



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Lehrbuch der Experimentalphysik

Lommel, Eugen von

Leipzig, 1908

V. Wärme.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-83789](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-83789)

V. Wärme.

97. **Wärme** nennen wir die Ursache der Zustände eines Körpers, die wir bei seiner Berührung durch gewisse Nerven unserer Haut empfinden und als kalt, kühl, lau, warm, heiß unterscheiden. Der Reihenfolge dieser Ausdrücke entsprechen stufenweise Unterschiede in dem Wärmezustande oder der Temperatur der Körper. Die Beurteilung der Temperatur durch den Tastsinn ist jedoch unsicher, weil unsere Wärmeempfindung nicht nur von dem Zustand des berührten Körpers, sondern auch von dem Zustand des Empfindungsorganes abhängig ist. Taucht man die eine Hand in warmes, die andere in kaltes und dann beide gleichzeitig in laues Wasser, so erscheint letzteres jener Hand kalt, dieser warm.

Ein sicheres Urteil über den Wärmezustand eines Körpers können wir uns verschaffen durch Benutzung der Tatsache, daß jede Änderung der Temperatur eines Körpers von einer Änderung seiner Eigenschaften begleitet ist. Diese Veränderungen sind zuerst wahrgenommen worden und lassen sich am einfachsten beobachten am Rauminhalt der Körper. Die meisten Körper dehnen sich bei der Erwärmung aus. Paßt z. B. eine Metallkugel ganz genau in einen Metallring, so daß sie eben noch hindurchgeschoben werden kann, so geht sie nicht mehr hindurch, wenn man sie erwärmt hat. Alkohol in einer an einem Ende kugelig erweiterten Glasröhre steigt in der Röhre beim Erwärmen. Ist die Glaskugel mit Luft gefüllt und bringt man in die horizontal gebogene Röhre einen Quecksilbertropfen, welcher die innere Luft von der äußeren absperrt, so dehnt sich beim Erwärmen der Kugel die Luft in ihr aus und schiebt den Tropfen vor. Einrichtungen letzterer Art wurden bereits von Galilei (1592) und Drebbel (1621) als Thermoskope zum Erkennen von Temperaturänderungen benutzt.

98. **Temperaturmessung.** Werden zwei ungleich warme Körper miteinander in Berührung gebracht, so kühlt sich der wärmere ab und der kältere erwärmt sich, bis beide gleiche Temperatur besitzen, was man daran erkennt, daß von nun an weder der eine noch der andere sein Volumen oder andere Eigenschaften ändert. Auf dieser Erfahrung des von selbst sich vollziehenden Temperatúrausgleichs beruht die Möglichkeit, die Temperatur beliebiger Körper mit Hilfe eines Instrumentes zu messen, das die eigene Temperatur, etwa aus

der Beobachtung seines Rauminhalts, beurteilen läßt. Man hat nur nötig, das Instrument mit dem zu messenden Körper in möglichst innige Berührung zu bringen und zu warten, bis sich seine Angaben nicht mehr ändern. Dann ist die Temperatur des Instruments zugleich die Temperatur des Körpers. So messen wir z. B. die Temperatur eines Wasserbades, indem wir das Thermometer in das Wasser eintauchen.

Um aber alle Temperaturen in einer ganz bestimmten, für alle Instrumente gleichen Art bezeichnen zu können, ist es erforderlich, eine bestimmte Temperaturskala aufzustellen. Das war erst möglich, nachdem man erkannt hatte, daß die Körper in gewissen Zuständen auf festen unveränderlichen Temperaturen verharren. So hat z. B. schmelzendes Eis stets dieselbe unveränderliche Temperatur, ebenso siedendes Wasser; nur ändert sich in letzterem Falle die Temperatur ein wenig mit dem Luftdruck. Diese festen Temperaturen können als Marken, Fixpunkte, dienen, um die Angaben aller Thermometer für zwei Temperaturen übereinstimmend festzulegen. Die Bezeichnung anderer Temperaturen erfolgt dann in der Weise, daß der ganze Bereich der Wärmezustände in Intervalle (Grade) eingeteilt wird, und gleichen Änderungen der Angaben des Thermometers, d. h. seines Rauminhalts, gleiche Temperaturintervalle zugeordnet werden. Die Einteilung der Skala hängt dann von der Größe des als Einheit angenommenen Intervalls ab; aber die Angaben der Thermometer hängen außerdem von der im Thermometer verwendeten Substanz ab, da die Ausdehnung verschiedener Substanzen nicht miteinander proportional geht.

99. **Quecksilberthermometer.** Die im praktischen Leben und in der Wissenschaft allgemein gebräuchliche Temperaturskala ist diejenige des Quecksilberthermometers.

Um ein Quecksilberthermometer zu verfertigen, wird an eine enge Glasröhre von überall gleicher Weite ein kugeliges oder zylindrisches Gefäß angeblasen und das Gefäß nebst einem Teil der Röhre mit reinem Quecksilber gefüllt. Durch Erwärmen läßt man das Quecksilber sich ausdehnen, bis es die ganze Röhre erfüllt und die Luft aus ihr vertrieben hat; wenn es gerade im Begriff ist, aus dem offenen Röhrenende herauszutreten, schmilzt man dieses zu. Die Gegenwart von Luft in der Röhre würde zwar die Ausdehnung des Quecksilbers nicht hindern; vermöge ihres Sauerstoffgehalts könnte aber das Quecksilber teilweise oxydiert und dadurch unreinigt werden; auch könnten Luftbläschen in den Quecksilberfaden gelangen und das Instrument unbrauchbar machen.

Man umgibt nun das Instrument mit schmelzendem Eis oder Schnee und merkt den Punkt an, auf den sich das Quecksilber einstellt; er heißt der Gefrierpunkt oder Eispunkt. Alsdann läßt man das Instrument von den Dämpfen siedenden Wassers umspülen; das Quecksilber steigt, bleibt aber endlich an einem bestimmten Punkt stehen. Das dieser Temperatur entsprechende Ende des

Quecksilberfadens wird ebenfalls markiert und Siedepunkt genannt. Der so gefundene Siedepunkt ist jedoch nur dann richtig, wenn seine Bestimmung bei 760 mm Barometerstand vorgenommen wurde; herrscht ein anderer Luftdruck, so wird eine kleine Verbesserung nötig. Der Raum zwischen diesen beiden festen Punkten heißt der Fundamentalabstand und wird bei der jetzt allgemein eingeführten Zentesimalskala in 100 Intervalle oder Grade ($^{\circ}$) geteilt. Solche Teile werden auch über dem Siedepunkt und unter dem Gefrierpunkt aufgetragen, soweit die Röhre reicht. An den Gefrierpunkt schreibt man 0 (Null), an den Siedepunkt 100. Die Grade über Null werden nach aufwärts (positiv) gezählt und mit dem Zeichen + oder ohne Zeichen, die Grade unter Null werden nach abwärts (negativ) und mit dem Zeichen — angegeben.

Es ist das Verdienst Fahrenheit's (1724), das Quecksilber als thermometrische Substanz eingeführt und durch Anwendung fester

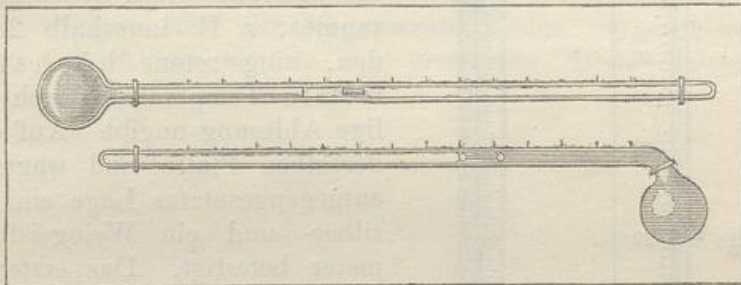


Fig. 98.

Rutherford's Thermometrograph.

Temperaturen zuerst vergleichbare Thermometer hergestellt zu haben. Doch benutzte er noch nicht den Siedepunkt als Fixpunkt, sondern außer dem Eispunkte noch zwei andere; Fahrenheit glaubte nämlich in der tiefen Temperatur des Winters von 1709 den Punkt der Abwesenheit aller Wärme oder den „absoluten Nullpunkt“ gefunden zu haben; er stellte diese Temperatur auch künstlich her durch eine Mischung von Eis, Wasser und Salmiak und nahm sie als Nullpunkt seiner Skala an. Den Eispunkt bezeichnete er mit 32; als dritten festen Punkt benutzte er die Temperatur des menschlichen Körpers und bezeichnete diesen mit 96. Auf dieser Skala würde der Siedepunkt auf 212° liegen, der Fundamentalabstand also in 180° geteilt sein. Réaumur (1730) teilte den Fundamentalabstand in 80° , Celsius (1742) in 100° ; doch bezeichnete Celsius den Eispunkt mit 100 und den Siedepunkt mit 0 und erst durch Strömer wurde die jetzt übliche, umgekehrte Bezifferung an der hundertteiligen Skala eingeführt. Es ist übrigens nicht schwierig, die nach einer dieser drei Skalen gemachten Angaben in die der beiden anderen umzurechnen.

Das Quecksilberthermometer versagt unter -39° seinen Dienst, weil das Quecksilber bei $-38,8^{\circ}$ erstarrt. Für tiefere Temperaturen

werden Thermometer mit Weingeistfüllung, und neuerdings für sehr tiefe Temperaturen solche mit Petrolätherfüllung benutzt.

Das Quecksilberthermometer wird auch unbrauchbar bei Temperaturen, bei welchen das Quecksilber zu sieden beginnt (oberhalb 300°). Verhindert man aber das Sieden durch Gegenwart

eines komprimierten Gases (Stickstoff oder Kohlensäure) im oberen Teil der Röhre, so bleibt das Instrument auch bei höheren Temperaturen (bis 550°) noch brauchbar.

Ein Weingeistthermometer kommt bei dem Maximum- und Minimumthermometer (Thermometrograph) von Rutherford (1794) (Fig. 98) zur Anwendung, welches die innerhalb eines beliebigen Zeitraumes, z. B. innerhalb 24 Stunden, eingetretene höchste und tiefste Temperatur durch einmalige Ablesung angibt. Auf ein und derselben Platte sind wagrecht in entgegengesetzter Lage ein Quecksilber- und ein Weingeistthermometer befestigt. Das erstere zeigt die höchste stattgehabte Temperatur an, indem das Quecksilber beim Vorrücken einen kleinen Eisenstift vor sich herschiebt, beim Zurückweichen aber liegen läßt. Das zweite gibt die tiefste Temperatur an, indem der Weingeist ein in ihm befindliches Glasstäbchen durch die Oberflächenspannung des Meniskus beim Zurückweichen mit sich nimmt, beim Vorrücken dagegen liegen läßt. Das Instrument wird zum Gebrauch hergerichtet, indem man die Platte so neigt, daß die Stifte mit den Flüssigkeitsoberflächen in Berührung kommen, und dann wieder wagrecht stellt. Das

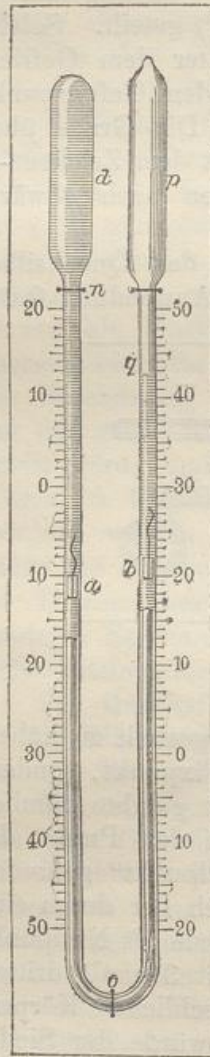


Fig. 99.
Sixsches Maximum- und
Minimumthermometer.

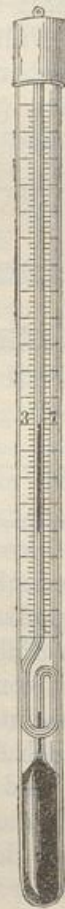


Fig. 100.
Fieber-
thermometer.

Sixsches Maximum- und Minimumthermometer (1782) (Fig. 99) besteht aus einer zweischenklig gebogenen Glasröhre nop , deren unterer gebogener Teil Quecksilber enthält. Das Gefäß d und der linke Schenkel sind bis auf das Quecksilber mit Amylalkohol, der als thermometrische Flüssigkeit wirkt, gefüllt; im rechten Schenkel, der mit dem luftleeren Gefäß p endigt, befindet sich über dem Quecksilber

bis q ebenfalls Amylalkohol. Jeder Schenkel der Röhre enthält in seinem mit Alkohol gefüllten Teil einen Stahlstift a und b , von denen der letztere bei steigender Temperatur, der erstere bei fallender Temperatur durch Vermittelung des Quecksilbers hinaufgeschoben und bei dessen Rückgang stehen gelassen wird, weil beide Stahlstifte nur mit einiger Reibung in der Röhre verschiebbar und zu diesem Zweck, wie in der Figur zu sehen, manchmal mit federnden Glasschwänzchen versehen sind. Der Stift a gibt also die tiefste, der Stift b die höchste Temperatur seit der letzten Einstellung an. Die Einstellung wird durch einen kleinen, von außen an die Röhre gehaltenen Magnet bewirkt, durch welchen man die Stifte wieder bis zu den Quecksilberkuppen herabzieht. Zur Messung der menschlichen Blutwärme gebrauchen die Ärzte ein kleines Maximumthermometer, das sogenannte Fieberthermometer (Fig. 100, natürliche Größe), von dessen Quecksilbersäule das obere Stück durch eine ganz kleine Luftblase von dem übrigen Quecksilber abgetrennt ist. Beim Steigen wird der abgetrennte Faden vorgeschoben und bleibt bei der Abkühlung an der erreichten Stelle stehen. Bei

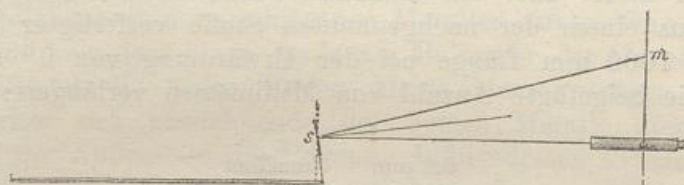


Fig. 101.

Ausdehnung eines Stabes.

einer anderen Form dieser Thermometer hat die Röhre unterhalb der Skala eine Verengung. Die Kraft der Ausdehnung drückt das Quecksilber über diese Einschnürung hinüber in das Rohr hinein. Bei der Abkühlung aber reißt das Quecksilber an der verengten Stelle ab und der vorgeschobene Quecksilberfaden bleibt liegen. Durch Schwingen des Thermometers muß vor jeder neuen Beobachtung der abgetrennte Faden wieder bis zum übrigen Quecksilber zurückgeführt werden. Beim Gebrauch steckt man das Gefäß des Thermometers in eine Körperhöhle des Kranken, z. B. unter die Zunge, und wartet mindestens sechs Minuten bis zur Ablesung. Bei einem gesunden Menschen muß die Temperatur $37,2^{\circ}\text{C}$. betragen. Die Einteilung gestattet, Zehntelgrade abzulesen, und braucht nur im Bereich der vorkommenden Bluttemperaturen ausgeführt zu sein.

100. Die Ausdehnung der festen Körper oder ihre Raumvergrößerung beim Erwärmen ist so gering, daß es besonderer Vorrichtungen bedarf, um sie augenfällig und der Messung zugänglich zu machen.

Eine wagrecht in einem Blechtrog liegende Metallstange ist mit ihrem einen Ende gegen ein festes Widerlager gestemmt, mit ihrem anderen Ende drückt sie auf den einen Arm eines Hebels, der an

seiner Drehungsachse einen kleinen Spiegel s trägt (Fig. 101). Auf diesen Spiegel läßt man einen Lichtstrahl fallen, welcher, von dem Spiegel zurückgeworfen, auf einem in einiger Entfernung aufgestellten Maßstab einen hellen Lichtreflex erzeugt. Erwärmt man nun die Stange, so dreht sich der Spiegel und man erkennt an der Wanderung des Lichtfleckes, daß die Stange sich ausdehnt. Hat man den Blechtrog anfangs mit schmelzendem Eis oder Schnee, sodann mit siedendem Wasser gefüllt, so kann man von der an dem Maßstab abzulesenden Strecke, welche der Lichtfleck durchläuft, mit Rücksicht auf die bekannte Länge des Hebelarmes und die Entfernung des Spiegels vom Maßstab auf die Verlängerung schließen, welche der Stab bei der Erwärmung vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt des Wassers oder von 0° — 100° des 100teiligen Thermometers erlitten hat. Bei genaueren Beobachtungen richtet man ein Fernrohr gegen den Spiegel, durch welches man das Spiegelbild des Maßstabes, und zwar anfangs in der Mitte des Gesichtsfeldes (am Fadenkreuz) den Nullpunkt o , in der Endstellung den Teilstrich m erblickt.

Durch dieses oder ein ähnliches Verfahren hat man gefunden, daß ein aus einem der nachgenannten Stoffe gefertigter Stab von 1 m oder 1000 mm Länge bei der Erwärmung von 0° auf 100° sich um die beigefügte Anzahl von Millimetern verlängert:

Glas	0,8 mm	Neusilber	1,8 mm
Platin	0,9 „	Messing	1,9 „
Stahl	1,1 „	Silber	1,9 „
Eisen	1,2 „	Zinn	2,3 „
Gold	1,5 „	Blei	2,9 „
Kupfer	1,7 „	Zink	3,0 „

Nimmt man nun an, was auch sehr nahe zutrifft, daß die Ausdehnung zwischen 0° und 100° gleichmäßig erfolge, d. h. für gleiche Erhöhungen der nach dem Quecksilberthermometer definierten Temperatur gleichviel betrage, so findet man die Verlängerung, welche ein Körper bei der Erwärmung um 1° erfährt, gleich dem 100. Teil der obigen Zahlen; ein Zinkstab z. B. von 1 m Länge dehnt sich, wenn man ihn um 1° erwärmt, um 0,03 mm aus, oder, was dasselbe ist, um 0,00003 m, d. h. um $\frac{3}{100000}$ seiner ursprünglichen Länge. Diese Zahl, welche ausdrückt, um den wievielten Teil seiner Länge bei 0° ein Körper bei der Erwärmung um 1° sich ausdehnt, nennt man seinen Längenausdehnungs-Koeffizienten.

Bezeichnet man mit α den Ausdehnungskoeffizienten, so nimmt jede Längeneinheit des Körpers bei der Erwärmung von 0 auf t° um αt zu und wird $1 + \alpha t$. War l_0 die Länge des Körpers bei 0° , so ist demnach seine Länge l_t bei t° :

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

Von der Verschiedenheit der Ausdehnung verschiedener fester Körper macht man manche nützliche Anwendung. Da die Schwingungsdauer eines Pendels bei Verlängerung desselben sich vergrößert, so muß eine mit gewöhnlichem Pendel versehene Uhr bei hoher Temperatur zu langsam, bei niedriger Temperatur zu schnell gehen. Bei dem Rostpendel (Kompensationspendel, Fig. 102) wird diese den gleichmäßigen Gang der Uhr störende Einwirkung der Wärme ausgeglichen („kompensiert“), indem die kürzeren, aber stärker sich ausdehnenden Zinkstangen zz die Pendellinse ebenso weit nach oben schieben, wie sie durch die längeren, aber weniger ausdehnungsfähigen Eisenstangen eee nach abwärts geschoben wird. Bei Taschenuhren und Chronometern wird der Gang der Uhr durch die Torsionsschwingungen einer Spiralfeder reguliert, deren Schwingungsdauer sich mit der Erwärmung ändert, weil sich bei der Ausdehnung der schwingenden Teile der Abstand der Massen von der Drehungsachse und damit das Trägheitsmoment (38) vergrößert. Hier wird die Kompensation durch zwei halbkreisförmige Streifen bewirkt, die aus zwei verschiedenen Metallen zusammen-
 gelötet und mit dem einen Ende am Balancier der Unruhe befestigt sind, während die freien Enden kleine Massen tragen (Fig. 103). Das stärker sich ausdehnende der beiden Metalle dieser Streifen liegt auf der Außenseite des Bogens. Infolgedessen krümmt sich bei Temperatursteigerung der Bogen stärker, die Massen an seinen Enden nähern sich der Achse und gleichen dadurch den Einfluß der Ausdehnung des Ganzen auf das Trägheitsmoment aus. Derartige Streifen werden ferner zur Herstellung von Metallthermometern benutzt. Bei dem Maximum- und Minimumthermometer von Hermann und Pfister (Fig. 104) ist der spiralförmig gewundene, außen aus Stahl, innen aus Messing bestehende Streifen ss mit seinem inneren Ende an einen festen Metallzapfen angeschraubt, während das äußere Ende frei ist. Beim Zunehmen der Temperatur dehnt sich das Messing stärker aus als der Stahl, die Spirale öffnet sich etwas, ihr freies Ende geht nach links und schiebt den leicht beweglichen Zeiger cd mittels des Stiftes p vor sich her; beim Erkalten schließt sich die Spirale wieder mehr, ihr freies Ende bewegt sich nach rechts, läßt den Zeiger cd bei dem höchsten erreichten Wärmegrad stehen und schiebt nun den Zeiger fg mittels des Stiftes q nach rechts, wo derselbe, wenn die Temperatur wieder steigt, stehen bleibt und die niedrigste stattgehabte Temperatur anzeigt. Die Einteilung der bogenförmigen Skala wird durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer bewirkt. Das Metallthermometer von Breguet (Fig. 105), unter

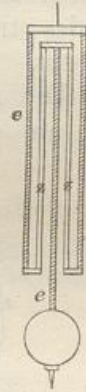


Fig. 102.
Rostpendel.

