste brauchbare Aktionsmaschine, deren wichtigster Teil in Fig. 571 abgebildet ist.

kessel von links auf das erste Turbinenrad und gibt hier seine halbe Geschwindigkeit ab; dann wird die Bewegungsrichtung des Dampfes durch das Leitrad L umgekehrt, so daß der Dampf auf das zweite Turbinenrad mit der halben Geschwindigkeit in demselben Sinne auftritt. Erst dann entweicht der Dampf in den Kondensator.

In ähnlicher Weise zeigt Fig. 574 die Anordnung von neun Turbinenrädern mit den zugehörigen Leiträdern, die sowohl Geschwindigkeitsstufen als auch Druckstufen bilden. Nachdem der Dampf aus der Dampfauströmungsöffnung mit einer gewissen Geschwindigkeit in die Turbine eingetreten ist, gibt er seine Geschwindigkeit und die dadurch heftige kinetische Energie in den vier ersten Turbinenrädern fast vollständig ab, indem er an jedem Rade den vierten Teil seiner Geschwindigkeit verliert. Diese Räder haben alle denselben Querschnitt; daher kann sich der Dampf nicht weiter ausdehnen; er behält daher auch den Druck bei, mit dem er in die Turbine eingetreten ist. Dann dehnt er sich beim Übergange aus dem vierten in das fünfte Rad aus und gewinnt dadurch aufs neue an Geschwindigkeit und damit an

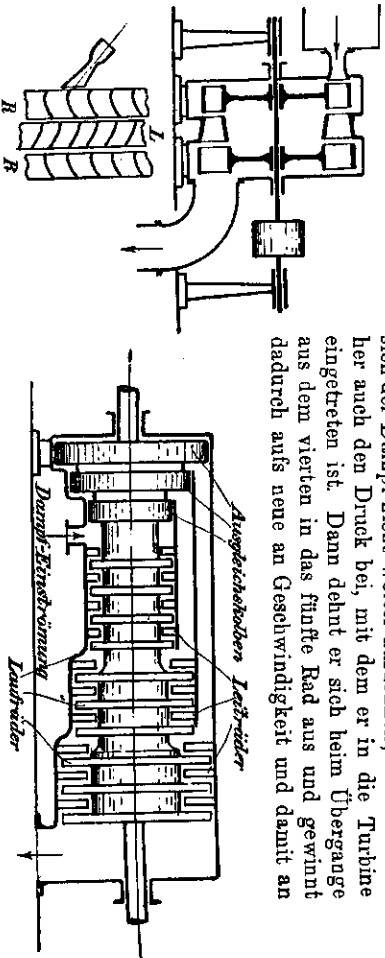


Fig. 573. Turbine mit 2 Geschwindigkeitsstufen (schematisch).

Fig. 574. Überdruckturbine mit 9 Expansionsstufen (schematisch).

kinetischer Energie, die er in den drei folgenden, als Geschwindigkeitsstufen wirkenden Rädern wieder an die Turbine abgibt. Dann dehnt er sich noch einmal aus und gewinnt dadurch aufs neue an Geschwindigkeit auf Kosten seines Druckes. In den letzten drei Rädern wird dann noch diese kinetische Energie des Dampfes wieder in drei Geschwindigkeitsstufen an die Turbine abgegeben. Endlich tritt der Dampf ohne nutzbare Geschwindigkeit in den Kondensator. Die Ausgleichskolben auf der linken Seite der Figur haben den Zweck, den auf die Turbinenräder nach rechts wirkenden Dampfdruck, der eine starke Beanspruchung der Lager zur Folge haben würde, durch den Gegenruck des Dampfes auf diese Kolben aufzuheben.

Bei den Reaktionsturbinen findet die Umwandlung der Druckenergie des Dampfes vorwiegend in den Laufträdern selbst statt. Hier verursacht der aus den Laufträdern ausströmende Dampf eine Rückwirkung auf diese. Da der Dampf ein Laufträd in außerordentlich kurzer Zeit durchströmt, so kann er während dieser Zeit seine Energie gar nicht vollständig abgeben; daher läßt man den Dampf eine große Anzahl von Laufträdern, unter Zwischenschaltung von Leitapparaten zur Umschaltung der Stromrichtung, durchströmen.

In den großen Parsonssturbinen sind 50—70 Druckstufen, also 100 bis 140 Räder vorhanden. In Fig. 575 ist ein aus einer Turbine herausgenommener Läufer (Rotor) mit seinen Schaufelkränzen abgebildet. Fig. 576 zeigt die äußere

1) Grimseh, Physik. I. Große Ausgabe. 6. Aufl.

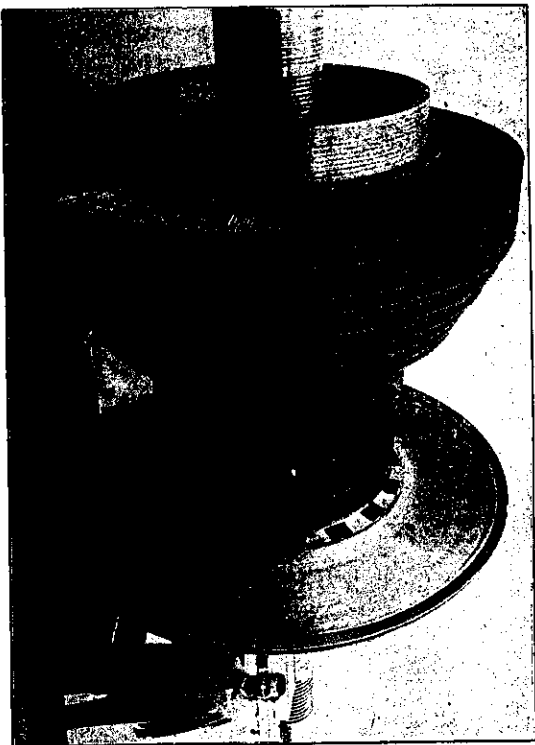


Fig. 575. Käufer einer großen Turbine mit vielen Druckkräften.

Ansicht einer Turbine für 900 KW, die mit der Welle einer Dynamomaschine zum unmittelbaren Antriebe gekuppelt ist (Gleichstromturbo-generator).

Die Dampfmaschinen zeichnen sich bei einfacher Bauart, ruhigem Gange und hoher Nutzleistung durch geringen Platzbedarf aus. Die hohe wirtschaftliche Nutzleistung geht daraus hervor, daß man bei den neuen Dampfmaschinen

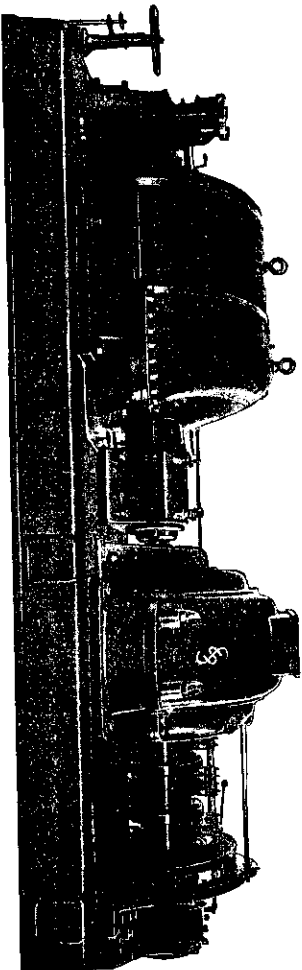


Fig. 576. Turbine auf gleicher Welle, Gleichstrom-Turbogenerator (Elektrizitätswerk Zeitz) von Siemens & Halske. 900 KW Leistung bei 500 Volt und 3000 Umdrehungszahl.

weniger als 4 kg Dampf für die Pferdestärkenstunde gebraucht. Die Dampfmaschinen sind geeignet, die Kolbendampfmaschinen auf vielen Gebieten zu verdrängen.

§ 179. Kältemaschinen.

Die Erzeugung niedriger Temperaturen durch Kältemischungen und durch Verdunstung ist schon im § 150 u. § 151 kurz behandelt worden. Die Anwendung der Kältemischungen (Eis und Kochsalz) zur Herstellung von Speiseeis beruht darauf (§ 170), daß das Eis zum Schmelzen und das Kochsalz zum Auflösen, also beide Körper zum Flüssigwerden eine gewisse Wärmemenge (Schmelzwärme und Lösungswärme) verbrauchen, die dem in die Kältemischung eingetauchten Körper entzogen wird.

Die Eisbildung durch Verdampfung des Wassers kann mit Hilfe des in Fig. 577 abgebildeten Apparates gezeigt werden: Zwei kolbenförmige Gefäße *A* und *B* sind durch ein Querrohr verbunden und mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch den einen Stopfen geht ein Thermometer, durch den anderen ein mit einem Hahne verschließbares Trichterrohr. Sind beide Gefäße zum Teil mit Wasser gefüllt, ist dann das Wasser durch zwei untergesetzte Flammen zum Sieden gebracht und daher die Luft in dem Apparate durch den Dampf des siedenden Wassers vollständig verdrängt worden, so schließt man den Hahn im Trichterrohr. Darauf wird alles Wasser in das Gefäß *A* hindbergeossen. Wenn man dann das Gefäß *B* in kaltes Wasser taucht, so wird durch Kondensation des Wasserdampfes in *B* der Druck so weit herabgesetzt, daß die Temperatur in *A* genügt, um das Wasser zum Sieden zu bringen (§ 141). Gleichzeitig sinkt das Thermometer, da sich das Wasser beim Sieden abkühlt. Hat man so den ganzen Apparat bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, so bringt man wieder alles Wasser nach *A* zurück und läßt durch das Trichterrohr langsam konzentrierte Schwefelsäure einfließen. Da die Schwefelsäure stark hygroskopisch ist, so werden die Wasserdämpfe im ganzen Apparate von der Schwefelsäure stark absorbiert, wobei sich die Schwefelsäure erwärmt. Das Wasser in *A* erzeugt stets aufs neue Wasserdampf; infolgedessen sinkt die Temperatur des Wassers im Gefäße *A* immer tiefer, oft bis -10°C . Dann tritt unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung bis 0°C Eisbildung ein.

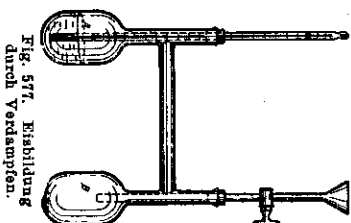


Fig. 577. Eisbildung durch Verdampfen.

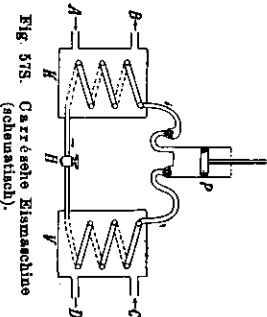


Fig. 578. Carré'sche Eismaschine (dehnstählich).

Der Vorgang der Wärmezuhziehung durch Verdampfung wird in großem Maßstabe in der Carré'schen Eismaschine praktisch ausgenutzt. In Fig. 578 ist die Einrichtung einer solchen Maschine schematisch dargestellt. Es ist *P* eine Pumpe, die in das in dem Kühler *K* liegende Schlangengerühr Ammoniakgas (oder auch Schwefeldioxydgas) pumpt und so lange komprimiert, bis es hier unter Mitwirkung der Abkühlung durch das Kühlwasser flüssig wird. Wird die Flüssigkeit durch den Hahn *H* in das auf der rechten Seite befindliche Schlangengerühr geleitet, so tritt hier eine starke Verdampfung und daher Abkühlung ein. Die zum Verdampfen nötige Wärme wird dem das Schlangengerühr in *V* umgebenden Bade entzogen. Man wendet als Badflüssigkeit eine starke Salzlösung, gewöhnlich

von Chlorcalcium an, die dadurch auf etwa -10°C abgekühlt wird. Leitet man die so stark abgekühlte Badflüssigkeit durch D ab in ein Gefäß, in dem sich Einsatzgefäße für Wasser befinden, so wird jetzt dem Wasser die Wärme entzogen, und das Wasser gefriert, während die auf 0°C erwärmte Badflüssigkeit wieder dem Kühlraum V durch das Rohr C zugeführt wird. Auf der linken Seite wird das Schlangengerohr K stets durch kaltes Wasser gekühlt, das in A eintritt und in B mit höherer Temperatur wieder austritt.

Man kann also den ganzen Vorgang so auffassen, daß die in C eingeführte Wärme in B wieder abgeführt wird. Offenbar geht hier die Wärme von niedriger Temperatur in solche von höherer Temperatur über. Trotzdem steht dieser Vorgang nicht in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie; denn um diesen Vorgang zu ermöglichen, muß während der Kälteerzeugung durch die Pumpe P dauernd Arbeit aufgewendet werden (S. 531).

Mit Hilfe der Carréschen Eismaschine kann man in einer Stunde für jede Pferdestärke etwa 30 kg Eis erzeugen, wenn das gefrierende Wasser so wohl wie das Kühlwasser die Anfangstemperatur von 10°C hat.

Die schon im § 149 erwähnte Verflüssigung der Bestandteile der Luft führte Pictet in einem Apparate aus, dessen Bestandteile im wesentlichen zwei kombinierte Kühlmaschinen waren, bei denen die Temperatur in ähnlicher Weise wie in der Carréschen Eismaschine durch Verdampfung einer Flüssigkeit erniedrigt wurde. In der ersten dieser Maschinen wurde Schwefeldioxyd durch starken Druck und durch Abkühlung mit kaltem Wasser verflüssigt und dann zum raschen Verdampfen gebracht. In dem Verdampfungsgefäße des flüssigen Schwefeldioxydes lag ein Schlangengerohr, in welchem Kohlendioxyd durch starken Druck verflüssigt und gleichzeitig abgekühlt wurde. Das kalte flüssige Kohlendioxyd wurde dann wieder in einem Gefäße zum Verdampfen gebracht, durch das ein Rohr ging, das unter Druck mit den Bestandteilen der Luft gefüllt wurde. Im letzten Abkühlungsgefäße wurde eine Temperatur von -130°C erreicht. Als das Schwefeldioxyd durch Stickoxydul (N_2O) ersetzt wurde, sank die Temperatur auf -140°C . Bei dieser Temperatur und unter verstärktem Drucke wurde die Luft flüssig.

Die Verflüssigung des Wasserstoffes führte Liszewsky (1895) dadurch aus, daß er den Wasserstoff bis auf 190 Atmosphären verdichtete und gleichzeitig mit siedendem Sauerstoff (bei einer Temperatur von -211°C) abkühlte.

Nach einer von der vorigen vollständig abweichenden Wirkungsweise ist die Lindesche¹⁾ Kältemaschine gebaut.

v. Linde benutzte die Abkühlung bei der Expansion der komprimierten Luft ohne äußere Arbeitsleistung (§ 160, 2. S. 502), indem er das sogenannte Gegenstromprinzip dazu anwandte, um die Temperaturerniedrigung, die bei einer einzelnen Expansion erfolgt, gewissermaßen zu vervielfachen.

Wird Luft von 16°C auf 65 Atmosphären komprimiert, und dehnt sie sich dann auf 22 Atmosphären aus, so beträgt nach den in § 160, 2. gegebenen Zahlenwerten die Temperaturerniedrigung

$$\Delta T = 0,275 (65 - 22) \cdot \left(\frac{273}{273 + 16} \right)^2 = 11^{\circ}\text{C};$$

1) Karl v. Linde, Prof. in München (geb. 1842), veröffentlichte seine Maschine 1895. Etwa zu gleicher Zeit wurde die Erfindung einer ähnlich wirkenden Maschine des Engländers Hampson bekannt.

die Luft kühlt sich also auf 5°C ab. Kühlt man mit dieser Luft eine neue komprimierte Luftmenge ab und läßt man diese sich wieder ausdehnen, so findet eine nochmalige Temperaturerniedrigung um 11°C statt, die Temperatur sinkt auf -6°C . So kann man durch wiederholte Abkühlung von verdichteter Luft und darauf folgende Entspannung die bei der Expansion eintretende Abkühlung immer

weiter zur Erniedrigung der Temperatur benutzen. Die Temperaturerniedrigung geht ja bei niedrigen Temperaturen noch rascher vor sich.

Die Einrichtung der Lindeschen Kältemaschine geht aus Fig. 579 hervor.

Durch das Rohr L wird Luft in die zweistufige Druckpumpe C (den Kompressor) eingesaugt und im Stiefel e auf 22 Atmosphären, dann im Stiefel d auf 65 Atmosphären verdichtet. Von hier strömt sie durch P_2

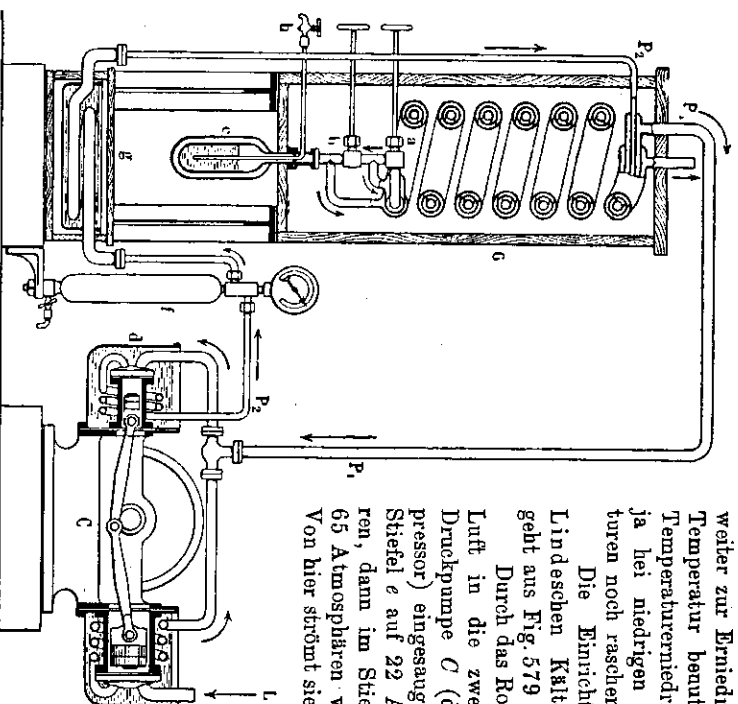


Fig. 579. Lindesche Luftverflüssigungsmaschine.

in das Trockengefäß f und wird in dem von Eis umgebenen Schlangengerohr g auf 0°C abgekühlt. Dann gelangt die verdichtete und abgekühlte Luft in den Gegenstromapparat G . Der Gegenstromapparat besteht aus einem langen doppelwandigen, gegen äußere Wärmeinstrahlung durch umgepackte Schafwolle geschützten Schlangengerohr. Die komprimierte Luft tritt oben in das innere Rohr des Gegenstromapparates ein; dann kann sie am unteren Ende durch das Ventil a in das äußere Rohr einströmen, wenn das Ventil geöffnet wird. Hierbei entspannt sich die Luft von 65 Atmosphären auf 22 Atmosphären und erfährt dabei eine Temperaturerniedrigung von 11°C . Die so auf -11°C abgekühlte Luft strömt dann im äußeren Rohre der Luft im inneren Rohre entgegen. Während sie hierbei selbst so weit erwärmt wird, daß sie oben aus dem Gegenstromapparate mit 0°C abströmt, kühlt sie die Luft im inneren Rohre so weit ab, daß diese unten bei a mit -11°C ankommt. Die bei P_1 abströmende Luft wird darauf wieder im Kompressor d verdichtet, bei g auf 0° abgekühlt und führt so den Kreislauf aufs neue aus. Im Gegenstrom-

apparat findet also eine stetige, durch die Entspannung bei α hervorgerufene Temperaturerniedrigung statt. Ist die Temperatur so weit gesunken, daß die Luft bei dem Drucke von 22 Atmosphären flüssig wird, so wird sie durch das Ventil b in die Flasche abgelassen und kann von hier durch den Hahn h abgezapt werden. Beim Öffnen des Hahnes b verdampft ein Teil der austretenden flüssigen Luft sofort und erniedrigt dadurch die Temperatur auf -191°C , bei welcher Temperatur die Luft auch bei gewöhnlichem Luftdrucke flüssig bleibt. Die gleichzeitig auf Atmosphärendruck ausgedehnte und daher stark abgekühlte Luft umströmt den Gegenstromapparat in einem Rohre, das die beiden anderen Rohre vollständig umgibt, sie kühlt daher den Innenraum weiter ab. Die flüssige Luft wird in Vakuummantelgefäßen aufgefangen (§ 181, Fig. 587 und 588); sie kann darin längere Zeit aufbewahrt werden; denn während sie allmählich verdampft, hält sie gleichzeitig den Rest auf -191°C . Natürlich muß die Vakuummantelflasche offen bleiben, damit die flüssige Luft verdampfen kann und dabei die Flasche nicht zerplatzt.

Da die Luft aus den beiden Gasen Stickstoff und Sauerstoff besteht, so ist auch die flüssige Luft ein Gemenge zweier Flüssigkeiten. Nun hat reiner Stickstoff den Siedepunkt $-195,7^{\circ}\text{C}$, reiner Sauerstoff den Siedepunkt -183°C ; der Stickstoff siedet also früher als der Sauerstoff. Daraus folgt, daß in der mit flüssiger Luft gefüllten offenen Vakuummantelflasche eine fraktionierte Destillation eintritt, wobei mehr Stickstoff als Sauerstoff entweicht. So kommt es, daß die flüssige Luft „von selbst“ sauerstoffreicher wird. Bei der fraktionierten Destillation der flüssigen Luft hat Ramsay¹⁾ die Edelgase Argon, Neon, Krypton und Xenon entdeckt.

Wenn sich komprimierter Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 16°C) ausdehnt, so findet im Gegensatze zu anderen Gasen eine geringe Erwärmung statt; dagegen verhält er sich unter -80°C wie die übrigen Gase: er kühlt sich bei der Expansion ab (§ 502); daher gelingt die Verflüssigung des Wasserstoffes durch Expansion erst, nachdem er unter diese Temperatur, am besten durch flüssige Luft vorher abgekühlt worden ist. Dewar (§ 181) komprimierte (1898) den Wasserstoff auf 180 Atmosphären und kühlte ihn mit flüssiger Luft bis auf -205°C ab. Als er nun das Gas in einen Raum ausströmen ließ, der unterhalb -200°C abgekühlt war, bildete sich flüssiger Wasserstoff. Er bestimmte 1899 die Siedetemperatur des Wasserstoffes bei gewöhnlichem Luftdrucke zu -252°C . Als er dann den äußeren Druck bis auf 30 mm erniedrigte, ging der Wasserstoff bei -257° zum Teil in den festen Zustand über.