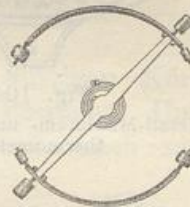


Fig. 103.
Kompensierter Balancier eines Chronometers.

allen das empfindlichste, besteht aus einem dünnen und schmalen, schraubenförmig gewundenen Metallband AB , welches aus Platin, Gold und Silber zusammengesetzt ist; die drei Metalle, das Gold in der Mitte zwischen dem weniger ausdehnbaren Platin und dem stärker ausdehnbaren Silber, sind durch Auswalzen zu einem sehr dünnen Band vereinigt. Das untere Ende des schraubenförmigen Bandes trägt einen Zeiger cd , der über einer Kreisteilung NN schwebt.

Die Ausdehnungskoeffizienten von Legierungen können kleiner sein als diejenigen ihrer Bestandteile. Am auffälligsten ist dies

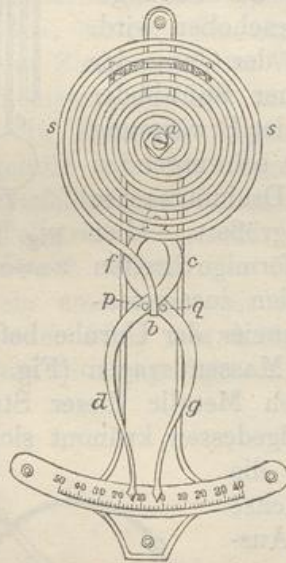


Fig. 104.

Metall-Maximum- und Minimum-thermometer.

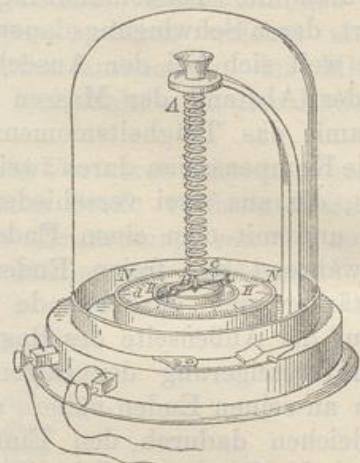


Fig. 105.

Breguets Metallthermometer.

beim Nickelstahl. Guillaume hat gefunden, daß eine Legierung von 36 Prozent Nickel und 64 Prozent Stahl einen Ausdehnungskoeffizienten hat, der nur den zehnten Teil von demjenigen des Platins beträgt. Die Anwendung dieses Materials für die Darstellung von Maßstäben, für die Kompensation der Unruhe in Chronometern u. a. gewährt bedeutende Vorteile.

Die Ausdehnung der festen Körper beim Erwärmen und ihre Zusammenziehung bei der Abkühlung erfolgen mit großer Gewalt. Bei der Herstellung eiserner Brücken, bei der Schienenlegung usw. muß man daher den einzelnen Stücken den zu ihrer Ausdehnung nötigen Spielraum lassen, damit sie nicht durch die Kraft, mit welcher sie sich ausdehnen, verkrümmt oder zerdrückt werden. Der Schmied legt den eisernen Radreif in glühendem Zustand lose um das Rad; nach der Erkaltung hält alsdann der enger gewordene Reif das Rad so fest zusammen, wie es auf andere Weise kaum erreichbar wäre.

Bei festen Körpern, aus welchen sich Stäbe verfertigen lassen, war es am natürlichsten, ihre Längenausdehnung zu ermitteln; da sie sich in demselben Verhältnis auch nach der Breite und Dicke ausdehnen, so kennt man hiermit auch die Vergrößerung ihres Rauminhalts (Volumens), oder ihre körperliche Ausdehnung, und zwar beträgt der körperliche oder kubische Ausdehnungskoeffizient, d. h. die Zahl, welche angibt, um den wievielten Teil seines Rauminhaltes bei 0° ein Körper sich ausdehnt bei der Erwärmung um 1° , sehr nahe das Dreifache des Längenausdehnungskoeffizienten.

Ist nämlich $l_t = l_0 (1 + \alpha t)$ die Kantenlänge eines Würfels bei t° , während sie bei 0° l_0 betrug, so ist das Volumen v_t des Würfels bei t° :

$$v_t = l_t^3 = l_0^3 (1 + \alpha t)^3 = v_0 (1 + \alpha t)^3 = v_0 (1 + 3\alpha t + 3\alpha^2 t^2 + \alpha^3 t^3).$$

Wegen der Kleinheit von αt können die beiden letzten Glieder, welche noch weit kleiner sind, praktisch außer acht gelassen werden, und man kann mit großer Annäherung setzen:

$$v_t = v_0 (1 + 3\alpha t) = v_0 (1 + \beta t),$$

wo nun $\beta = 3\alpha$ der räumliche oder Volumenausdehnungskoeffizient ist.

Da das spezifische Gewicht dem Volumen umgekehrt proportional ist, so hat man, wenn die spezifischen Gewichte eines Körpers bei 0° und bei t° beziehungsweise mit s_0 und s_t und sein Volumenausdehnungskoeffizient mit β bezeichnet werden:

$$s_t : s_0 = v_0 : v_t (1 + \beta t)$$

oder

$$s_t = \frac{s_0}{1 + \beta t} = s_0 (1 - \beta t + \beta^2 t^2 - \beta^3 t^3 + \dots),$$

oder, wenn man von den sehr kleinen Gliedern $\beta^2 t^2$, $\beta^3 t^3$ usw. absieht, mit hinreichender Genauigkeit

$$s_t = s_0 (1 - \beta t).$$

101. Ausdehnung flüssiger Körper. Bei flüssigen Körpern kommt überhaupt nur die Volumenausdehnung in Betracht. Um sie augenfällig zu machen und sie zugleich ihrer Größe nach zu bestimmen, kann man sich eines Glaskolbens bedienen, dessen Hals an einer Stelle verengt und hier mit einer Marke a versehen ist (Dilatometer, Fig. 106). War das Gefäß, mit schmelzendem Eis umgeben, also bei 0° , z. B. mit Alkohol bis zur Marke a gefüllt worden, so sieht man die Flüssigkeit bald über die Marke a in den darüber befindlichen trichterförmigen Teil des Halses steigen, wenn man das dem Eise entnommene Gefäß der gewöhnlichen Zimmertemperatur aussetzt. Wägt man das Gefäß, dessen Gewicht im leeren Zustand man kennt, samt seinem ursprünglichen Inhalt, sodann nochmals, nachdem man die über die Marke getretene Flüssigkeit entfernt hat, so gibt das Verhältnis der Gewichte des ausgetretenen zu dem Gewichte des noch zurückgebliebenen Teiles der Flüssigkeit deren Ausdehnung, d. h. den Bruchteil ihres ursprünglichen Volumens, um



Fig. 106.

Dilatometer.

welchen sie sich zwischen den gewählten Temperaturgrenzen ausgedehnt hat. Die so gefundene Zahl gibt aber nur die scheinbare oder relative Ausdehnung der Flüssigkeit in bezug auf Glas an; der Hohlraum des Glasgefäßes dehnt sich nämlich bei der Erwärmung ebenfalls aus, gerade so, als ob er ein massiver Glaskörper wäre. Man muß also, um die wahre oder absolute Ausdehnung der Flüssigkeit allein zu erhalten, zu der gefundenen scheinbaren Ausdehnung noch diejenige des Gefäßes hinzuzählen, welche sich, wenn der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases (für gewöhnliches Glas ungefähr 0,000 025) bekannt ist, leicht berechnen läßt.

Da verschiedene Glassorten sich verschieden stark ausdehnen, so genügt es bei sehr genauen Bestimmungen nicht, den aus der Längenausdehnung von Glasstäben abgeleiteten Ausdehnungskoeffizienten anzuwenden, sondern es muß für jedes Dilatometer die Ausdehnung besonders ermittelt werden. Es ist dies leicht ausführbar, wenn die absolute Ausdehnung einer Flüssigkeit genau bekannt ist. Dulong und Petit haben daher die absolute Ausdehnung des Quecksilbers direkt bestimmt (1818). Das flüssige Metall befand sich in zwei, unten durch ein enges Rohr verbundenen weiteren Glasröhren, deren eine auf 0° abgekühlt, die andere auf 100° erhitzt wurde. Aus den mittels des Kathetometers (das zu diesem Zwecke erfunden wurde) gemessenen Höhen der beiden Quecksilbersäulen ergab sich, unabhängig von der Ausdehnung der Glashülle, das Verhältnis der spezifischen Gewichte (und demnach auch der Volumina) des Quecksilbers bei 0° und bei 100° , da ja die spezifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten, welche sich in kommunizierenden Röhren das Gleichgewicht halten, sich umgekehrt verhalten wie ihre Höhen. Es ergab sich, daß das Quecksilber bei der Erwärmung von 0° auf 100° sich um 0,0181 seines anfänglichen Volumens ausdehnt. Der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers für 1° C. beträgt daher 0,000 181.

Um nun die Ausdehnung eines Dilatometers zu finden, ermittelt man durch dasselbe in der vorhin angegebenen Weise die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers zwischen bekannten Temperaturgrenzen; diese abgezogen von der bekannten absoluten Ausdehnung des Quecksilbers, gibt die Ausdehnung des Glases, welche man, wenn man das Instrument zur Untersuchung anderer Flüssigkeiten anwendet, jedesmal zu der beobachteten scheinbaren Ausdehnung hinzuzählen muß, um ihre wahre Ausdehnung zu erhalten. So ergab sich für die folgenden Flüssigkeiten die Ausdehnung

von 0° bis 100°	{	Wasser	0,043
		Olivenöl	0,080
		Petroleum	0,100
„ 0° „ 80°		Alkohol	0,097
„ 0° „ 30°		Äther	0,054

Die meisten Flüssigkeiten dehnen sich nicht proportional der Temperatur aus (d. h. ihre Ausdehnung hält nicht gleichen Schritt

mit der des Quecksilbers), sondern bei höheren Temperaturen schneller als bei niedrigen, oder was dasselbe heißt, ihr Ausdehnungskoeffizient bleibt sich nicht gleich, sondern ändert sich mit der Temperatur. An dem Weingeistthermometer, das durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer graduiert wird, rücken daher die Teilstriche nach oben hin immer weiter auseinander.

Die Ausdehnung der Flüssigkeiten vollzieht sich ebenfalls mit großer Gewalt; beim Füllen eines Fasses mit Öl oder Petroleum läßt man daher noch einen kleinen mit Luft erfüllten Spielraum übrig, weil sonst das Faß bei höherer Temperatur Gefahr liefe, zersprengt zu werden.

Ein Dilatometer kann umgekehrt als Gewichtsthermometer zu Temperaturbestimmungen gebraucht werden. Das Instrument (zu diesem Zweck am besten ein kleines Glasgeräß mit zur Spitze ausgezogenem Hals) wird bei 0° mit Quecksilber gefüllt und gewogen, sodann, nachdem es der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt war und ein Teil des Quecksilbers ausgeflossen ist, abermals gewogen. Das Verhältnis der ausgeflossenen zur zurückgebliebenen Quecksilbermenge gibt die scheinbare Ausdehnung an, woraus nun, wenn der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers im Glase vorher ermittelt ist (0,000 156 im gewöhnlichen Glas), die erreichte Temperatur berechnet wird.

Wog der Inhalt des Instrumentes P bei 0° , P bei t° , ist v_0 der Rauminhalt bei 0° , β der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers, γ derjenige des Glases, ferner s_0 das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° , so ist bei t° das Volumen des Gefäßes $v_0 (1 + \gamma t)$,

das spezifische Gewicht des Quecksilbers $\frac{s_0}{1 + \beta t}$,

und es muß

$$P = v_0 s_0, \quad P' = v_0 s_0 \frac{1 + \gamma t}{1 + \beta t}$$

sein, woraus sich ergibt

$$\frac{P - P'}{P'} = \frac{(\beta - \gamma)t}{1 + \gamma t},$$

oder, weil γ sehr klein ist, mit hinreichender Genauigkeit

$$\frac{P - P'}{P'} = (\beta - \gamma) t,$$

wo $\beta - \gamma$ der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers ist.

102. Anomalie des Wassers. Ein besonders eigentümliches Verhalten zeigt das Wasser. Ein Glaskolben, durch dessen festschließenden Kork eine oben und unten offene Glasröhre und ein Thermometer gesteckt sind (Fig. 107), werde bis in die Röhre hinein mit Wasser von 0° (durch Umgeben mit schmelzendem Eis) gefüllt; außerdem ist in den Kolben, dessen Fassungsraum vorher bestimmt wurde, soviel Quecksilber gebracht, daß die Ausdehnung der Glashülle durch diejenige des Quecksilbers gerade aufgehoben wird, und sonach das den übrig gebliebenen Raum erfüllende Wasser seine

absolute Volumenänderung zeigen muß. Erwärmt sich nun das aus dem Eis genommene Gefäß langsam durch die wärmere Umgebung, so sieht man die Wassersäule in der Röhre zunächst sinken, bis das Thermometer 4° zeigt; dann steigt das Wasser wieder allmählich bis zum ursprünglich bei 0° innegehabten Stand, den es bei ungefähr 8° erreicht, und steigt nun bei fortgesetzter Erwärmung immer rascher. Es ergibt sich aus diesem Versuch, daß sich das Wasser bei der Erwärmung von $0-4^{\circ}$ C. zusammenzieht und dann erst bei weiterer Erwärmung sich ausdehnt; eine Wassermenge nimmt also bei 4° einen kleineren Raum ein als bei jeder anderen Temperatur: das Wasser hat bei 4° seine größte Dichte, es ist bei dieser Temperatur spezifisch schwerer als bei jeder anderen. 1 Liter (oder 1000 ccm) Wasser von 4° dehnt sich aus beim Erwärmen

auf	6°	um	0,03 ccm
"	10°	"	0,3 "
"	30°	"	4 "
"	60°	"	17 "
"	100°	"	43 "

Diesem merkwürdigen Verhalten des Wassers ist es zu verdanken, daß unsere größeren Seen niemals bis auf den Grund gefrieren können. Im Winter erkalten zuerst die oberen Wasserschichten durch Ausstrahlung und Berührung mit der kalten Luft; solange die Temperatur der größten Dichte noch nicht erreicht ist, sinkt das schwere kalte Wasser zu Boden und wird durch aufsteigendes wärmeres Wasser ersetzt. Dieses Spiel dauert fort, bis endlich die ganze Wassermasse die Temperatur 4° besitzt. Erkalten jetzt die oberflächlichen Schichten noch tiefer, so kann ihr kälteres Wasser, weil es leichter ist als das von 4° , nicht mehr herabsinken; es behauptet sich oben, und hier beginnt auch, wenn die Oberfläche die Temperatur des Gefrierpunktes erreicht hat, bei weiterer Wärmeentziehung die Eisbildung; da das Eis ebenfalls nicht untersinken kann, so überzieht sich die Wasserfläche mit einer schützenden Eisdecke, welche das Erkalten der unteren Schichten verzögert und daher nur allmählich an Dicke zunimmt. In der Tiefe aber behält

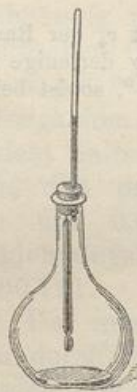


Fig. 107.
Wasser-
thermometer.

das Wasser jahraus jahrein, auch wenn der See oben zugefroren ist, die Temperatur von 4° und ermöglicht dadurch das Fortbestehen des Lebens der Wassertiere.

Man kann diesen Vorgang im kleinen nachahmen; in ein hohes und weites zylindrisches Glasgefäß, in welchem oben und unten ein Thermometer befestigt ist, wird Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur gefüllt und von oben her abgekühlt, indem man Eisstücke hineinwirft, die ja auf dem Wasser schwimmen. Das untere Thermometer sinkt, aber nur bis 4° , und bleibt auf diesem Punkte stehen, während das obere 0° zeigt.

103. **Ausdehnung der luftförmigen Körper.** Will man die Ausdehnung der Gase messen, so muß man berücksichtigen, daß der Rauminhalt eines Gases nicht bloß von seiner Temperatur abhängt, sondern auch (nach dem Mariotteschen Gesetz) von dem Druck, welchem es ausgesetzt ist, und muß daher Sorge tragen, daß die Messung des ursprünglichen und des durch Ausdehnung vergrößerten Rauminhalts bei dem gleichen Druck vorgenommen wird. Hierzu kann man sich folgender Vorrichtung (Fig. 108) bedienen. Ein U-förmiges Glasrohr $ABCD$ ist von einem Glasmantel umgeben, der mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllt, oder durch den Dampf hindurchgeleitet werden kann. Der eine Schenkel AB ist oben zugeschmolzen; er ist sorgfältig in cem geteilt und enthält ein Quantum trockener Luft, die in ihm über Quecksilber abgesperrt ist. Das Quecksilber füllt den übrigen Teil dieses und den offenen Schenkel. Durch Nachgießen von Quecksilber in den letzteren oder durch Ablassen mittels des Hahnes C kann die Quecksilbermenge so reguliert werden, daß das Quecksilber in beiden Schenkeln gleichhoch steht. Man füllt nun zunächst den Mantel mit einem Gemisch von Wasser und Eis, reguliert, nachdem die Luft im Apparat die Temperatur 0° angenommen, das Quecksilber so, daß es in beiden Schenkeln gleich hoch steht (bei a), und liest an der Teilung auf dem geschlossenen Schenkel das Volumen der Luft ab. Nun läßt man Dämpfe siedenden Wassers durch den Mantel hindurchströmen. Die Luft im Apparat dehnt sich aus und drückt das Quecksilber im geschlossenen Schenkel herab, im offenen hinauf; durch Ablassen von Quecksilber mittels des Hahnes C bringt man es dahin, daß das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder gleich hoch steht (bei d) und liest abermals das Volumen der Luft ab. In beiden Fällen befindet sich die abgeschlossene Luftmenge unter demselben Druck, nämlich unter dem Druck der äußeren Atmosphäre. Das Volumen der Luft aber hat sich bei der Erwärmung geändert, von Aa bis Ad , oder es hat zugenommen um ad . War das ursprüngliche Volumen bei 0° etwa 10 ccm, so findet man, daß es sich durch Erwärmung um 100° auf 13,7 ccm ausgedehnt, d. h. um 3,7 ccm vergrößert hat. Genaue Messungen haben ergeben, daß eine Luftmenge von 1000 ccm (1 l) sich bei der Erwärmung vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt des Wassers um 367 ccm oder um $\frac{100}{273}$ des anfänglichen Rauminhalts ausdehnt. Führt man

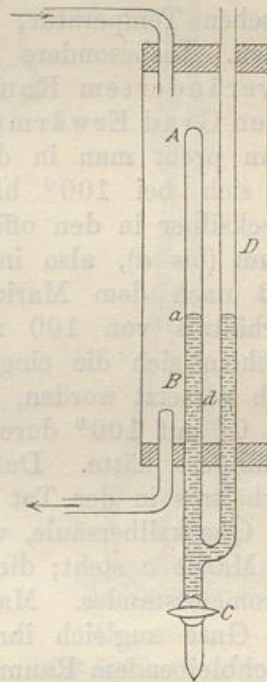


Fig. 108.