Die Verflüssigung von Helium gelang Kamerlingh-Onnes (Juli 1908) bei $-268,71^{\circ}\text{C}$ durch Expansion des komprimierten Gases, das durch flüssigen Wasserstoff abgekühlt war. Die kritische Temperatur des Heliums ist -269° , der kritische Druck etwa 2,3 atm. Später ließ Onnes das verflüssigte Helium unter einem Drucke von nur 0,15 mm Quecksilber verdampfen

1) William Ramsay (1852–1916), Prof. in London, entdeckte die Edelgase in der Luft 1896. Er fand auch das bis dahin nur im Sonnenspektrum bekannte Helium im Clevéit, sowie auch später die Abgabe des Helium vom Radium.

und erhielt dadurch eine Temperatur, die nur noch $1,15^{\circ}$ vom absol. Nullpunkte entfernt war. In allerneuester Zeit hat er sogar eine Temperatur von etwas weniger als $0,9^{\circ}$ abs. erreicht.

§ 180. Fortpflanzung der Wärme. Konvektion.

Die Fortpflanzung der Wärme von einem Orte zu einem anderen geschieht auf dreierlei Weise, durch Konvektion¹⁾, Leitung und Strahlung.

Bei der Konvektion bewegt sich der die Wärme tragende Körper selbst von einem Orte zum anderen. Die Fortpflanzung der Wärme geschieht in flüssigen und luftförmigen Körpern vorwiegend durch Konvektion. Man erkennt dies bei Wasser, das in einem Gefäße (Fig. 580) von unten erwärmt wird, daran, daß kleine schwebende Körperchen, z. B. Sägespäne oder Bernsteinstückchen, an der von einer kleinen Flamme erwärmten Stelle in die Höhe steigen, dann an den Wandungen nach unten sinken und nun so einen dauernden Kreislauf beschreiben.



Fig. 580.

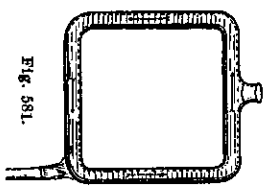


Fig. 581.

Wenn man ein rechtckig gebogenes Glasrohr (Fig. 581) mit Wasser füllt und dann an einer Ecke erwärmt, so steigt das erwärmte, also spezifisch leichtere Wasser hier in die Höhe und sinkt im anderen Schenkel wieder nach unten. Das erkennt man gut, wenn man während der Erwärmung in die obere Öffnung einen Tropfen Farblösung oder eine Spur eines festen Farbstoffs (z. B. Methylviolett) hineinbringt und nun den Verlauf des Farbstreifens verfolgt. Nimmt man die erwärmende Flamme von der bisher erwärmten Stelle fort und setzt sie unter den anderen Schenkel, so kehrt der Wasserstrom seine Richtung um.

Die unter dem Einflusse der Erwärmung entstehenden Luftströmungen in einem Zimmer kann man durch hineingelassenen Tabakrauch sichtbar machen. Dieser steigt in der Nähe des Ofens in die Höhe und sinkt beim Fenster wieder herunter. Eine an der Türspalte eines erwärmten Zimmers gehaltene brennende Kerze zeigt die Strömung der erwärmten Luft an. Die in ruhiger Luft brennenden Flammen züngeln nach oben, weil die die Flammen umgebende Luft und die Verbrennungsgase wärmer und leichter sind als die übrige Luft und daher nach oben steigen. Der Zug in den Lampengläsern und im Schornsteine ist ein ebenfalls durch Erwärmung erzeugter Luftstrom, der gleichzeitig die Wärme fortfährt.

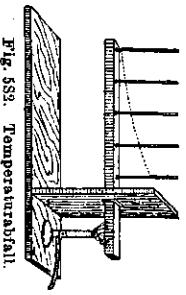
Eine große Rolle spielt die Wärerekonvektion bei den Winden und bei den Meeresströmungen. Die Ostwinde bringen uns im Sommer die Wärme aus den heißen Teilen Rußlands; sie halten im Winter den Wärmestrom von Westen zurück, während die vom Osten kommende Luft dann kalt ist. Der Golfstrom bringt uns mit dem Wasser die Wärme aus den tropischen Gebieten und erhöht dadurch die mittlere Jahrestemperatur in West- und Mittel-

1) convective (lat.) = zusammengetragen.

Europa, die um annähernd 10° höher ist als die mittlere Jahrestemperatur der Gegenden, die im Osten von Nordamerika und Asien auf demselben Breitenkreise liegen (vgl. die Karten auf S. 627 und S. 628).

§ 181. Wärmeleitung.

Bei der Wärmeleitung geht die Wärme von wärmeren zu kälteren Stellen eines Körpers über, während die Teile des Körpers selbst gegeneinander in Ruhe bleiben. Ein mit dem einen Ende in eine Flamme gehaltener Nagel wird nach wenigen Minuten auch am anderen Ende so warm, daß man ihn nicht mehr mit den Fingern halten kann, ohne sich zu verbrennen.



Wenn man nach der Anordnung von Fig. 582 das eine Ende eines Metallstabes von etwa 50 cm Länge und 1 cm² Querschnitt durch eine darunter gesetzte Flamme erwärmt, so zeigen bald die in gleichen Abständen in den Stab eingesetzten Thermometer Temperaturerhöhungen an, die um so größer sind, je näher die Thermometer dem erwärmten Ende liegen. Die Wärme pflanzt sich von dem erwärmten Ende aus nach dem freien Ende zu durch Leitung fort. Nach einiger Zeit wird der Stand in den Thermometern steiler; die beigezeichnete Kurve zeigt den Stand der verschiedenen Thermometer an.

Man kann sich den Verlauf der Wärmeleitung so vorstellen, daß immer je zwei unmittelbar benachbarte Stabelemente ihre Temperatur ausgleichen, und daß dieser Ausgleich dauernd erfolgt. Hieraus würde nun folgen, daß nach einiger Zeit der ganze Stab dieselbe Temperatur, nämlich die des unmittelbar erhitzten Endes annehmen würde. Nun wird aber gleichzeitig dem Stabe durch die umgebende Luft an der Oberfläche dauernd Wärme entführt. Der Stab wird also an den nicht erhitzten Stellen dauernd abgekühlt, und zwar um so stärker, je größer die Temperaturdifferenz des betreffenden Stabteiles und der Umgebung ist. Daraus folgt, daß die Temperatur des Stabes an einer bestimmten Stelle bedingt ist durch die Wärmezufuhr von der wärmeren Seite des Stabes her und durch die Wärmeabgabe nach der kälteren Seite des Stabes hin und in die Umgebung des Stabes. Der stationäre Zustand ist dann eingetreten, wenn an jeder Stelle des Stabes die Wärmezufuhr gleich der Wärmeabgabe ist.

Bei dem beschriebenen Versuche kommen zwei voneinander verschiedene Faktoren in Frage, nämlich erstens die Leitung der Wärme innerhalb des Stabes, die innere Wärmeleitung, und die Wärmeabgabe an die Umgebung, die äußere Wärmeleitung.

Die innere Wärmeleitung ist allein von der Natur der Substanz abhängig, ist also eine spezifische Eigenschaft der Stoffe. Um ihren Begriff festzusetzen, denkt man sich zwei große Gefäße durch eine große, 1 cm dicke Platte der zu untersuchenden Substanz getrennt und mit einer Flüssigkeit von 1 Grad

Temperaturdifferenz gefüllt. Es geht dann in jeder Sekunde durch jedes Quadratcentimeter der trennenden, die Wärme leitenden Platte eine gewisse Wärmemenge hindurch. Die in Grammkalorien bestimmte Wärmemenge, die in einer Sekunde durch den Querschnitt von 1 cm² einer 1 cm dicken Platte hindurchgeht, wenn auf beiden Seiten eine Temperaturdifferenz von 1° C herrscht, heißt das spezifische Wärmeleitungsvermögen des Körpers. Es ist für verschiedene Stoffe verschieden und beträgt für Silber 1,01, Kupfer 0,90, Eisen 0,15, Blei 0,08, Glas 0,002 (s. auch Tab. IV).

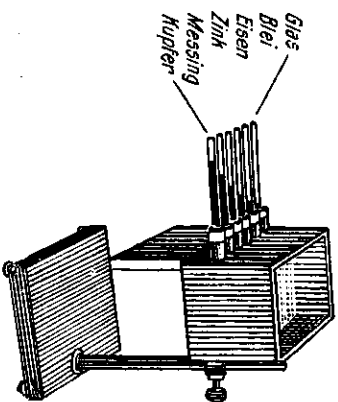


Fig. 583. Versuch von Ingenhousz zur Wärmeleitung.

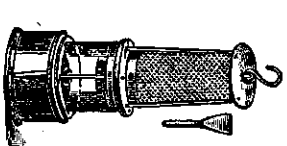


Fig. 584. Davy'sche Sicherheitslampe.

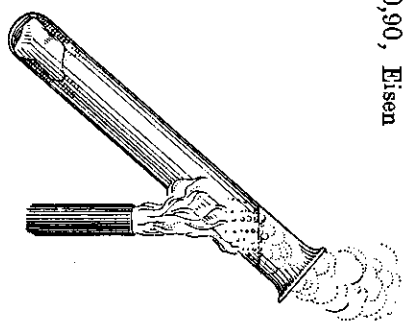


Fig. 585. Geringe Wärmeleitung im Wasser.

Die Verschiedenheit des Wärmeleitungsvermögens fester Körper kann man schon merken, wenn man gleichzeitig zwei verschiedene Stäbe von etwa 6 cm Länge und 2 mm Durchmesser mit dem einen Ende in eine Flamme hält. Man merkt, daß man einen Kupferstab viel früher aus der Hand legen muß als einen Eisenstab; ferner daß man einen Glasstab an dem einen Ende bis zum Glühen und Schmelzen erwärmen kann, ohne sich zu verbrennen, während der noch nicht glühende Eisenstab schon vorher so heiß geworden ist, daß man ihn aus der Hand legen muß, wenn man sich die Finger nicht verbrennen will. Legt man die gleich lange erwärmten Stäbe gleichzeitig auf ein Stück Papier, so verkohlt das Papier am erwärmten Ende desjenigen Stäbchens am stärksten, das am freien Ende am kältesten geblieben war.

Von beherrschendem Interesse ist der von Ingenhousz herrührende Apparat (Fig. 583), bei dem verschiedene Stäbe gleicher Länge und gleicher Dicke in der einen Wand desselben Gefäßes eingesetzt sind und gleichweit hinausragen. Die Stäbe sind entweder mit Wachs überzogen oder mit Quecksilber-Silberjodid (Farbenthermoskop) bestrichen. Füllt man das Gefäß mit heißem Wasser, so erkennt man das verschiedene Wärmeleitungsvermögen daran, daß das Wachs verschieden weit abschmilzt, oder daß das Quecksilber-Silberjodid, das bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb ist, bei 35° C aber fast plötzlich orangefarben wird, bei den verschiedenen Stäben verschieden weit seine Farbe verliert (S. 573).

Gefäße für warme Flüssigkeiten versteht man mit Holzgriffen, damit man sich beim Anfassen nicht verbrennt. Bei der Davy'schen Sicherheitslampe (Fig. 584) schützt ein die Flamme umgebendes Drahtnetz das in den Steinkohlenbergwerken

etwa befindliche explosible Grubengas dadurch vor der Entzündung, daß das Drahtnetz die Temperatur der aus der Lampe austretenden Gase unter die Entzündungstemperatur des Grubengases abkühlt.

Das Wärmeleitungsvermögen der flüssigen Körper ist im Vergleich zu dem der Metalle sehr gering. Bei der Untersuchung des Leitvermögens der Flüssigkeiten muß man dafür sorgen, daß eine Wärmeübertragung durch Konvektion ausgeschlossen ist. Man kann Wasser in einem Probierrohrchen, das am unteren Ende ein durch einen Bleidraht beschwertes Stück Eis enthält, am oberen Ende durch eine Flamme zum Sieden bringen, ohne daß das Eis schmilzt (Fig. 585).

Ein noch geringeres Leistungsvermögen zeigen die luftförmigen Körper. Hierbei beruht es, daß lose Gewebe oder Torf und Stroh heiße oder kalte Körper gegen Temperaturveränderung schützen. (Wollene Kleider, Betten.) Die hohlen Wände von Eishäusern werden mit Torf und Stroh ausgefüllt. (Kochkiste.) Die einzelnen Gewebe teile verhindern die Konvektion, so daß allein das geringe

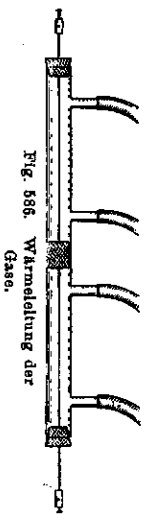


Fig. 586. Wärmeleitung der Gase.



Fig. 587. Vakuummantelgefäße.

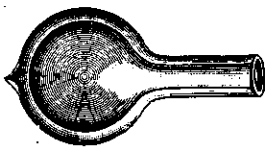


Fig. 588.

Wärmeleitungsvermögen der in der Wärmeschutzhülle enthaltenen Luft in Wirklichkeit tritt. Das spezifische Wärmeleitungsvermögen des Wassers beträgt annähernd $\frac{1}{500}$, das der Luft annähernd $\frac{1}{30000}$.

Das Wärmeleitungsvermögen der luftförmigen Körper ist sehr verschieden: es ist verhältnismäßig groß bei Wasserstoffgas, nämlich 7mal so groß wie bei Luft. Erhitzt man nach Fig. 586 in einem in der Mitte und an den beiden Enden durch einen Stopfen abgeschlossenen Glasrohr zwei gleich dicke und gleich lange, durch die Achse hindurchgehende Platindrähte durch einen elektrischen Strom (an den Stellen, wo die Stopfen sitzen, sind Kupferdrähte eingeschaltet), so glühen beide Drähte gleich stark, wenn die beiden Rohrhälften mit denselben Gasen angefüllt sind. Hat man die beiden Rohrhälften aber durch die Ansatzröhren mit verschiedenen Gasen gefüllt, oder die eine Hälfte luftleer gemacht, so glüht der Platindräht am hellsten im luftleeren Raume, weil dort kein Gas zur Wärmeleitung vorhanden ist, weniger hell in Kohlendioxyd, noch weniger in Luft, während er in Wasserstoffgas kaum zum Glühen kommt, wenn der in der anderen Hälfte in Luft befindliche Draht schon in heller Rotglut ist.

Glasgefäße, die man gegen Wärmeabgabe oder Wärmeaufnahme durch Leitung möglichst schützen will, versieht man mit doppelten Wandungen und macht den Zwischenraum zwischen den Wandungen luftleer (Vakuummantelgefäße Fig. 587 u. 588). Derartige Gefäße sind 1881 von Weinhöld in Chemnitz zuerst hergestellt worden. Später (1890) hat Dewar¹⁾ die Vakuummantelgefäße

1) James Dewar (1842—1923), Prof. in Cambridge, gab die nach ihm benannten

dadurch wesentlich verbessert, daß er sie innen versilberte. Hierdurch wurde auch die Wärmeabstrahlung und Wärmeeinstrahlung verbunden (§ 182). In den versilberten Vakuummantelgefäßen kann flüssige Luft tagelang aufbewahrt werden. Die sogenannten Thermosflaschen, in denen warme Getränke oder Speisen längere Zeit warm gehalten werden, sind Vakuummantelgefäße, die zum Schutz gegen mechanische Beschädigungen federnd in einer Blechhülse eingeschlossen sind.

§ 182. Wärmestrahlung.

Bei der Wärmestrahlung findet die Übertragung der Wärme von einem Körper zu einem anderen ohne Mitwirkung eines wägbaren Körpers durch den freien Raum hindurch statt. Die Sonne sendet uns ihre wärmenden Strahlen zu, ohne daß der leere Weltraum erwärmt wird. Auch an kalten Wintertagen, bei denen die Lufttemperatur tiefer ist als der Gefrierpunkt des Wassers, kann ein von der Sonne unmittelbar beschienenes Thermometer, besonders wenn die Thermometerkugel geschwärzt ist, weit über Null Grad zeigen.

Die Wärmestrahlen haben mit den Lichtstrahlen die Eigenschaften gemeinsam, daß sie sich geradlinig fortpflanzen. Daher ist es im Schatten, wohin die Lichtstrahlen der Sonne nicht unmittelbar scheinen, kälter als an den von der Sonne unmittelbar beschienenen Stellen; der Lichtschatten ist gleichzeitig ein Wärmeschatten.

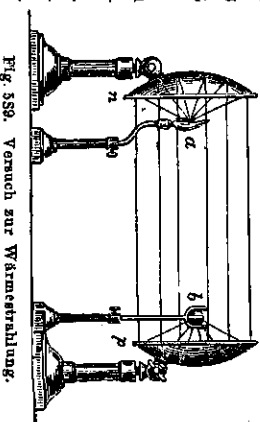


Fig. 182. Versuch zur Wärmestrahlung.

Die von dunklen, aber warmen Körpern ausgesandten Wärmestrahlen werden auch wohl dunkle Wärmestrahlen genannt.¹⁾ Daß diese ebenso reflektiert werden, wie die Lichtstrahlen, zeigt folgender Versuch (Fig. 589). Zwei metallische Hohlspiegel werden in einigen Metern Entfernung voneinander so gegenübergestellt, daß ihre Achsen zusammenfallen. Bringt man in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels eine brennende Kerze, so wird ein Teil der Lichtstrahlen von dem Hohlspiegel so reflektiert, daß die Strahlen den Hohlspiegel parallel verlaufen und also auch parallel auf den zweiten Hohlspiegel fallen, von dem sie nun wieder im Brennpunkte so vereinigt werden, daß hier ein deutliches Bild der Kerze entsteht, das man auf einem Stück-

Flaschen 1890 an. Schon 1881 hatte Ad. Weinhöld in Chemnitz (1841—1917) derartige Flaschen beschrieben und seit 1879 benutzt. Leider ist der Name Dewarsche Gefäße gebräuchlich geworden. Man sollte sie besser Weinhöldische Gefäße oder Vakuummantelgefäße nennen. Neuerdings werden derartige Gefäße auch manchmal Bursersche Gefäße genannt, nach dem Verfertiger Burger in Berlin.

1) Friedr. Wilh. Herschel (1788—1822), der als Musiker von Hannover nach England ging und dort führender Astronom wurde, entdeckte die dunklen Wärmestrahlen 1800. Diese wurden später genauer erforscht, besonders durch Joh. Seeböck (1770—1831) in Jena und M. Melloni (1798—1854), den italienischen Begründer des physikal.-meteorol. Vesuv-Observatoriums.

chen Papier auffangen kann. Ersetzt man darauf die Kerze durch eine stark, aber nicht bis zur hellen Glut erhitzte Eisenkugel und stellt man an die Stelle, wo das Bild der Kerze entstand, ein Thermometer, so zeigt dieses eine Temperaturerhöhung an. Bringt man an diese Stelle den Kopf eines Phosphorzündholzes, so wird der Phosphor nach kurzer Zeit entflammt. Daß hierbei wirklich die durch zweimalige Reflexion vereinigten Wärmestrahlen die Entflammung bewirkt haben, weist man dadurch nach, daß man zwischen die Eisenkugel und den ersten Hohlspiegel oder zwischen das Hölzchen und den zweiten Hohlspiegel ein Stück Pappe oder eine Glasplatte einschleibt, die den Wärmestrahlen den Durchgang nicht gestattet. Ebenso wie Lichtstrahlen werden Wärmestrahlen auch gebrochen.

Diathermanie.¹⁾ Die verschiedenen Stoffe sind für Wärmestrahlen in sehr verschiedenem Grade durchlässig; Stoffe, die für Wärmestrahlen gut durchlässig sind, heißen *diatherman*, solche, die wenig durchlässig sind, heißen *atherman*. Undurchsichtige Körper können *diatherman* und durchsichtige *atherman* sein, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Läßt man Sonnenstrahlen auf ein kugelförmiges, dünnwandiges Glasgefäß fallen, das mit einer gestrichenen undurchsichtigen Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, so entsteht unmittelbar hinter dem Gefäße (im Brennpunkte der Kugel) eine so heiße Stelle durch die Konzentration der Wärmestrahlen, daß man hier leicht brennbare Körper zur Entflammung bringen kann (J. Tyndall 1864, S. 453). Andererseits ist eine Glasplatte, mehr noch eine Platte aus Alaun oder eine gesättigte Alaunlösung stark *atherman*. Hiernach beruht es, daß in den mit Glas gedeckten Gewächshäusern, die von der Sonne beschienen werden, die Temperatur sehr hoch steigt. Die hellen Sonnenstrahlen gehen durch das Glas wenig geschwächt hindurch; dadurch werden die Körper im Gewächshause erwärmt; aber die nun von diesen Körpern ausgestrahlten dunklen Wärmestrahlen können nicht aus dem Gewächshause heraus, da das Glas für dunkle Wärmestrahlen *atherman* ist.

Die von einem Körper durch Strahlung aufgenommene Wärmemenge hängt in hohem Grade von der Oberflächenbeschaffenheit des Körpers ab. Im allgemeinen werden Körper mit einer dunklen und rauhen Oberfläche von Wärmestrahlen rascher erwärmt als solche mit heller und blanker Oberfläche. Hängt man gleichzeitig drei gleiche Thermometer in den Sonnenschein, von denen die Thermometerkugel des einen mit Ruß geschwärzt, die des zweiten mit weißer Farbe beschrieben ist, während die des dritten blank bleibt, so zeigt das erste Thermometer eine höhere, das letzte eine niedrigere Temperatur an als das zweite; die Wärmestrahlung ist beim schwarzen Thermometer größer als beim weißen und hier wieder größer als beim blanken Thermometer. Wenn man das *Lesliesche*²⁾ Differentialthermoskop (Fig. 590), bei

dem die eine Kugel geschwärzt ist, den Sonnenstrahlen aussetzt, so zeigt die Bewegung der Flüssigkeit an, daß die dunkle Kugel stärker erwärmt wird als die helle Kugel. Auch mit dem Looserschen Doppelthermoskope (§ 134) kann man die Versuche über die Wärmestrahlung bequem ausführen.

Diejenigen Körper, deren Oberfläche die stärkere Wärmestrahlung ermöglicht, zeigen auch die stärkere Wärmestrahlung. Hält man drei Thermometer mit schwarzer, weißer und blanker Thermometerkugel, die einige Zeit in demselben gleichmäßig temperierten Raume gewesen sind und denselben Stand angenommen haben, in der Entfernung von etwa 20 cm einem Stücke Eis gegenüber, so sinkt das Thermometer mit schwarzer Oberfläche am raschesten, das mit blanker Oberfläche am langsamsten. Auch beim *Leslieschen Differentialthermoskope* wird die schwarze Kugel schneller abgekühlt als die nicht geschwärzte Kugel, wenn man in gleichen Abständen von beiden Kugeln ein Stück Eis hält.

Zum Studium der Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Oberfläche dient der *Lesliesche Würfel*, ein hohler Blechwürfel, dessen vier Seitenwände verschiedene Oberflächen haben. Die eine Seitenfläche ist mit Ruß geschwärzt, die zweite ist mit weißer Farbe beschrien, bei der dritten ist die Metallfläche rau gemacht, während die vierte Metallfläche blank poliert ist. Wird der Würfel mit heißem Wasser gefüllt oder werden Dämpfe siedenden Wassers hindurchgeleitet, so zeigt ein Thermometer, das man vor den vier verschiedenen Seiten in gleichen Abständen aufstellt, vor der schwarzen Fläche die stärkste, vor der polierten Fläche die geringste Erwärmung an.

In auffallender Weise zeigt auch der folgende Versuch die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Art der Oberfläche. Ein Stück Stanniol ist in einem Rahmen lotrecht aufgestellt (Fig. 591). Das Stanniol ist auf der einen Seite mit Silber-Quecksilberjodid¹⁾ beschrien, auf der anderen ist ein Kreisring mit matter schwarzer Farbe aufgemalt. Stellt man in etwa 10 cm Entfernung von der mit dem schwarzen Ringe versehenen Seite eine leuchtende Flamme auf, so wird in kurzer Zeit das gelbe Silber-Quecksilberjodid dort dunkel gefärbt, wo auf der anderen Seite der schwarze Ring ist; an dieser Stelle ist eine stärkere Wärmestrahlung eingetreten als an den blanken Teilen des Stanniols.

Genauere Messungen über Wärmestrahlung werden mit der Thermosäule und mit dem Bolometer ausgeführt, die aber erst bei der Elektrizitätslehre behandelt werden können.

Ein eigenthümliches Verhalten gegen Wärmestrahlen zeigen das Zinksulfid und andere sogenannte Phosphore (§ 361). Mit Zinksulfid bedeckte Pappschirme

1) Dieser Anstrich (Farbenthermoskop) ist von Rebenstorff 1896 angegeben worden.



Fig. 590. Differentialthermoskop nach Leslie.

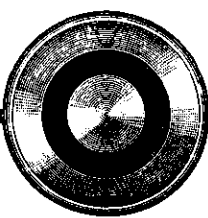


Fig. 591. Versuch zur Wärmestrahlung.

1) diathermainein (griech.) = durchwärmen.

2) John Leslie (1765—1832) stellte die ersten genaueren Versuche über die Wärmestrahlung an. Er lehnte im Gegensatz zu vielen seiner Zeitgenossen die Vorstellung eines Wärmestoffes ab und vertrat mit Rumford (§ 163) eine kinetische Auffassung der Wärme.

phosphoreszieren, wenn sie von einer starken Lichtquelle beleuchtet werden; d. h. sie senden nach der Belichtung selbst wieder Lichtstrahlen aus (§ 361). Wenn man nun den phosphoreszierenden Schirm der Einwirkung der Wärmestrahlen aussetzt, so hört er an den bestrahlten Stellen fast sofort auf zu leuchten (§ 361, § 362).

Ein im freien Lufttraume aufgestellter Körper, dessen Temperatur höher ist als die seiner Umgebung, wird allmählich kälter, indem er seine Wärme vorwiegend durch Konvektion und durch Strahlung an die Umgebung abgibt. Die Wärmeabgabe erfolgt um so schneller, je größer die Temperaturdifferenz ist, sie ist (innerhalb gewisser Grenzen) der Temperaturdifferenz und der Zeit direkt proportional (Newtonsches Abkühlungsgesetz). Der Quotient aus der Temperaturabnahme und der Zeit heißt die Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Körpers ist in jedem Augenblicke der Differenz zwischen seiner eigenen Temperatur und der seiner Umgebung proportional.

Beträgt die Temperatur des Körpers T , die der Umgebung T_1 , die Zeit t , so folgt $\frac{dT}{dt} = -K \cdot (T - T_1)$. Hieraus folgt $\frac{dT}{T - T_1} = -K \cdot dt$, und durch Integration $\log \text{nat} \left(\frac{T - T_1}{T_0 - T_1} \right) = -K \cdot t + \text{konst.}$ Hatte die Anfangstemperatur zur Zeit $t = 0$ den Wert T_0 , so ist auch $\log \text{nat} (T_0 - T_1) = \text{konst.}$ Durch Subtraktion der beiden Gleichungen folgt

$$\log \text{nat} (T - T_1) - \log \text{nat} (T_0 - T_1) = -Kt$$

$$T = T_1 + (T_0 - T_1)e^{-Kt'}$$

Die Konstante K hängt von der Masse, der spezifischen Wärme und der Oberflächeneigenschaft des Körpers ab. Die abgeleitete Gleichung zeigt uns, daß wir die Temperatur für jeden Augenblick berechnen können, wenn wir die Anfangstemperatur des Körpers und die durch Vorversuche zu bestimmende Konstante K kennen. Die Gleichung ist insofern von allgemeiner Bedeutung, als sie uns zeigt:

Wenn die Zustandsänderung eines Körpers der Differenz seines Zustandes gegen den konstanten Zustand eines anderen Körpers proportional ist, so ist der Zustand des Körpers durch eine Exponentialfunktion der Zeit bestimmt.

§ 183. Kinetische Wärmetheorie.

1. Kinetische Gastheorie. Die kinetische Entwicklung der Ansicht, daß die Wärme kein Stoff, sondern eine Art von Bewegung sei, ist schon in § 153 angeführt worden. Auch ist dort erwähnt worden, daß besonders Clausius (S. 485) die Lehre von der Wärme als Bewegungsform seit 1857 theoretisch entwickelt hat. Er hatte auch schon erkannt, daß die Bewegungsverhältnisse bei den Gasen besonders einfach sein müßten; da sich bei diesen die Moleküle am freiesten bewegen können. Wenn gleich (Krönig¹⁾ schon ein Jahr früher die Gase in bezug auf ihre molekulare Bewegung hin untersucht hatte, so geöhrt

1) A. K. Krönig 1822—1879, Gymnasialdirektor.

doch Clausius das Verdienst, die Lehre von der Bewegung der Gasmoleküle als Ursache der Wärmeenergie bis in ihre Einzelheiten entwickelt zu haben. Diese Lehre wird kinetische Gastheorie genannt.

Nach einfachster Annahme der kinetischen Gastheorie bewegen sich in einem von einem idealen Gase eingenommenen kräftefreien Raume die einzelnen Gasmoleküle, ohne (außer bei ihren Zusammenstößen nach Art vollkommen elastischer Stöße) aufeinander einzuwirken, mit großer Geschwindigkeit vollkommen frei und geradlinig (§§ 168, 169). Die Geschwindigkeit der Moleküle hängt nur von der Art der Gase und von ihrer Temperatur ab; sie ist sehr groß. Vorgehend sei bemerkt, daß die Luftmoleküle z. B. sich bei 0° C Temperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 500 m/sec (S. 585 u. S. 591) bewegen. Die Strecke, die die einzelnen Luftmoleküle mit dieser großen Geschwindigkeit zurücklegen, bis sie zufällig mit einem anderen Moleküle zusammenstoßen, ist aber trotzdem nur klein (durchschnittlich 1 · 10⁻⁵ cm) (S. 592), weil die Zahl der Moleküle so außerordentlich groß ist. In einem Kubikzentimeter befinden sich, wie wir später sehen werden, bei normalem Atmosphärendrucke und bei 0° C etwa 27 · 10¹⁸ Moleküle (S. 592).

Um sich von der Größe dieser Zahl eine Vorstellung zu machen, bedenke man, daß man zum Zählen dieser Zahl mehr als 500 000 Millionen Jahre gebrauchen müßte, wenn man ununterbrochen Tag und Nacht in jeder Minute 100 zählen würde.

Jedes einzelne Molekül hat einen Durchmesser von der Größenordnung 5 · 10⁻⁸ cm (S. 592), ihr mittlerer gegenseitiger Abstand beträgt 3 · 10⁻⁷ cm. Die Anzahl der Zusammenstöße, die in einer Sekunde unter den in einem Kubikzentimeter Luft enthaltenen Molekülen stattfinden, beträgt etwa 5000 Millionen. Die Zusammenstöße werden so behandelt, als ob sie zwischen absolut elastischen Körpern stattfinden. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte, die aus experimentellen Ergebnissen durch theoretische Überlegungen gefolgert worden sind.

2. Gasdruck. Die Stöße, die die in einem Gefäße eingeschlossenen Gasmoleküle gegen die Wandungen ausüben, bewirken den Druck des eingeschlossenen Gases auf die Wandungen. Der Gasdruck wird also nicht als ein statischer, elastischer Druck aufgefaßt, sondern als ein dynamischer Druck, hervorgerufen durch ein molekulares Bombardement, ähnlich etwa wie der dynamische Druck, den ein gegen ein Brett gerichteter Wasserstrahl auf dieses ausübt.

3. Expansion. Nach der kinetischen Gastheorie ist es erklärlich, warum ein Gas stets den ganzen verfügbaren Raum einnimmt; denn wenn sich das Gas in einem durch einen beweglichen Kolben abgeschlossenen Zylinder befindet, so stoßen die Gasmoleküle nach kurzen Wegstrecken gegenseitig aneinander und prallen wie vollkommen elastische Kugeln voneinander ab; sie stoßen ferner gegen die Zylinderwandungen und gegen die Kolbenfläche und werden von diesen wieder zurückgestoßen. Denken wir uns nun den Kolben, der bisher etwa bis in die Mitte des Zylinders hineingedrückt und dort festgehalten war, plötzlich zurückgezogen, so können sich sofort die bisher von

der Kolbenfläche abprallen den Gasmoleküle bis zu einer neuen Stellung des Kolbens mit ihrer großen Geschwindigkeit ungehindert geradlinig fortbewegen, ehe sie zum Rückwege gezwungen werden.

4. Diffusion. Ebenso erscheint die große Diffusionsgeschwindigkeit der Gase auf Grund der Molekularbewegung verständlich. Schichtet man z. B. zwei Gase in einem Gefäße so übereinander, daß sich das leichtere Gas oberhalb des schwereren befindet, so wandern die Gasmoleküle in der Nähe der Trennungsgrenze bei ihren geradlinigen raschen Bewegungen auch dann über die Grenze rasch hinaus, wenn sie sich in Zickzackwegen stoßen und selbst gestoßen zwischen den übrigen Molekülen gewissermaßen hindurchwinden müssen.

5. Innere Reibung. Wenn sich zwei Gasschichten nebeneinander mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen, so wird die langsamere durch die schnellere beschleunigt und diese durch die erstere verzögert. Davon kann man sich durch einen einfachen Versuch überzeugen, indem man eine kreisrunde, ebene Scheibe in schnelle Umdrehung versetzt und in geringem Abstände parallel zu ihr eine zweite Scheibe leicht drehbar aufstellt; diese kommt dann ebenfalls in Drehung (S. 263). Die Kraft, mit der eine bewegte Luftschicht bei dem Geschwindigkeitsunterschiede 1 cm/sec auf die Flächeneinheit der langsameren wirkt, ist die innere Reibung (S. 263). Die Größe der inneren Reibung kann gemessen werden. Auf Grund der kinetischen Gastheorie erklärt sich die innere Reibung dadurch, daß aus der schnell bewegten Gasschicht einzelne Moleküle in die langsamere Schicht hinüberfliegen und dann die ihrer Strömungsgeschwindigkeit entsprechende Geschwindigkeitskomponente an die langsame Schicht übertragen, während gleichzeitig aus der langsamen Schicht Moleküle in die schnelle Schicht übergehen und hier verzögernd wirken. Maxwell¹⁾ hat 1876 auf theoretischem Wege bewiesen, daß die innere Reibung der Gase von ihrem Drucke unabhängig ist.

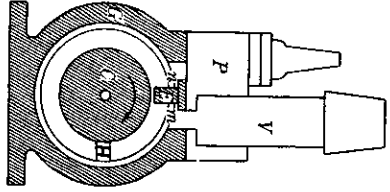


Fig. 592. Molekularluftpumpe.

Molekularluftpumpe. Gaede (§ 105) hat von der inneren Reibung der Gase und von dem Maxwell'schen Gesetze eine nützliche Anwendung in seiner Molekularluftpumpe gemacht, deren Anordnung und Wirkungsweise aus der schematischen Fig. 592 hervorgeht: In einem zylindrisch ausgeföhrenen Gehäuse C dreht sich mit großer Geschwindigkeit ein Metallzylinder D. Zwischen dem Zylinder und dem Gehäuse ist ein Zwischenraum H von etwa 1 cm Dicke vorhanden, der durch einen Einsatz E unterbrochen ist. Zu beiden Seiten dieser Unterbrechung münden zwei Öffnungen m und n, die mit den beiden Röhren V und P in Verbin-

1) James Clerk Maxwell (1831—1879), von 1856 Prof. d. Physik am Marshall College in Aberdeen, 1860 am Kings College in London, von 1865 ab Privatmann, 1871 Prof. der Physik in Cambridge. Er hat besondere Verdienste um die Entwicklung der kinetischen Gastheorie und ist der Begründer der elektromagnetischen Lichttheorie.

dung stehen. Die in dem Zwischenraum H vorhandene Luft wird nun infolge der inneren Reibung durch den rotierenden Zylinder C mitgerissen und von V nach P getrieben. Schaltet man zwischen V und P ein Manometer ein, so zeigt dieses bei rascher Rotation des Zylinders einen Druckunterschied von etwa 10 mm an. Derselbe Druckunterschied bleibt nach dem Maxwell'schen Gesetze (s. o. S.) (Annahernd) auch bestehen, wenn die Luft verdünnt ist. Wenn daher P mit einer gewöhnlichen, als Vorpumpe wirkenden Luftpumpe verbunden wird, die einen geringen Luftdruck erzeugt, so verändert der rotierende Zylinder diesen Luftdruck weiter um den ausserordentlich niedriger Luftdruck erzeugt werden kann. Gaede hat mit seiner Molekularluftpumpe Verdünnungen erreicht, die einem Drucke von weniger als 0,000 000 2 mm entsprechen. Die Molekularluftpumpe wirkt nicht für alle Gase gleich gut, sondern für diejenigen Gase am besten, welche das größte Molekulargewicht haben.

Um die Brauchbarkeit der kinetischen Gastheorie nachzuweisen, muß man zeigen, wie die Gasesetze, insbesondere das Boyle'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz hiermit in Einklang gebracht oder aus der Theorie erklärt werden können.

7. Grundgleichung der kinetischen Gastheorie. Wir führen folgende Größen ein: V = Volumen des Gefäßes, n = Anzahl der eingeschlossenen Moleküle, m = Masse jedes Moleküles, c = mittlerer Geschwindigkeitswert eines einzelnen Moleküles¹⁾, p = Druck des Gases auf die Flächeneinheit (cm^2), E = Bewegungsenergie (S. 500) der Gesamtheit der eingeschlossenen Moleküle. Dann besteht bei unveränderlicher Temperatur die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie:

$$p = \frac{nm\overline{c^2}}{3V} = \frac{2E}{3V}.$$

Der Beweis der Grundgleichung soll hier nur für den Fall durchgeführt werden, daß das Gefäß eine vollkommenere Hohlkugel mit dem Halbmesser R ist; doch kann der Beweis auch für jede beliebige andere Form des Gefäßes geführt werden. Wir wollen bei der Ableitung die vereinfachende Annahme machen, daß die Moleküle bei ihrer Bewegung nicht aufeinanderstoßen. Das dürfen wir tun, ohne dadurch einen rechnerischen Fehler zu machen; denn wenn zwei Moleküle, die als gleich und vollkommen elastisch angesehen werden, zusammenstoßen, so vertauschen sie beim zentralen Stoße nur ihre Geschwindigkeiten, d. h. sie bewegen sich, da ihre Geschwindigkeiten gleich sind, gerade so, als ob sie ungehindert durcheinander hindurchgegangen wären; bei einem nicht zentralen Stoße werden zwar ihre Richtungen geändert, aber an der Gesamtenergie der Bewegung ändert auch ein solcher Stoß nichts.

Stößt eine elastische Kugel der Masse m mit der Geschwindigkeit c senkrecht gegen eine feste Wand, so wird die Kugel ohne Änderung der Größe der Geschwindigkeit zurückgeworfen, aber die Richtung wird umgekehrt, d. h. ihre Geschwindigkeit c wird in die Geschwindigkeit $-c$ verwandelt; es wird ihre Bewegungsgröße mc in $-mc$ verwandelt, es wird also ihre Bewegungsgröße um den Betrag $2mc$ ge-

1) Es soll die Überlegung vorläufig so durchgeführt werden, als ob alle Moleküle dieselbe gleiche Geschwindigkeit c besäßen.

¹⁾ *Mathematische Physik*, I. Große Ausgabe, 6. Aufl.

ändert. Diese Änderung können wir dadurch hervorgerufen denken, daß die Wand während ihrer Berührung mit der Kugel gegen diese eine unveränderliche Kraft mit dem Impuls $2mc$ ausgeübt hat (§ 34). Nach dem Prinzip der Gleichheit von Aktion und Reaktion erfährt in derselben Zeit die Wand den Impuls $2mc$. Bildet die Stoßrichtung mit dem Lote auf die Wand den Winkel φ , so kommt nur die senkrecht gegen die Wand gerichtete Komponente $2mc \cdot \cos \varphi$ als Impuls zur Geltung.

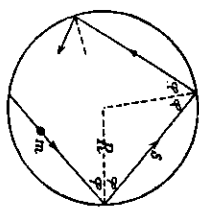


Fig. 593.

Die in dem hohlkugelförmigen Gefäße (Fig. 593) eingeschlossenen Gasmoleküle wirken wie die eben besprochene Kugel m . Jedes Molekül wird bei seinem Aufprallen auf die innere Oberfläche der Kugel unter demselben Winkel φ zurückgeworfen, unter dem es auftrifft; dann trifft es die Oberfläche wieder unter demselben Winkel usf. Das Molekül legt innerhalb des hohlkugelförmigen Gefäßes zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen auf die Wand stets denselben Weg $s = 2R \cdot \cos \varphi$ zurück. Da das Molekül in einer Sekunde den Weg c (Geschwindigkeit des Moleküles) zurücklegt, so führt es in einer Sekunde $\frac{c}{2R \cdot \cos \varphi}$ Stöße aus.

Ein einzelner Stoß bewirkt den Impuls $2mc \cdot \cos \varphi$, also die Gesamtheit aller Stöße in einer Sekunde den Impuls $2mc \cdot \cos \varphi \cdot \frac{c}{2R \cdot \cos \varphi} = \frac{mc^2}{R}$. Die Gesamtheit aller Impulse innerhalb einer Sekunde ist aber nach der Grundbedeutung des Impulsbegriffes zahlenmäßig gleich der mittleren während dieser Zeit unveränderlich wirkenden Kraft. Da φ in der Gleichung fortgefallen ist, so folgt, daß die von einem Moleküle auf die Wand ausgeübte Kraft von der Richtung seiner Bewegung unabhängig ist. Da n Moleküle vorhanden sind, so ist somit die Druckkraft zwischen der Wand und den Molekülen gegen die ganze Oberfläche $\frac{nm c^2}{R}$. Die Oberfläche hat die Größe $4\pi R^2$, also ist der Druck auf die Flächeneinheit $p = \frac{nm c^2}{4\pi R^3}$. Der Rauminhalt der Hohlkugel beträgt $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, folglich ist $p = \frac{nm c^2}{3V}$.

Die Bewegungsenergie eines einzelnen Moleküles ist $\frac{1}{2} m c^2$, also die gesamte Bewegungsenergie aller Moleküle $E = \frac{1}{2} n m c^2$. Unter Benützung dieses Wertes ergibt sich die zu beweisende Gleichung

$$p = \frac{nm c^2}{3V} = \frac{2E}{3V}.$$

Schreiben wir die Gleichung in der Form $pV = \frac{2}{3}E$ und beachten wir, daß die Bewegungsenergie E der Moleküle wegen ihrer angenommenen vollkommenen Elastizität ungedändert bleibt, solange die Temperatur sich nicht ändert, so folgt hieraus das Boyle'sche Gesetz¹⁾

$$pV = \text{konst.}$$

8. Die Temperatur. Führt man einem Gase, das auf unveränderlichem Volumen gehalten wird, Wärme zu, so vermehrt sich dessen innere Energie.

1) Den durchgeführten Gedankengang zur Ableitung des Boyle'schen Gesetzes hatte schon 1738 Daniel Bernoulli (§ 153) angegeben; seine Arbeit wurde aber nicht berücksichtigt. D. B. (1700—1782), meist in Basel, der Sohn des S. 238 angeführten Joh. B.

Aus dem ersten Hauptsatze folgt nun nach S. 486, daß die innere Energie eines Gases seiner absoluten Temperatur proportional ist. Nach der Grundhypothese der kinetischen Wärmetheorie ist aber andererseits die innere Energie nichts anderes als die kinetische Energie der Gasmoleküle. Die absolute Temperatur des Gases vor der Wärmezufuhr sei T , nach der Zufuhr der Wärme T' , die innere Energie vorher U , nachher U' , dann gilt zunächst (S. 486) $U : U' = T : T'$. Andererseits soll aber sein $U = \frac{n \cdot m \cdot c^2}{2}$, worin n die Anzahl der Moleküle in dem betrachteten Raume, m die Masse eines Moleküles und c die mittlere Molekülgeschwindigkeit bedeutet. Entsprechend ist $U' = \frac{n \cdot m \cdot c'^2}{2}$. Daher gilt $U : U' = c^2 : c'^2$, und mit dem ersten Ergebnisse $T : T' = c^2 : c'^2$. Die letzte Gleichung besagt:

Die absolute Temperatur des Gases ist dem Quadrate der Geschwindigkeit der Gasmoleküle proportional.

Schreiben wir diese Beziehung in der Form $LT = \frac{1}{2} m c^2 = \frac{E}{n}$, wobei L ein Proportionalitätsfaktor ist, so können wir die Grundgleichung umformen zu $p = \frac{2LT \cdot n}{3V}$ oder $\frac{pV}{T} = \frac{2L}{3} \cdot n$. Der Ausdruck auf der rechten Seite ist unveränderlich. In ihm bedeutet noch L die mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküles bei der absoluten Temperatur $T = 1^\circ$ abs. Daher können wir schreiben

$$\frac{pV}{T} = R.$$

Das ist aber das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz, und R ist die universelle Gaskonstante, bezogen auf n Moleküle. Hierin ist $R = \frac{2L}{3} \cdot n$. — Die Größe $\frac{2L}{3}$ würde also gewissermaßen — wie als Merksatz erwähnt werde — die Gaskonstante für $n = 1$ sein, d. h. bezogen auf eine Gasmenge von nur einem Molekül. Versteht man unter R die Gaskonstante für ein Grammolekül (1 Mol), so ist für n die Anzahl der Moleküle in einem Mol einzusetzen.