Ausdehnung der Gase.

die gleichen Versuche mit andern Gasen aus, so findet man für alle sehr nahe die gleiche Ausdehnung. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient ist also für alle Gase $= \frac{1}{273}$ oder genauer $= 0,00367$, und wir gelangen zu dem Gay-Lussacschen Gesetz (Charles 1787, Dalton 1801, Gay-Lussac 1802): alle Gase dehnen sich bei der Erwärmung unter gleichbleibendem Druck gleichstark aus, und zwar für jeden Grad (C.) um $\frac{1}{273}$ ihres Rauminhalts bei 0° . Dieses Gesetz im Verein mit dem Mariotteschen Gesetz, welches aussagt, daß bei gleichbleibender Temperatur der Druck einer Gasmenge im umgekehrten Verhältnis ihres Rauminhalts steht, belehrt uns in erschöpfender Weise über die Beziehungen, welche zwischen Temperatur, Druck und Rauminhalt einer Gasmenge bestehen. Insbesondere lehrt es uns noch, daß, wenn ein Gas bei unverändertem Rauminhalt erwärmt wird, sein Druck für jeden Grad Erwärmung um $\frac{1}{273}$ des Drucks bei 0° zunimmt. Denn preßt man in der Vorrichtung Fig. 108 die Luft, nachdem sie sich bei 100° bis d ausgedehnt hat, durch Eingießen von Quecksilber in den offenen Schenkel wieder auf ihren ursprünglichen Raum (bis a), also im Verhältnis von 137 zu 100, zusammen, so muß nach dem Mariotteschen Gesetz ihr Druck im umgekehrten Verhältnis von 100 zu 137 wachsen; in denselben Zustand, in welchem sich die eingeschlossene Luft jetzt befindet, wäre sie aber auch versetzt worden, wenn man von vornherein bei der Erwärmung von 0° auf 100° durch Eingießen von Quecksilber ihre Ausdehnung verhindert hätte. Daß eine Drucksteigerung in dem angegebenen Verhältnis in der Tat stattgefunden hat, erkennt man an der Höhe der Quecksilbersäule, welche jetzt in dem längeren Schenkel D über der Marke a steht; dieselbe beträgt nämlich $\frac{37}{100}$ des gleichzeitigen Barometerstandes. Man sieht also, daß der Ausdehnungskoeffizient der Gase zugleich ihr Spannungskoeffizient ist, indem er bei gleichbleibendem Rauminhalt den für jeden Wärmegrad stattfindenden Zuwachs des Drucks oder der Spannung angibt, und daß man sonach ersteren auch durch Messung der im Schenkel D der Vorrichtung, Fig. 108, über die Marke a gehobenen Quecksilbersäule hätte ermitteln können.

104. **Luftthermometer.** Nachdem die Ausdehnung der Gase ihrer Größe nach bekannt ist, kann man sie benutzen, um Temperaturen zu messen. Einen zu diesem Zwecke bestimmten Apparat nennt man ein Luftthermometer. Um dabei nur das abgeschlossene Luftquantum der zu messenden Temperatur auszusetzen und ferner stets dieses ganze Quantum auf der betreffenden Temperatur zu erhalten, gibt man dem Apparate die in Fig. 109 abgebildete Form (Jollys Luftthermometer, 1874) und mißt mit ihm nicht die Volum-, sondern die Druckänderung der abgeschlossenen Luftmasse. Die beiden gleichweiten Schenkel des Manometers sind durch einen Kautschukschlauch miteinander verbunden und können mittels Schlitten an der vertikalen Säule, welche die auf einen Spiegel-

streifen geritzte Milimeterskala trägt, verschoben werden. Hält man das Auge so, daß das Spiegelbild der Pupille mit dem der Quecksilberkuppe zusammenfällt, so trifft die über letztere weggehende Visierlinie die Skala senkrecht, und der bei schiebem Visieren sich ergebende Ablesungsfehler (die Parallaxe) wird vermieden.

Die Erfahrung zeigt, daß Luft- oder überhaupt Gasthermometer genauer untereinander übereinstimmen als Quecksilberthermometer aus verschiedenen Glassorten unter sich. Die Verschiedenheit der Ausdehnung verschiedener Glassorten hat auf die Angaben der Gasthermometer einen weit geringeren Einfluß als auf die Quecksilberthermometer, da ein Gas sich 146 mal, Quecksilber nur 7 mal stärker ausdehnt als Glas. Außerdem ist ein Gasthermometer innerhalb viel weiterer Temperaturgrenzen brauchbar als das Quecksilberthermometer, dem durch den Erstarrungspunkt und den Siedepunkt des Quecksilbers Schranken gezogen sind. Vor allem aber deutet der Umstand, daß alle Gase sehr nahe den gleichen Ausdehnungskoeffizienten haben, auf eine besonders einfache Beziehung zwischen Temperatur und Ausdehnung bei den Gasen hin. Man hat daher das Luft- oder besser noch das Wasserstoffthermometer als Normalthermometer gewählt, auf dessen Angaben man bei genaueren Messungen diejenigen der Quecksilberthermometer zurückführt. Übrigens stimmt das Quecksilberthermometer zwischen 0° und 100° sehr nahe mit dem Luftthermometer überein.

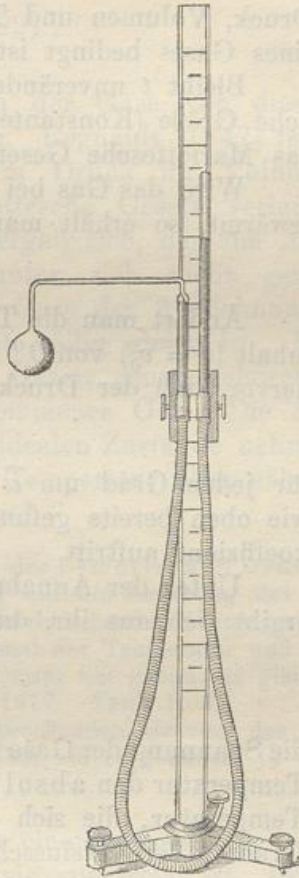


Fig. 109.

Jollys Luftthermometer.

105. Mariotte-Gay-Lussacsches Gesetz. Absolute Temperatur.

Hat eine Gasmenge bei 0° und beim Drucke p_0 das Volumen v_0 , so nimmt sie nach dem Gay-Lussacschen Gesetz bei t° , wenn der Druck unverändert bleibt, den Raum

$$v_1 = v_0 (1 + \alpha t)$$

ein, wo $\alpha = \frac{1}{273}$ ist. Ändert man nun bei gleichbleibender Temperatur den Druck p_0 in p , so ergibt sich nach dem Mariotteschen Gesetz das neue Volumen v gemäß der Gleichung

$$p v = p_0 v_1,$$

oder

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

Diese letzte Gleichung stellt das vereinigte Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz dar; man nennt sie auch die Zustandsgleichung der Gase, weil sie die wechselseitige Beziehung der drei Größen, Druck, Volumen und Temperatur (p, v, t), durch welche der Zustand eines Gases bedingt ist, ausdrückt.

Bleibt t unverändert, so ist auch $p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ eine unveränderliche Größe (Konstante), und die allgemeine Gleichung geht über in das Mariottesche Gesetz $p v = \text{Konst.}$

Wird das Gas bei gleichbleibendem Druck ($p = p_0$) von 0° bis t° erwärmt, so erhält man das Gay-Lussacsche Gesetz

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

Ändert man die Temperatur des Gases bei unverändertem Rauminhalt ($v = v_0$) von 0° bis t° , so geht aus der allgemeinen Gleichung hervor, daß der Druck oder die Spannung

$$p = p_0 (1 + \alpha t)$$

für jeden Grad um $\alpha = \frac{1}{273}$ wächst oder abnimmt, und daß jetzt, wie oben bereits gefunden wurde, der Ausdehnungs- als Spannungs-koeffizient auftritt.

Unter der Annahme, daß diese Gleichung uneingeschränkt gelte, ergibt sich aus ihr, daß für

$$t = -\frac{1}{\alpha} = -273^\circ$$

die Spannung der Gase verschwindet (Amontons, 1703). Man nennt diese Temperatur den absoluten Nullpunkt, und die von ihm aus gezählte Temperatur, die sich ergibt, wenn man zu 273 noch die jeweiligen Grade t der Celsiussschen Skala hinzuzählt, die absolute Temperatur

$$T = 273 + t.$$

Durch Einführung der absoluten Temperatur erreicht man manche Vereinfachungen. Das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz z. B.

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

läßt sich auch so schreiben:

$$p v = \frac{p_0 v_0}{273} (273 + t) = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T,$$

oder, wenn man die für eine gegebene Gasmenge unveränderliche Größe $p_0 v_0 / 273$ mit R bezeichnet:

$$p v = R T.$$

Das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz kann daher auch so ausgesprochen werden: Für alle Gase ist das Produkt aus Druck und Volumen der absoluten Temperatur proportional. Bezieht man die Werte auf Gasmassen, die den Molekulargewichten der Gase proportional sind, so hat R für alle Gase den gleichen

Wert. So erhält man für ein Gramm-Molekül im Liter, wenn man p in Atmosphären und v in Litern rechnet (88),

$$R = \frac{22,42 \times 1}{273} = 0,0821.$$

In Wirklichkeit weicht das Verhalten der Gase von diesem Gesetz etwas ab, wenn auch nur sehr wenig. Regnault (1847) fand, daß Luft und Kohlensäure bei wachsendem Druck ihr Volumen etwas rascher vermindern, als das Mariottesche Gesetz verlangt, Wasserstoff dagegen weniger rasch. Auch ergab sich, daß die Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Gase unter sich nicht genau gleich sind, und bei einem und demselben Gase der Ausdehnungskoeffizient dem Spannungskoeffizienten nicht völlig gleich ist. Ein Gas, welches dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz genau gehorchen würde, nennt man ein ideales oder vollkommenes Gas. Die Abweichungen der wirklichen Gase von ihrem idealen Zustande nehmen zu mit wachsendem Druck, mit steigender Temperatur aber nähern sich alle Gase dem vollkommenen Gaszustand.

Die Übereinstimmung zwischen den Gesetzen des osmotischen Drucks und den Gasgesetzen bewährt sich auch in bezug auf die Änderung des osmotischen Drucks mit der Temperatur. Denn bei gleichbleibender Konzentration der Lösung nimmt der osmotische Druck proportional der Temperatur und für alle gelösten Stoffe im gleichen Verhältnis zu, und zwar um genau die gleiche Größe ($1/273$ für 1°C.) wie bei den Gasen (Pfeffer, 1877. Van't Hoff).

Doch sind auch die den Gasgesetzen entsprechenden Gesetze des osmotischen Drucks nicht in aller Strenge erfüllt, aber um so genauer, je verdünnter die Lösung ist.

106. Reduktion der Gasvolumina. Da eine Gasmenge je nach dem Druck und der Temperatur, welchen sie ausgesetzt ist, jeden beliebigen Raum einnehmen kann, so würde es keinen Sinn haben, den Rauminhalt eines Gases zu messen, wenn man nicht gleichzeitig den Druck und die Temperatur des Gases bestimmte. Kennt man aber diese beiden Umstände, so ist es leicht, an der Hand des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes denjenigen Raum zu ermitteln, welchen die nämliche Gasmenge bei einem Druck gleich demjenigen einer Quecksilbersäule von 760 mm und bei einer Temperatur von 0° einnehmen würde, man ist nämlich übereingekommen, den Zustand eines Gases, welcher durch diesen Druck (den Normalbarometerstand) und durch diese Temperatur gekennzeichnet ist, als Normalzustand anzunehmen, auf welchen alle an Gasen angestellten Messungen, um sie vergleichbar zu machen, zurückgeführt werden.

Man habe z. B. eine Gasmenge über Quecksilber in einer in cem geteilten Röhre aufgefangen, und ihr Volumen v abgelesen; ihren Druck p findet man, wenn man von dem gleichzeitig abgelesenen Barometerstand (mm) die Höhe der noch in der Röhre stehengebliebenen Quecksilbersäule abzieht; die Temperatur t ist die der Umgebung, welche ein in der Nähe hängendes Thermometer zeigt.

Das Volumen v_0 im Normalzustand findet man jetzt aus der Gleichung

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

in welcher alle übrigen vorkommenden Größen, da $p_0 = 760$ mm zu nehmen ist, gegeben sind.

107. Wärmemenge. Wärmeeinheit. Wenn man einen Körper erwärmt, dadurch daß man ihn mit einem wärmeren Körper in Berührung bringt, so sagt man, es gehe Wärme von dem wärmeren auf den kälteren Körper über. Benutzt man zur Erhitzung eine Bunsenflamme oder ein Herdfeuer, so bezeichnet man diese als Wärmequellen und sagt, sie erzeugen Wärme, die dann auf den zu erhitzenden Körper übergeht. In beiden Fällen tritt uns Wärme als ein Größenbegriff entgegen. Man spricht von der Wärmemenge, die die Wärmequelle erzeugt, oder von der Wärmemenge, die der warme Körper verliert und der kalte aufnimmt. Es ist bei dieser Auffassung ohne weiteres verständlich, daß eine Wärmequelle bei doppeltem Verbrauch an Brennstoff die doppelte Wärmemenge erzeugt, oder daß 2 kg einer Substanz, um sich um 1° zu erwärmen, doppelt so viel Wärme aufnehmen müssen wie 1 kg. Auf Grund dieser Beziehung kann man Wärmemengen dadurch miteinander vergleichen, daß man die Stoffmengen vergleicht, an denen sie die gleiche Erwärmung hervorbringen. Aber die Erfahrung lehrt, daß gleiche Mengen verschiedener Stoffe, um sich um gleichviel zu erwärmen, nicht gleicher, sondern verschiedener Wärmemengen bedürfen. Um daher Wärmemengen miteinander zu vergleichen, muß man sie immer einer und derselben Substanz zuführen und deren Erwärmung messen. Als solche Normal- oder Bezugssubstanz benutzt man das Wasser, und nimmt als Einheit für den Vergleich der Wärmemengen diejenige Wärmemenge, welche erfordert wird, um die Masseneinheit Wasser um 1° C. zu erwärmen. Man nennt diese Wärmemenge eine Wärmeeinheit oder Kalorie, und unterscheidet g- und kg-Kalorie, je nachdem man als Masseneinheit Gramm oder Kilogramm benutzt. Vorrichtungen zur Messung von Wärmemengen nennt man Kalorimeter. Genauere Untersuchungen über die Wärmeeinheit haben übrigens ergeben, daß die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser um 1° erwärmt, verschieden ist, je nachdem man die Ausgangstemperatur des Wassers wählt. Sie ist z. B. größer, wenn man das Wasser von 0° auf 1° erwärmt, als wenn man es von 20° auf 21° erwärmt, und zwar um mehr als 0,5 Proz. Um die hieraus entspringende Unsicherheit zu vermeiden, hat man als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge vorgeschlagen, welche 1 kg Wasser von $14,5$ auf $15,5^\circ$ C. nach dem Wasserstoffthermometer erwärmen würde.

108. Spezifische Wärme. Will man 1 kg Wasser und 1 kg Quecksilber von 0° auf 100° erwärmen, so bemerkt man, daß bei gleicher Wärmezufuhr das Quecksilber viel rascher die gewünschte Temperatur erreicht als das Wasser. Ja sogar, wenn man von beiden Flüssigkeiten je 1 l nimmt, also dem Gewicht nach 13,6 mal

soviel Quecksilber als Wasser, wird man bei jenem mit einer Heizflamme das Ziel schneller erreichen, als bei diesem mit zwei eben solchen Flammen. Erkalte ein warmer Körper wieder auf seine ursprüngliche Temperatur, so gibt er die Wärmemenge, welche er vorher zu seiner Erwärmung verbraucht hatte, an seine Umgebung wieder ab; man wird daher, indem man diese Wärmeabgabe beobachtet, zugleich den zur Erwärmung nötigen Wärmebedarf kennen lernen. Man nennt die Wärmemenge, welche die Masseneinheit eines Körpers bedarf, um sich um 1°C. zu erwärmen, die spezifische Wärme des Stoffes. Die Wärmemenge, welche notwendig ist, einen Körper um 1° zu erwärmen, ist sonach gleich dem Produkte aus seinem Gewicht und seiner spezifischen Wärme, und heißt seine Wärmekapazität. Alle Verfahrensarten zur Ermittlung der spezifischen Wärme der Körper beruhen auf der Bestimmung der beim Erkalten abgegebenen Wärmemenge. Das gebräuchlichste ist das Mischungsverfahren.

Vermischt man 1 kg Wasser von 10° mit 1 kg Wasser von 50° , so zeigt die Mischung, wenn alle Wärmeverluste vermieden wurden, die mittlere Temperatur von 30° . Das eine Kilogramm Wasser gab nämlich, indem es von 50° auf 30° erkaltete, die 20 Wärmeeinheiten ab, welche notwendig waren, um das andere Kilogramm Wasser von 10° auf 30° zu erwärmen. Mischt man dagegen 1 kg Wasser von 10° mit 1 kg Terpentinöl von 60° , so zeigt das Gemisch nur etwa 24° . Um die 14 Wärmeeinheiten zu liefern, welche zur Erwärmung des einen Kilogramms Wasser von 10° auf 24° erforderlich waren, mußte also das Kilogramm Terpentinöl um 36° erkalten; umgekehrt werden diese 14 Wärmeeinheiten auch wieder hinreichen, um 1 kg Terpentinöl um 36° zu erwärmen. Zur Erwärmung von 1 kg Terpentinöl um 1° sind daher $\frac{14}{36}$ oder 0,4 Wärmeeinheiten erforderlich, oder 0,4 ist die spezifische Wärme des Terpentinöls. Um dieses Verfahren mit der erforderlichen Genauigkeit auszuführen, bediente sich Regnault (1840) der in Fig. 110 abgebildeten Vorrichtung. Der obere Teil wird von drei einander umhüllenden Blechzylindern gebildet, deren innerster A oben durch einen Kork, in welchem

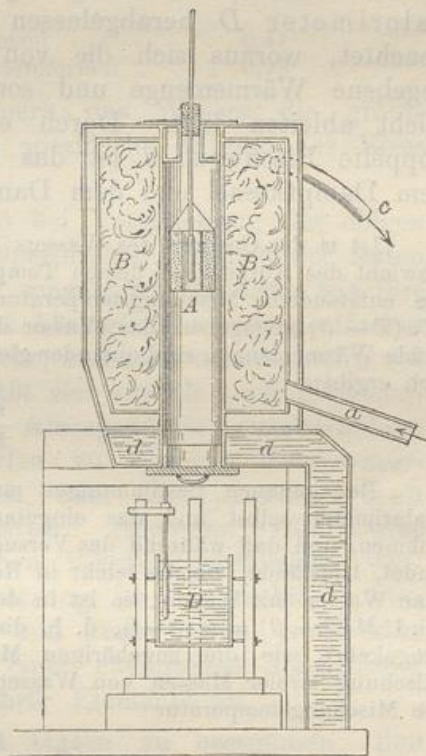


Fig. 110.

Wasserkalorimeter von Regnault.

ein Thermometer steckt, unten durch einen leicht abnehmbaren Blechdeckel verschlossen ist. In der Mitte von A hängt an einem durch den Kork gehenden Faden ein ringförmiges Drahtkörbchen, welches den zu untersuchenden Körper, entweder in Stücken oder in dünnwandige Glasröhrchen eingeschmolzen, aufnimmt und in seiner inneren Höhlung das Gefäß des Thermometers einschließt. In den Raum B wird aus einem seitlich aufgestellten Dampfkessel durch die Röhre a Wasserdampf eingeleitet, welcher den Körper auf 100° erwärmt und durch die Röhre c wieder abströmt. Ist diese Temperatur erreicht, so wird nach Wegnahme des unteren Deckels das Drahtkörbchen in das mit einer gewogenen Wassermenge gefüllte Wasserkalorimeter D herabgelassen und die Mischungstemperatur beobachtet, woraus sich die von dem Körper an das Wasser abgegebene Wärmemenge und sonach auch seine spezifische Wärme leicht ableiten läßt. Durch eine mit kaltem Wasser angefüllte doppelte Blechwand d ist das Kalorimeter D vor Erwärmung von dem Dampfkessel und dem Dampfraum BB her geschützt.

Ist m das Gewicht des Wassers im Kalorimeter, t seine Temperatur, M das Gewicht des Körpers, T dessen Temperatur, c seine spezifische Wärme und ϑ die entstandene Mischungstemperatur, so hat der Körper die Wärmemenge $M c (T - \vartheta)$ abgegeben, das Wasser die Wärmemenge $m (\vartheta - t)$ aufgenommen. Beide Wärmemengen sind einander gleich, also $M c (T - \vartheta) = m (\vartheta - t)$, woraus sich ergibt:

$$c = \frac{m (\vartheta - t)}{M (T - \vartheta)}.$$

Bei genauen Bestimmungen muß berücksichtigt werden, daß auch das Kalorimeter selbst und das eingetauchte Thermometer Wärme in sich aufnehmen, und daß während des Versuchs Wärmeverlust an die Umgebung stattfindet, Umstände, welche leicht in Rechnung gezogen werden können. Mischt man Wasser mit Wasser, so ist in der vorstehenden Gleichung $c = 1$, und sie wird $M (T - \vartheta) = m (\vartheta - t)$, d. h. die Temperaturveränderungen verhalten sich umgekehrt wie die zugehörigen Mengen. Es ergibt sich daraus bei der Mischung zweier Massen von Wasser oder überhaupt von gleichartigem Stoff die Mischungstemperatur

$$\vartheta = \frac{M T + m t}{M + m}.$$

Man nennt diese Gleichung die Richmannsche Regel.

Ein zweites Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärme ist das Schmelzverfahren. Wir werden den dazu erforderlichen Apparat, das Eiskalorimeter, im nächsten Abschnitt kennen lernen.

Ein drittes Verfahren, das besonders von Dulong und Petit angewendete Abkühlungsverfahren, gründet sich auf den Satz, daß ein erwärmter Körper im luftleeren Raum, wo er nur durch Wärmestrahlung sich abkühlen kann, unter sonst gleichen äußeren Umständen um so langsamer erkaltet, eine je größere Wärmemenge er enthält; bei gleicher Temperaturerniedrigung verhalten sich hiernach die von verschiedenen Körpern abgegebenen Wärmemengen wie die Abkühlungszeiten.

Die spezifischen Wärmen der Körper nehmen mit höherer Temperatur zu; zwischen 0° und 100° ist indessen die Änderung so gering, daß man die spezifische Wärme innerhalb dieser Grenzen als unveränderlich betrachten kann.

Die spezifischen Wärmen einiger fester Grundstoffe sind:

Magnesium	0,25	Zinn	0,054
Aluminium	0,214	Jod	0,054
Eisen	0,105	Antimon	0,050
Zink	0,094	Quecksilber	0,033
Kupfer	0,093	Platin	0,032
Silber	0,055	Blei	0,031

und diejenigen einiger Flüssigkeiten:

Alkohol	0,58	Benzol	0,41
Glyzerin	0,58	Chloroform	0,23

Hiernach hat unter allen Körpern das Wasser die größte spezifische Wärme, nämlich 1. Die spezifische Wärme des Eises beträgt nur 0,505.

Dulong und Petit fanden (1819) bei Vergleichung der obigen Zahlen das wichtige Gesetz, daß die spezifischen Wärmen der festen chemischen Elemente (Grundstoffe) sich umgekehrt verhalten wie ihre Atomgewichte, so daß das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme für alle diese Körper das nämliche, und zwar nahezu gleich 6,4 ist. Das Dulong-Petitsche Gesetz läßt sich sonach auch folgendermaßen aussprechen: die durch die Atomgewichte ausgedrückten Mengen der festen Elemente bedürfen zu gleicher Temperaturerhöhung gleich großer Wärmemengen, oder: die Atomwärmen der festen Grundstoffe sind gleich. Neumann (1831) wies ferner nach, daß auch die spezifischen Wärmen chemischer Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung im umgekehrten Verhältnis der Molekulargewichte stehen, und Joule (1844) stellte den Satz auf, daß die Molekulärwärme einer chemischen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen ihrer Elemente sei.

Um die spezifische Wärme von Gasen zu bestimmen, ließ Regnault das Gas in gleichmäßigem Strom zuerst durch ein mit heißem Öl umgebenes Schlangenrohr fließen, wo es sich auf die Temperatur t erwärmte, sodann durch das Schlangenrohr eines mit Wasser gefüllten Kühlgefäßes, wo es sich wieder auf die Temperatur t' abkühlte, wobei es in jeder Minute die Wärmemenge $mc(t-t')$ an das Kühlwasser abgeben mußte, wenn m das Gewicht der per Minute durchgeflossenen Gasmenge und c deren spezifische Wärme bezeichnet. Hat das Kühlwasser, dessen Masse M sei, einen sich gleichbleibenden Temperaturüberschuß über die Umgebung erlangt, so beobachtet man nach Unterbrechung des Gasstromes, um wie viele Grade (T) sich das Wasser pro Minute abkühlt. Offenbar wurde vorhin, als der Gasstrom noch floß, die jetzt entweichende Wärmemenge MT durch die in der gleichen Zeit von dem Gas abgegebene Wärmemenge $mc(t-t')$ ersetzt, und es muß demnach $mc(t-t') = MT$ sein, aus

welcher Gleichung sich die spezifische Wärme des Gases ergibt. Auf diesem Wege wurden folgende Werte gefunden:

Luft	0,238	Wasserstoff	3,41
Sauerstoff	0,220	Kohlenoxyd	0,243
Stickstoff	0,244	Chlor	0,121

Multipliziert man diese Zahlen mit den spezifischen Gewichten (den Gewichten gleicher Volumina) der betreffenden Gase, so erhält man, wenigstens für die fünf ersten der genannten Gase, nahezu das gleiche Produkt, d. h. bei den vollkommenen Gasen erfordern gleiche Raumteile verschiedener Gase für gleiche Erwärmung gleich große Wärmemengen. Da die spezifischen Gewichte der gasförmigen Körper sich verhalten wie die Molekulargewichte (Avogadros Gesetz, 88), so kann man auch sagen, die Molekularwärmen der vollkommenen Gase sind einander gleich.

Über die Verschiedenheit der spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Druck und bei konstanten Volumen s. u. (S. 215).

109. Schmelzen. Schmelzpunkt und Schmelzwärme. Eiskalorimeter. Führt man einem festen Körper fortgesetzt Wärme zu, so steigt zunächst seine Temperatur; hat sie eine gewisse Höhe erreicht, so geht der Körper in den flüssigen Zustand über, er schmilzt. In der Regel erfolgt die Schmelzung bei einem für jeden Stoff ganz bestimmten Wärmegrad, welchen man den Schmelzpunkt nennt. Die Schmelzpunkte einiger Körper sind:

Quecksilber	-39° C.	Blei	327° C.
Eis	0 „	Zink	419 „
Benzol	5,5 „	Antimon	630 „
Eisessig	16,8 „	Silber	961 „
Talg	43 „	Gold	1064 „
Paraffin	46 „	Kupfer	1084 „
Wachs	62 „	Gußeisen	1200 „
Schwefel	115 „	Gußstahl	1375 „
Zinn	232 „	Schmiedeeisen	1600 „
Wismut	269 „	Platin	1775 „
Cadmium	321 „	Iridium	1950 „

Merkwürdig ist, daß der Schmelzpunkt mancher Metallgemische (Legierungen) niedriger ist als derjenige eines jeden ihrer Bestandteile. Das Schnellot der Klempner, aus 5 Gewichtsteilen Zinn und 1 Gewichtsteil Blei bestehend, schmilzt bereits bei 195°; das Rosesche Metallgemisch, aus 2 Teilen Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, schmilzt schon unterhalb der Siedehitze des Wassers bei 95°, Woods Metall, aus 1—2 Teilen Cadmium, 7—8 Teilen Wismut, 2 Teilen Zinn und 4 Teilen Blei, sogar schon bei 65 bis 70°. Alle Körper sind bei genügend hoher Erhitzung schmelzbar, falls sie nicht, wie z. B. das Holz, schon vorher durch die Hitze chemisch zersetzt werden. Nur Kohle hat bisher durch die uns zur Verfügung stehenden Hilfsmittel nicht geschmolzen werden können.

Solange das Schmelzen dauert, behält der schmelzende Körper die Temperatur seines Schmelzpunktes unverändert bei. An einem

kalten Wintertag stelle man ein Gefäß voll Schnee, welcher unter den Gefrierpunkt, z. B. auf -5° erkaltet ist, mit einem Thermometer darin auf den warmen Ofen. Zunächst wird das Thermometer steigen und anzeigen, daß der Schnee sich nach und nach auf -4° , -2° , -1° bis 0° erwärmt. Nun aber bleibt das Thermometer auf 0° eine Zeitlang unverändert stehen, bis der Schnee völlig geschmolzen ist und sich in Wasser von 0° verwandelt hat. Alsdann steigt das Thermometer wieder, indem sich das entstandene Wasser erwärmt. Obgleich von dem Ofen unausgesetzt Wärme in das Gefäß übergeht, so findet doch, während der Schnee schmilzt, keine Erwärmung statt, sondern alle während des Schmelzens zugeführte Wärme wird dazu verbraucht, den Schnee von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln, und sie verschwindet daher sowohl für unser Gefühl als für das Thermometer. Wie bei der Erwärmung macht man auch beim Schmelzen die Wahrnehmung, daß bei gleichmäßiger Wärmezufuhr der Vorgang um so länger dauert, je größer die Masse des zu schmelzenden Körpers ist. Man nennt die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg eines Körpers in den flüssigen Zustand überzuführen, die Schmelzwärme des Körpers, oder auch, weil sie sich gleichsam mit dem Körper verbunden oder in der entstandenen Flüssigkeit versteckt zu haben scheint, die gebundene oder latente Wärme (Black, 1757). Um die Schmelzwärme des Eises zu bestimmen, vermischen wir rasch 1 kg trockenen Schnee von 0° mit 1 kg Wasser von 80° C.; wir erhalten, nachdem der Schnee geschmolzen ist, 2 kg Wasser von 0° . Demnach wird alle Wärme, welche 1 kg Wasser abgibt, indem es von 80° C. auf 0° erkaltet, dazu verwendet, 1 kg Schnee von 0° in 1 kg Wasser von ebenfalls 0° zu verwandeln, oder mit anderen Worten, zur bloßen Schmelzung von 1 kg Eis wird ebensoviel Wärme verbraucht als nötig war, um 1 kg Wasser von 0° auf 80° zu erwärmen. Die Schmelzwärme des Eises beträgt demnach 80 Wärmeeinheiten oder Kalorien.

Die Schmelzwärmen einiger Körper sind:

Eis	80,0	Wismut	12,6
Phosphor	5,0	Zinn	14,2
Schwefel	9,4	Silber	21,1
Blei	5,4	Zink	28,1

Benutzt man Wärmemengen, um einen Körper zum Schmelzen zu bringen, so kann man aus der Menge der geschmolzenen Substanz auf die Größe der zugeführten Wärmemenge schließen. Erwärmen wir drei gleich schwere Kugeln von Kupfer, Zinn und Blei in siedendem Wasser auf 100° und bringen sie rasch auf eine Wachscheibe, so fällt die Kupferkugel sehr bald durch das Loch, das sie aufgeschmolzen hat, die Zinnkugel dringt tief in die Scheibe ein, während die Bleikugel nur ganz wenig einsinkt. Es ist hierdurch augenfällig, daß das Kupfer die größte Wärmemenge abgegeben hat und demnach unter diesen Metallen die größte spezifische Wärme besitzt, das Zinn eine mittlere, das Blei die kleinste. Bei dem Eis-

kalorimeter benutzt man das Schmelzen von Eis zur genauen Messung von Wärmemengen. Das Eiskalorimeter von Lavoisier und Laplace (Fig. 111) besteht aus drei sich der Reihe nach umhüllenden Blechgefäßen, von denen das innerste *c* siebartig durchlöchert oder auch durch einen Drahtkorb ersetzt ist. Der Zwischenraum *aa* zwischen dem äußersten und mittleren Gefäß sowie der hohe Deckel des letzteren werden mit Eisstücken gefüllt, die dazu dienen, die Wärme der äußeren Umgebung von dem ebenfalls mit Eisstücken gefüllten Raum *bb* zwischen dem mittleren und innersten Gefäß abzuhalten; das in dem Raum *aa* durch die äußere Wärme erzeugte Schmelzwasser fließt durch den Hahn *d* ab. Bringt man nun einen Körper von bekanntem Gewicht und bekannter Temperatur

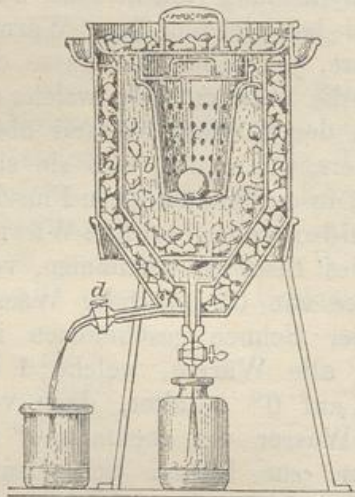


Fig. 111.

Eiskalorimeter von Lavoisier u. Laplace.

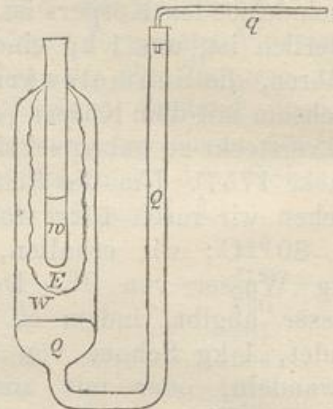


Fig. 112.

Eiskalorimeter von Bunsen.

(z. B. eine in den Dämpfen siedenden Wassers auf 100° erhaltene eiserne Kugel) in das innerste Gefäß, so wird die Wärme, die der Körper abgibt, indem er auf 0° erkaltet, eine gewisse Menge Eis schmelzen, welche man durch Wägung des durch den Hahn *e* abgelassenen Schmelzwassers ermittelt. Da man nun weiß, daß zur Schmelzung von 1 kg Eis 80 Wärmeeinheiten erforderlich sind, so kann man jene Wärmemenge leicht berechnen, und erfährt sonach auch die Wärmemenge, welche 1 kg des Stoffes bei einer Abkühlung um 1° C. abgegeben haben würde, d. h. seine spezifische Wärme. Viel einfacher ist das Verfahren von Black (1772); man bringt den erwärmten Körper in eine Vertiefung eines oben ebenen Eisblocks, deckt mit einer Eisplatte zu, und wägt, nachdem der Körper auf 0° erkaltet ist, das mittels eines Schwämmchens aufgetupfte Schmelzwasser. Das weit genauere Eiskalorimeter von Bunsen (Fig. 112) gründet sich auf die Tatsache, daß beim Schmelzen des Eises eine Zusammenziehung stattfindet, indem das entstandene Schmelzwasser

einen kleineren Raum einnimmt als das Eis. In das weitere Glasgefäß W , welches sich unten in das umgebogene und wieder aufsteigende Glasrohr $Q Q$ fortsetzt, ist das Probierröhrchen w eingeschmolzen; das Gefäß W wird mit luftfreiem Wasser gefüllt, welches durch das im unteren Teil von W und in der Röhre befindliche Quecksilber $Q Q$ abgesperrt ist. Man erzeugt zunächst um das Röhrchen w herum einen Eismantel E , indem man tief erkalteten Weingeist eine Zeitlang durch das Röhrchen hindurchströmen läßt. Dann wird etwas Wasser oder Petroleum in das Röhrchen hineingetan, der ganze Apparat mit Eis umgeben, oder in einen mittels Eis auf 0° erhaltenen Raum gebracht und gewartet, bis sich seine Temperatur vollkommen auf 0° ausgeglichen hat. Wirft man nun einen auf bekannte Temperatur erwärmten Körper in das Röhrchen, so wird etwas Eis des Eismantels geschmolzen; infolge der eintretenden Raumverminderung tritt mehr Quecksilber in das Gefäß W , und in dem engen Glasröhrchen q , welches mittels eines Korkes in das Rohr Q eingesetzt ist, zieht sich der Quecksilberfaden zurück; aus der Größe seiner Verschiebung ergibt sich die Menge des entstandenen Schmelzwassers und demnach auch die von dem Körper an das Eis abgegebene Wärmemenge.

Stellt man ein Glas Wasser, in welches ein Thermometer eingesenkt ist, bei großer Kälte ins Freie, so sieht man das Thermometer sinken, bis es 0° erreicht hat; nun beginnt die Eisbildung, und das Thermometer bleibt jetzt längere Zeit unverändert auf 0° stehen, bis seine Kugel ganz von Eis umhüllt ist. Obgleich also dem Gefäß fortwährend durch Abgabe an die kältere Umgebung Wärme entzogen wird, sinkt doch während der Dauer des Erstarrens die Temperatur nicht, was nur dadurch möglich ist, daß beim Festwerden des Wassers sich Wärme entwickelt, welche, indem sie in jedem Augenblick die nach außen abgegebene Wärmemenge ersetzt, die Temperatur 0° aufrecht erhält.

Beim Erstarren wird also die beim Schmelzen gebundene Wärmemenge wieder frei. Durch die große Wärmemenge, welche das Wasser beim Gefrieren entbindet, wird der Eintritt der Winterkälte verzögert.

Wasser von 0° gefriert, wenn man ihm Wärme entzieht, Eis von 0° schmilzt, wenn man ihm Wärme zuführt; die Erstarrungstemperatur (der Gefrierpunkt) fällt mit dem Schmelzpunkt zusammen. Unter besonderen Umständen aber, nämlich bei Vermeidung von Erschütterungen und Abschluß der Luft, können Flüssigkeiten bis weit unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden, ohne zu erstarren; man sagt alsdann, die Flüssigkeit sei unterkühlt oder überschmolzen und nennt die Erscheinung Überschmelzung oder Gefrierverzug. Stellt man ein Glas Wasser mit einer Ölschicht bedeckt und einem Thermometer darin bei starkem Frost ins Freie, so kann man das Thermometer auf -8° bis -10° sinken sehen, ohne daß das Wasser gefriert, bei einer Erschütterung aber erstarrt plötzlich so viel Wasser, daß die Temperatur der ganzen Masse infolge

der freigewordenen Wärme rasch auf 0° steigt. Höher kann die Temperatur nicht steigen, da hiermit die Bedingung zu weiterem Gefrieren aufhört.

Schmilzt man kristallisiertes unterschwefligsaures Natrium (Schmelzpunkt 48°) in einem Glaskölbchen, so erkaltet die Flüssigkeit bei ruhigem Stehen bis zur Zimmertemperatur (18°), ohne zu erstarren. Sie erstarrt aber beim Erschüttern oder noch sicherer, wenn man einen Kristall desselben Salzes hineinwirft, und dabei steigt die Temperatur rasch auf 48° .

Die meisten Körper dehnen sich beim Schmelzen aus; der Phosphor z. B. vergrößert beim Schmelzen seinen Rauminhalt um 3,4 Prozent. Einige Körper aber, wie Eis und Wismut, nehmen im geschmolzenen Zustand einen geringeren Raum ein als im starren; aus 1000 ccm Eis von 0° erhält man durch Schmelzung nur 910 ccm Wasser von 0° , und beim Gefrieren von 1000 ccm Wasser findet eine plötzliche Ausdehnung um 90 ccm statt; das Eis ist daher spezifisch leichter als Wasser, und schwimmt selbst auf siedendem Wasser. Die Gewalt, mit welcher diese Ausdehnung erfolgt, ist so bedeutend, daß mit Wasser gefüllte Flaschen, Wasserleitungsröhren, selbst dickwandige Bomben beim Gefrieren ihres Inhaltes zersprengt werden.

Bei Körpern, die beim Schmelzen ihren Rauminhalt vergrößern, wird der Schmelzpunkt durch äußeren Druck erhöht, dagegen erniedrigt bei jenen, die im flüssigen Zustand einen kleineren Raum einnehmen. Durch einen Druck von 17 Atmosphären wird z. B. der Schmelzpunkt des Eises um $0,129^{\circ}$ erniedrigt, und bei ca. 13000 Atmosphären ist das Wasser bei -18° noch flüssig (Mousson, 1858). Drückt man zwei Eisstücke aneinander, so tritt an der Berührungsstelle wegen Erniedrigung des Schmelzpunktes Schmelzung ein; beim Nachlassen des Druckes gefriert aber das entstandene Schmelzwasser wieder und kittet die Eisstücke aneinander. Man nennt diesen Vorgang, welcher bei Bildung und Fortbewegung der Gletscher wesentlich mitwirkt, Regelation (Faraday, 1850).