9. Thermodynamisches Gleichgewicht. Bringt man zwei Gasarten desselben Gases, aber verschiedener Temperaturen zusammen, so gleichen sich ertemperaturmäßig die Temperaturen aus, und es entsteht ein Gasgemenge überall gleichmäßiger Temperatur. Man sagt, daß dann das *thermodynamische Gleichgewicht* erreicht sei, wenn wir einen Temperaturunterschied zweier beliebiger noch so kleiner Raumgebiete nicht mehr nachweisen können. Im Sinne der kinetischen Gastheorie hatten vor der Mischung die Moleküle des kälteren Gases eine kleinere mittlere Molekulargeschwindigkeit als die des wärmeren Gases (s. o. 8.). Im thermodynamischen Gleichgewichte müssen sich die Geschwindigkeiten der Moleküle beider Gasarten durch die gegenseitigen vielfachen Zusammenstöße in gewissem Sinne ausgeglichen haben. Im Endzustande werden die Geschwindigkeiten aller Moleküle des Gases, gleichzeitig betrachtet, um einen einzigen Mittelwert herum liegen; ebenso wird der Mittelwert der

Geschwindigkeit eines und desselben Moleküles, die es nacheinander bei den einzelnen Zusammenstößen annimmt, also der zeitliche Mittelwert der Geschwindigkeit eines Moleküles, dem räumlichen Mittelwerte aller Geschwindigkeiten gleich sein. Die Betrachtung eines vorgestellten Sonderfalles veranschaulicht, wie ein solcher Geschwindigkeitsausgleich eine notwendige Folge der Grundvorstellungen ist: In einem Gasraume mögen zunächst alle Moleküle (in bezug auf die Umgrenzung des Raumes) die Geschwindigkeit Null haben, also in vollkommener Ruhe sein. Tritt nun in diesen Raum ein einziges neues Molekül mit hoher Geschwindigkeit ein, so wird es bald auf eines der ruhenden, nämlich aber völlig regellos verteilten Moleküle aufprallen. Ist der Stoß zentral, dann bleibt nach dem Stoßgesetze das stoßende Molekül stehen und das gestoßene setzt an seiner Stelle den Weg fort. Ist der Stoß aber nicht zentral, und das wird wegen der endlichen Ausdehnung der Moleküle und der regellosen Anordnung der wahrscheinlichen Fall sein, so wird das gestoßene Molekül sich mit einem Bruchteile der Geschwindigkeit des stoßenden Moleküls entfernen; dieses selbst wird seinen Weg mit geringerer Geschwindigkeit fortsetzen. Beide Moleküle werden nun bald auf neue ruhende Moleküle treffen. Dort muß sich in entsprechender Weise eine Geschwindigkeitsübertragung oder eine Energiemittelung abgespielt, und so müssen schließlich alle Moleküle in Mitleidenschaft gezogen werden. Wir sehen ein, daß sich zuletzt ein Endzustand einstellen wird, in welchem sich nunmehr alle Moleküle bewegen und wechselseitig im Energieaustausche stehen. Da die Gesamtgröße der Energie unveränderlich bleibt, und wegen der vorangesetzten Unordnung kein Molekül vor dem anderen bei der Verteilung bevorzugt erscheint, müssen schließlich alle im Mittel dieselbe kinetische Energie besitzen. Es hat sich also die Energie des einzigen bewegten Moleküles auf alle andern im Mittel gleichmäßig verteilt, und dadurch ist der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes bestimmt.

10. Molekularenergie verschiedenen Gase. Wir haben in der vorstehenden Betrachtung stillschweigend vorausgesetzt, daß das in den Raum eintretende Molekül gleicher Art, also gleicher Masse war wie die schon vorhandenen Moleküle. Wie ändert sich nun das Ergebnis, wenn das eintretende Molekül ein solches eines anderen Gases ist, also eine andere Masse, etwa weit höhere Masse besitzt? Bei Erreichung des Endzustandes, des thermodynamischen Gleichgewichtes, erscheint es wegen seiner größeren Masse vor den anderen Molekülen ausgezeichnet. Es wäre daher nicht unmöglich, daß es eine größere oder kleinere mittlere Energie besäße wie jene. Da durch theoretische Überlegungen eine Entscheidung nur schwierig zu geben ist, weil die Verhältnisse schwer zu übersehen sind, so wollen wir die Erfahrung noch einmal heranziehen. Es seien je gleichviel schwerere und leichtere Moleküle in einem Gasraume vorhanden, das thermodynamische Gleichgewicht sei erreicht. Wir können uns nun denken, daß beide Gase voneinander getrennt würden, ohne daß ihre Molekulargeschwindigkeit dabei verändert wird. Dazu könnte man etwa die Eigenschaft benutzen, daß leichtere Gase schneller durch

eine poröse Wand hindurchdiffundieren wie schwerere. Würde also der Gasraum an einer Stelle durch eine poröse Scheidewand abgeschlossen, so maßten in den Nachbarräumen die leichteren Moleküle in größerer Anzahl hindurchdiffundieren. Damit könnte der ursprüngliche Gasraum in zwei Teile gleicher Molekülzahl geteilt werden, von denen der eine mehr Moleküle kleinerer Masse, der andere mehr solche größerer Masse enthält. Die Temperatur muß in beiden Anteilen gleich sein, weil sonst der Vorgang dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie widersprechen müßte. Nun gilt aber (S. 437) für alle (idealen) Gase derselben Molekülzahl n dieselbe Zustandsgleichung mit der gleichen Gaskonstanten R . Nach der letzten Gleichung (s. o. 8.) ist

$$\frac{2}{3} L \cdot n = R.$$

Daher ist L und $LT = \frac{2}{3} m c^2$ auch für alle Gase vom gleichen Werte, d. h.:

Im thermodynamischen Gleichgewichte ist die kinetische Energie eines (idealen) Gases gleichmäßig auf alle wie auch sonst beschaffenen Moleküle verteilt.

Dieser Satz von der Gleichheit der mittleren Molekularenergien bei derselben Temperatur für alle Gase erscheint hier als Folge der mit dem Boyle-Gay-Lussachen Gesetze zur Zustandsgleichung verbundenen Avogadro'schen Regel (§ 133, 11.). Umgekehrt folgt die Avogadro'sche Regel streng aus der kinetischen Gastheorie, wenn man beweisen kann, daß beim wechselseitigen Energieaustausche im thermodynamischen Gleichgewichte die mittlere Molekularenergie unabhängig von der Molekülmasse ist. Durch eingehende Untersuchungen mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitslehre ist dieser Beweis von Cl. Maxwell (1860) und vollständig von Ludw. Boltzmann (1894) geliefert worden.

11. Satz der gleichmäßigen Energieverteilung im thermodynamischen Gleichgewichte. Der Satz der gleichmäßigen Energieverteilung hat in der Wärmetheorie eine große Bedeutung erlangt. Er ist noch zunächst einer Verallgemeinerung fähig. Zerlegen wir nämlich die Geschwindigkeit des Moleküles in drei senkrecht zueinander stehende Komponenten c_x , c_y und c_z , so gilt

$$LT = \frac{1}{2} m c^2 = \frac{1}{2} m c_x^2 + \frac{1}{2} m c_y^2 + \frac{1}{2} m c_z^2.$$

Da nun bei den Molekülen im Gasraume keine Richtung bevorzugt sein soll, müssen die Komponenten c_x usw. gleich häufig in allen Größen von $c_x = 0$ bis $c_x = c$ vorkommen, deren quadratische Mittelwerte $\bar{c}_x^2 = \bar{c}_y^2 = \bar{c}_z^2 = \frac{c^2}{3}$ einander gleich sind. Die mittlere kinetische Energie der Moleküle können wir uns daher aus drei voneinander unabhängigen, gleichen Anteilen $\frac{1}{3} m c^2$ zusammengesetzt denken, deren jeder zu einer Koordinatenrichtung gehört. Wir können das auch so ausdrücken, daß wir sagen, die kinetische Wärmeenergie sei auch auf die drei Koordinatenrichtungen gleichmäßig verteilt.

Wäre ein Molekül nicht nach allen Richtungen hin frei beweglich, z. B. nur zwangsläufig auf einer Geraden, so wäre es in der Austauschbarkeit seiner kinetischen Energie durch Stoß beschränkt. Es könnte Stöße empfangen und

verteilen nur in der Richtung seiner Beweglichkeit. Der dieser einen Richtung entsprechende mittlere Energiebetrag ist aber $\frac{LT}{3} = \frac{1}{6} m c^2$. Daher kann nach dem Energieverteilungsgesetze die mittlere Energie des zwangsläufigen Moleküles auch nur $\frac{LT}{3}$ sein.

Diese Überlegung spielt eine große Rolle, wenn man die kinetische Wärmeenergie eines festen Körpers untersucht. Man denkt sich hierbei die Moleküle um eine Gleichgewichtslage schwingen. Steht der feste Körper im thermodynamischen Gleichgewichte mit den Molekülen eines Gases, so ist die Beweglichkeit seiner Moleküle gegenüber denen eines Gases beschränkt. Das Gasmolekül hat drei räumliche Komponenten ungehinderter Beweglichkeit, ein um eine feste Gleichgewichtslage linear schwingendes Molekül nur eine Dimension der Beweglichkeit. Man spricht wohl auch von den drei *Freiheitsgraden* eines Gasmoleküles und dem einen Freiheitsgrade des linear schwingenden Moleküles. Der Satz der Energieverteilung würde damit lauten: Im thermodynamischen Gleichgewichte ist die Energie im Mittel auf alle Freiheitsgrade der Beweglichkeit des Moleküles gleichmäßig verteilt.

Bei einem linear um eine Ruhelage schwingenden Moleküle (einem Oszillator) ist, wie bei jeder (harmonisch) schwingenden Bewegung, z. B. des Pendels, der zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie nun stets gleich dem zeitlichen Mittelwerte der potentiellen Energie (S. 110). Das linear schwingende Molekül (der Oszillator) wird daher im Mittel an kinetischer Energie den Betrag $\frac{LT}{2}$ und ebensoviel an potentieller Energie besitzen, d. h. im ganzen $\frac{2LT}{2}$. Gewissermaßen verlangt nicht nur seine Geschwindigkeit einen Energieanteil, sondern auch seine Verrückung von der Ruhelage.

Besitzt ein Gasmolekül ein Trägheitsmoment, (was, wie es scheint, nicht für jede Schwerpunktsachse gilt), so kann das Molekül durch die Zusammenstöße auch in Drehbewegung kommen. Wird dabei eine einzige Drehachse festgehalten, so kann es für diese Bewegung von einem Freiheitsgrade außer der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung auch noch Rotationsenergie als innere Molekularenergie aufnehmen. Nach dem Boltzmann-Maxwellschen Satze der Energieverteilung muß dieser Betrag wieder $\frac{LT}{2}$ sein.

Der Satz der gleichmäßigen Energieverteilung ist von diesen Forschern für alle jene Fälle in einer Form gegeben worden, die man so fassen kann:

Im thermodynamischen Gleichgewichte ist die Wärmeenergie gleichmäßig auf alle voneinander unabhängigen Zustandsparameter verteilt, von denen die Energie quadratisch abhängt.

Unter Zustandsparameter (S. 536) sind hierbei Größen zu verstehen wie: Geschwindigkeitskomponenten, Winkelgeschwindigkeiten, harmonische Verrückungen, Schwingungszahlen usw., die den Wärmezustand des betrachteten Systemes bestimmen. Der Satz hat sich nicht nur in der Gastheorie, sondern

auch vor allem in der Wärmetheorie flüssiger und fester Körper, ja sogar in der Wärmestrahlung weitgehend bewährt.

12. Temperatur, Molekularwärmen, Dulong-Petit'sches Gesetz. Nach dem Satze von der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie ist eine Zahlengröße vorhanden, die sich im thermodynamischen Gleichgewichte für alle Zustandsgrößen feststellen läßt, welche den Wärmezustand bestimmen. Das ist der Betrag der mittleren kinetischen Wärmeenergie für einen Freiheitsgrad: $\frac{1}{2} m c^2 = \frac{LT}{2}$. Diese Größe ist daher das natürliche Maß der Temperatur.

Der Wärmeinhalt eines idealen Gases, dessen punktförmige Moleküle weder Rotationsenergie noch „innere“ Schwingungsenergie besitzen (§ 169), ist nach den Vorstellungen nur die gesamte kinetische Molekularenergie der fortschreitenden Bewegung. Daher ist der Wärmeinhalt von n betrachteten Molekülen $Q = E = \frac{1}{2} m n c^2 = L \cdot T \cdot n$. Da nun $R = \frac{2LT \cdot n}{g}$ ist (s. o. 8.), so muß

$Q = \frac{3R \cdot T}{2}$ sein. Ist die spezifische Wärme bei unveränderlichem Volumen c_v , das Molekulargewicht des Gases μ , so ist μc_v die Wärmekapazität für ein Grammolekül Gas, d. i. die Molekularwärme. Da die universelle Gaskonstante R in mechanischem Maße, oder $R \cdot \mathcal{E}$ in kalorischem Maße, auf ein Grammolekül bezogen ist, so gilt

$$Q = T \cdot \mu c_v = \frac{3R}{2} \mathcal{E} \cdot T \quad \text{und} \quad \mu \cdot c_v = \frac{3R}{2} \cdot \mathcal{E}.$$

Nun ist $R \cdot \mathcal{E} = 8,313 \cdot 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}} \cdot 0,239 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal}}{\text{Erg}}$ (§ 133, 9 u. § 152 S. 480) und $\mu \cdot c_v = \frac{3 \cdot 8,313 \cdot 0,239}{2} = 2,980 \text{ cal}$.

Die kinetische Gastheorie verlangt also für alle (idealen) Gase dieselbe Molekularwärme (s. dazu auch § 153). Es ist nun bemerkenswert, daß dieser durch die Theorie geforderte Wert fast vollkommen für die einatomigen Gase bestätigt worden ist, nämlich (§ 137 S. 449) für Argon zu 2,998, für Helium zu 2,949 und Quecksilberdampf zu 2,99.

Für die zweiatomigen Gase ist die Molekularwärme beträchtlich größer. Das läßt darauf schließen, daß die Moleküle dieser Gase bei Wärmezufuhr noch andere Energieparameter besitzen als allein die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung, welche einen Teil der zugeführten Energie nach dem Satze der gleichmäßigen Energieverteilung für sich beanspruchen. Es finden etwa Rotationen der Moleküle oder Schwingungen der Atome im Molekülverbande statt. Wir wollen annehmen, daß nur derartige Rotationen allein in Betracht kommen, indem das Molekül um die Mittelsenkrechte der Verbindungslinie der beiden Atome rotiert. Es gibt nun zwei derartige senkrecht aufeinander stehende Hauptträgheitsachsen. Nach dem Satze von der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie muß dieser Umdrehung für jede unabhängige Drehachse der mittlere Energiebetrag $\frac{m c^2}{6}$ zukommen, also insge-

samt $\frac{2mc^2}{6} = \frac{mc^2}{3}$. Die gesamte in n Molekülen enthaltene Energie ist daher

$$\frac{n \cdot mc^2}{2} + \frac{n \cdot mc^2}{3} = E + \frac{2}{3} E = \frac{5E}{3} = \frac{5}{3} L T n.$$

Das sei der Wärmeinhalt eines Grammmoleküles der Masse μ . Dann gilt wieder

$$Q = \mu \cdot c_V \cdot T = \frac{5}{3} L T \cdot n = \frac{5}{3} e\mathcal{E} \cdot R \cdot T$$

und

$$\mu \cdot c_V = \frac{5}{3} \cdot 2,980 \text{ cal} = 4,967 \text{ cal.}$$

Diese Zahl soll theoretisch die Molekularwärme der zweiatomigen Gase sein. In der Tat wurden früher (§ 137 S. 449) die nicht sehr abweichenden Werte 4,928 für Sauerstoff, 4,828 für Wasserstoff und 4,851 für Stickstoff angegeben.

Da die Atome fester Körper, wenn sie in drei Freiheitsgraden um feste Gleichgewichtslagen schwingen, nach dem Gesetze der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie für jeden Freiheitsgrad den Energiebetrag $\frac{1}{2} mc^2$ als mittlere kinetische Wärmeenergie beanspruchen, andererseits aber noch einmal denselben Betrag als mittlere potentielle Energie (s. oben 11.), so muß die Atomwärme der Elemente das doppelte der Molekularwärme eines einatomigen idealen Gases sein, also $2 \cdot 2,980 \text{ cal} = 5,960 \text{ cal}$. Das ist aber das Dulong-Petit'sche Gesetz (§ 137). Das Gesetz scheint also auf diese Weise mit dem erfahrungsmäßigen Werte als Forderung der kinetischen Wärmetheorie begründet. Die Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung lehrt, daß in den festen Elementen die Atome unabhängig voneinander Wärmeschwingungen ausführen; wo größere Abweichungen in der Richtung zu kleiner Zahlen vorliegen, könnten etwa eine Anzahl Atome in Molekülverbänden die Schwingungen ausführen. (S. dazu S. 593 u. S. 598.)

13. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen: $\frac{c_p}{c_V} = \kappa$.

Durch Wärmezufuhr zu einem Gase bei unveränderlichem Drucke erfolgt Volumenvergrößerung und damit Leistung äußerer Arbeit. Die zu einer Temperaturerhöhung $T_2 - T_1$ nötige Wärmemenge muß deshalb nach früherer Betrachtung größer sein als diejenige bei unverändertem Volumen, und zwar um das Äquivalent der geleisteten Arbeit. Einer Volumenvergrößerung $V_2 - V_1$ bei dem Drucke p entspricht die Arbeit $(V_2 - V_1) p$ mit dem Äquivalente $e\mathcal{E} \cdot (V_2 - V_1) \cdot p \text{ cal}$. Ist die spezifische Wärme bei beständigem Volumen c_V , bei beständigem Drucke c_p und wird ein Grammmolekül der Masse μ des Gases betrachtet, so ist die zur Temperatursteigerung $T_2 - T_1$ notwendige Wärmemenge

$$Q = \mu c_V (T_2 - T_1) + e\mathcal{E} \cdot p (V_2 - V_1).$$

Nach der Zustandsgleichung ist

$$p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1), \text{ daher } Q = \mu c_p (T_2 - T_1) + e\mathcal{E} \cdot R(T_2 - T_1).$$

Nach den vorigen Betrachtungen (oben 12.) ist

$$e\mathcal{E} \cdot R = \frac{2}{3} \mu c_V, \text{ also } Q = \mu c_V (T_2 - T_1) + \mu \cdot \frac{2}{3} c_V (T_2 - T_1) = \mu \cdot c_V (T_2 - T_1) \cdot \frac{5}{3}.$$

Für Q kann man nun schreiben $Q = \mu c_p (T_2 - T_1)$, so folgt

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{5}{3} = 1,667.$$

Diese Forderung der Theorie ist (§. 447) für alle einatomigen Gase, Argon, Helium, Quecksilberdampf u. a., erfüllt.

Rückwärts folgt aus dieser erfahrungsmäßigen Bestätigung des Wertes $\frac{5}{3}$ für κ die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie (S. 0. 7.). Setzen wir nämlich (§ 159) in die fettgedruckte Gleichung der Seite 500 für $\kappa = \frac{5}{3}$, so ist $E = \frac{3}{2} pV$, und hierin hat E dieselbe Bedeutung wie E der Seite 577, da nach der Grundhypothese der kinetischen Gastheorie der gesamte Energieinhalt eines Gases durch die kinetische Energie der Moleküle gegeben wird.

Für zweiatomige Gase ändert sich die Betrachtung insofern, als, wie im vorletzten Abschnitte, für $e\mathcal{E} \cdot R$ gesetzt werden muß $\frac{2}{3} \mu c_V$. So folgt

$$Q = \mu c_p (T_2 - T_1) = \mu c_V (T_2 - T_1) + \frac{2}{3} \mu c_V (T_2 - T_1) \text{ und daraus } \kappa = \frac{c_p}{c_V} = 1,40.$$

Diese Beziehung ist für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff ziemlich gut erfüllt (§. 447) (Tabelle VIII); es gilt für alle $\kappa = 1,405$.

14. Mittlere Molekulargeschwindigkeit. Verbinden wir die Gleichung $p \cdot V = \frac{1}{2} n m c^2$ mit der Zustandsgleichung der Gase $p \cdot V = R \cdot \nu \cdot T$, so folgt

$$\frac{1}{2} n m c^2 = R \cdot \nu \cdot T.$$

Nun ist $n \cdot m = M$ gleich der Gesamtmasse des Gases; dieses können wir auch ausdrücken durch $M = \nu \cdot \mu$, wenn ν die Zahl der Gramm-Moleküle und μ das Molekulargewicht des Gases ist. Also wird $\frac{1}{2} \nu \mu c^2 = R \nu T$, und hieraus folgt

$$c^2 = \frac{2 R T}{\mu}.$$

Diese Gleichung enthält zunächst wieder die schon oben (unter 8.) abgeleitete Beziehung, daß die absolute Temperatur eines Gases proportional dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Gasmoleküle ist. Sie gestattet aber ferner die Berechnung einer mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Diese ist nach der obigen Formel der Quadratwurzel aus dem Molekulargewichte eines Gases umgekehrt proportional (§ 129). Setzen wir in die Gleichung (nach § 135) für $R = 8,313 \cdot 10^7$ und für $T = 273$ ein, so wird allgemein

$$c_0 = \sqrt{3 \cdot 8,313 \cdot 10^7 \cdot 273} : \sqrt{\mu} = \frac{260900}{\sqrt{\mu}} \text{ [cm/sec]} = \frac{2609}{\sqrt{\mu}} \text{ [m/sec]}.$$

Hieraus ergibt sich für

| | μ | mittlere Geschwindigkeit $\sqrt{\bar{c}^2}$ |
|-------------|-------|---------------------------------------------|
| Wasserstoff | 2 | 1845 m/sec |
| Sauerstoff | 32 | 461 m/sec |
| Stickstoff | 28 | 493 m/sec |
| Kohlensäure | 44 | 393 m/sec |

15. Maxwell'sches Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung. Das auf diese Weise berechnete Mittel $c_0 = \sqrt{v^2}$ für die Geschwindigkeit der Moleküle ist nicht mit dem arithmetischen Mittel der Geschwindigkeiten zu verwechseln.