110. **Gefrieren von Lösungen.** Der Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit wird durch Auflösen einer anderen Substanz in ihr erniedrigt. Meerwasser z. B., welches 3,5 bis 3,7 Prozent Salze gelöst enthält, erstarrt erst zwischen -2 und -3° . Diese Gefrierpunktserniedrigungen sind bei verdünnten Lösungen der gelösten Menge proportional. Sie sind ferner für ein und dasselbe Lösungsmittel umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der gelösten Substanz (Raoult, 1882), z. B. beträgt die Gefrierpunktserniedrigung für Wasser $18,5 \times \frac{m}{M}$, wenn M das Molekulargewicht, m die Anzahl Gramme der gelösten Substanz auf 100 g Wasser bedeutet. Mengen verschiedener Stoffe, die sich verhalten wie ihre Molekulargewichte, bringen also in demselben Lösungsmittel gleiche Gefrierpunktserniedrigungen hervor; oder äquimolekulare Lösungen haben

gleiche Erstarrungspunkte. Diese Sätze werden benutzt, um mit Hilfe der Gefrierpunkterniedrigungen die Molekulargewichte gelöster Substanzen zu ermitteln. Doch gelten die angegebenen Beziehungen nur für verdünnte Lösungen indifferenten organischer Substanzen. Lösungen anorganischer Salze zeigen Abweichungen, die mit der Eigenschaft dieser Lösungen, den elektrischen Strom zu leiten, in Zusammenhang stehen (210).

Bei dem Erstarren verdünnter Lösungen geht aber nur das Lösungsmittel in den festen Zustand über. Aus den wässerigen Salzlösungen scheidet sich beim Erstarrungspunkte reines Eis aus. Die zurückbleibende Lösung wird durch diese Ausscheidung des Lösungsmittels konzentrierter und dementsprechend sinkt ihr Erstarrungspunkt. Während also reines Wasser von 0° bei Wärmeentziehung seine Temperatur so lange behält, bis alles Wasser sich in Eis von 0° verwandelt hat, sinkt bei einer Lösung die Temperatur immer tiefer, je mehr von dem Lösungsmittel sich ausscheidet, bis schließlich die übrig bleibende, ursprünglich verdünnte Lösung zu einer gesättigten Lösung geworden ist. Von diesem Augenblick an scheidet sich bei weiterer Wärmeentziehung Eis und Salz zusammen in solchem Verhältnis aus, daß die übrig bleibende Lösung ihre Zusammensetzung nicht mehr ändert und die Erstarrungstemperatur daher konstant bleibt.

Geht man statt von einer verdünnten von einer ursprünglich gesättigten Lösung aus (77), so findet das Umgekehrte statt. Bei der Abkühlung der Lösung scheidet sich Salz aus; die übrig bleibende Lösung wird daher immer weniger konzentriert, bleibt aber gesättigt für die jeweilige Temperatur. Letztere sinkt bei andauernder Wärmeentziehung immer tiefer, bis die Erstarrungstemperatur der gesättigten Lösung erreicht ist, bei der Salz und Eis gemeinsam sich ausscheiden. Dies ist natürlich die gleiche Temperatur, die oben als tiefster Gefrierpunkt der Salzlösung gefunden war.

Für eine Lösung von Kochsalz in Wasser ist dieser tiefste Erstarrungspunkt, bei dem Eis und Salz gleichzeitig ausfallen, -22° und die Konzentration der Lösung beträgt dabei 33 Prozent Salz auf 100 g Wasser. Man bezeichnet eine Lösung von solcher Zusammensetzung, daß sie bei konstanter Temperatur erstarrt, wie ein einheitlicher Körper, als ein Kryohydrat (eutektische Mischung).

111. Kältemischungen. Wie beim Schmelzen, so wird auch bei der Auflösung eines festen Körpers in einem Lösungsmittel im allgemeinen Wärme verbraucht oder „gebunden“. Während aber die zur Schmelzung erforderliche Wärme durch Erwärmen von außen her geliefert werden muß, kann die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit auch ohne äußere Wärmezufuhr vor sich gehen. Dann muß aber die zur Auflösung des festen Körpers nötige Wärmemenge (Lösungswärme) aus den Bestandteilen der Lösung selbst entnommen werden und deren Temperatur demnach sinken. Wirft man eine Handvoll gepulverten Salpeter in ein Glas Wasser, so

erkaltet die Lösung um einige Grade. Durch rasche Auflösung von salpetersaurem Ammoniak in der gleichen Gewichtsmenge Wasser erniedrigt sich die Temperatur um 27° , durch Auflösung von Rhodankalium sogar um 34° . Diese Wirkung kann man beträchtlich steigern, wenn man statt Wasser Schnee oder Eis nimmt. Während Eis mit Wasser ein Gemisch nicht unter 0° gibt, löst sich Eis in einer Salzlösung, deren Gefrierpunkt nach obigem unter 0° liegt, so lange auf, bis durch den großen dabei stattfindenden Wärmeverbrauch die Temperatur dieses Gefrierpunktes erreicht ist. Da nun für konzentrierte Lösungen diese Gefrierpunkte sehr tief liegen, so kann man durch Mischen von Schnee und Eis mit einem passenden Salz beträchtliche Temperaturerniedrigungen erhalten, die gleichzeitig durch den beim Lösen des Salzes und beim Schmelzen des Eises stattfindenden Wärmeverbrauch hervorgebracht werden. Mischt man fein gestoßenes Eis mit der halben Gewichtsmenge Kochsalz, so sinkt die Temperatur auf 20° unter Null. Dieser Mischung bedienen sich die Zuckerbäcker, um Gefrorenes zu bereiten. Schnee und die doppelte Menge kristallisiertes Chlorcalcium geben sogar ein Gemisch von -42° C. Verdünnte Schwefelsäure, auf Schnee gegossen, zwingt denselben zu raschem Schmelzen und bewirkt dadurch eine Temperaturerniedrigung bis zu $40-50^{\circ}$ unter Null.

Die bei der Auflösung verbrauchte Wärme kommt wieder zum Vorschein, wenn der gelöste Körper sich im festen Zustande ausscheidet. Wirft man in eine übersättigte (77) Lösung von schwefelsaurem Natrium (Glaubersalz) einen Kristall dieses Salzes, so tritt sofort Kristallbildung ein und die ganze Masse erwärmt sich beträchtlich.

112. Kristallisationswärme. Verbindungswärme. Schwefelsaures Kupfer bildet mit Wasser zusammen schöne blaue Kristalle (Kupfervitriol). Beim Erhitzen entweicht das Wasser, welches als fester Bestandteil in den festen Kristallen enthalten war, und das wasserfreie Salz bleibt als hellgraues Pulver zurück. Fügt man nun Wasser hinzu, so wird die Masse wieder blau, indem ein Teil des Wassers als Kristallwasser in den festen Zustand übergeht, und es tritt beträchtliche Erhitzung ein (Kristallisationswärme). Der in der Natur vorkommende Gips, schwefelsaures Calcium mit Kristallwasser, verliert das letztere beim Erhitzen (Brennen); der pulverförmige gebrannte Gips, mit Wasser zu einem Brei angerührt, wird in bekannter Weise zu Abgüssen verwendet, weil der wasserfreie Gips das beigemischte Wasser als Kristallwasser aufnimmt und deswegen die ganze Masse rasch erstarrt; dies geschieht unter bedeutender Erwärmung.

Festwerden flüssigen Wassers findet auch statt beim Löschen des gebrannten Kalkes, das bekanntlich von heftiger Wärmeentwicklung begleitet ist. Der gebrannte Kalk (Calciumoxyd, CaO), dargestellt durch Erhitzen von Kalkstein (kohlensaures Calcium, $CaCO_3$) im Kalkofen, wobei die Kohlensäure entweicht, verbindet sich nämlich mit

Wasser zu Calciumhydroxyd (CaH_2O_2) oder „gelöschtem“ Kalk, welche Verbindung ein fester Körper ist.

Bei den geschilderten Vorgängen, insbesondere bei dem letzteren, wirken jedoch auch chemische Anziehungskräfte mit, welche das Wasser zwingen, in einen festen Körper als Bestandteil einzutreten. Die beim Entstehen einer chemischen Verbindung entwickelte Wärmemenge, welche für jeden solchen Vorgang von bestimmter Größe ist, nennt man Verbindungswärme. Bei der Trennung der verbundenen Bestandteile wird dieselbe Wärmemenge wieder verbraucht. Unsere künstlichen Wärmequellen beruhen sämtlich auf der Verbrennung (Oxydation), d. h. auf der Verbindung des Brennstoffes mit dem Sauerstoff der Luft. Zur Messung der Verbindungswärme dienen Wasserkalorimeter, innerhalb deren sich ein Behälter befindet, in welchem die chemische Einwirkung vor sich geht. Die Anzahl der Wärmeeinheiten, welche durch Verbrennung der Gewichtseinheit der folgenden Brennstoffe erzeugt wird, beträgt für:

Wasserstoff . . .	34 460	Stearinsäure . . .	9550
Ölbildendes Gas .	12 180	Holzkohle . . .	8080
Petroleum . . .	11 094	Alkohol . . .	7080
Terpentinöl . . .	10 850	Steinkohle . . .	7—8000
Wachs . . .	10 500	Tannenholz . . .	4420

Auch die tierische Wärme entsteht infolge chemischer Vorgänge, welche im tierischen Körper vor sich gehen, besonders durch Verbrennung des in der Nahrung zugeführten Kohlenstoffes durch den eingeatmeten Sauerstoff. Die Körperwärme eines gesunden Menschen beträgt $37,2^\circ\text{C}$. und wird durch Klima und Alter nur wenig geändert.

113. Dampfbildung. Setzt man Wasser in einem Kochgefäß ans Feuer, so gerät es bald ins Kochen oder Sieden; wir sehen Blasen in dem Wasser aufsteigen, welche es unter brodelndem Geräusch in heftig auffallende Bewegung versetzen. Diese Blasen enthalten nicht etwa Luft, sondern gasförmiges Wasser oder Wasserdampf, welchen sie, an der Oberfläche des Wassers zerplatzend, in die Luft entleeren, der er sich nun als durchsichtiges und deswegen ebenso wie die Luft selbst unsichtbares Gas beimischt. Die sichtbare über dem kochenden Wasser sich erhebende Wolke ist kein Dampf, sondern besteht aus äußerst feinen Tröpfchen flüssigen Wassers, welche durch Abkühlung aus dem Dampf sich niedergeschlagen haben, jedoch bald wieder zu unsichtbarem Wassergas sich auflösen. So kann man durch fortgesetztes Heizen die ganze im Gefäß enthaltene Wassermenge rasch in Dampf verwandeln. Aber nicht nur bei der Siedehitze, sondern bei jedem niedrigeren Wärmegrad geht das Wasser in den gasförmigen Zustand über; stellt man in einer flachen Schale Wasser an die freie Luft, so nimmt seine Menge fortwährend ab, bis es endlich ganz verschwunden oder eingetrocknet ist. Diese Dampfbildung, welche ganz ruhig nur an der Oberfläche der Flüssigkeit vor sich geht, nennt man Verdunstung. Durch Erwärmung wird sie befördert,

sie hört aber auch in der Kälte nicht auf; selbst Eis und Schnee sieht man bei trockenem, kaltem Wetter durch Verdunstung allmählich verschwinden. Körper, welche leicht und schon bei niedriger Temperatur verdunsten, nennt man flüchtig.

In den betrachteten Fällen erfolgt die Verdampfung bei Gegenwart von Luft, mit welcher sich der entstandene Dampf vermischt. Um die Eigenschaft der Dämpfe für sich kennen zu lernen, lassen wir die Dampfbildung im luftleeren Raume, nämlich in der Torricellischen Leere des Barometers, vor sich gehen. In die erste von vier nebeneinander stehenden Torricellischen Röhren lassen wir mittels einer gekrümmten Pipette von unten etwas Wasser in den luftleeren Raum aufsteigen, in die zweite ein wenig Alkohol, in die dritte ein wenig Äther; die vierte bleibt luftleer und mißt als Barometer durch die Höhe ihrer Quecksilbersäule den herrschenden Luftdruck. Sofort nach Einbringen der Flüssigkeiten sehen wir die Quecksilbersäulen in den drei ersten Barometerrohren sinken, in der mit Wasser um 17 mm, bei Alkohol um 44 mm, bei Äther um 435 mm, wenn die Temperatur der Umgebung 20° beträgt. Dieses Herabdrücken der Quecksilbersäule kann nicht durch das Gewicht der kleinen über dem Quecksilber befindlichen Flüssigkeitsmenge bewirkt sein (um sie um 17 mm herabzudrücken, wäre eine Wassersäule von 231 mm Höhe erforderlich); es kann nur herrühren von dem Druck oder der Spannkraft eines in dem vorher leeren Raume befindlichen gasförmigen Körpers, nämlich des Dampfes, der sich aus der Flüssigkeit gebildet hat. Man bemerkt zugleich, daß bei gleichbleibender Temperatur sich der Stand der Quecksilbersäulen nicht ändert und die noch zurückgebliebene Flüssigkeit sich nicht weiter vermindert; es bildet sich in dem dargebotenen Raum kein weiterer Dampf mehr, und wir sagen deshalb, dieser Raum sei mit Dampf gesättigt oder mit gesättigtem Dampf erfüllt.

Um das Verhalten solcher Dämpfe genauer kennen zu lernen, fülle man eine am einen Ende zugeschmolzene, 80 bis 90 cm lange Glasröhre mit Quecksilber bis auf einen kleinen Raum, welchen man nun noch mit der zu verdampfenden Flüssigkeit, z. B. mit Äther, vollgießt. Man verschließt nun die Röhre, welche jetzt nur die beiden Flüssigkeiten, aber keine Luft enthält, luftdicht mit dem Finger, bringt die verschlossene Mündung unter die Oberfläche einer in tiefem Gefäß befindlichen Quecksilbermenge, entfernt den Finger und stellt die Röhre lotrecht (Fig. 113). Über der Quecksilbersäule, welche noch in der Röhre stehen geblieben ist (sie ist bei 20° um 435 mm niedriger als der Barometerstand), gewahren wir ein wenig Flüssigkeit; der darüber befindliche Raum aber ist mit durchsichtigem und daher unsichtbarem Ätherdampf erfüllt. Vergrößert man nun diesen Raum, indem man die Röhre in die Höhe zieht, so ändert sich der Stand der Quecksilbersäule und somit auch der Druck des Dampfes nicht, aber die Flüssigkeitsmenge nimmt ab; es bildet sich aus ihr in dem Maße, wie der Raum größer wird,

neuer Dampf von gleichem Druck, und der Raum bleibt mit Dampf gesättigt, solange noch flüssiger Äther übrig ist. Enthielte der obere Teil der Röhre statt gesättigten Dampfes etwas Luft, so würde sich deren Druck bei Vergrößerung ihres Raumes nach dem Mariotteschen Gesetz vermindern, und die Quecksilbersäule müßte steigen. Letzteres tritt auch bei unserem Dampf ein, sobald aller Äther verdampft ist; wird jetzt durch weiteres Herausziehen der Röhre der Dampfraum noch mehr vergrößert, so steigt die Quecksilbersäule, und zeigt dadurch an, daß der Druck des nun nicht mehr gesättigten Dampfes abnimmt, und zwar im umgekehrten Verhältnis des Volumens. Drückt man alsdann die Röhre wieder in das Quecksilber hinab, so wächst anfangs die Spannkraft des nicht gesättigten Dampfes dem Mariotteschen Gesetz entsprechend mit seiner Dichte, die Quecksilbersäule wird wieder niedriger, bis ihre ursprüngliche Höhe und damit der Sättigungszustand erreicht ist. Verkleinert man durch ferneres Herabdrücken den Dampfraum noch mehr, so beobachtet man, daß von nun an die Höhe der Quecksilbersäule und somit auch die Spannkraft des Ätherdampfes (435 mm) unverändert bleibt; gleichzeitig sieht man flüssigen Äther in immer zunehmender Menge über dem Quecksilber sich ansammeln, bis endlich die ganze Dampfmenge zu Flüssigkeit verwandelt ist. Während also der gesättigte Dampf dem Mariotteschen Gesetz gehorcht und sich in dieser Hinsicht wie ein Gas verhält, indem sein Druck im umgekehrten Verhältnis zum Rauminhalt sich ändert, fügt sich der gesättigte Dampf diesem Gesetz nicht; durch Raumverminderung wird bei unveränderter Temperatur seine Spannkraft nicht erhöht, sondern es wird nur bewirkt, daß eine entsprechende Dampfmenge sich zu Flüssigkeit verdichtet, während der übrig gebliebene Raum mit gesättigtem Dampf von unveränderter Spannkraft gefüllt bleibt. Der Druck, welchen der Dampf im Sättigungszustand ausübt (Sättigungsdruck), ist demnach der größte, welchen er bei der herrschenden Temperatur erreichen kann; man bezeichnet daher den gesättigten Dampf auch als solchen, der für seine Temperatur die höchstmögliche Spannkraft besitzt, oder der sich im Maximum seiner Spannkraft befindet.

114. **Spannkraft gesättigter Dämpfe.** Wird ein Raum, welcher gesättigten Dampf nebst der Flüssigkeit, aus welcher er entstanden ist, enthält, höher erwärmt, so verdampft eine neue Flüssigkeitsmenge, und der Raum sättigt sich für diese höhere Temperatur mit Dampf von größerer Dichte und höherem Druck. Kühlt man nachher den Raum wieder ab auf die vorige Temperatur, so schlägt sich die neugebildete Dampfmenge als Flüssigkeit nieder, und der

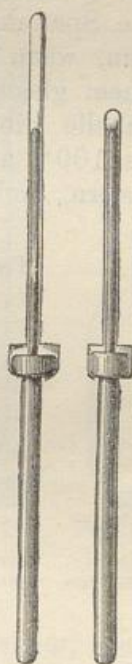


Fig. 113.
Verhalten gesättigten Dampfes.

Raum bleibt für die niedrige Temperatur mit der früheren Dampfmenge gesättigt. Jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Spannkraft des gesättigten Dampfes; um diese beispielsweise für Wasserdampf zu ermitteln, bringt man ein wenig Wasser, wie vorhin, in den luftleeren Raum eines Barometers (Fig. 114), das daselbst sofort teilweise verdampft und den Raum mit gesättigtem Dampfe füllt. Die Barometerröhre wird nunmehr mit einem weiten Rohr umgeben, welches Wasser enthält, das man nach und nach von 0° auf 100° erwärmt. Mit wachsender Temperatur sieht man die Quecksilbersäule in der Röhre immer tiefer sinken, bis bei 100° das Quecksilber innerhalb und außerhalb der Röhre gleich hoch steht. Die Spannkraft des Dampfes für irgend eine Temperatur aber findet man, wenn man die Höhe jener Quecksilbersäule von derjenigen in einem gleichzeitig beobachteten Barometer abzieht. Die nachfolgende Tabelle gibt die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bis 100° , ausgedrückt durch die Höhe der Quecksilbersäule (in Millimetern), welcher sie das Gleichgewicht hält.

Temperatur $^{\circ}\text{C.}$	Spannkraft mm	Temperatur $^{\circ}\text{C.}$	Spannkraft mm
-30	0,3	40	55,0
-25	0,5	45	71,5
-20	0,8	50	92,2
-15	1,3	55	117,8
-10	2,0	60	149,2
- 5	3,0	65	187,5
0	4,6	70	233,8
5	6,5	75	289,3
10	9,2	80	355,5
15	12,7	85	433,8
20	17,4	90	526,0
25	23,5	95	634,0
30	31,6	100	760,0
35	41,9		

Wie diese Tabelle zeigt, liefert das Wasser beim Gefrierpunkt (0°) noch Dampf, der die Quecksilbersäule um $4\frac{1}{2}$ mm herabzudrücken vermag. Selbst aus dem Eis entwickelt sich noch Wasserdampf; um für Temperaturen unter dem Gefrierpunkt die Spannkraft zu messen, umgibt man den oberen Teil der Barometerröhre mit einer entsprechenden Kältemischung. Beim Siedepunkt des Wassers (100°) erreicht der gesättigte Wasserdampf den Druck einer Atmosphäre, welcher dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe das Gleichgewicht hält. Das Quecksilber in der Röhre ist jetzt bis zur Oberfläche des äußeren Quecksilbers herabgedrückt, und bei noch höherer Erwärmung würde der Dampf imstande sein, den Luftdruck zu überwinden und unten aus der Röhre durch das Quecksilber zu entweichen. Für Temperaturen über dem Siedepunkt ist daher das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Spannkraft des Dampfes nicht mehr brauchbar. Man kann sich alsdann der Vorrichtung

Fig. 115 bedienen; eine zweischenkelige Röhre mit einem kurzen weiten und einem längeren engen Schenkel wird, während die Spitze des kurzen Schenkels noch offen ist, zum Teil mit Quecksilber gefüllt, welches sich in beiden Schenkeln gleich hoch stellt. Über das Quecksilber im kurzen Schenkel bringt man Wasser und erhält dasselbe so lange im Kochen, bis der sich entwickelnde Dampf alle Luft aus diesem Schenkel ausgetrieben hat, und schmilzt dann die Spitze rasch zu. Bei 100° steht alsdann das Quecksilber in beiden Schenkeln, von denen der längere offen geblieben ist, gleich hoch, weil der gesättigte Dampf von 100° dem in den offenen Schenkel hineinwirkenden Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Erwärmt man aber höher, indem man z. B. den unteren Teil der Vorrichtung in ein heißes Ölbad taucht, so steigt das Quecksilber im langen Schenkel, der ein offenes Manometer (84) bildet, und die gehobene Quecksilbersäule gibt den Überschuss des Dampfdrucks über den äußeren Luftdruck an. Beträgt z. B. die Höhe dieser Quecksilbersäule 760 mm, so hält die Spannkraft des Dampfes dem doppelten Luftdruck oder einem Druck von zwei Atmosphären das Gleichgewicht, deren eine durch den Druck der atmosphärischen Luft selbst, die andere durch den gleichgroßen Druck der 760 mm hohen Quecksilbersäule dargestellt wird. Überhaupt pflegt man der besseren Übersicht wegen diese höheren Dampfspannungen statt unmittelbar durch die entsprechenden Quecksilberhöhen lieber in „Atmosphären“ (zu je 760 mm Quecksilber) auszudrücken, wie dies auch in der folgenden kleinen Tabelle, welche die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes für höhere Temperaturen gibt, geschehen ist.

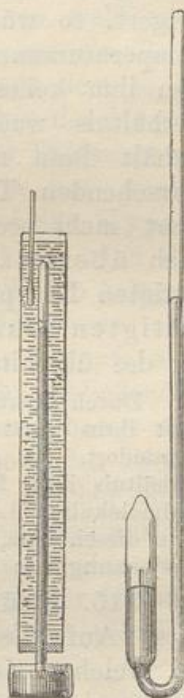


Fig. 114. Fig. 115.
Dampf- Dampf-
barometer. manometer.

Temperatur $^{\circ}\text{C.}$	Spannkraft Atm.	Temperatur $^{\circ}\text{C.}$	Spannkraft Atm.
100	1	162,4	6,5
111,7	1,5	165,4	7
120,6	2	168,2	7,5
127,8	2,5	170,8	8
133,9	3	175,8	9
139,2	3,5	180,3	10
144,0	4	213,0	20
148,3	4,5	236,2	30
152,2	5	252,5	40
155,8	5,5	265,9	50
159,2	6		

Man sieht aus dieser und der vorigen Tabelle, daß die Spannkraft des gesättigten Dampfes mit steigender Temperatur in immer rascherem Verhältnis zunimmt, weil ja nicht bloß die Temperatur,

sondern durch erneute Verdampfung auch die Dichte wächst. Damit aber neuer Dampf sich bilden und der Raum sich sättigen kann, muß dafür gesorgt werden, daß noch Flüssigkeit vorhanden ist, die mit dem Dampf in Berührung steht. Wäre nämlich bereits alle Flüssigkeit verdampft, und würde die Temperatur noch weiter gesteigert, so würde sich der Dampf bei gleichbleibendem Druck der Temperaturzunahme proportional ausdehnen, oder es würde, wenn man ihm keine Ausdehnung gestattete, sein Druck in eben diesem Verhältnis wachsen (Mariotte-Gay-Lussacsches Gesetz); der Raum enthält dann nicht mehr die ganze Dampfmenge, die er bei der herrschenden Temperatur aufzunehmen vermöchte, und ist daher nicht mehr gesättigt. Solchen ungesättigten Dampf nennt man auch überhitzt, weil seine Temperatur höher ist als diejenige gesättigten Dampfes von gleicher Spannkraft. Der Druck des gesättigten Dampfes ist nur von der Temperatur abhängig, der des überhitzten von Temperatur und Volumen.

Durch Zusatz einer löslichen Substanz zu einer Flüssigkeit wird die Spannkraft ihres gesättigten Dampfes proportional der Menge des gelösten Stoffes vermindert. In demselben Lösungsmittel bringen Stoffe, deren Mengen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen, gleiche Druckverminderung hervor; äquimolekulare Lösungen haben gleichen Dampfdruck (Raoult, 1887). Man kann diesen Satz, welcher übrigens nur für sehr verdünnte Lösungen gilt, zur Bestimmung von Molekulargewichten benutzen (vgl. 110).

115. **Sieden oder Kochen** nennt man, wie schon erwähnt, die unter Aufwallen vor sich gehende Verdampfung einer Flüssigkeit, bei welcher sich nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Flüssigkeit Dampf bildet. Im Innern einer Flüssigkeit aber können Dampfblasen nur dann bestehen, wenn die Spannkraft des in ihnen enthaltenen Dampfes dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck das Gleichgewicht zu halten vermag. Eine Flüssigkeit wird also dann sieden, wenn sie diejenige Temperatur erreicht hat, bei welcher die Spannkraft ihres gesättigten Dampfes dem äußeren Druck gleich ist. Diese Temperatur, der Siedepunkt, ist demnach von dem äußeren Druck abhängig und liegt um so tiefer, je geringer dieser Druck ist. Der normale Siedepunkt des Wassers, welchen man als festen Punkt der Thermometerskala gewählt und mit 100° bezeichnet hat, ist diejenige Temperatur, bei welcher der gesättigte Wasserdampf eine dem normalen Luftdruck gleiche Spannkraft besitzt oder einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe das Gleichgewicht hält. Macht man ein Thermometer bei einem anderen Luftdruck, z. B. bei einem Barometerstand von 720 mm, so ergibt sich aus einer ausführlicheren Spannkraftstabelle, daß der Wasserdampf schon bei $98,5^{\circ}$ letzteren Druck erreicht, und daß der so ermittelte Fundamentalabstand, um eine richtige Thermometerskala zu erhalten, nicht in 100, sondern in 98,5 Teile geteilt werden muß. Auf hohen Bergen oder Hochebenen, wo der Luftdruck geringer ist als am Meeresspiegel, erfolgt das Sieden bei weniger als 100° . Auf dem Gipfel des Montblanc z. B., in einer Höhe von 4775 m ü. M., wo

der Barometerstand nur noch 417 mm beträgt, siedet das Wasser schon bei 84° , d. h. bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Wasserdampfes ebenfalls 417 mm beträgt. Wenn man daher an einem hochgelegenen Orte den Siedepunkt des in einem offenen Gefäß kochenden Wassers bestimmt und die zugehörige Spannkraft aus einer Spannkraftstabelle entnimmt, so weiß man hiermit auch den dort herrschenden Barometerstand, ohne ein Barometer wirklich beobachtet zu haben, und kann nun aus dem so ermittelten Luftdruck die Höhe des Beobachtungsortes über der Meeresfläche berechnen (83). Ein zu diesem Zweck bestimmtes Thermometer, dessen in sehr kleine Unterabteilungen geteilte Skala nur wenige Grade unterhalb des normalen Siedepunktes umfaßt, heißt Hypsothermometer. Unter der Glocke der Luftpumpe kann man das Wasser bei jeder beliebigen niedrigen Temperatur zum Sieden bringen. In einem etwa zur Hälfte gefüllten Glaskolben werde Wasser zum Sieden gebracht, bis alle Luft durch die entweichenden Dämpfe ausgetrieben ist, sodann die Mündung durch einen luftdicht schließenden Kork verschlossen und der Kolben mit dem Hals nach unten aufgestellt. Über dem Wasser, welches nun unter den normalen Siedepunkt erkaltet, befindet sich nur noch Wasserdampf, welcher einen seiner Temperatur entsprechenden Druck auf die Flüssigkeit ausübt. Gießt man nun kaltes Wasser auf den Glaskolben, so beginnt das Wasser im Innern wieder lebhaft zu siedend, weil der auf der Flüssigkeit lastende Druck des Dampfes durch die Abkühlung plötzlich vermindert wird.

In einem offenen Gefäß kann man eine Flüssigkeit niemals über den Siedepunkt erhitzen, welcher dem zur Zeit herrschenden Luftdruck entspricht, weil, sobald das Sieden begonnen hat, alle zugeführte Wärme nicht zur Erwärmung, sondern zur Überführung der Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand verbraucht wird. In einem geschlossenen Gefäß dagegen steigert sich bei fortgesetztem Erhitzen, da der Dampf nicht entweichen kann, die auf die Flüssigkeit pressende Dampfspannung immer mehr und mit ihr der Siedepunkt; unter einem Druck von zwei Atmosphären z. B. siedet das Wasser erst bei 121° , unter drei Atmosphären bei 134° usf. Hierauf beruht der Dampfkochtopf (Papins Topf, 1681), welcher den Zweck hat, das Wasser und die darin zu kochenden Speisen höher zu erhitzen, als es in offenen Kochgefäßen möglich wäre, und dadurch raschere und vollständigere Wirkungen zu erzielen. Er besteht in einem eisernen Topf mit genau schließendem und durch Schrauben festgehaltenem Deckel, der mit einem Hahn zum Ablassen des Dampfes und mit einem Sicherheitsventil versehen ist, welches verhindert, daß die Spannkraft des Dampfes eine gewisse Grenze übersteigt und den Topf der Gefahr des Zerspringens aussetzt.

Setzt man das Innere eines solchen geschlossenen Kochgefäßes mit einer Luftpumpe in Verbindung, mittels deren man die Luft über der Flüssigkeit nach Belieben verdichten und verdünnen kann,

und beobachtet den höchsten Stand, welchen das in das Gefäß hineinragende Thermometer jedesmal erreicht, so erfährt man den Siedepunkt bei diesem Druck, d. h. die Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Dampfes diesem an einem gleichzeitig eingeschalteten Manometer abzulesenden Druck gleich ist. Nach dieser Methode wurden namentlich die in obiger Tabelle angegebenen Spannkraften, welche eine Atmosphäre übersteigen, ermittelt.

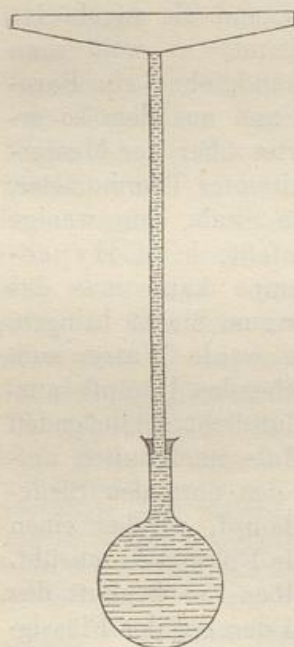


Fig. 116.
Geysir-Modell.

Auch der Eigendruck des Wassers bewirkt eine Siedepunktserhöhung in den tieferen Schichten. Setzt man auf eine Kochflasche mit gut schließendem Stopfen ein Glasrohr von 1 m Höhe (Fig. 116) und füllt den ganzen Apparat mit Wasser, so beginnt das Wasser in der Kochflasche erst bei $102,6^{\circ}$ zu sieden. Wird dabei durch die aufsteigenden Dampfblasen das Wasser aus dem Heizrohr hinausgeworfen, so tritt infolge der plötzlichen Druckverminderung ein heftiges, explosionsartiges Aufkochen des Wassers in der Flasche ein. Sorgt man durch ein trichterförmiges Auffanggefäß am oberen Ende des Steigrohres dafür, daß das ausgeworfene Wasser in den Apparat zurückfließt, so wiederholen sich diese Eruptionen in regelmäßigen Zwischenräumen (Erklärung der Geysire durch Bunsen).

Wird der Siedepunkt einer Flüssigkeit als ein Merkmal derselben angegeben, so versteht man darunter immer diejenige Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihres gesättigten Dampfes 760 mm beträgt. Die Siedepunkte einiger Flüssigkeiten bei diesem Normaldruck gibt die folgende Tabelle.

Stickstoffoxydul . . .	-90° C.	Alkohol	$78,3^{\circ}$ C.
Kohlensäure	$-78,2$ „	Benzol	$80,3$ „
Ammoniak	-38 „	Wasser	$100,0$ „
Chlor	$-33,4$ „	Xylol	$138,5$ „
Cyan	-21 „	Anilin	$184,2$ „
Schwefl. Säure	-10 „	Naphthalin	$218,0$ „
Äther	$34,5$ „	Quecksilber	$357,0$ „
Schwefelkohlenst.	$46,2$ „	Schwefel	$445,0$ „
Chloroform	$61,2$ „	Zink	918 „

Substanzen, die in einer Flüssigkeit aufgelöst sind, erhöhen deren Siedepunkt um so mehr, je konzentrierter die Lösung ist. Da sie nämlich den Dampfdruck der Flüssigkeit erniedrigen, so wird der dem äußeren Druck gleiche Dampfdruck erst bei höherer Temperatur erreicht. Gesättigte Kochsalzlösung siedet bei 109° , Chlorcalciumlösung bei 179° . Der aus der Lösung sich entwickelnde Dampf ist aber reiner Wasserdampf. Auch aus diesen Siedepunkts-

erhöhungen können an verdünnten Lösungen die Molekulargewichte der gelösten Stoffe bestimmt werden.

Während das Sieden des Wassers in metallenen Gefäßen bei 100° eintritt, bemerkt man in Glasgefäßen oft eine Verzögerung des Siedens, d. h. das Wasser erwärmt sich etwas höher als 100° , und das Sieden tritt dann stoßweise ein. Ein solcher Siedeverzug zeigt sich besonders leicht bei ausgekochtem Wasser, aus welchem die absorbierte Luft vertrieben ist, weil hier die aufsteigenden Luftbläschen fehlen, welche die Bildung von Dampfblasen begünstigen. Man kann solche Siedeverzüge dadurch verhindern, daß man Platindraht, Sand oder andere feste Körperchen in das Wasser wirft, welche die an ihrer Oberfläche absorbierte Luft freigeben und dadurch das Sieden erleichtern. Siedeverzüge können wegen der oft plötzlich erfolgenden Dampfentwicklung zu Explosionen führen.

116. Leidenfrostsche Erscheinung. Bringt man etwas Wasser in eine glühende Metallschale, so bildet es einen abgerundeten Tropfen, welcher die Gefäßwand nicht unmittelbar berührt, sondern, von einer dünnen Dampfschicht getragen, unter lebhafter Bewegung, ohne zu sieden, allmählich verdunstet. Entfernt man die Flamme, so kann der schwächer gespannte Dampf den Tropfen nicht mehr tragen; derselbe kommt mit der immer noch heißen Gefäßwand in Berührung und verdampft nun plötzlich unter stürmischer Dampfentwicklung. Man nennt diese Erscheinung nach ihrem Entdecker den „Leidenfrostschen Tropfen“; alle Flüssigkeiten sind fähig, ihn zu bilden, nur muß die Temperatur der Metallfläche um so höher sein, je schwerer verdampfbar die Flüssigkeit ist, oder je weniger leicht sich die dünne und die Wärme nur schlecht leitende Dampfschicht bildet, welche die Flüssigkeit hindert, mit der heißen Fläche in Berührung zu kommen. Dampfkesselexplosionen werden manchmal dadurch verursacht, daß bei zu niedrigem Wasserstand die Kesselwände ins Glühen geraten und dann das im Kessel befindliche Wasser einen einzigen großen Leidenfrostschen Tropfen bildet, der bei darauf folgender Abkühlung durch plötzliche massenhafte Dampfentwicklung den Kessel zertrümmert. Die merkwürdige Tatsache, daß man die befeuchtete Hand ungestraft in geschmolzenes Eisen tauchen kann, erklärt sich ebenfalls aus der Bildung einer dünnen Dampfschicht, welche die Hand als ein schützender Handschuh umhüllt und mit dem heißen Metall in Berührung zu kommen hindert.

117. Verdampfung im luft erfüllten Raum. In einem luftleeren Raum, wie über dem Quecksilber des Barometers, erfolgt die Dampfentwicklung bis zur Sättigung fast augenblicklich, in einem mit Luft oder anderen Gasen erfüllten Raum geht die Verdampfung nur langsam vor sich, schließlich erreicht aber der Dampf denselben Grad der Sättigung oder dasselbe Maximum der Spannkraft, als wenn keine Luft oder kein anderes Gas vorhanden wäre, und sein Druck fügt sich dem Druck der bereits vorhandenen Gase oder Dämpfe hinzu (Daltons Gesetz, 95).

Bringt man z. B. in eine Flasche, durch deren luftdicht schließenden Kork ein Manometer gesteckt ist, etwas Alkohol, so sieht man das Quecksilber im äußeren offenen Schenkel des Manometers langsam steigen, bis es (bei 20°) 44 mm höher steht als im inneren Schenkel; zu dem Druck der in der Flasche eingeschlossenen Luft ist also der Druck des gesättigten Alkoholdampfes von 20° hinzugekommen.

In ruhiger Luft geht die Verdunstung nur sehr langsam vor sich, weil die mit der Flüssigkeitsoberfläche in unmittelbarer Berührung stehende Luftschicht den Dampf, mit dem sie sich sättigt, nur sehr langsam durch allmählichen Austausch (Diffusion, 95) an die darüber befindlichen Luftschichten abgibt und sonach die Verdunstung hemmt; durch Luftzug, welcher die gesättigte Luft rasch entführt und ungesättigte an ihre Stelle bringt, wird daher die Verdunstung sehr befördert.

118. **Verdampfungswärme.** Um die Vorgänge bei der Verdampfung genauer zu verfolgen, erhitzen wir das Wasser in einem Glaskölbchen, durch dessen zweimal durchbohrten Kork einerseits ein Thermometer, andererseits zum Entlassen des Dampfes eine dicht unter dem Kork endigende Glasröhre durchgesteckt ist. Das Thermometer steigt, bis das Wasser zu sieden beginnt; nun aber bleibt es, wie bereits mehrfach erwähnt wurde, solange das Sieden dauert, auf einem bestimmten Punkt stehen, nämlich auf der dem herrschenden Luftdruck entsprechenden Siedetemperatur, und zwar zeigt es diese Temperatur, mag nun die Kugel des Thermometers in das siedende Wasser oberflächlich eingetaucht oder im oberen Teil des Kölbchens nur vom Dampf umspült sein. Der aus dem Wasser sich erhebende Dampf hat also dieselbe Temperatur wie das verdampfende Wasser selbst. Die von der heizenden Flamme unausgesetzt zugeführte Wärme bringt demnach keine Erwärmung hervor, sie wirkt nicht auf das Thermometer; aber sie unterhält das Kochen, indem sie außer dem auf der Flüssigkeit lastenden äußeren Druck die zwischen den Wasserteilchen stattfindende Anziehung (Kohäsion) überwindet und das flüssige Wasser in den neuen gasförmigen Zustand umarbeitet. Man nennt die zu dieser Arbeit verbrauchte Wärmemenge die Verdampfungswärme, oder auch, da sie für das Gefühl und das Thermometer verschwindet und sich in dem Dampf gleichsam als Bestandteil desselben verborgen zu haben scheint, gebundene oder latente Dampfwärme. Um die Verdampfungswärme zu ermitteln, leitet man den Dampf durch ein schlangenförmig gewundenes Metallrohr, welches in einem Kühlgefäß von einer gewogenen Menge kalten Wassers von bekannter Temperatur umgeben ist. Der Dampf schlägt sich in dem Schlangenrohr zunächst als Wasser von 100° nieder, indem er die zu seiner Bildung verbrauchte Wärme an das umgebende Wasser wieder abgibt; des weiteren kühlt sich das gebildete Wasser von 100° noch ab bis zu einer gewissen Temperatur, die man am unteren Ende des Schlangenrohrs an dem

hier austretenden Wasser messen kann. Durch beide Umstände wird das Kühlwasser auf eine zu messende Temperatur erwärmt. Aus dem Gewicht und der Temperaturerhöhung des Kühlwassers berechnet man leicht die an letzteres abgegebene Wärmemenge, und findet das Gewicht des Dampfes, welcher diese Wärmemenge enthielt, wenn man das vorher samt Inhalt gewogene Kölbchen nach Beendigung des Versuches wieder wägt. Man findet auf diese Weise, daß 1 kg Dampf von 100° , indem er sich zu 1 kg Wasser von 100° verdichtet, 10 kg Wasser um $53,9^{\circ}$ oder, was dasselbe ist, 539 kg Wasser um 1° zu erwärmen vermag, und daß sonach 539 Wärmeeinheiten erforderlich sind, um 1 kg Wasser von 100° in Dampf von 100° überzuführen. Von der Fähigkeit des Dampfes, bei seiner Verdichtung eine so beträchtliche Wärmemenge abzugeben, wird in der Dampfheizung eine bekannte Anwendung gemacht. Die Verdampfungswärmen einiger anderen Flüssigkeiten sind: Alkohol 210, Äther 90, Terpentinöl 70 Wärmeeinheiten.

119. Bei der **Destillation** werden die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit in einen kalten Raum geleitet, wo sie unter Abgabe ihrer Verdampfungswärme sich wieder in Flüssigkeit zurückverwandeln.