Das arithmetische Mittel zweier Zahlen m und n , nämlich $\frac{m+n}{2}$, ist immer kleiner als die Wurzel aus dem Mittel der beiden Zahlenquadrate, also kleiner als $\sqrt{\frac{m^2+n^2}{2}}$.¹⁾ Das gleiche gilt entsprechend für beliebig viele Zahlen. Die in

der Tabelle berechneten Werte sind demnach größer als die arithmetischen Mittelwerte der Geschwindigkeiten. Um nun die Abweichung dieser Mittelwerte voneinander schätzen zu können, ist notwendig zu wissen, in welcher Weise den Molekülen eines Gases verschiedene Geschwindigkeiten zukommen, oder, wie man sich meist ausdrückt, wie die Geschwindigkeiten auf die Moleküle verteilt sind. Es glückte zuerst J. Cl. Maxwell (1860), das gesuchte Verteilungsgesetz aufzustellen. Der Gedankengang, der Maxwell bei seiner Untersuchung leitete, benutzte als Voraussetzung zunächst, daß das betreffende Verteilungsgesetz von der Zeit unabhängig ist, also einen beharrlichen Zustand darstellt. Durch Eingriffe von außen, also durch Erwärmung usw., kann höchstens die mittlere quadratische Geschwindigkeit geändert werden, während aber die Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten um diesen Mittelwert herum sich immer in gleicher Weise wieder einstellt. Jede Geschwindigkeit v wird ferner unabhängig von der Richtung, d. h. in jeder Richtung gleich oft vorkommen müssen. Deshalb kann also ein gegebenes v in vielfacher Weise aus Geschwindigkeitskomponenten zusammengesetzt werden. Die drei nach zueinander senkrechten Richtungen genommenen Geschwindigkeitskomponenten eines bestimmten ins Auge gefaßten Zahlenwertes für v können daher unabhängig voneinander alle möglichen Werte zwischen v und 0 annehmen. Maxwell untersuchte nun die mathematische Wahrscheinlichkeit, mit der ein einzelnes von den n betrachteten Molekülen des Gasraumes eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ hat. Nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung findet er dann unter den gemachten Voraussetzungen einen Wert

$$W = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \cdot v^3 \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot dv.$$

Hierin ist W das Verhältnis der Anzahl dn der günstigsten Fälle unter der Anzahl n der möglichen Fälle, wenn dn die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, und α eine Konstante ist.

16. Ableitung des Maxwell'schen Gesetzes der Geschwindigkeitsverteilung. Die Ableitung nach den Grundstücken der statistischen Mechanik möge eingehender in Lehrbüchern der theoretischen Physik nachgelesen werden; sie sei aber kurz

1) Es ist nämlich $(m-n)^2 > 0$, oder $m^2 + n^2 > 2mn$ oder $2m^2 + 2n^2 > m^2 + n^2 + 2mn$ oder $\frac{m^2 + n^2}{2} > \left(\frac{m+n}{2}\right)^2$.

angedeutet, da wir bei späteren Betrachtungen eine gewisse Vertrautheit mit den zu ihr führenden Gedankengängen voraussetzen wollen.

Die Komponenten von v nach den drei Koordinatenrichtungen seien ξ, η, ζ , so daß gilt $v^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$. Fassen wir einen bestimmten Zahlenwert von ξ ins Auge, nehmen wir etwa den Wert $\xi = 300$ m/sec $= 3 \cdot 10^4$ cm/sec (cel), und betrachten eine wenig davon verschiedene Geschwindigkeit ξ_1 , etwa $\xi_1 = 3,0004 \cdot 10^4$ cm/sec, so daß $\xi_1 - \xi = \Delta\xi$ in unserem Zahlenbeispiel den Wert $0,0004 \cdot 10^4$ cm/sec annehmen würde, so ist $\Delta\xi$ „klein“ gegen ξ und ξ_1 . Die Anzahl n der in dem betrachteten Gasraume vorhandenen Moleküle ist in jedem Falle sehr groß zu denken. Wir wollen nun fragen, wie viele von den n Molekülen des betrachteten Gasraumes Geschwindigkeiten besitzen, deren Werte zwischen den Geschwindigkeiten ξ und ξ_1 liegen, oder kurzer ausgedrückt, wie viele von den n Molekülen innerhalb der „Geschwindigkeitsstufe“ $\Delta\xi$ liegen. Diese Anzahl ist desto größer, einen je größeren Wertebereich die „Stufe“ $\Delta\xi$ umfaßt. Wählen wir $\Delta\xi$ sehr klein, so ist offenbar die Anzahl der Stufenbreite $\Delta\xi$ proportional; denn die Anzahl kann sonst nur noch von dem Werte ξ abhängen, dessen Größe aber desto mehr als unmerklich betrachtet werden darf, je kleiner $\Delta\xi$ gewählt wird. Im Anschlusse an unser herausgegriffenes Zahlenbeispiel würde das also heißen, daß innerhalb einer Geschwindigkeitsstufe von $\Delta\xi = 0,0001 \cdot 10^4$ cm/sec nur (näherungsweise) der vierte Teil der Anzahl Moleküle liegen würde wie innerhalb der oben betrachteten Stufe $\Delta\xi = 0,0004 \cdot 10^4$ cm/sec. Die Anzahl δ_1 der Moleküle innerhalb einer betrachteten Geschwindigkeitsstufe wird sich nun weiter ändern müssen, wenn die Anzahl der Gas-moleküle im betrachteten Raume andere Werte annimmt. Würde z. B. n auf den 2, 3, 4 usw. fachen Wert wachsen, so müßte offenbar auch δ_1 im gleichen Maße auf die 2, 3, 4 usw. fache Anzahl wachsen. Es ist also δ_1 auch n proportional. — Schließlich wird δ_1 nur noch in irgendeiner Weise von dem Werte der geraden ins Auge gefaßten Geschwindigkeit ξ abhängen müssen. Eine Geschwindigkeitsstufe $\Delta\xi = 0,0004 \cdot 10^4$ cel wird eine andere Anzahl δ_2 Moleküle umfassen, wenn wir $\xi = 3 \cdot 10^4$ cel ins Auge fassen, als wenn wir vom Werte $\xi = 3 \cdot 10^6$ cel ausgehen. Wir dürfen daher schreiben: $\delta_1 = n \cdot f(\xi) \cdot \Delta\xi$, worin $f(\xi)$ eine vorläufig vollkommen unbestimmte Funktion von ξ ist, welche der Abhängigkeit der Anzahl δ_1 von ξ Rechnung trägt. — Es ist also $f(\xi) \cdot \Delta\xi = \frac{\delta_1}{n}$ der Bruchteil von der Gesamtzahl n der beobachteten Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponente in der X -Richtung innerhalb der Geschwindigkeitsstufe $\Delta\xi$ cm/sec liegt; $f(\xi)$ würde daher der Bruchteil $\frac{\delta_1}{n}$ von der Gesamtzahl n der Moleküle sein, deren Geschwindigkeitskomponenten in der X -Richtung innerhalb der Geschwindigkeitsstufe $\Delta\xi = 1$ cm/sec, also von ξ cm/sec bis $(\xi + 1)$ cm/sec liegen würde. — Entsprechend sei $f(\eta)$ der Bruchteil der Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponenten in der Y -Richtung innerhalb der Geschwindigkeitsstufe $\Delta\eta = 1$ cm/sec, von η cm/sec bis $(\eta + 1)$ cm/sec, liegen würde, und $f(\zeta)$ der Bruchteil, deren Geschwindigkeit innerhalb der Geschwindigkeitsstufe $\Delta\zeta = 1$ cm/sec, von ζ cm/sec bis $(\zeta + 1)$ cm/sec, fallen würde. Die Anzahl der Moleküle, welche zugleich in die Geschwindigkeitsstufen $\Delta\xi$ und $\Delta\eta$ fallen, ist kleiner als $\delta_1 = n \cdot f(\xi) \cdot \Delta\xi$ oder $\delta_2 = n \cdot f(\eta) \cdot \Delta\eta$. Es war $\frac{\delta_2}{n} = f(\eta) \cdot \Delta\eta$ der Bruchteil von einer bestimmten ins Auge gefaßten Anzahl n der Moleküle, von dem wir angenommen haben, daß sein Zahlenwert $f(\eta) \cdot \Delta\eta$ unabhängig von der Anzahl n der jeweils ins Auge gefaßten Moleküle ist. Soll

daher eine gewisse Anzahl δ_{12} Moleküle zugleich in den Geschwindigkeitsstufen $\Delta\xi$ und $\Delta\eta$ liegen, so kommt als Ausgangszahl zur Berechnung der Anzahl in der Geschwindigkeitsstufe $\Delta\eta$ nur die Anzahl δ_1 Moleküle in Frage, welche schon in der Stufe $\Delta\xi$ liegen. Es ist daher

$$\delta_{12} = \delta_1 \cdot f(\eta) \cdot \Delta\eta, \text{ oder } \delta_{12} = n \cdot f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot \Delta\xi \cdot \Delta\eta.$$

In leicht verständlicher Fortsetzung dieses Gedankenganges ist daher die Gesamtzahl der Moleküle, welche zugleich in den Geschwindigkeitsstufen $\Delta\xi$, $\Delta\eta$ und $\Delta\xi$ liegen,

$$\delta_{123} = \delta_{12} \cdot f(\xi) \cdot \Delta\xi = n \cdot f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\xi) \cdot \Delta\xi \cdot \Delta\eta \cdot \Delta\xi.$$

Wir schreiben noch für $\delta_{123} = \Delta n$. Dann ist also

$$\Delta n = n \cdot f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\xi) \cdot \Delta\xi \cdot \Delta\eta \cdot \Delta\xi$$

die Anzahl der Moleküle, welche gleichzeitig in den Geschwindigkeitsstufen $\Delta\xi$, $\Delta\eta$ und $\Delta\xi$ liegen. — Diese Anzahl Δn kann man nun nach einem Gedankengange von Maxwell noch einmal auf andere Weise berechnen. Denken wir uns die Geschwindigkeitskomponenten ξ , η , ξ als Punktkoordinaten in ein räumliches Wertetripel ξ , η , ξ die Lage eines bestimmten Punktes innerhalb des Systems eindeutig bestimmt. Dieser Punkt hat vom Koordinatenanfange die Entfernung $\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \xi^2}$. Diese Wurzel hat aber nach der Grundbedeutung der ξ , η , ξ den Wert v . Durch unsere Konstruktion wird also durch jedes Wertetripel ξ , η , ξ ein Punkt des Raumes innerhalb der Koordinatenebenen einer Geschwindigkeit v so zugeordnet, daß seine Entfernung vom Koordinatenanfange gleich der Geschwindigkeit ist. Fassen wir ein Raumelement $\Delta\xi \cdot \Delta\eta \cdot \Delta\xi$ des Raumes zwischen den Koordinatenebenen ins Auge, so liegen innerhalb des Raumelementes die Punkte, deren zugeordnete Geschwindigkeiten innerhalb der Geschwindigkeitsstufen $\Delta\xi$, $\Delta\eta$ und $\Delta\xi$ zugleich liegen. — Beschreiben wir nun mit den unverständlich gehaltenen Halbmesser v und $v + \Delta v$ um den Koordinatenanfang Kugelflächen, so schließen diese eine Kugelschale der Dicke Δv ein. Innerhalb dieser Schale liegen also alle Punkte, die den Geschwindigkeiten der Stufe Δv zugeordnet sind. Zu ihnen gehören auch die Punkte innerhalb des vorhin betrachteten Parallelepipeds $\Delta\xi \cdot \Delta\eta \cdot \Delta\xi$, da es in die Schale hineinfällt. — Wir wollen nun mit $n \cdot F^{(v)}$ die Anzahl der Geschwindigkeiten bezeichnen, die in die Geschwindigkeitsstufe Δv fallen. Ihre Anzahl ist in dem Verhältnisse größer wie die Anzahl der Raumpunkte, die zugleich den Geschwindigkeitsstufen $\Delta\xi$, $\Delta\eta$ und $\Delta\xi$ zugeordnet sind, zu der Punktzahl im Raume innerhalb der Kugelschale vom Halbmesser v und der Dicke Δv . Unter der Voraussetzung sehr kleiner Werte von Δv darf man für die letztern schreiben $4\pi v^2 \Delta v$. Das Verhältnis der Punkte in zwei Räumen kann gleich dem Verhältnisse der Rauminhalte selbst gesetzt werden. Also gilt

$$\frac{n \cdot F^{(v)} \Delta v}{n \cdot f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\xi) \cdot \Delta\xi \cdot \Delta\eta \cdot \Delta\xi} = \frac{4\pi v^2 \Delta v}{\Delta\xi \cdot \Delta\eta \cdot \Delta\xi}$$

Daraus folgt

$$F^{(v)} = f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\xi)$$

oder
$$\frac{F(\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \xi^2})}{4\pi(\xi^2 + \eta^2 + \xi^2)} = f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\xi).$$

Die linke Seite ist eine Funktion der Summe von den Quadraten von ξ , η und ξ . Daher kann die Funktion f nur eine Exponentialfunktion von den Veränderlichen ξ^2 usw. sein. Damit der Wert von f für sehr große Werte der Veränderlichen verschwindet, muß der Exponent negativ sein. So darf man allein setzen

$$\left. \begin{aligned} f(\xi) &= A \cdot e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} \\ f(\eta) &= A \cdot e^{-\frac{\eta^2}{a^2}} \\ f(\xi) &= A \cdot e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} \end{aligned} \right\} \text{ und } F(v) = 4\pi v^2 \cdot A^3 \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}}$$

Hierin bestimmt sich die vorläufig noch gänzlich unbestimmte Konstante A durch die Bedingung, daß die Gesamtzahl n aller Moleküle die Summe aller Moleküle ist, deren Komponenten ξ zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegen. Es muß also gelten

$$n = \sum_{(\xi)} n f(\xi) \Delta\xi,$$

oder, da die Summe wegen der stetigen Änderung in ein bestimmtes Integral übergeht,

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} n \cdot A \cdot e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi \quad \text{oder} \quad 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi.$$

Nach den Regeln der Integralrechnung hat das bestimmte Integral den Wert $a\sqrt{\pi}$. Damit folgt

$$A = \frac{1}{a\sqrt{\pi}}$$

und damit
$$F^{(v)} = \frac{4}{a^3 \sqrt{\pi}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}}$$

Die Anzahl der Moleküle in der Geschwindigkeitsstufe Δv ist somit

$$dn = n \cdot F^{(v)} \cdot \Delta v = n \cdot \frac{4}{a^3 \sqrt{\pi}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}} \cdot \Delta v.$$

Die Wahrscheinlichkeit W , daß ein Molekül die Geschwindigkeit v besitzt, ist demnach

$$W = \frac{dn}{n} = \frac{4}{a^3 \sqrt{\pi}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}} \cdot \Delta v.$$

17. Wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Die Wahrscheinlichkeit W ist also der Geschwindigkeitsstufe Δv proportional. Würden wir $\Delta v = 1$ cm/sec setzen (was angenähert zulässig ist), so würde die mit Δv multiplizierte Funktion von v die mathematische Wahrscheinlichkeit darstellen, daß ein betrachtetes Molekül gerade eine Geschwindigkeit zwischen v cm/sec und $(v + 1)$ cm/sec besitzt. In der Formel auf der rechten Seite ist a eine vorläufig noch unbestimmte Größe. Die Zahl dn = $n \cdot W$ ist mit der Bedeutung von W die Anzahl unter den n Molekülen des Gasraumes, welche Geschwindigkeiten zwischen v und $v + \Delta v$ besitzen. Trägt man die Werte von $\frac{W}{\Delta v}$ als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein und wählt als Abszissen das Verhältnis $\frac{v}{a}$, so er-

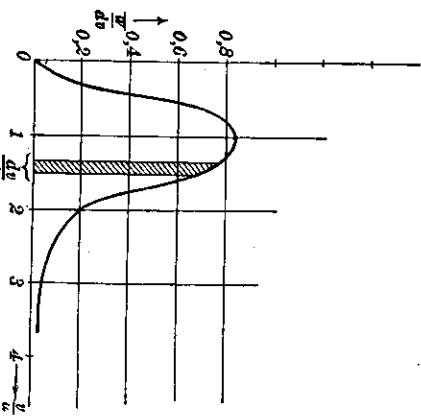


Fig. 594. Maxwell'sches Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung.

Zahlenwert den Wert 1 nicht erreicht, ihm aber nahe kommt, so bedeutet das für ein beliebiges betrachtetes Molekül, daß recht wahrscheinlich der Zahlenwert seiner Geschwindigkeit in der Nähe des Wertes α liegt. Es hat daher α die Bedeutung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit. Erinnern wir uns nun, daß $\frac{2}{n} = W$ den Bruchteil von der Gesamtheit der n Moleküle angibt, deren Geschwindigkeit in der Stufe dv von v an gerechnet liegt, und beachten wir, daß die Fläche zwischen der Abszissenachse und der Wahrscheinlichkeitskurve dem größten Anteil nach in der Nähe des Höchstwertes von v angeordnet ist, so können wir ersehen, daß bei weitem die Mehrzahl der Moleküle Geschwindigkeiten in der Nähe von $v = \alpha$ haben muß. Nur wenige besitzen die doppelte Geschwindigkeit, noch weniger die dreifache. Das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten lehrt daher zu nächst, daß unser stillschweigend oben (unter 7.) gemachter Ansatz, nach dem für alle Moleküle eine gleiche mittlere Geschwindigkeit c angenommen werden sollte, so sehr von den wahrscheinlichen Verhältnissen nicht abweicht.

18. Mittlere Geschwindigkeit. Wollen wir nun die mittlere Geschwindigkeit berechnen, so müssen wir alle Geschwindigkeiten für die n Moleküle addieren und dann durch n dividieren. Wir müssen also bilden

$$\bar{v} = \frac{\sum v \cdot dn}{n} = \frac{4}{\alpha^2 \sqrt{\pi}} \sum v^3 \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv.$$

Die letzte Summe geht in ein Integral über, da v stetig veränderlich ist. Daher ist

$$\bar{v} = \frac{4}{\alpha^2 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^3 \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv.$$

Nach den Regeln der Integralrechnung erhält man

$$\bar{v} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Es ist also die mittlere Geschwindigkeit größer als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, wie auch schon in Fig. 594 die unsymmetrische Verteilung der Fläche um die Ordinate zur Abszisse augenscheinlich lehrt.

Um Anschluß an unsere Zahlenwerte $c_0 = \sqrt{c^2}$ zu gewinnen, berechnen wir noch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat in ähnlicher Weise. Es ist

$$c^2 = \frac{\sum v^2 \cdot dn}{n} = \frac{4}{\alpha^2 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^4 \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot dv = \frac{3\alpha^2}{2}.$$

Damit wird der quadratische (energetische) Mittelwert der Geschwindigkeit $c_0 = \sqrt{c^2} = \alpha \sqrt{\frac{3}{2}}$.

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen den nunmehr auseinanderhaltenden Geschwindigkeiten.

Für Wasserstoff war $c_0 = 1845 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$. Daher ist die wahrscheinlichste

Geschwindigkeit $\alpha = c_0 \sqrt{\frac{2}{3}} = 1506 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ und die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{v} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} = c_0 \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 1700 \frac{\text{m}}{\text{sec}}.$$

19. Mittlere Weglänge und Stoßzahl. Für die folgenden Entwicklungen soll nur der Weg angegeben werden, da die Ableitung der hier angegebenen Gleichungen über den Rahmen des vorliegenden Buches hinausgeht.

Die sogenannte mittlere Weglänge λ der Moleküle, d. h. die Strecke, die ein Molekül durchschnittlich zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen mit einem anderen Moleküle frei zurücklegt, kann aus der inneren Reibung η (s. o. 5.), die durch Beobachtung gemessen wird, berechnet werden. Zwischen diesen beiden Größen besteht die folgende Gleichung $\eta = 0,30967 \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot M$. Hierin bedeutet M die Masse der Volumeneinheit und \bar{v} die oben berechnete mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Aus der Gleichung folgt

$$\lambda = \frac{\eta}{0,30967 \cdot \bar{v} \cdot M}.$$

Dividieren wir die mittlere Geschwindigkeit durch diesen Wert, so erhalten wir die Stoßzahl S , d. h. die Anzahl der Zusammenstöße eines Mole-

kleines mit irgendwelchen anderen Molekülen in einer Sekunde. Wir geben hierunter nur einige, mit Hilfe der Formeln berechnete Werte an:

| | mittlere Weglänge | Stoßzahl |
|------------------------|-------------------|---------------|
| Wasserstoff | 0,0000185 cm | 9 480 000 000 |
| Sauerstoff | 0,0000099 cm | 4 065 000 000 |
| Stickstoff | 0,0000106 cm | 4 760 000 000 |
| Kohlendioxid | 0,0000068 cm | 5 510 000 000 |

Die mittlere Weglänge der Moleküle ist um so kleiner, je größer ihr Querschnitt ist, und je dichter die Moleküle aneinander liegen; sie steht zur Anzahl N der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle und dem Radius ρ eines einzelnen, als kugelförmig angenommenen Moleküles in der Beziehung

$$\lambda = \frac{1}{16N\pi\rho^2}.$$

Komprimiert man ein Gas durch möglichst große Druckkräfte und unter Anwendung niedriger Temperaturen möglichst stark, so können wir annehmen, daß sich dann die Moleküle bis zur unmittelbaren Berührung genähert haben. Ein jedes Molekül befindet sich in diesem Falle (bei kubisch gedachter Anordnung) in einem Elementarwürfel eingeschlossen, dessen Seitenkante die Länge 2ρ hat. Das Volumen V des zusammengedrückten Gases besteht dann aus so vielen derartigen Elementarwürfel, als Moleküle vorhanden sind. Daraus folgt $V = 8N\rho^3$. In den beiden letzten Gleichungen sind ρ und N die einzigen Unbekannten, die sich demnach berechnen lassen.

20. Loschmidtsche Zahl. Die letzten Überlegungen sind zuerst von dem österreichischen Physiker Loschmidt 1865 ausgeführt worden, und von ihm rühren auch die ersten Berechnungen der Werte her. Loschmidt fand als angenäherten Wert für den Durchmesser eines Luftmoleküles $3 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Anzahl der in einem Kubikzentimeter enthaltenen Gasmoleküle bei Atmosphärendruck und bei einer Temperatur von 0° C berechnete er zu ungefähr $N = 20 \cdot 10^{23}$. Diese wichtige Zahl hat man die Loschmidtsche Zahl genannt. Sie ist später mehrfach nach sehr verschiedenen Methoden bestimmt worden. Als den ersten recht zuverlässigen Wert muß man den von Planck¹⁾ berechneten Wert von $N = 27,8 \cdot 10^{23}$ betrachten (§ 370). Im Grammolekül eines Gases befinden sich 22410mal so viel Moleküle, da ein Grammolekül 22410 ccm einnimmt (S. 437). Das würde die „Loschmidtsche Zahl für das Grammolekül“ $62,3 \cdot 10^{23}$ ergeben. Diese Zahl ist von etwäs allgemeinerer Bedeutung, da sie auch die Anzahl der Moleküle im Grammolekül (Mol) eines festen oder flüssigen Körpers angibt. Man nennt sie (nach ausländischem Gebrauche) manchmal neuerdings die Avogadro'sche Konstante. Ihr becker Zahlenwert scheint (nach einer elektrischen Methode) zu sein $M = 60,6 \cdot 10^{23}$ (Millikan). — Mit diesem Werte und der oben angegebenen mittleren Weglänge

1) Max K. E. Planck, geb. 1858 in Kiel, Professor der Physik an der Universität Berlin. Seine Forschungen erstrecken sich in erster Linie auf die theoretische Physik, besonders auf dem Gebiete der Thermodynamik. Nobelpreisträger von 1918.

berechnet sich aus der Gleichung des vorletzten Absatzes für λ der Durchmesser eines Wasserstoffmoleküles zu $2\rho = 2,18 \cdot 10^{-8}$ cm. — Da ein Mol Wasserstoff 2 · 1,0077 g wiegt, ist die Masse eines Wasserstoffatoms $1,0077 : 60,6 \cdot 10^{23} = 1,662 \cdot 10^{-24}$ g.

21. Die Theorie der Energiequanten. Das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz und das Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung haben, wie im vorigen (oben 11.) auseinandergesetzt worden ist, Folgerungen ergeben, die durch die Erfahrung in weitgehender, und man kann wohl sagen glänzender Weise bestätigt worden sind. Und doch lagern, wie Lord Kelvin es ausgesprochen hat, Wolken auf dem Glanze der Erfolge dieser Gesetze. Schon bei der Zählung der Freiheitsgrade ergeben sich mancherlei Unstimmigkeiten. Die Elektrizitäts- und Wärmeleitung in Metallen hat in der Theorie der Elektronen (§ 358) mit großem Erfolge diesen kleinsten Bausteinen der Materie eine wichtige Rolle als Trägern der Wärmeenergie zugekehrt, die weiterhin durch die Erscheinungen der Licht- und Wärmestrahlung und ihrer Beeinflussung durch elektrische und magnetische Felder als sicher erwiesen worden ist. So müßten in aller Materie neue, und zwar wie die ungeheure Mannigfaltigkeit der Spektrallinien erweist, ungemain viele Freiheitsgrade von Elektronen hinzutreten und die spezifische Wärme infolge ihres Mitwählens bei der gleichmäßigen Energieverteilung höher erscheinen lassen. Dies ist aber erfahrungsgemäß sicherlich nicht der Fall. Es hat sich vielmehr in einer großen Zahl wichtiger neuer Untersuchungen von Kamerlingh Onnes²⁾ sowie von Nernst³⁾ und einer Reihe seiner Schüler herausgestellt, daß, während das elektrische Leitungsvermögen von Metallen bei tiefen Temperaturen mit der Annäherung an den absoluten Nullpunkt außerordentlich ansteigt, die spezifische Wärme derselben gegen Null hin konvergiert (§ 137). Überhaupt sind die lange bekannten Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Gesetze und die Veränderlichkeit der Molekular- und Atomwärme mit der Temperatur nicht mit einer Gleichverteilung eines kontinuierlichen „Energiefluidums“ zu erklären gewesen. Vollends in der Strahlungstheorie hat die theoretische Verfolgung des Gesetzes der gleichmäßigen Energieverteilung zu unmöglichen Schlüssen geführt, nämlich zu der Lord Rayleigh'schen Strahlungsformel, welche zwar in dem langwelligem Gebiete der Strahlung eine angenäherte Gültigkeit besitzt, für das gesamte Spektrum aber zu unmöglichen Folgerungen führt (§ 370).

Den Weg, welcher aus diesen Schwierigkeiten herausführt, hat für die Strahlungstheorie Max Planck gewiesen. Er ist in strenger Verfolgung dieses Weges zu seinem berühmten Strahlungsgesetze gelangt, welches allen moderneren Messungen in glänzendster Weise gerecht wird (§ 370) und in An-

1) Heike Kamerlingh Onnes, seit 1882 Prof. in Leiden; er ist auch dadurch bekannt, daß er 1879 u. 1880 in Groningen den Foucault'schen Pendelversuch in bisher unbedroffener sorgfältiger Weise durchführte. Für die Verflüssigung von Helium (S. 566) erhielt er den Nobelpreis.

2) Walter Nernst (geb. 1864), Prof. der theor. Chemie in Berlin; Nobelpreisträger von 1921; 1923 zum Präsidenten der Phys.-Techn.-Reichsanstalt (S. 425) ernannt.

wendung der gleichen Überlegungen auf die spezifische Wärme der Materie ist es Albert Einstein¹⁾ gelungen, auch hier die Theorie der Erfahrung anzupassen. Im folgenden kann nur kurz auf die leitenden Gesichtspunkte eingegangen werden.

Planck brach, um zu einem brauchbaren Strahlungsgesetze zu gelangen, mit der Vorstellung eines Energiekontinuums und führte als einen völlig neuen Gedanken den ein, daß auch die Energie wie die Materie eine atomistische Struktur besitzt, indem sie sich quantenhaft an die materiellen Oszillatoren verteilt, aus denen gemäß den Erfahrungen der Spektralanalyse jegliche Materie aufgebaut ist. Und diese Vorstellung soll nun nach Einstein nicht allein für die Schwingungszentren der Strahlung, sondern auch für jedes energieaufnehmende Gebilde, also auch z. B. für die fortschreitende Energie der kleinsten Teilchen aller Körper, kurz für alle Bewegungsfreiheiten gelten, welche den Wärmegehalt aufnehmen, welcher Art diese auch sein mögen. Schon die Einführung dieser Hypothese unter Beibehaltung des Gesetzes von der gleichmäßigen Energieverteilung führte zu wichtigen, vorher nicht zu erhaltenden Einklängen zwischen Theorie und Erfahrung. So wurde die oben genannte Schwierigkeit der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme und ihrer Annäherung an den Nullwert bei tiefsten Temperaturen wenigstens in qualitativer Hinsicht aufgeklärt. Bestehen bleiben dagegen in Hinsicht der spezifischen Wärme noch manche quantitativen Unstimmigkeiten und vor allem die Schwierigkeit der Verteilung der Strahlungsenergie über die Wellenlängen. Um hier einen rettenden Ausweg zu finden, machte Planck die zweite, weitergehende Annahme, die einen Bruch mit der Gleichverteilung der Energie bedeutet, nämlich die Annahme, daß die Größe des an einen Oszillator gehenden Energiequantums ϵ nicht eine Konstante ist, sondern von der Eigenfrequenz (der Schwingungszahl) ν des Oszillators abhängt. Indem Planck ϵ und ν einander proportional, als $\epsilon = h\nu$ ansetzte, gelangte er zu seinem mit der Erfahrung ausgezeichnet übereinstimmenden Strahlungsgesetze. Die Einsetzung dieses Wertes für das Energiequant in die statistisch auf Grund der Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung sich ergebende Formel für die mittlere Energieaufnahme eines Oszillators, eines Teilchens (bzw. eines Freiheitsgrades) zeigt alsdann, daß ein Teilchen mit kleinem ν , d. h. langsamer oder gar keiner Eigenfrequenz, sich hinsichtlich der aufgenommenen mittleren Energie wie bei einer Gleichverteilung derselben verhält, während es einen um so geringeren Energiebetrag, aufnimmt, je höher seine Eigenfrequenz ν ist. Ein Teilchen bzw. Freiheitsgrad tritt also um so mehr bezüglich seines Antheiles an der von der Gesamtheit der Teilchen bzw. Freiheitsgrade aufzunehmenden Energie in den Hintergrund, je mehr es durch eine Direktionskraft an eine Gleichgewichtslage gebunden, d. h. je fester, je starre, je gehinderter es an der Bewegung ist, während es um so mehr bevorzugt wird, je loser es ist. Für die Verteilung der Energie werden, wie man auch wohl

1) Prof. in Berlin (Bd. II).

sagen kann, die Freiheitsgrade nicht gezählt, sondern gewogen, mit einem um so größeren Gewichte, je loser sie sind.

Wir wollen hier noch kurz den Weg andeuten, auf welchem aus den Grundregeln der Statistik berechnet werden kann, wie sich eine Energiemenge E in Form von P Energiequanten ϵ auf N Energieträger im Gleichgewichtszustande verteilen wird, und in welcher Weise die Verteilung von der absoluten Temperatur abhängig ist. Die Energie $E = P \cdot \epsilon$ kann sich auf N Energieträger in verschiedenen Weisen verteilen, die durch folgende Schemata a, b usw. anschaulich werden. Es kann entweder, wie in Schema a), jeder einzelne der N Energieträger die Gesamtenergie $P\epsilon$ aufnehmen, was insgesamt also N mögliche Fälle ergibt:

Ordnungsnummer der Energieträger:

| | | | | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-----|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | ... | N |
| a) | $P\epsilon$ | 0 | 0 | 0 | ... | 0 |
| b) | 0 | $P\epsilon$ | 0 | 0 | ... | 0 |
| c) | 0 | 0 | $P\epsilon$ | 0 | ... | 0 |
| d) | 0 | 0 | 0 | $P\epsilon$ | ... | 0 |
| e) | 0 | 0 | 0 | 0 | ... | $P\epsilon$ |

Oder es kann sich die Energie $P\epsilon$ spalten in $(P-1)\epsilon$ und ϵ und in folgender Form des Schemas b) verteilen, was bereits eine wesentlich größere Zahl von Verteilungsmöglichkeiten, von sog. Komplexionen (§ 168), ergibt:

Ordnungsnummer der Energieträger:

| | | | | | | |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | ... | N |
| a) | $(P-1)\epsilon$ | ϵ | 0 | 0 | ... | 0 |
| b) | $(P-1)\epsilon$ | 0 | ϵ | 0 | ... | 0 |
| c) | $(P-1)\epsilon$ | 0 | 0 | ϵ | ... | 0 |
| d) | $(P-1)\epsilon$ | 0 | 0 | 0 | ... | ϵ |
| e) | ϵ | $(P-1)\epsilon$ | 0 | 0 | ... | 0 |
| f) | 0 | $(P-1)\epsilon$ | ϵ | 0 | ... | 0 |
| g) | 0 | $(P-1)\epsilon$ | 0 | ϵ | ... | 0 |
| h) | 0 | 0 | $(P-1)\epsilon$ | 0 | ... | 0 |
| i) | 0 | 0 | 0 | $(P-1)\epsilon$ | ... | 0 |
| j) | 0 | 0 | 0 | 0 | ... | ϵ |

Spaltung in $(P-2)\epsilon$, 2ϵ und $(P-2)\epsilon$, ϵ , ϵ ergibt eine wieder wesentlich höhere Zahl von Komplexionen und so fort.

Die Gesamtzahl aller Verteilungsmöglichkeiten, aller Komplexionen, ist die Zahl von Kombinationen mit Wiederholung von N Elementen zur P -ten Klasse und stellt die Wahrscheinlichkeit W (S. 532) des Zustandes (§ 168) dar, daß N Teilchen die Energie $E = P \cdot \epsilon$ enthalten. Die Kombinationsrechnung gibt für W den Ausdruck

$$W = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!} = \frac{(N+P)!}{N! P!}$$

Den zweiten Ausdruck darf man statt des ersteren bei hochzahligen N und P deshalb setzen, weil nachher nur mit dem natürlichen Logarithmus dieses Ausdruckes

Die mittlere Energie eines einzelnen Energieträgers bei der Temperatur T ist also:

$$\bar{E} = U = \frac{e}{e^{kT} - 1}$$

Sehen wir nun zu, welche Folgerungen sich aus diesem Ergebnisse der Quantentheorie für die spezifische Wärme einer Substanz ziehen lassen.

1. Je kleiner das Energiequantum ist, um so mehr nähert sich die Energie einer stetigen Verteilung. Entwickelt man die Exponentialfunktion im Nenner in eine Reihe und ist e so klein, daß man höhere Potenzen als 1 vernachlässigen kann, so wird der Nenner gleich $\frac{e}{kT}$ und $U = kT$. Die Gesamtenergie ist in diesem Falle $E = NkT$, ihr Zuwachs pro Temperaturgrad, d. h. die Wärmekapazität im mechanischen Maße, also $c_V = Nk$ eine von der Temperatur unabhängige konstante Größe, wie bei der Gleichverteilung kontinuierlicher Energie. Auf die Bedeutung der in die Rechnung eingeführten Konstanten k fällt hier das interessante Streiflicht, daß sie gleichbedeutend ist mit der Änderung der mittleren Energie U eines Energieträgers pro Grad, d. h. mit der Wärmekapazität eines einzelnen Energieträgers im mechanischen Maße. Die Hypothese von den Energiequanten ist von Planck für schwingende Vorgänge eingeführt worden. Sie muß daher für den Wärmeinhalt eines festen Körpers anwendbar sein. Denn das DuLong-Petit'sche Gesetz verlangt die Vorstellung (s. oben 12.), daß die Atome eines festen Körpers unabhängig voneinander Schwingungen ausführen und daß die Wärmekapazität eines solchen schwingenden Teilchens doppelt so groß ist wie die eines Teilchens im einautomigen Gase. Letztere hatten wir L genannt (s. oben 8.); die Wärmekapazität eines Teilchens im festen Körper ist daher $2L$. Das Atom des festen Körpers hat drei Freiheitsgrade der Beweglichkeit. Voneinander unabhängige Energieträger (Zustandsparameter s. oben 11) der Wärmeenergie sind die einzelnen Freiheitsgrade der Beweglichkeit dieser Atome, oder die sämtlichen Oszillatoren des festen Körpers, aber als lineare Oszillatoren gezählt. Einem solchen kommt in mechanischem Maße die Energiekapazität $\frac{2L}{3}$ zu (s. oben 11.). Nach der vorgeführten Theorie der Energiequanten soll dieselbe Energiekapazität k sein. Somit gilt $\frac{2L}{3} = k$, d. h. Die Konstante k des Boltzmann'schen Entropie-Wahrscheinlichkeitsgesetzes ist in zahlenmäßiger Übereinstimmung mit der Energiekapazität eines linearen Oszillators. — Die vorgeführte Behandlung der Energieverteilung nach der Quantentheorie ist danach für die Moleküle eines Gases nicht ohne weiteres anwendbar, denn deren Energiekapazität in einem Freiheitsgrade ist nicht k sondern $\frac{L}{3} = \frac{k}{2}$. Würden wir aber ein Gas betrachten, dessen Moleküle sich nur in zwei Freiheitsgraden bewegen könnten, etwa parallel zu einer Fläche, so wäre die Wärmekapazität eines solchen (zweidimensionalen) Gasmoleküles $\frac{2L}{3} = k$; für ein solches Gas ist daher die Betrachtung nach der Quantentheorie einfach (§ 370).

— Über Zahlengrößen von k und L s. § 184 und § 370.

2. Gleichverteilung der Energie ergibt sich aus der quantentheoretischen Formel U auch bei endlicher Größe des Energiequantums, wenn die Temperatur T so hoch ist, daß der Exponent im Nenner aus diesem Grunde klein wird. Bei sehr

596 gerechnet wird, und der $\log N!$ dann gegen den $\log(N-1)!$ vernachlässigt werden kann. Wir sehen nämlich in § 168, daß der $\log W$ mit der thermodynamischen Größe S , die wir als Entropie bezeichneten, zusammenhängt, und zwar in der Beziehung

$$S = k \log W.$$

Eine Änderung dS der Entropie bedeutet eine Änderung der Wahrscheinlichkeit. Es ist $dS = k d(\log W)$. Jeder Vorgang, also auch die Energieverteilung unter die Teilchen, geht so vor sich, daß S und W einem Maximum zustreben.

Wird der Energiegehalt E um den Betrag dE oder den äquivalenten Wärmebetrag dQ geändert, so kennen wir die thermodynamische Beziehung:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

oder im mechanischen Entropiemaße $dS = \frac{dE}{T}$ und haben somit durch Einführung der Wahrscheinlichkeit:

$$k \frac{d \log W}{dE} = \frac{1}{T}$$

Die Energieänderung kann nur durch Änderung der Energiequantenzahl P geschehen.

so daß man

$$\frac{d \log W}{dE} = \frac{1}{k} \frac{d \log W}{dP}$$

setzen kann.

Durch Einsetzen des obigen Wertes für W wird also:

$$\frac{1}{k} \frac{d \log \frac{(N+P)!}{N! P!}}{dP} = \frac{1}{kT}$$

Der \log ist nun in einfacher Weise, da ja die Zahl der Energieträger N eine Konstante ist, nach P zu differenzieren. Es ist nach einem Satz von Stirling:

$$\log W = \log(N+P)! - \log N! - \log P! \\ = (N+P) \log(N+P) - N \log N - P \log P,$$

wenn eine zum \log hinzutretende substraktive Eins bei hochzahligen N und P gestrichen wird. Daher ist

$$\frac{d \log W}{dP} = \frac{N+P}{N+P} + \log(N+P) - \frac{P}{P} - \log P = \log \frac{N+P}{P} = \frac{e}{kT}$$

und

$$\frac{d \log W}{dE} = \frac{1}{k} \log \frac{N+P}{P} = \frac{1}{kT} \quad \text{oder} \quad \frac{N+P}{P} = e^{\frac{e}{kT}}$$

Hieraus folgt

$$\frac{N}{P} = \frac{N e}{E} = e^{\frac{e}{kT}} - 1$$

oder als Beziehung zwischen quantenhaftem Energiegehalte E und Temperatur T von N Energieträgern:

$$E = \frac{N e}{e^{\frac{e}{kT}} - 1}$$

hoher Temperatur ist also keine Abweichung von dem normalen Verhalten kontinuierlicher gleichverteilter Energie zu erwarten.

3. Wird aber bei endlichem Energiequant ϵ die Temperatur niedrig, so wird das Verhalten ein anderes. Während bei höherer Temperatur die Energie eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, wird die E, T -Kurve bei niedrigen Temperaturen flacher und verläuft bei Annäherung an den Temperaturnullpunkt asymptotisch zur T -Achse, so daß also bei $T = 0$, $\frac{dE}{dT} = c_V = 0$ wird, dann nach S. 583

ist $c_V = c_V^0 \frac{dT}{T}$. Es ist dies das oben (12., 21. und § 137) besprochene Verhalten der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen, welches sich durch eine Gleichverteilung eines kontinuierlichen Energiefluidums nicht erklären ließ, nunmehr also, ohne noch den Boden einer Gleichverteilung zu verlassen, nur durch die Plancksche Annahme einer quantenhaften Unterteilung, einer atomistischen Struktur der Energie seine Aufklärung findet. Werden einer auf dem absoluten Nullpunkte befindlichen Substanz die ersten Energiequanten zugeführt, welche lebhaft zwischen den einzelnen Teilchen der Substanz hin und her eilen werden, so steigt die Temperatur zunächst sehr schnell an. Mit der Zuführung weiterer Quanten wird das Anwachsen der Temperatur, einem Anwachsen der spezifischen Wärme der Substanz entsprechend, immer langsamer, bis es endlich bei konstant gewordenen spezifischer Wärme mit der zugeführten Wärmemenge proportional erfolgt. Dann hat die spezifische Wärme ihren konstanten, der alten Theorie entsprechenden Wert angenommen.

Das genauere quantitative Verhalten der Materie bezüglich ihrer spezifischen Wärme, sowie insbesondere die Anwendung der Theorie auf die Gesetze der Wärmestrahlung haben, wie oben bereits bemerkt, weiterhin gezeigt, daß man mit der bisher geschilderten Theorie noch nicht auskommt, daß dieselbe vielmehr insofern einer Erweiterung bedarf, als auch mit dem Prinzip der Gleichverteilung der Energie an alle Teilchen bzw. Freiheitsgrade ihrer Bewegungen verbunden werden muß. Diesen großen und kühnen Schritt hat Planck in der auf S. 594 erwähnten Hypothese, indem er die Größe des Energiequantens nicht konstant, sondern $\epsilon = h\nu$ ansetzt. Die oben abgeleitete Formel für die Energie eines Energieträgers bei der Temperatur T lautet dann:

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/T} - 1}$$

Hierin bedeutet ν die Schwingungszahl eines Teilchens, welches, durch Kräfte an seine Gleichgewichtslage gebunden, Schwingungen ausführen kann, d. h. einen Oszillator bildet. Nur wenn die Bindung dieses Teilchens sehr locker, mithin ν sehr klein ist, nimmt dasselbe eine der Gleichverteilung bei kleinem Energiequant entsprechende größte mittlere Energie ($U = kT$, wobei $k = \frac{2}{3}T$ ist) an. Besitzt das Teilchen aber eine höhere Eigenfrequenz, wo das ϵ größer wird, so ist die Energieaufnahme eine geringere. Diese Erweiterung der Theorie, auf welche an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden kann, hat sich auf den mannigfachen Gebieten als ungemein fruchtbar erwiesen.

Die aus dem Verhalten der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen experimentell bekannt gewordene Tatsache, daß der Grenzwert von $\frac{dU}{dT}$ bei Nähe-

rung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur selbst verschwindet, d. h. daß

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0$$

ist, erscheint hier also als eine Folge der Quantentheorie, d. i. der Vorstellung, daß die Energie diskontinuierlich in Form endlicher Quanten an die Materie verteilt ist. Der genannte, bei tiefsten Temperaturen gültige Satz ist von W. Nernst als ein dritter Hauptsatz der Wärmetheorie den beiden anderen Hauptsätzen hinzugefügt worden, und es sind mannigfache thermodynamische Folgerungen aus ihm gezogen. Eine derselben ist beispielsweise, daß das Berthelotsche Prinzip, welches nach § 170 nur eine bedingte Gültigkeit hat, bei der absoluten Temperatur Null genau gilt. Hier gehen also alle chemischen Reaktionen, soweit sie überhaupt stattfinden, so vor sich, daß die innere Energie einem Minimum zustrebt. Wie der zweite Hauptsatz seine Begründung durch kinetisch-statistische (wahrscheinlichkeitstheoretische) Betrachtung der Molekularvorgänge erfahren hat, so ist dies auch mit diesem dritten Wärmesatze der Fall, wenn noch die quantentheoretischen Vorstellungen hinzugezogen werden.

22. Feste und flüssige Körper. Die kinetische Molekularbewegung der Wärme von festen Körpern kann naturgemäß keine fortschreitende Bewegung sein, sondern man muß sich vorstellen, daß die Moleküle oder Atome um eine mittlere Gleichgewichtslage schwingen (s. oben 11. u. 12.). In dieser Lage halten sie sich gegenseitig durch anziehende und abstoßende Molekularkräfte fest im Gleichgewichte. Bei Wärmezufuhr wird die Geschwindigkeit der Schwingungen größer, damit wächst die Schwingungswerte. Die Moleküle gehrauchen mehr Platz, und der erwärmte Körper dehnt sich aus. Wird der Schmelzpunkt erreicht, so wird die Bewegung teilweise zu einer fortschreitenden, die Moleküle können ihren Platz verlassen.