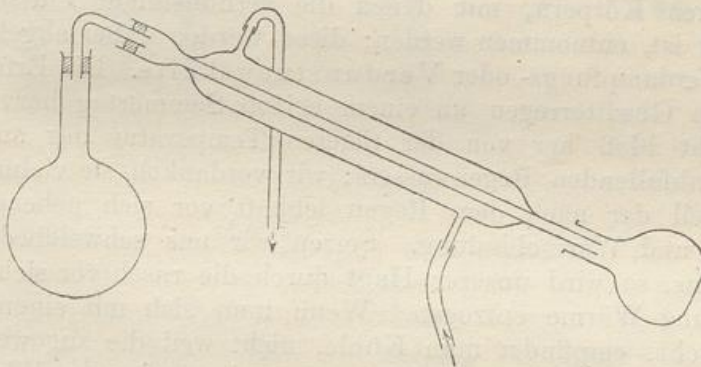


Fig. 117.
Destillierapparat.

Man benutzt dieses Verfahren, um eine Flüssigkeit von anderen mit ihr gemischten, weniger leicht verdampfenden Flüssigkeiten oder sonstigen beigemischten Stoffen getrennt zu erhalten, da die flüchtigen Bestandteile vorzugsweise, gelöste oder nur mechanisch beigemischte Substanzen dagegen gar nicht verdampfen. Aus dem Brunnen- und Flußwasser, welches kohlensauren Kalk, Chloride usw. enthält, gewinnt man reines Wasser durch Destillation. Frei aufgefangenes Regenwasser ist in der Werkstätte der Natur destilliertes und darum reines Wasser.

Zur Destillation im Laboratorium bedient man sich des in Fig. 117 abgebildeten Apparates. Die in der Kochflasche durch Sieden der Flüssigkeit entwickelten Dämpfe strömen durch das angesetzte Glasrohr in ein langes schräg nach unten verlaufendes Rohr, das mit einem Mantel umgeben ist; in diesen läßt man kaltes

Wasser von unten einfließen und oben abfließen (Liebig'scher Kühler). In diesem Rohr verdichten sich die Dämpfe und die Kondensationsflüssigkeit tropft aus dem Kühler in die Vorlage. Bei der Destillation sehr flüchtiger Flüssigkeiten muß das Kühlrohr sehr lang sein; man wickelt es dann der Raumersparnis halber schraubenförmig auf (Kühlschlange).

Aus den Dämpfen mancher bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper (Salmiak, Schwefel, Jod usw.) setzt sich der betreffende Stoff im Kühlraum gleich in fester, gewöhnlich kristallinischer Form ab; in diesem Fall nennt man das Verfahren Sublimation. Schwefelblumen z. B. sind nichts anderes als sublimierter und deswegen sehr reiner Schwefel.

120. **Verdunstungskälte.** Auch bei der gewöhnlichen langsamen Verdunstung wird Wärme zur Trennung der Flüssigkeitsteilchen voneinander und zur Überwindung des äußeren Drucks verbraucht oder „gebunden“. Man muß beispielsweise einem Kilogramm Wasser von 0° 607 Wärmeeinheiten zuführen, um es in Dampf von 0° zu verwandeln. Findet dabei keine Wärmezufuhr von außen statt, so muß die nötige Verdampfungswärme aus der Flüssigkeit selbst oder von anderen Körpern, mit denen die verdunstende Flüssigkeit in Berührung ist, entnommen werden; diese werden daher abgekühlt, es entsteht Verdampfungs- oder Verdunstungskälte. Die Erfrischung, welche ein Gewitterregen an einem heißen Sommertag hervorbringt, rührt nicht bloß her von der tieferen Temperatur des aus kalter Höhe herabfallenden Regenwassers; wir verdanken sie vielmehr zum großen Teil der nach dem Regen lebhaft vor sich gehenden Verdunstung und Wärmebindung. Setzen wir uns schweißbedeckt der Zugluft aus, so wird unserer Haut durch die rasch vor sich gehende Verdunstung Wärme entzogen. Wenn man sich mit einem Fächer Luft zuweht, empfindet man Kühle, nicht weil die zugewehrte Luft kälter ist als die, welche uns vorher umgab, sondern weil der erregte Luftzug die Verdunstung befördert. Gießt man eine leicht verdampfbare („flüchtige“) Flüssigkeit, z. B. Äther, auf die Hand, so fühlt man eine beträchtliche Erkaltung, weil der Äther bei seiner Verdunstung der Hand die hierzu nötige Verdampfungswärme entnimmt. Ein Thermometer, dessen mit einem baumwollenen Lämpchen umwickelte Kugel man mit Äther benetzt, sinkt infolge der Verdunstung des letzteren um etwa 20° . Auf ein Brettchen bringe man einige Wassertropfen, setze darauf ein dünnwandiges Blechschälchen, in welches man Äther gießt; wird nun der Äther dadurch, daß man mittels eines Blasebalgs darauf bläst, zum raschen Verdunsten gebracht, so kühlt er sich so bedeutend ab, daß das Wasser unter dem Schälchen gefriert und dasselbe an das Brettchen kittet. Hierauf beruht eine Methode zur künstlichen Erzeugung von Eis; in Röhren, welche von einer Flüssigkeit von niederem Gefrierpunkt, z. B. von einer Salzlösung, umgeben sind, wird flüssiges Ammoniak zum raschen Verdunsten gebracht; dadurch wird jener Flüssigkeit

soviel Wärme entzogen, daß sie tief unter den Gefrierpunkt des Wassers erkaltet und daher, wenn sie durch andere von Wasser umgebene Röhren geleitet wird, dieses zum Gefrieren bringt.

Auch durch seine eigene Verdunstungskälte kann man Wasser zum Gefrieren bringen, wenn man nur dafür sorgt, daß die Verdunstung rasch genug vor sich geht. Zu dem Ende muß die Verdunstung in einem luftleeren Raume erfolgen. Man bedient sich dazu am einfachsten des Kryophors (Wollaston, 1813). Derselbe besteht aus zwei Glaskugeln, welche durch ein Glasrohr miteinander verbunden sind und außer Wasser nur Wasserdampf, aber keine Luft enthalten, da diese durch Sieden aus dem anfangs noch offenen Gefäß ausgetrieben wurde. Taucht man die eine Kugel in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, so werden die in ihr enthaltenen Wasserdämpfe verdichtet und der Dampfdruck in dem

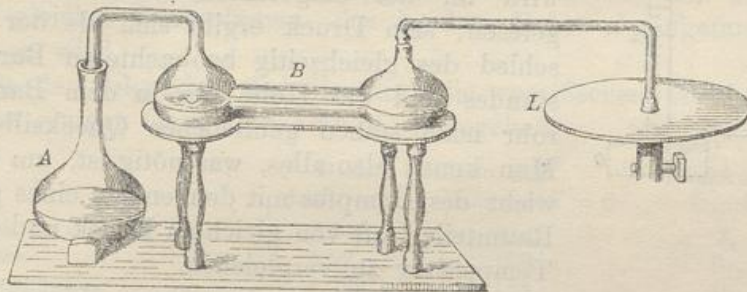


Fig. 118.
Gefrierapparat.

ganzen Innenraum des Gefäßes so sehr erniedrigt, daß das Wasser zu Eis erstarrt. Anstatt die Dämpfe durch starke Abkühlung zu verdichten, kann man sie auch durch Schwefelsäure absorbieren lassen. In dem Apparat Fig. 118 enthält das Gefäß *B* konzentrierte Schwefelsäure, die in großer Oberfläche mit dem Dampf des in *A* enthaltenen Wassers in Berührung steht. Wird der Apparat mit der Luftpumpe (*L*) luftleer gemacht, so absorbiert die Schwefelsäure die Wasserdämpfe so rasch, daß das Wasser in *A* durch die schnelle Verdunstung bis auf 0° abgekühlt wird und dann erstarrt (Leslie 1813, Carrés Eispumpe, 1867).

121. **Spezifisches Gewicht eines Dampfes oder Dampfdichte** ist die Zahl, welche angibt, wieviel mal schwerer der Dampf ist als ein gleicher Raumteil Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur. Um die Dichte eines Dampfes zu kennen, muß man außer seinem Gewicht noch sein Volumen, seinen Druck und seine Temperatur ermitteln; aus den drei letzteren Größen kann man dann vermöge des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes das Gewicht eines gleichgroßen Volumens Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur leicht berechnen, womit man in das Gewicht des Dampfes zu dividieren hat, um sein spezifisches Gewicht auf Luft als Einheit bezogen zu finden.

Um die genannten Größen zu bestimmen, läßt man nach einem von Gay-Lussac zuerst angewendeten und von Hofmann (1869) verbesserten Verfahren in den leeren Raum eines Barometers, dessen weites Rohr in Kubikzentimeter geteilt ist, ein kleines Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel aufsteigen, das eine gewogene Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit enthält. Die Barometerröhre ist von einem weiteren Rohr umgeben, durch welches aus einem kleinen Kessel die Dämpfe einer Flüssigkeit (Wasser oder Anilin) von bekanntem Siedepunkt geleitet werden. Infolge der Erwärmung treibt die in dem kleinen Fläschchen enthaltene Flüssigkeit den Stöpsel heraus und verwandelt sich vollständig in überhitzten Dampf, der die

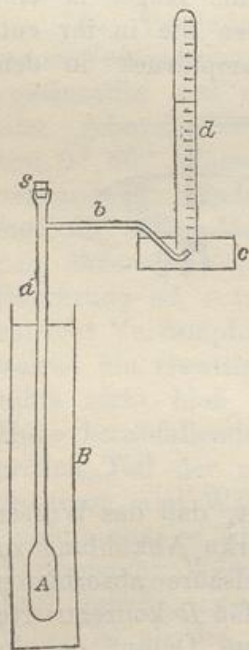


Fig. 119.
Dampfdichtebestimmung.

Temperatur jenes Siedepunktes annimmt. Das Gewicht dieses Dampfes ist aus der Wägung des Fläschchens bereits bekannt, sein Rauminhalt wird an der eingeteilten Barometerröhre abgelesen, sein Druck ergibt sich als der Unterschied des gleichzeitig beobachteten Barometerstandes und der Höhe der in dem Barometerrohr noch stehen gebliebenen Quecksilbersäule. Man kennt also alles, was nötig ist, um das Gewicht des Dampfes mit demjenigen eines gleichen Raumteils Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur zu vergleichen.

Für schwer verdampfbar Körper wandte Dumas (1826) das folgende Verfahren an. Eine Glaskugel, welche zu einer Spitze mit feiner Öffnung ausgezogen ist, wird zuerst mit Luft gefüllt gewogen und dann, nachdem eine kleine Menge des zu untersuchenden Stoffes hineingebracht worden ist, in einem mit Wasser, Öl oder einem geschmolzenen Metall gefüllten Bad bis zu einer bekannten, den Siedepunkt der Substanz übersteigenden Temperatur erhitzt. Die Substanz verdampft, ihr Dampf vertreibt die Luft, und schließlich ist die Kugel, nachdem alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt ist, nur noch mit überhitztem Dampf gefüllt, dessen Druck gleich dem äußeren Luftdruck ist und daher am Barometer abgelesen werden kann. Nun wird die Spitze zugeschmolzen und die mit Dampf gefüllte Glaskugel abermals gewogen. Dann bricht man die Spitze unter Wasser ab, durch den Luftdruck füllt sich die Kugel mit Wasser, und eine nochmalige Wägung ergibt ihren Rauminhalt; denn so viele Gramm das sie erfüllende Wasser wiegt, so viele Kubikzentimeter hält sie. Das Gewicht des Dampfes findet man, wenn man vom Gewicht der mit Dampf gefüllten Kugel das Gewicht der luftleeren Kugel abzieht; das letztere aber findet man, wenn man das anfänglich bestimmte Gewicht der mit Luft gefüllten Kugel um das leicht zu berechnende Gewicht der in ihr enthalten gewesenen

Luft vermindert. Man kennt also wie vorhin Gewicht und Rauminhalt, Druck und Temperatur des untersuchten Dampfes.

Nach dem Verdrängungsverfahren von Victor Meyer (1879) wird das unten erweiterte, oben in eine mit einem Stöpsel *s* (Fig. 119) verschlossene Röhre *a* auslaufende Gefäß *A* durch Dämpfe von siedendem Wasser oder Anilin, die man in das umgebende Gefäß *B* strömen läßt, auf eine Temperatur gebracht, welche die Siedetemperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit übersteigt. Sobald keine Luft mehr aus dem seitlichen Rohr *b* nach der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne *c* entweicht, öffnet man den Stöpsel *s*, wirft das kleine verschlossene Fläschchen mit der gewogenen Flüssigkeitsmenge in das Gefäß *A*, schließt den Stöpsel *s* sofort wieder und schiebt das mit Wasser gefüllte graduierte Auffangrohr *d* über die Mündung des Seitenrohrs *b*. Das kleine Fläschchen öffnet sich und der überhitzte Dampf der Flüssigkeit verdrängt ein ihm an Rauminhalt gleiches Luftvolumen, das in dem Rohre *d* aufgefangen und gemessen wird.

In der folgenden Tabelle sind die spezifischen Gewichte oder Dichten einiger Gase und Dämpfe angegeben.

	Dichte bezogen auf:		Molekularformel.
	Luft = 1	Wasserstoff = 2	
Jod	8,71	254	J_2
Brom	5,52	160	Br_2
Phosphor	4,388	124	P_4
Quecksilber	6,976	200	Hg
Wasser	0,622	18	H_2O
Alkohol	1,613	46	C_2H_6O
Äther	2,565	74	$C_4H_{10}O$
Essigsäure	2,08	60	$C_2H_4O_2$
Chloroform	4,20	119,5	$CHCl_3$
Benzol	2,75	78	C_6H_6

Auf Grund der Avogadroschen Hypothese (88) dürfen wir auch hier die auf Wasserstoff = 2 bezogenen Dampfdichten als Maß der Molekulargewichte der betreffenden Stoffe betrachten. Dann ergeben sich für diese Stoffe unter Benutzung der Atomgewichte (50) die in der letzten Reihe aufgeführten Molekularformeln. Man ersieht aus ihnen, daß das Molekül des Phosphordampfes als aus 4 Atomen bestehend anzusehen ist, die Moleküle des Bromdampfes und des Joddampfes sind (wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen) als zweiatomig, der Quecksilberdampf ist als einatomig anzunehmen.

122. **Feuchtigkeit der Luft** nennt man den der atmosphärischen Luft als unsichtbares Gas beigemischten Wasserdampf. Infolge der an der Oberfläche des Meeres, der Seen usw. unausgesetzt vor sich gehenden Verdampfung enthält die Luft stets Wasserdampf in wechselnden Mengen, welcher bei den Witterungsvorgängen eine höchst wichtige Rolle spielt, weshalb es zu deren Beurteilung von großem Belang ist, den Betrag der jeweils vorhandenen Dampfmenge zu kennen. Der in der Luft enthaltene Wasserdampf übt vermöge

seiner Spannkraft einen Druck aus, welcher sich zu dem Druck der (vollkommen trocken gedachten) Luft hinzufügt (Daltonsches Gesetz); die Quecksilbersäule des Barometers gibt daher nie den Druck der Luft allein, sondern den Gesamtdruck der Luft und des Dampfes an. Dieser Dampfdruck, in Millimetern Quecksilber ausgedrückt, oder auch die hieraus mittels der bekannten Dichte (0,622) des Wasserdampfes leicht zu berechnende Gewichtsmenge des in einem Kubikmeter Luft gasförmig enthaltenen Wassers heißt die absolute Feuchtigkeit. Zur Beurteilung der Witterungsverhältnisse kommt es aber weniger darauf an, den absoluten Gehalt der Luft an Wasserdampf zu kennen, als zu wissen, ob die Luft ihrem Sättigungspunkt nahe oder weit davon entfernt ist; im ersteren Fall nennen wir sie feucht, im letzteren trocken. Wenn nämlich nahezu mit Wasserdampf gesättigte Luft eine nur geringe Abkühlung erfährt, so wird sich ein Teil ihres Dampfes in Form von Nebeln und Wolken verdichten oder mit unserer Haut in Berührung das Gefühl der Nässe hervorrufen; Luft dagegen, welche viel weniger Dampf enthält, als sie vermöge ihrer Temperatur bis zur Sättigung aufnehmen könnte, wird eine beträchtliche Abkühlung ertragen, ohne daß sich Wasser in flüssiger Form aus ihr niederschlägt. Vergleichen wir z. B. gesättigte Luft von 20° mit gesättigter Luft von 9° ; die Spannkraft des in jener enthaltenen Dampfes beträgt 17,4 mm (114), in dieser dagegen nur 8,5 mm; beide Luftmengen sind feucht. Enthielte aber die erste Luftmenge bei derselben Temperatur von 20° nur Dampf von 8,7 mm Spannkraft, d. h. nur die Hälfte der Dampfmenge, welche sie vermöge ihrer Temperatur zu fassen imstande ist, so müßte sie trocken genannt werden, obgleich sie, absolut genommen, mehr Feuchtigkeit enthält als die gesättigte und darum feuchte Luft von 9° . Man nennt relative Feuchtigkeit oder Sättigungsverhältnis das Verhältnis des in der Luft wirklich vorhandenen Dampfgehalts zu dem, welcher bei der herrschenden Temperatur bis zur Sättigung enthalten sein könnte. Die relative Feuchtigkeit wird gewöhnlich in Prozenten ausgedrückt; für Luft von 20° und 8,7 mm Dampfspannung beträgt sie 50 Prozent, für gesättigte Luft 100 Prozent. Zur Ermittlung der absoluten sowohl als der relativen Feuchtigkeit dienen die Hygrometer und das Psychrometer.

Bringt man eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche in ein warmes Zimmer, so beschlägt sich ihre Außenwand mit feinen Wassertröpfchen. Die Luft im Zimmer enthält nämlich gasförmigen Wasserdampf, ist aber für ihre Temperatur nicht damit gesättigt. In Berührung mit der kalten Gefäßwand wird sie zuerst auf diejenige Temperatur gebracht, bei welcher der bereits vorhandene Wasserdampf zu ihrer Sättigung hinreicht, und die geringste weitere Abkühlung genügt, um das Wasser in flüssiger Form niederschlagen. Diese Temperatur, bei welcher aus nicht gesättigter Luft der Wasserdampf sich auszuschcheiden beginnt, heißt der Taupunkt. Durch Bestimmung

des Taupunktes läßt sich nun der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ermitteln. Gesetzt, man hätte gefunden, daß in Luft von 20° der Beschlag sich zu zeigen beginnt bei 15° , so weiß man, daß bei dieser Temperatur die Luft mit dem in ihr vorhandenen Wasserdampf gesättigt sein würde; die Spannkraft des Dampfes muß demnach (114) 12,7 mm Quecksilber betragen. Wäre aber die Luft bei 20° gesättigt, so würde sie Dampf von 17,4 mm Spannkraft enthalten. Das Verhältnis der wirklich vorhandenen Dampfmenge zu der, welche die Luft vermöge ihrer Temperatur aufzunehmen fähig wäre, d. h. ihr Sättigungsverhältnis oder ihre „relative Feuchtigkeit“ ist daher 12,7:17,4 oder 73:100. Die Luft enthält also 73 Prozent von dem überhaupt möglichen Wassergehalt. Um den Taupunkt zu ermitteln, dient das in Fig. 120 dargestellte Daniellsche Hygrometer (Kondensationshygrometer). Eine weite Glasröhre ist zweimal umgebogen und an den Enden der senkrecht herabgehenden Schenkel, von denen der eine kürzer ist, mit Kugeln versehen. Die Röhre ist luftleer gemacht und enthält in der Kugel des längeren Schenkels eine leicht verdampfbare Flüssigkeit, Äther, dessen Dämpfe die ganze Röhre erfüllen. In den Äther taucht ein Thermometer, während ein zweites Thermometer zum Ablesen der Lufttemperatur an dem Gestell des Apparats befestigt ist. Die andere Kugel ist mit einer Hülle von Musselin umkleidet; tröpfelt man Äther darauf, so verdampft er, bindet Wärme und kühlt dadurch die Kugel ab; infolgedessen wird die Spannkraft des in ihr und der Röhre enthaltenen Ätherdampfes so verringert, daß der in der ersten Kugel enthaltene Äther lebhaft zu verdampfen beginnt und vermöge des hierzu nötigen Wärmeverbrauches die Kugel abkühlt. Man gibt nun acht, bei welcher Temperatur des inneren Thermometers die Kugel sich beschlägt; um den zarten, hauchartigen Beschlag deutlich wahrnehmen zu können, ist ein Gürtel rings um die Kugel vergoldet. So erfährt man die Temperatur des Taupunktes und kann aus ihr und der Angabe des äußeren Thermometers, wie in obigem Beispiel, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft ermitteln.