Bei Flüssigkeiten hingegen sind die Moleküle in wälzender und fortschreitender Bewegung, die aber nicht groß genug ist, daß die Moleküle ihre gegenseitige Anziehung überwinden. Zwar können die Moleküle der Flüssigkeiten schon bei Einwirkung geringer Kräfte ihre gegenseitigen Stellungen vertauschen; aber infolge der dichten Lagerung und der häufigen Zusammenstöße entfernen sie sich bei der Wärmebewegung nur wenig und langsam von ihrem Platze. Die Annahme einer fortschreitenden Bewegung wird durch die Erscheinung der Diffusion (§ 129) gefordert; denn auch Flüssigkeiten diffundieren, allerdings im Vergleiche zu Gasen außerordentlich langsam, durcheinander. Die Diffusion, wenn auch erst nach Jahren erkennbar, ist übrigens auch für einige feste Körper nachgewiesen worden, z. B. von Gold in Blei. Daraus geht hervor, daß auch bei festen Körpern ein äußerst kleiner Bruchteil der Moleküle sich in fortschreitender Bewegung befindet. Es ist das der Teil der Moleküle, die durch einen zufällig sehr starken Stoß von ihrer Gleichgewichtslage losgerissen wurden.

Ferner zwingt die Verdunstung der Flüssigkeiten (und auch vieler fester Körper) zur Annahme einer fortschreitenden Bewegung. Wenn die in unmittelbarer Nähe der Oberfläche sich bewegenden Moleküle einmal aus dem An-

ziehungsbereiche der Nachbarmoleküle herauskommen, also die Oberfläche durchbrechen, so entweichen sie als Gasmoleküle in den über der Flüssigkeit befindlichen Raum. Denken wir uns den freien Raum über der Flüssigkeit geschlossen, so wird dieser Raum allmählich mit immer mehr Gasmolekülen gefüllt, die nun gegen die Wandungen des Gefäßes und aufeinander stoßen und so teilweise wieder in die Flüssigkeit zurückgetrieben und dort festgehalten werden. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewichtsstand ein, indem die Zahl der in die Flüssigkeit zurückgetriebenen Moleküle ebenso groß wird, wie die Zahl der aus ihr heraustretenden Moleküle. Dann ist der Sättigungszustand erreicht. Bei Wärmezufuhr, also bei Temperaturerhöhung, wird die Geschwindigkeit der Moleküle in der Flüssigkeit, daher auch ihre Bewegungsenergie größer. So erklärt es sich, daß die Zahl der entweichenden Moleküle größer wird: die Verdunstung wird stärker. Ist endlich die Geschwindigkeit der Moleküle durch Wärmezufuhr so weit gesteigert worden, daß die Moleküle sogar den ganzen Druck der über der Flüssigkeit lastenden Luft überwinden, so siedet die Flüssigkeit.

23. Die Schmelzwärme ist die Menge der Bewegungsenergie, die den Molekülen zugeführt werden muß, damit die Geschwindigkeit der Moleküle so weit gesteigert wird, daß sie ihren Platz verlassen können.

24. Die Verdampfungswärme ist die Bewegungsenergie, die den Molekülen zugeführt werden muß, damit sie die Arbeit leisten können, sich aus dem Anziehungsbereiche benachbarter Moleküle zu entfernen, und dann noch die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle besitzen.

25. Der Temperaturausgleich zweier Körper durch Wärmeleitung ist dadurch zu erklären, daß zwei verschiedenen warme Körper oder verschiedenen warme Teile desselben Körpers verschiedenen große Molekulargeschwindigkeiten haben. Beim Zusammenstoße der ungleich stark bewegten Moleküle gleichen sich ihre mittleren Geschwindigkeiten, also auch ihre Temperaturen aus.

26. Die Wärmestrahlung endlich, bei der der Wärmeübergang von einem Körper zu einem anderen ohne fortschreitende Bewegung der Körpermoleküle, selbst durch den völlig leeren Raum hindurch stattfindet, veranlaßt uns zu der Annahme eines die Energieübertragung vermittelnden, masselosen — wenigstens nicht in bezug auf die Masse bestimmbar — Mittels. Dieses Mittel wird Äther oder Lichtäther¹⁾ genannt. An den Äther geben die Moleküle des wärmestrahhlenden Körpers einen Teil ihrer Bewegungsenergie ab, und der angenommene Äther überträgt die Energie in Form von Wellen in die Ferne. Da die Wärmestrahlung dieselben Gesetze wie die Lichtstrahlung

1) Die Theorie von dem Lichtäther, welcher den ganzen Weltraum erfüllen soll, als dem Träger des Lichtes stammt in ihrer heutigen Form von Huygens (§ 208). Das Wort Äther ist dem Griechischen entnommen und bezeichnet in der griechischen Philosophie die obere Luft, Himmelsraum und Licht zugleich; bei Aristoteles ist der Äther der feinste Stoff, der den Himmelskörpern als Substrat dient; nach Proclus ist er Weisesele und Lichtstoff zugleich. Giordano Bruno setzt den Äther dem leeren Raume gleich; nach ihm ist der Äther das einzige Band der Körperelemente.

lung befolgt, so verschoben wir die eingehende Besprechung auf später und behandeln diese Vorgänge erst nach der Lehre vom Lichte. Hier sei nur noch erwähnt, daß man die Gesetze der Wärmestrahlung wie der Lichtstrahlung auf die Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen zurückführt (§ 358).

§ 184. Die Brownsche Molekularbewegung.

Als eine wunderwöhne und anschauliche Bestätigung der Anschauung von der kinetischen Natur der Wärme und der Gültigkeit des Gesetzes der Energieverteilung im thermodynamischen Gleichgewichte hat sich die sogenannte Brownsche Molekularbewegung erwiesen. Der englische Botaniker Brown machte schon im Jahre 1827 auf die Bewegung aufmerksam, die unter einem stark vergrößerten Mikroskope äusserst kleine, in einem Flüssigkeitströpfchen schwebende Körperchen zeigen und die jedem Mikroskopiker bekannt ist. Die Bewegungen bestehen in völlig unregelmäßigen Hin- und Herbewegungen der Körperchen und einem allmählichen Fortwandern unter fortwährenden Zuckungen. Je kleiner die Teilchen sind, desto lebhafter scheinen ihre Geschwindigkeiten. Die Bewegungen sind leicht zu beobachten; Körnchen jeder Art und Herkunft zeigen bei genügender Kleinheit diese schwimmende Unruhe; etwa kleinste Spuren von Pigmentfarben, wie Beinschwartz oder Karminrot, lassen sie bei starker Vergrößerung gut erkennen. Am besten kann sie mit dem Ultramikroskope (s. dieses) an ultramikroskopischen Metallteilchen, etwa Goldsol¹⁾, gezeigt werden. Bei Teilchendurchmessern über 0,004 mm hört sie praktisch auf. Sehr schön ist die Bewegung übrigens auch in Luft an darin schwebenden kleinsten Teilchen, etwa den Körperchen von Tabakrauch, zu beobachten.

Als Erklärung für diese Bewegungen hat sich nun bewährt, daß sie weiter nichts als eine Art fortschreitender Molekularbewegung sind. Die einem solchen schwebenden Teilchen unmittelbar benachbarten Flüssigkeitsmoleküle stoßen infolge ihrer Wärmebewegung auf die Teilchen und heften ihnen ihre Wärmeenergie mit. Im allgemeinen werden sich die von allen Seiten auf das Teilchen erfolgenden Stöße aufheben; bei der ungeheuren Stoßzahl in einer Sekunde ist nicht daran zu denken, die Stöße einzeln zu beobachten. Wir haben aber kennen gelernt, daß unter den Molekülen stets solche von allen möglichen Geschwindigkeiten vorkommen, wenn auch nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetze die Geschwindigkeiten desto seltener vorhanden sind, je höhere Werte sie haben. Trifft nun hin und wieder ein Flüssigkeitsmolekül einer besonders hohen, weit über dem mittleren Werte liegenden Geschwindigkeit auf das Teilchen, so kann dieses trotz seiner der stoßenden Molekülmasse weit überlegenen Masse doch durch den Stoß eine so große Geschwindigkeit erhalten, daß sie unter dem Mikroskope bemerkbar wird.

1) Unter „Sol^{en}“ versteht man kolloidale Metallösungen (S. 412). Das Wort vom lat. solutus = gelöst.

Trotz der beobachteten ewigen Geschäftigkeit, der fehlenden Urruhe des Teilchens bemerken wir nur ein langsames Fortschreiten von seiner Stelle, da diese Stöße völlig unregelmäßig nach Zeit und Richtung erfolgen und sich daher zum Teil in ihrer Wirkung aufheben. A. Einstein (1906) konnte nun zuerst berechnen, um wie viel sich in einer vorgeschriebenen Zeit τ ein Teilchen radial von dem Anfangspunkte der Beobachtung fortgeschoben hat. Er wendet dabei einerseits den Boltzmann-Maxwellschen Satz der gleichmäßigen mittleren Energieverteilung im thermodynamischen Gleichgewichte auf das Teilchen an. Die mittlere kinetische Energie des Teilchens setzt er gleich der eines Gasmoleküles von derselben Temperatur, also $\frac{m\bar{c}^2}{2} = LT$.

Wird die Bewegung in der X-Richtung beobachtet und ist das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der in der Richtung der X-Achse genommenen Komponente der Geschwindigkeit c_x^2 , so ist $\frac{m\bar{c}_x^2}{2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} m\bar{c}^2 = \frac{LT}{3}$, da nur ein Freiheitsgrad (S. 582) der Bewegung in Betracht gezogen wird. Nach einer vielfach bestätigten Formel von Stokes (§112, 4) ist nun der Reibungswiderstand, den eine sehr kleine Kugel in einer Flüssigkeit von der inneren Reibung η bei der gleichförmigen Geschwindigkeit c_x erfährt, $6\pi\eta r c_x$, worin r den Halbmesser der Kugel bedeutet. Die Stöße treiben das Körperchen vorwärts, der Reibungswiderstand hindert die Bewegung. Setzen wir noch (n. S. 579) für $LT = \frac{3RT}{2n}$, worin R die auf n Moleküle bezogene universelle Gaskonstante ist, so erhält Einstein mit den gemachten Voraussetzungen durch Rechnungen, auf die wir hier nicht eingehen können, für die mittlere Verschiebung Δx des Teilchens in der x-Richtung und in der Zeit τ

$$\Delta x = \sqrt{\frac{2LT \cdot \tau}{3 \cdot 3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{RT \cdot \tau}{3\pi\eta \cdot r \cdot n}}$$

Die Gleichung konnte nun durch messende Versuche nach jeder Richtung hin bestätigt werden. Man machte von Körperchen mit Brownscher Bewegung in kleinen Zeitschnitten von 0,1 Sekunden mikrophotographische Aufnahmen und maß dann die gewonnenen Platten sorgfältig aus. Es konnte damit bestätigt werden, daß Δx in der Tat proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur und dem Zeitintervalle der Beobachtung wächst, daß es umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der inneren Reibung der Flüssigkeit und dem Halbmesser der Teilchen ist. Ferner erwies sich die mittlere Verschiebung als unabhängig von der Masse der Teilchen, wie sonderbarerweise die Formel fordert. Die Untersuchung hat das befriedigende Ergebnis gehabt, daß wir die Erklärung der Brownschen Bewegung als das sichtbare Ergebnis der unsichtbaren Molekülstöße als völlig gesichert ansehen berechtigt sind. Da die Gleichung an bekannten Größen die Gaskonstante R und die innere Reibung η der Flüssigkeit enthält, ferner die Temperatur T , das Zeitintervall τ , der Teilchenradius r und die mittlere Verschiebung in der X-Richtung gemessen werden konnten, so liefert die Gleichung

chung eine schöne unmittelbare Methode, die Zahl der Moleküle zu berechnen, welche in dem Gasraume vorhanden sind, der zur Bestimmung der Gaskonstanten R dient.

J. Perrin¹⁾, welcher als erster mit großem Erfolge eingehende Messungen an Teilchen mit Brownscher Bewegung ausgeführt hat, konnte an größeren Teilchen auch Drehungen beobachten, die ebenso unregelmäßig und ruckartig erfolgen wie die fortschreitenden Bewegungen der Teilchen. Auch für den Betrag der mittleren Drehung hatte Einstein eine der obigen entsprechende Formel geliefert, die von Perrin vollständig bestätigt werden konnte. In die Formel ging ebenso wie in die angeführte der mittlere Energiebetrag eines Moleküles bei der Bewegung in einem Freiheitsgrade ein. Mit der Bestätigung der Formel durch die Beobachtung wurde daher auch der Maxwell-Boltzmannsche Satz der gleichmäßigen Energieverteilung für drehende Bewegungen (§ 183, 11) bestätigt. Ferner konnte unabhängig von der ersten Messung die Zahl n der Moleküle aus dem Vergleiche von Rechnung und Beobachtung gewonnen werden.

Durch diese Beobachtungen und Messungen ist gesichert, daß wir die Brownschen Bewegungen als sichtbare Wärmebewegung zu betrachten haben. Diese Bewegungen geben uns ein Bild der unsichtbaren Molekularbewegung und spiegeln in allen Eigenheiten deren charakteristische Merkmale wieder. Sie unterscheiden sich von den wirklichen Molekularbewegungen nur durch ihre äußerst kleine Geschwindigkeit und ihre äußerst kleinen mittleren Weglängen. Daher ist ein von Perrin entworfenes Bild auch von Interesse. In beistehender Fig. 595 werden drei Zeichnungen wiedergegeben, welche durch Einzeichnen der Verrückungen, die die im Intervalle von 30 Sekunden aufeinanderfolgenden Stellungen eines und desselben Mastixteilchens in Wasser verbinden, gewonnen wurden. Eine von den Zeichnungen enthält 50 aufeinanderfolgende Stellungen eines Mastixteilchens in Wasser.

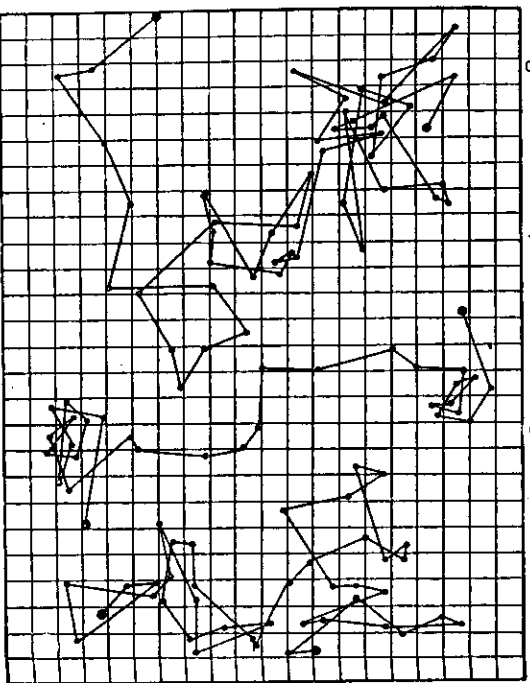


Fig. 595. Standpunkte eines Teilchens von 30 zu 30 Sekunden.

1) in Paris.

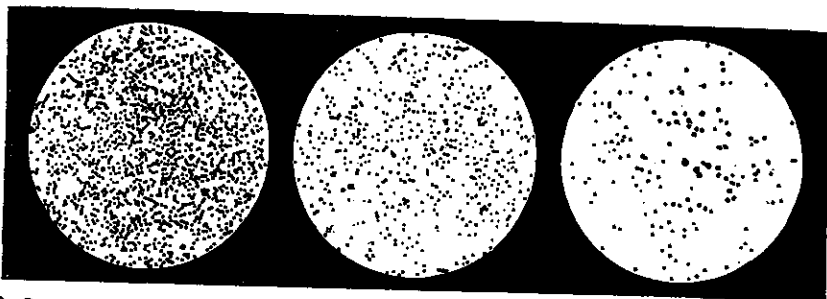


Fig. 596. Verteilung der Teilchen mit der Höhe.

anderfolgende Stellungen eines und desselben Teilchens. Die Figuren geben eine gute Anschauung von der Unregelmäßigkeit und Verworrenheit des zurückgelegten Weges. Bedenken wir aber, daß erst jede Stellung nach 30 Sekunden eingezeichnet wurde, so würden wir Figuren mit 30facher Eckenzahl erhalten, wenn die Stellungen nach je einer Sekunde hätten aufgenommen werden können, und bedenken wir gar, daß in jeder Sekunde das Teilchen zahllose Millionen von Zusammenstößen erleidet, so geben die Linienzüge doch nur schwache Vorstellungen von den in Wirklichkeit zurückgelegten verwickelten Wegen der Moleküle.

Vielleicht in augenfälliger Weise aber zeigte die Brownsche Bewegung ihre Natur als kinetische Molekularbewegung durch folgende Beobachtung. Läßt man in einem feinen Kapillarröhrchen eine Verteilung kleinster Körperchen unter dem Einflusse der Schwerkraft setzen, so stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand der Verteilung der Teilchen mit der Höhe ein. Figur 596 läßt diese erkennen. Beobachtet wurden die kleinsten Körperchen einer Mastixemulsion, welche man erhält, wenn man eine weingeistige Mastixlösung in Wasser tropft und dann durch Zentrifugieren die gröberen und feineren Teilchen der Emulsion voneinander trennt. Die Teilchen hatten 1 μ Durchmesser. (Die Größe wird am genauesten bestimmt durch Messung der Fallgeschwindigkeit in Wasser; sie ist gleichförmig und einseitig durch das Gewicht der Körperchen, andererseits durch das Gesetz nach Stokes (§ 112, 4) bestimmt.) Die photographischen Aufnahmen in Fig. 596 wurden gemacht, indem nach Herstellung des Gleichgewichtszustandes das Mikroskop von einer Aufnahme zur nächsten um 12 μ gehoben wurde. Das Bild zeigt im untersten Gesichtsfelde eine große Zahl Teilchen, während die Teilchendichte schon in 24 μ Höhe auf einen kleinen Bruchteil der untersten gesunken ist.

Die Erklärung dafür ist folgende: Die in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen verhalten sich ganz wie die Moleküle eines Gases, mit dem einzigen Unterschiede, daß die Gasmoleküle durch gegenseitigen Stoß ihre Energie austauschen, während hier die Teilchen wesentlich im Energieaustausche mit den Molekülen der Flüssigkeit stehen. Betrachten wir nun einmal einen unendlich hohen, unten begrenzten Zylinder der Querschnittseinheit, der mit einem Gase gefüllt und der Einwirkung der Schwerkraft unterworfen ist. Diese Schwerkraft bewirkt, daß die Bahnen der Moleküle zwischen zwei Zusammen-

stößen nicht mehr geradlinig sind, sondern nach unten abweichende Parabelbögen bilden. War vorher das Gas in dem Zylinder überall gleichmäßig verteilt, so müssen durch einen beliebigen Querschnitt wegen der Bahnkrümmungen mehr Moleküle von oben nach unten hindurchwandern als umgekehrt. Unterhalb des Querschnittes muß also mit der Zeit die Molekülzahl in der Raumeinheit größer werden. Das aber wird bewirken, daß hier ein jedes Molekül in der Zeiteinheit eine größere Anzahl Stöße erhält als vorher. Damit wächst aber die Wahrscheinlichkeit, infolge eines Stoßes nach oben durch den Querschnitt getrieben zu werden, denn die Zahl der Stöße von unten ist im Querschnitt größer geworden als die Zahl der Stöße von oben. Der von der Schwerkraft bewirkte absteigende Strom der Moleküle erzeugt somit bald einen entgegengesetzten, dessen Stärke wächst, je mehr die Dichte mit abnehmender Zylinderhöhe zunimmt. Nach einiger Zeit muß sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, der durch die Zahl und die Schwere der einzelnen Moleküle bestimmt ist. Er ist so beschaffen, daß mit zunehmender Höhe im Zylinder die Dichte und damit der Druck auf den Zylinder abnimmt. Das Gewicht der Moleküle in einer Schicht über dem Querschnitt muß gerade durch den Überschuß der Stöße auf die untere Fläche der Schicht gegenüber der oberen im Gleichgewichte gehalten werden. Das Ergebnis dieser Verteilung kommt offenbar als barometrische Höhenformel zum Ausdruck. Diese können wir nach S. 320 in der Form schreiben

$$h = \frac{h_0 \cdot s'}{s_0} \cdot \log \frac{p_0}{p} = \frac{h_0 \cdot s'}{s_0} \cdot \log \frac{p_0}{p}$$

Bedeutet n und n_0 die Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit für die Höhen h und h_0 , so können wir hierin setzen (S. 577)

$$p = g \cdot s' \cdot b = \frac{n \cdot m \cdot c^2}{3}, \quad p_0 = g s' b_0 = \frac{n_0 m \cdot c^2}{3},$$

worin g die Fallbeschleunigung, s' die Dichte des Quecksilbers und b und b_0 die Barometerstände sind.

Wir schreiben noch wie früher (§ 183, 8) für $\frac{m \cdot c^2}{3} = \frac{2L}{3} \cdot T = kT$, dann ist

$$p = g s' b = n \cdot kT, \quad p_0 = g s' b_0 = n_0 kT.$$

Weiter ist noch die Dichte s_0 des Gases $n_0 \cdot m$. Setzen wir ein, so wird aus der Barometerformel

$$h = \frac{n_0 \cdot k \cdot T}{g \cdot n_0 \cdot m} \log \frac{n_0}{n}$$

oder in anderer Schreibung

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{m \cdot g \cdot h}{kT}} \quad \text{und} \quad n = n_0 \cdot e^{-\frac{\mu \cdot g \cdot h}{R \cdot T}},$$

denn nach S. 581 u. 597 gilt $\frac{m}{k} = \frac{m \cdot M}{2L} = \frac{\mu}{R}$, worin M die Loschmidtsche

Zahl für ein Mol, $\mu = m \cdot M$ das Molekulargewicht und R die universelle Gaskonstante, bezogen auf ein Mol, ist. Es gilt also: Die Zahl der Moleküle in

der Raumeinheit nimmt nach dem Exponentialgesetz $\log nat \frac{n_0}{n} = \frac{\mu \cdot g \cdot h}{RT}$ mit der Höhe ab.

Genau nun wie die Moleküle eines Gases in dem betrachteten Zylinder fallen die Teilchen der Mastixlösung unter dem Einflusse der Schwere im Kapillarrohre nach unten. Genau, wie wegen der größeren Moleküldichtigkeit in unteren Schichten des Gases die Gelegenheit für ein Molekül größer ist, durch Stöße nach oben geworfen zu werden, wird auch für Stellen im Kapillarrohre, wo die Teilchen sich dichter zusammengefunden haben, die Wahrscheinlichkeit größer sein, daß infolge der Brownschen Bewegung mehr Teilchen aus den Raumteilen der dichteren Lagerung auswandern als einwandern. Es wird sich also in dem Kapillarrohre ein ähnlicher Gleichgewichtsstand der Verteilung einstellen müssen wie in dem Gaszylinder. Die Größen, welche nun in der barometrischen Höhenformel die Verteilung der Moleküle in der Raumeinheit mit der Höhe bestimmen, sind das Gewicht mg des Moleküls und seine mittlere kinetische Energie $\frac{3k \cdot T}{2}$. Je schwerer ein Molekül ist, desto größer ist sein Streben nach unten, desto rascher wird nach oben hin daher die Dichtigkeit abnehmen. Während der Barometerdruck für Luft erst in einer Höhe von 5400 m auf die Hälfte gesunken ist, würde für ein Gas von 10000 mal so großem Molekulargewichte der Druck schon in 0,54 m Höhe auf die Hälfte gesunken sein. J. Perrin konnte nun die Größe seiner Mastixteilchen wieder mit Hilfe des Stokesschen Widerstandsgesetzes recht sicher bestimmen. Daraus kann man mit dem spezifischen Gewichte von Mastix berechnen, mit welcher Kraft ein Mastixteilchen nach unten strebt, wobei natürlich der Auftrieb in Rücksicht gezogen werden muß. Damit ist der Wert von mg in der ersten der beiden voranstehenden fettgedruckten Formeln bestimmt, soweit er für diesen Versuch in Frage kommt. Zählt man nun in verschiedenen Höhen h die Anzahl n_0 und n der Teilchen aus, wie sie auf den photographischen Aufnahmen erscheinen, so sind in der Gleichung alle Größen bis auf k meßbar. Damit läßt sich k berechnen oder mit Hilfe der zweiten fettgedruckten Gleichung auch μ und mit diesem Werte $M = \frac{\mu}{n}$ gewinnen.

So liefert die Brownsche Molekularbewegung drei voneinander unabhängige Methoden, die Molekülzahl zu bestimmen. Die Ergebnisse der drei Methoden stimmen praktisch untereinander überein. Nach neuesten, wie es scheint zuverlässigeren Messungen von The Svedberg erhält man als Loschmidtsche Zahl $M = 60,7 \cdot 10^{23}$ für das Grammmolekül oder $N = 27 \cdot 10^{18}$ für 1 cem eines Gases. Perrin hatte um etwa 16% höhere Werte erhalten. Die Boltzmannsche Entropiekonstante folgt daraus zu $k = 1,375 \cdot 10^{-16}$ erg. Grad und die kinetische Energie eines Gasmoleküls bei der absoluten Temperatur $T = 1^\circ$ abs. auf Grund der Beziehung $k = \frac{2L}{3}$ zu $L = 2,06 \cdot 10^{-16}$ erg. Grad.

Noch nach zwei anderen Richtungen hin ist das genaue Studium der Brownschen Molekularbewegung von Bedeutung gewesen. A. Einstein konnte zeigen, daß die Ausbreitung einer Zuckerkristalllösung in Wasser, also die Diffusion von Zucker in Wasser, von genau denselben Gesetzen beherrscht wird wie die Ausbreitung kleiner in der Flüssigkeit schwebender sichtbarer Teilchen, welche Brownsche Bewegung zeigen. Damit ist ein helles Licht auf die Lösungen (§ 126) geworfen. Suspensionen, Emulsionen und Lösungen sind nicht wesensverschieden, sondern unterscheiden sich nur durch die Größe der gelösten Teilchen. Die Theorie der Brownschen Bewegung ist somit zugleich eine Theorie der Diffusion (§ 129) und der verwandten Erscheinung der Osmose (§ 144); das van t Hoff'sche Gesetz der Osmose ist daraus leicht ableitbar.

Schließlich aber ist die Brownsche Bewegung auch bedeutungsvoll geworden für eine schärfere Auffassung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmelehre (§ 164) und des damit zusammenhängenden Entropiebegriffes. Die sichtbaren Bewegungen der bewegten Teilchen sind das Ergebnis besonders heftiger Stöße, die das Teilchen empfangen hat. Auf wirklich molarer Körper — wie Körper größerer Masse zum Unterschiede von Molekülen genannt werden sollen — ist daher Wärmeenergie in höherem Betrage übergegangen, als dem thermodynamischen Gleichgewichte entspricht (§ 168). Würde man die mechanische Bewegungsenergie dieser Körperchen sammeln können, so würde man mechanische Arbeit auf Kosten der umgebenden Wärme erhalten. Damit wäre aber der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre durchbrochen. Alle Vorrichtungen nun, an die man denken könnte, diese Bewegungsenergie zu größerem Betrage aufzuspeichern, erweisen sich deshalb als unbrauchbar, weil wesentliche Teile dieser Vorrichtungen auch Brownsche Bewegung zeigen müssen und dadurch nicht in Tätigkeit treten können. Denken wir z. B. ein Körperchen so an einer lotrechten Führung zwangsläufig befestigt, daß es durch einen Sperrhaken am Heruntergleiten verhindert wird, aber sich in die Höhe bewegen kann, dann müßte es durch gelegentlich besonders heftige Stöße der Wärmebewegung höher und höher gehoben werden und damit nutzbare potentielle Energie auf Kosten der Wärmeenergie aufspeichern. Da der Sperrhaken nun aber notgedrungen von den Abmessungen des Körperchens und kleiner sein muß, so wird seine eigene unregelmäßige Brownsche Wärmebewegung die Wirksamkeit des Mechanismus vereiteln.

Sollen wir aber ohne den Sperrhaken auf gelegentliche äußerst günstige Stöße warten, die das Körperchen so hoch an der zwangsläufigen Führung in die Höhe heben, daß wir die Energie unmittelbar ausnutzen könnten, so zeigt die nähere Untersuchung, daß mit der Zunahme der dem Körperchen mitgeteilten Wärmeenergie die Zeiten ganz außerordentlich wachsen, in denen durchschnittlich ein solches günstiges Ereignis eintritt (§ 168). Praktisch wird demnach eine Ausnutzung der Wärmeenergie mit Hilfe der Brownschen Bewegung niemals möglich sein, praktisch wird der zweite Hauptsatz ungeschmälert zu Recht bestehen.

Immerhin kann der zweite Hauptsatz nicht mehr als vollkommen allgemeingültig und allgemeinverbindlich hingestellt werden.

In der Körperwelt kleinster Körper bis zu den Abmessungen von 0,004 mm hin sehen wir Vorgänge, die ihm nicht gehorchen; in der Körperwelt größerer Abmessungen sind Vorgänge, die ihm widersprechen, nicht vollkommen unmöglich, sondern nur der Wahrscheinlichkeit nach so außerordentlich selten, daß sie praktisch ausgeschlossen scheinen.

§ 185. Van der Waals'sche Zustandsgleichung.

Bei der Ableitung der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie (§ 183, 7.) haben wir die Annahme gemacht, daß die einzelnen Gasmoleküle außer durch ihre Zussammenstöße keinerlei andere Wirkung aufeinander ausüben; im besonderen haben wir von einer zwischen den Molekülen etwa vorhandenen gegenseitigen Anziehung ganz abgesehen. Ferner haben wir angenommen, daß das Verhältnis der Größe der Moleküle zu den intermolekularen Zwischenräumen nicht geändert würde, wenn das Volumen des Gases geändert wird, daß demnach bei der Kompression jedes Molekül selbst ebenso komprimiert würde, wie der Zwischenraum zwischen den Molekülen verkleinert wird. Aus diesen Voraussetzungen heraus folgte dann das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz $p \cdot V = R \cdot v \cdot T$. Nun treffen aber diese Voraussetzungen in Wirklichkeit nicht zu, wie denn auch das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz bei den wirklichen Gasen, besonders in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes, nicht richtig ist (§ 149).

Aus der Formel $p \cdot V = R \cdot v \cdot T$ würde folgen, daß bei der Temperatur $T = 0$ das Volumen oder der Druck eines Gases den Wert Null haben müßte. Abgesehen davon aber, daß die Temperatur $T = 0$ wohl niemals erreicht werden kann (§ 134, § 179), und daß in der Nähe dieser Temperatur die Körper wahrscheinlich überhaupt nicht mehr gasförmig sind, widerspricht es unserem Vorstellungsmögen, daß z. B. ein Körper jemals das Volumen Null haben könnte; es wird vielmehr immer ein bestimmtes Volumen b übrigbleiben, das von dem Volumen der so dicht als physikalisch möglich aneinander gelagerten Moleküle herrührt. Ferner wird der Druck des Gases von innen heraus auf die Gefäßwandung, den wir lediglich aus der geradlinigen Geschwindigkeit der Moleküle abgeleitet haben, durch die zwischen den Molekülen wirkenden Anziehungskräfte vermindert werden, welche wir bei dichter Anordnung in den Kohäsionskräften fester Körper kennen lernen. Die Wirkung solcher Anziehungskräfte heft sich auf Moleküle im Innern des Gastrumes auf; sie macht sich aber dadurch geltend, daß Gasmoleküle an der Oberfläche nach innen gezogen werden. Das Gasvolumen muß sich also so verhalten, als ob der von außen auf der Gefäßwand lastende Druck p um eine Größe α vermehrt wäre. Es ist nun einerseits α der Anzahl der angezogenen Moleküle proportional, die sich in der Einheit der Oberfläche aufhalten, damit aber auch der Gesamtzahl der Moleküle in der Raumeinheit, oder schließlich: es muß α dem Volumen V des Gases umgekehrt proportional sein. Andererseits ist der Druck α der Anzahl der anziehenden Moleküle proportional oder wiederum der Anzahl der in der Volumeneinheit befindlichen Moleküle, d. h. α muß aus einem zweiten Grunde nochmals dem Volumen V verkehrt proportional sein. Wir dürfen demnach schreiben

§ 186. Thermochemische Beziehungen

609

$\alpha = \frac{a}{V^2}$, worin a eine unveränderliche Zahl ist. Da die Moleküle eines Gastrumes stets eine endliche Ausdehnung haben, so muß der bei Volumänderungen den Molekülen zur Verfügung stehende Raum V um die Größe b vermindert werden, damit wir den freien Raum erhalten, welcher dem Druckgesetz nach der Boyle'schen Regel unterworfen ist. In Verfolg dieser Überlegungen hat van der Waals¹⁾ das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz durch zwei Glieder erweitert. Er stellte die nach ihm benannte Zustandsgleichung der wirklichen Gase

$$(V - b) \left(p + \frac{a}{V^2} \right) = R \cdot v \cdot T$$

auf, die sich für zahlreiche Gase weitgehend bewährt, aber doch nicht völlig streng den Beobachtungsergebnissen entspricht, die mit den wirklichen Gasen erhalten worden sind. Ihre Bedeutung besteht vor allem darin, daß sie auch beim Übergange aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand nicht versagt, auch die kritische Temperatur und den Kohäsionsdruck $\frac{a}{v^2}$ der Flüssigkeiten berechnen läßt. Die Größen a und b sind für jedes Gas besonders bestimmbar spezifische Größen. Nimmt man als Einheit des Druckes den Druck von 1 m Quecksilber und als Volumeneinheit das Volumen von 1 kg Gas bei 0° C und 1 m Quecksilberdruck an, und setzt man dann in der obigen Formel $v = \frac{V}{\mu}$, wo μ das Molekulargewicht ist, so erhält man folgende Mittelwerte für a und b :

Luft: $a = 0,0037$, $b = 0,0026$;

Kohlendioxid: $a = 0,0115$, $b = 0,003$;

Wasserdampf: $a = 0$, $b = 0,00069$.

Nach Daniel Berthelot²⁾ (1903) schließt sich bei sehr hohen Drucken und hohen Temperaturen eine Zustandsgleichung $(V - b) \left(p + \frac{a}{TV^2} \right) = R \cdot v \cdot T$ den Beobachtungen besser als die van der Waals'sche an; in ihr erscheint der Kohäsionsdruck $\alpha = \frac{a}{TV^2}$ umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur. Eine entsprechende Gleichung hatte schon früher in bezug auf Kohlendioxid Clausius vorgeschlagen.

§ 186. Thermochemische Beziehungen.

Fast alle chemischen Prozesse sind von einer Temperaturänderung begleitet. In den meisten Fällen findet eine Temperaturerhöhung statt: während des Prozesses wird Wärme frei (exothermische³⁾ Prozesse). Die exothermischen Prozesse verlaufen meist selbständig, wenn sie eingeleitet worden sind. Zu ihnen gehört z. B. die Verbrennung einer Kerze, die Verbindung von Wasser-

1) Johannes Dietrich van der Waals, 1837—1918, seit 1877 Professor in Amsterdam, stellte die Zustandsgleichung 1873 auf. Er war 1910 Nobelpreisträger.

2) Ein weniger bekannter Bruder des M. Berthelot (S. 538).

3) S. 524.

stoff und Chlor zu Chlorwasserstoff, die Explosion des Schießpulvers. Andere Prozesse finden nur statt, wenn man ihnen dauernd Wärme zuführt; sie verwenden die ihnen zugeführte Wärme, ohne daß die Temperatur erhöht wird. Wenn sie verlaufen, ohne daß man den Körpern Wärme zuführt, so wird ihre Temperatur durch den Prozeß erniedrigt (endothermische¹⁾ Prozesse).

Die bei den chemischen Prozessen frei werdende oder gebundene Wärmemenge ist bei demselben Prozesse der Masse der beteiligten Stoffe proportional.

Verbrennungswärme. Wenn ein Gemisch von 2 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff (Knallgas) entzündet wird, so verbinden sich die beiden Körper unter starker Wärmeentwicklung zu Wasserdampf, der sich bei der Abkühlung zu tropfbarem Wasser verdichtet. Das Produkt dieses Prozesses ist also nicht nur Wasser, sondern noch eine gewisse Wärmemenge Q . Will man daher den Vorgang durch eine Gleichung vollständig darstellen, so muß man schreiben:



Wenngleich bei dieser Wärmeentwicklung sowohl der Wasserstoff wie der Sauerstoff beteiligt sind, so pflegt man dennoch nur von der Verbrennungswärme des Wasserstoffes zu reden. Man bezieht dann die entwickelte Wärmemenge entweder auf ein Mol Sauerstoff oder auf 1 Gramm der verbrennenden Substanz. Die entwickelte Wärmemenge wird in Grammkalorien ausgedrückt.

Wenn man den Vorgang in einer chemischen Gleichung darstellen will, so muß die Wärmemenge angegeben werden, die frei wird, wenn 1 Mol der Körper dem chemischen Prozesse unterworfen wird. Es entstehen z. B. bei der Verbindung von 2 Mol gasförmigen Wasserstoffes mit 1 Mol gasförmigen Sauerstoffes zu flüssigem Wasser 137000 Grammkalorien. Das drückt man in einer chemischen Gleichung folgendermaßen aus:



In der Physik und in der Technik bezieht man die Verbrennungswärme meist auf 1 g der verbrennenden Substanz. So entstehen z. B. bei der Verbindung von 1 g Wasserstoff mit der entsprechenden Menge Sauerstoff zu flüssigem Wasser 34300 Grammkalorien. Dieser Wert ist also zu nennen, wenn nach der Verbrennungswärme des Wasserstoffes gefragt wird.

Die Verbrennungswärme eines Körpers, der in verschiedenen Modifikationen²⁾ vorkommt, ist für jede Modifikation eine andere. So ist z. B. die Verbrennungswärme der Kohle zu Kohlendioxyd, wenn sie als Diamant verbrannt, 7860 cal., wenn sie als Graphit verbrannt, 7900 cal., wenn sie als amorphe Kohle verbrannt, 8000 cal.

1) S. 594.

2) modificatio (lat.) = Abmessung, (physikalische) Formart.

Manche Körper haben verschiedene Oxydationsstufen. Bei diesen Körpern muß man angeben, welches Endprodukt bei der Verbrennung entsteht. Beispiel: 1 g Kohle verbrannt zu Kohlenoxyd unter Entwicklung von 2180 cal., zu Kohlendioxyd unter Entwicklung von 8000 cal. Wird die Verbrennung der Kohle so geregelt, daß sie zuerst zu Kohlenoxyd, dann dieses zu Kohlendioxyd verbrannt, so entwickeln sich im ersten Teile des Prozesses 2180 cal., im zweiten Teile 5820 cal., also im ganzen wieder 8000 cal. Man kann daher auch, wenn sich die Verbrennungswärme eines Körpers nicht unmittelbar bestimmen läßt, oft auf Umwegen die Bestimmung vornehmen. Es ist z. B. praktisch kaum möglich, die Kohle in reines Kohlenoxyd zu verbrennen; also kann auch die Wärmemenge, die sich hierbei entwickeln würde, nicht unmittelbar bestimmt werden. Man verfährt daher so, daß man die Verbrennungswärme der Kohle zu Kohlendioxyd und die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd unmittelbar mißt; dann ist die Verbrennungswärme

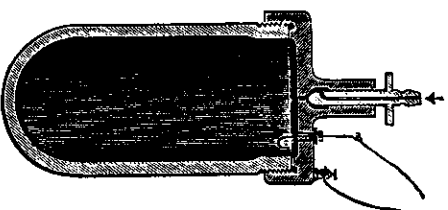


Fig. 597. Bartholotisches Bombenkalorimeter.

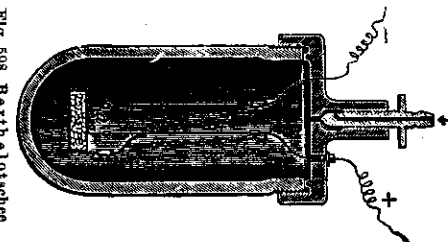


Fig. 598. Bartholotisches Bombenkalorimeter.

der Kohle zu Kohlenoxyd gleich dem Unterschiede der vorigen Werte.

Als allgemeines Gesetz ergibt sich, daß die Verbindungswärme mehrerer Körper, die an einem Prozesse beteiligt sind, nur von dem Endprodukte abhängt, aber unabhängig davon ist, auf welchem Wege dieses Endprodukt aus den Körpern entstanden ist.

Die Messung der Verbrennungswärme geschieht in vielen Fällen in der kalorimetrischen Bombe, von der Fig. 597 ein Bild gibt; sie besteht aus einem stählernen, innen mit Platin oder Emaillie ausgekleideten Gefäße, das vollkommen luftdicht abgeschlossen werden kann. Wenn der zu untersuchende Körper gasförmig ist, so wird die Bombe mit einem Gemische dieses Gases mit der genau zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge unter einem Drucke von ca. 25 Atm. gefüllt; dann läßt man im Innern einen elektrischen Funken von einem isoliert durch die Wandung hindurchgeführten Platindrath nach der Gefäßwandung schlagen, um die explosionsartige Verbrennung einzuleiten.

Das Gasgemisch wird dem Prozesse aus zwei Gründen in komprimiertem Zustande unterworfen: 1. damit man eine möglichst große Gasmenge in einem kleinem Raume unterbringen kann, 2. damit der Verbrennungsprozeß sicher vollständig verläuft.

Während der Verbrennung befindet sich die Bombe in einem Wasserkalorimeter. Die Verbrennungswärme erhöht die Temperatur der Bombe und

des Wassers im Kalorimeter. Kennt man den Wasserwert der Bombe¹⁾, so kann man aus der Temperaturerhöhung die entwickelte Wärmemenge in bekannter Weise berechnen.

Ist die zu verbrennende Substanz fest oder flüchtig, so wird sie nach Fig. 598 in einer Platinschale in der Bombe aufgehängt, während der übrige Raum der Bombe mit reinem Sauerstoff gefüllt ist. Dann wird die Verbrennung durch einen elektrisch zum Glühenden gebrachten Platindraht eingeleitet.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme der Körper hat eine sehr große praktische Bedeutung, da der Wert der Brennstoffe in erster Linie von ihrer Verbrennungswärme abhängt. Daher hat man fast für jeden besonderen Fall besondere Formen der kalorimetrischen Bomben hergestellt. Die in Fig. 597 und 598 abgebildete, von M. Berthelot angegebene Bombe hat eine möglichst einfache Form.

Neutralisationswärme. Die Salze entstehen durch die chemische Verbindung der Säuren und Basen. Um ein Salz darzustellen, versetzt man eine Säure so lange mit der entsprechenden Base, bis die Lösung neutral ist. Hierbei entwickelt sich ebenfalls Wärme (die Neutralisationswärme). Die Messung geschieht am bequemsten mit dem in Fig. 599 abgebildeten Bunsenschen²⁾ Eiskalorimeter.

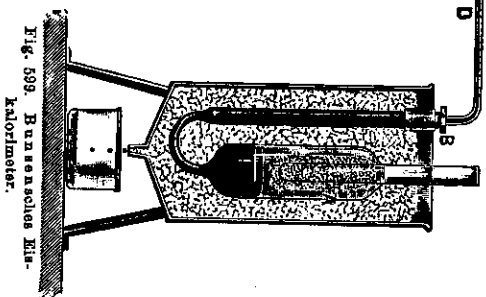


Fig. 599. Bunsensches Eiskalorimeter.

Beim Bunsenschen Eiskalorimeter wird die Tatsache benutzt, daß sich das Eis beim Schmelzen zusammenzieht, und zwar nimmt 1 g Eis ein um 0,0917 cm³ größeres Volumen ein als 1 g Wasser von 0° C. Das Bunsensche Kalorimeter besteht aus einem gebogenen Glasrohr AB, in dessen erweiterten Schenkel A ein engeres Glasrohr eingeschmolzen ist. In dieses erweiterte Körper gebracht, die kalorimetrisch untersucht werden sollen. An den engeren Schenkel B schließt sich eine wagerechte Kapillare D an, die vorher genau kalibriert worden ist. Der weitere Schenkel A wird mit reinem Wasser gefüllt. Das Wasser wird durch Quecksilber nach unten abgeschlossen, und dieses fällt auch den engeren Schenkel B und die Kapillare D aus. Der ganze Apparat mit Ausnahme des Kapillarrohrs wird in ein Gefäß mit schmelzendem Eis gesetzt, damit er dauernd auf der Temperatur von 0° C erhalten bleibt.

1) Eichwerte zur Bestimmung des Wasserwertes sind bekannte Verbrennungswärmen; so ergeben sich für 1 g Rohrzucker 3949 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$, Naphthalin 9617 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$, Benzoesäure 6320 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

2) R. W. Bunsen (1811—1889), von 1833 an in Göttingen Dozent der technischen Chemie, 1838 Professor in Marburg, 1851 in Breslau, 1852 in Heidelberg, wo er bis zu seinem Lebensende blieb. Er ist durch viele Erfindungen (Bunsenbrenner, Wasserstrahlpumpe) und zahlreiche Entdeckungen bekannt.

Man bringt im Einsatzrohr Äthyläther oder feste Kohlensäure zum Verdunsten und bewirkt hierdurch, daß sich außen auf dem Einsatzrohr eine Eisschicht ansetzt. Hierbei dehnt sich das gefrierende Wasser aus und treibt den im Kapillarrohr enthaltenen Quecksilberfaden vorwärts. Hierauf bringt man in das innere Röhrchen des Kalorimeters die auf 0° C abgekühlte Säure und setzt bis zur Neutralisation tropfenweise die auf 0° C abgekühlte Base hinzu. Aus dem Zurückgehen des Quecksilbers im Kapillarrohr schließt man auf die Menge des geschmolzenen Eises und damit auf die entwickelte Wärmemenge. Wenn der Apparat vorbereitet ist, kann man mit ihm in kurzer Zeit und mit geringen Stoffmengen sehr genaue kalorimetrische Messungen ausführen.