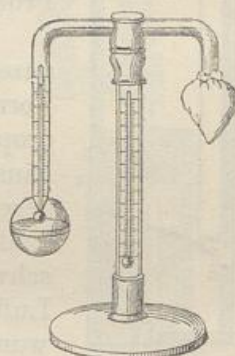


Fig. 120.
Daniells Hygrometer.

Viele Körper aus dem Tier- und Pflanzenreich, namentlich solche von faserigem Bau, wie Haare, Fischbein, Darmsaiten, Grannen usw., besitzen die Eigenschaft, das in der Luft gasförmig enthaltene Wasser in sich einzuschlucken (zu „absorbieren“) und sich dabei zu verlängern; in trockener Luft verlieren sie die absorbierte Feuchtigkeit wieder und verkürzen sich. Auf dieses Verhalten ist das Saussuresche (1783) Haarhygrometer (Fig. 121) gegründet. Ein von Fett befreites Menschenhaar, durch ein kleines Gewicht gespannt gehalten, überträgt seine durch die wechselnde Feuchtigkeit hervorgerufenen Längenänderungen mittels einer Rolle auf einen Zeiger,

welcher leichtbeweglich auf einem geteilten Gradbogen spielt. Bringt man das Instrument unter eine mit trockener Luft gefüllte Glasglocke, so stellt sich der Zeiger auf den Punkt der vollkommenen Trockenheit ein, den man mit Null bezeichnet. Mit 100 bezeichnet man den Punkt, auf welchen der Zeiger weist in mit Wasserdampf gesättigter Luft, deren relative Feuchtigkeit 100 Prozent beträgt. Der Zwischenraum dieser beiden Teilstriche wird in 100 gleiche



Fig. 121.
Saussures
Haarhygrometer.

Teile, „Feuchtigkeits-Grad“, geteilt. Die Angaben des Instrumentes sind jedoch keineswegs gleichbedeutend mit der relativen Feuchtigkeit. Die neueren Instrumente dieser Art (nach Koppe), welche auf meteorologischen Stationen in Gebrauch sind, haben daher nicht eine in 100 gleiche Teile geteilte, sondern eine empirisch, durch Vergleichung mit einem Taupunkts-Hygrometer geeichte Skala, die unmittelbar die relative Feuchtigkeit in Prozenten abzulesen gestattet.

Auf demselben Prinzip beruhen die Feuchtigkeitsanzeiger (Hygroskope), welche in den verschiedensten Formen unter dem Volk verbreitet und als Wetterpropheten geschätzt sind. Die Figuren in den Wetterhäuschen werden durch eine Darmsaite in Bewegung gesetzt. Ein geschälter Fichtenzweig, mit dem dickeren Ende an eine Mauer befestigt, zeigt durch stärkere oder schwächere Krümmung ebenfalls die Änderungen der Luftfeuchtigkeit an. Auch die schraubenförmig gewundenen Grannen mancher Geraniumarten, welche sich in feuchter Luft aufrollen, können als Hygroskope dienen.

Mittels des Psychrometers von August (1829) wird der Feuchtigkeitsgehalt der Luft durch Beobachtung der bei der Verdunstung eintretenden Abkühlung bestimmt. Das Instrument besteht aus zwei an gemeinschaftlichem Gestell befestigten Thermometern, deren Skalen noch Zehntelgrade abzulesen gestatten. Das eine gibt die Lufttemperatur an; die Kugel des anderen ist mit einem Musselinläppchen umhüllt, welches aus einem Wassergefäß durch einen Docht stets feucht erhalten wird. Indem das Wasser von der Musselinhülle verdunstet, verbraucht es Wärme, die es dem Thermometer entzieht; das feuchte Thermometer wird daher einen tieferen Stand zeigen als das trockene, und zwar einen um so tieferen, je lebhafter die Verdunstung vor sich geht, d. h. je trockener die umgebende Luft ist. Der Unterschied der Angaben des trockenen und des befeuchteten Thermometers steht so nach in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit dem Feuchtigkeitsgrad der Luft, und dieser letztere kann aus jenem Unterschied berechnet werden. Aus der Temperatur des trockenen Thermometers und der psychrometrischen Differenz erfährt man sowohl die absolute Feuchtigkeit, d. h. den in Millimetern Quecksilber gemessenen Dampfdruck, als auch die relative Feuchtigkeit.

123. **Verflüssigung der Gase.** Ungesättigte Dämpfe verhalten sich bei Änderungen ihres Rauminhaltes und ihrer Temperatur wie Luft; sie gehorchen dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz. Ihr Zustand ist daher von demjenigen der gewöhnlich so genannten Gase nicht wesentlich verschieden. Die Gase sind in der Tat nichts anderes als ungesättigte oder überhitzte Dämpfe, welche sehr weit von ihrem Sättigungspunkt entfernt sind, Dämpfe, welche aus Flüssigkeiten entstanden sind, deren Siedepunkt sehr tief liegt. Die Gase können daher wie ungesättigte Dämpfe durch Abkühlen oder Zusammendrücken zunächst in gesättigte Dämpfe und diese durch weiteres Abkühlen oder Zusammenpressen zu Flüssigkeiten verdichtet werden. Wird z. B. schweflige Säure, jenes stechend riechende Gas, das sich bei der Verbrennung des Schwefels entwickelt, durch eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz abgekühlt, so verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche schon bei 10^0 unter Null siedet (s. o. Tabelle, 115). Zur Zusammendrückung der leichter verdichtbaren Gase kann man sich des Oerstedschen Kompressionsapparats (vgl. S. 117) bedienen, eines mit luftfreiem Wasser gefüllten starkwandigen Glaszylinders *cc* (Fig. 122), in welchen mittels einer Druckpumpe *d* Wasser aus einem seitlichen Behälter hineingepreßt wird. Auf dem Boden des Glaszylinders steht ein Gefäß mit Quecksilber, in welches unten offene, oben zugeschmolzene Glasröhren tauchen, die bei gewöhnlichem Druck mit den Gasen bis zur Quecksilberoberfläche angefüllt sind. Pumpt man Wasser in den Zylinder, so steigt das Quecksilber in den Röhren, und die Gase werden zusammengedrückt, wobei ihr Druck zuerst nach dem Mariotteschen Gesetz zunimmt. Man erkennt dies an einer in das Quecksilbergefaß gleichzeitig eingesetzten, mit gewöhnlicher Luft gefüllten Röhre welche als geschlossenes Manometer zur Messung des jeweils im Glaszylinder herrschenden Drucks dient. Nähert sich ein Gas seinem Sättigungspunkt, so verringert sich sein Rauminhalt schneller als derjenige der Luft; man sieht das Quecksilber in der betreffenden Röhre rascher steigen, und über seiner Kuppe erscheint die Flüssigkeit. So wird bei 0^0 schweflige Säure bei einem Druck von 1,5 Atmosphären, Cyan bei 2,4, Chlor bei 3,7, Ammoniak bei 4,2 Atmosphären flüssig. Schwerer verdichtbare Gase werden flüssig gemacht, indem man sie mittels einer Kompressionspumpe (Natterers Kompressionsapparat) in eine starke, mit Ventil versehene eiserne

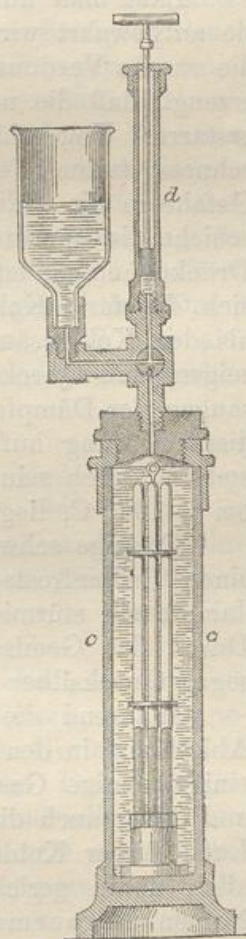


Fig. 122.
Kompressionsapparat.

Flasche preßt und gleichzeitig stark abkühlt. Kohlensäure (Kohlendioxyd) wird auf diese Weise bei 0° unter 35, Stickstoffoxydul unter 32 Atmosphären flüssig. Die flüssige Kohlensäure ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,81 bei 15° ; sie dehnt sich beim Erwärmen stärker aus als Luft.

Durch Verdampfung der so erhaltenen Flüssigkeiten lassen sich infolge des großen Wärmeverbrauchs sehr niedrige Temperaturen erzielen.

Läßt man flüssige Kohlensäure aus der Eisenflasche, in welcher sie aufbewahrt wird, in einen Tuchbeutel ausströmen, so wird durch die rasche Verdunstung eines Theils der Flüssigkeit eine solche Kälte erzeugt, daß die noch übrige Menge zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt. Ungeachtet der niedrigen Temperatur dieses Kohlensäureschnees (seine Temperatur beträgt -79°) kann man ihn ohne Gefahr in die Hand nehmen, weil eine sofort sich bildende Dampfschicht die unmittelbare Berührung mit der Haut hindert; erst beim Drücken empfindet man brennendes Schmerzgefühl. In Äther löst sich die feste Kohlensäure auf. Man benutzt diese Lösung, besser als den Kohlensäureschnee, zur Abkühlung auf -79° ; z. B. um zu zeigen, daß Quecksilber bei dieser Temperatur fest ist. Durch Absaugen der Dämpfe mittels der Luftpumpe kann man die Temperatur dieser Lösung auf -110° C. erniedrigen. Flüssiges Stickstoffoxydul erstarrt durch seine Verdunstung zu einer Masse, deren Schmelzpunkt bei -102° C. liegt.

Flüssige schweflige Säure bildet in einem glühenden Platintiegel einen Leidenfrostschen Tropfen; gießt man Wasser hinzu, so verdampft sie stürmisch und das Wasser gefriert im glühenden Tiegel. Durch das Gemisch von Äther und fester Kohlensäure kann man sogar Quecksilber im glühenden Tiegel zum Erstarren bringen.

Während die meisten bekannten Gase sich durch Druck und Abkühlung in den flüssigen Zustand hatten überführen lassen, hatten einige wenige Gase, nämlich Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und daher auch die aus den beiden letzteren gemischte atmosphärische Luft, ferner Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd, bis in die neuere Zeit allen dahin gerichteten Bemühungen widerstanden und daher den Namen der permanenten („beständigen“) Gase erhalten, im Gegensatz zu jenen koërzibeln („bezwingbaren“) Gasen; Colladon hatte sie bei -30° C. auf 400 Atmosphären, Natterer sogar bis zu 3000 Atmosphären zusammengepreßt, ohne Verflüssigung zu erzielen. Nun hat Andrews (1869) gezeigt, daß es für jeden Dampf eine sogenannte „kritische Temperatur“ gibt, oberhalb welcher der Dampf bei noch so großem Druck gasförmig bleibt, indem ein Maximum der Spannkraft oder der Sättigungszustand nicht zu erreichen ist.

Wenn man ein starkwandiges zugeschmolzenes Glasrohr, das mit flüssiger und dampfförmiger Kohlensäure in passendem Mengenverhältnis gefüllt ist, vorsichtig erwärmt, so verschwindet, sobald die Temperatur 32° erreicht hat, der Meniskus, der die Flüssigkeit gegen

den Dampfraum bis dahin abgrenzte, und der Inhalt des Rohrs bildet oberhalb dieser Temperatur ein gleichförmiges Ganzes. Kühlt man wieder ab, so tritt bei 32° Nebel in dem Rohre auf, aus dem die Flüssigkeit mit scharfer Abgrenzung gegen den Dampf wieder zusammenrinnt. Für Kohlensäure ist also 32° die kritische Temperatur. Unterhalb dieses Punktes besitzt der Kohlensäuredampf für jede Temperatur einen bestimmten Sättigungsdruck, unter dem er sich verflüssigen läßt; bei 0° z. B. unter 35, bei 15° unter 52 Atmosphären. Wie bei allen Dämpfen steigt dieser Sättigungsdruck mit der Temperatur; seinen Wert bei der kritischen Temperatur nennt man den kritischen Druck. Er beträgt für Kohlensäure 75 Atmosphären. Für Äthylen ist die kritische Temperatur 9° bei 58 Atmosphären kritischen Druckes, für Äther 192° bei 37 Atmosphären.

Nach diesen Erfahrungen war es wahrscheinlich, daß die Versuche Colladons und Natterers deswegen zu keiner Verflüssigung der permanenten Gase geführt hatten, weil die Temperatur bei diesen Versuchen noch über der kritischen Temperatur gelegen hatte. Damit die Verflüssigung auch dieser Gase beginnen kann, muß man also neben starkem Druck noch eine möglichst tiefe Erkaltung einwirken lassen.

Indem Cailletet in Paris und Pictet in Genf diese Bedingung erfüllten, gelang es ihnen fast gleichzeitig gegen Ende des Jahres 1877, die bis dahin sogenannten „permanenten“ Gase flüssig zu machen. Cailletet komprimierte in einer engen, dickwandigen Röhre Sauerstoffgas bis zu 300 Atmosphären und kühlte es gleichzeitig mit flüssiger schwefliger Säure auf -29° C. ab. Es war in diesem Zustande noch gasförmig; ließ man aber durch rasches Öffnen eines Hahnes einen Teil des Gases in die Luft entweichen, so bewirkte die plötzliche Entspannung ein weiteres starkes Sinken der Temperatur bis zur Verflüssigung des Gases, die nun in Gestalt eines in der Röhre entstehenden Nebels eintrat. Ähnliche Erscheinungen zeigten Stickstoff, Kohlenoxyd, atmosphärische Luft und selbst Wasserstoff. Während Cailletet die genannten Gase nur als zarte Nebel bei plötzlicher Ausdehnung nach starker Zusammenpressung (dynamische Kondensation) auftreten sah, gelang es Pictet, durch hohen Druck und starke Abkühlung (statische Kondensation) etwas größere Mengen flüssigen Sauerstoffs und Wasserstoffs zu erhalten. Nach dem von ihm benutzten Verfahren haben dann v. Wroblewski und Olszewski die Verflüssigung der Gase in größerem Maßstabe und mit genaueren Messungen der Temperatur-, Druck- und Dichtigkeitsverhältnisse durchgeführt. Das Prinzip der Methode zur Erreichung der erforderlichen sehr tiefen Temperaturen besteht in dem stufenweisen Fortschreiten zu niedrigeren Temperaturen durch Benutzung immer tiefer siedender Stoffe. Zunächst konnten Temperaturen bis zu -150° mit Hilfe von Äthylen erreicht werden, das sich leicht verflüssigen läßt und dessen normaler Siedepunkt bei -104° liegt. Ein größerer Vorrat von flüssigem Äthylen, in einer schmiedeeisernen Flasche ent-

halten, wird zunächst auf die Temperatur einer Kältemischung gebracht. Aus der Flasche strömt es durch ein Schlangenrohr, das in einer Mischung von Kohlensäure und Äther liegt. Das so vorgekühlte flüssige Äthylen strömt nun in eine Glasglocke, in der es verdampft. Aus dieser werden die Äthylendämpfe mittels einer Pumpe entfernt, so daß das Äthylen unter sehr geringem Druck siedet. Wird die Wirksamkeit der Pumpe so gesteigert, daß der Druck des Dampfes nicht über 1 mm hinausgeht, so sinkt die Temperatur des Äthylens in der Glasglocke auf -152° . In diese Glasglocke ragt das untere Ende eines starkwandigen Glasrohres hinein, das mit dem Reservoir in fester Verbindung steht, in dem das zu verflüssigende Gas mit Hilfe einer Kompressionspumpe auf höheren Druck verdichtet wird. Das verdichtete Gas wird bei der Einwirkung der tiefen Temperatur in dem Glasrohr flüssig. So entsteht flüssiger Sauerstoff bei -136° unter einem Druck von 20 Atmosphären; bei -152° werden Stickstoff, Kohlenoxyd und atmosphärische Luft verflüssigt. Diese so gewonnenen Flüssigkeiten kann man nun wiederum benutzen, um noch tiefere Temperaturen zu erreichen, indem man sie ihrerseits, wie vorher das Äthylen, unter stark vermindertem Drucke verdampfen läßt. In Sauerstoff, der unter 8 mm Druck siedet, sinkt die Temperatur auf -211° . Die Anwendung der dynamischen Kondensation auf Wasserstoff, der unter hohem Druck auf -211° abgekühlt war, führte schließlich auch zur Verflüssigung des Wasserstoffes. In jüngster Zeit ist es Dewar sogar gelungen, den flüssigen Wasserstoff durch Verdampfen unter geringem Druck zu einer glasartigen Masse erstarren zu lassen.

Noch schwerer zu verdichten als Wasserstoff ist Helium; seine Verflüssigung ist noch nicht gelungen. Die folgende Tabelle enthält die kritischen Temperaturen und Drucke, die normalen Siedepunkte und die Erstarrungspunkte der wichtigeren Gase.

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Normaler Siedepunkt	Erstarrungspunkt
Wasserstoff	-241°	14 Atm.	-252.6°	-259°
Stickstoff	-146	35 „	-195.7	-210
Sauerstoff	-119	51 „	-182.2	-227
Argon	-121	51 „	-187	-190
Kohlenoxyd	-140	36 „	-190	-207
Stickstoffoxyd . .	-94	71 „	-150	-167

Die Dichte des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkt ist 0,07 die des Stickstoffs 0,79, die des Sauerstoffs 1,13.

Ein einfacheres Verfahren, das gestattet, ein Gas für sich allein zu verflüssigen, hat Linde (1896) angegeben. Es beruht auf der Tatsache, daß die Temperatur eines zusammengepreßten Gases, wenn es sich ohne äußere Arbeitsleistung ausdehnt, ein wenig sinkt, und zwar um so mehr, je größer sein Überdruck und je tiefer

seine Temperatur ist. Die durch die Kompressionspumpe (Fig. 123) beim Hinaufgang des Kolbens aus dem Sammelgefäß angesaugte Luft wird beim Niedergang auf etwa 50 Atmosphären zusammengepreßt, gibt beim Durchgang durch den Kühler die bei der Kompression erzeugte Wärme ab und strömt durch die Röhre $t_1 t_2$ durch das sich öffnende Regulierventil unter Abkühlung in das Sammelgefäß. Diese Röhre ist von einem weiteren Rohr umschlossen, das durch die Röhre P mit dem Sammelgefäß in Ver-

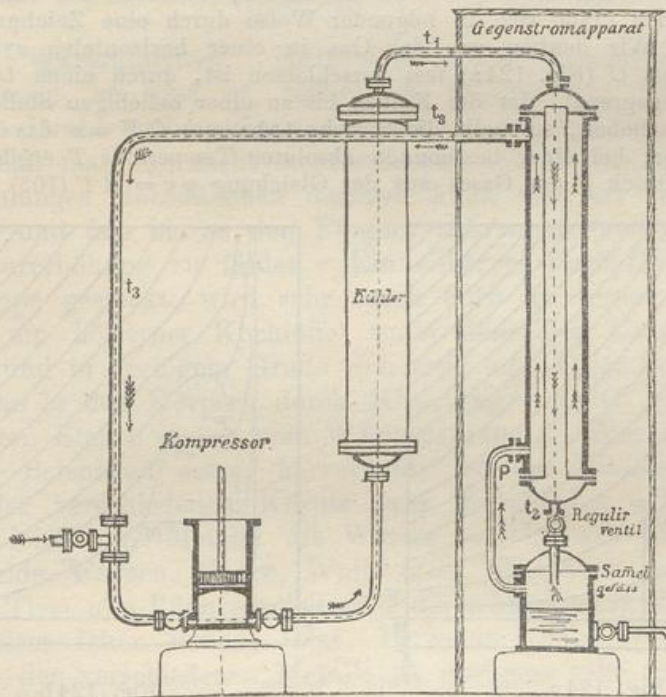


Fig. 123.

Lindes Apparat zur Verflüssigung der Luft.

bindung steht. Beim nächsten Kolbenhub strömt die bereits abgekühlte Luft aus dem Sammelgefäß durch das Umhüllungsrohr des „Gegenstromapparates“ und das Rohr t_3 nach dem Kompressor, und kühlt dabei die durch $t_1 t_2$ zuströmende Luft noch mehr ab. Durch dieses sinnreiche Verfahren wird die durch die Pumpe in dauerndem Kreislauf erhaltene Luft, indem sich die durch Ausströmung bewirkten Temperaturerniedrigungen summieren, immer tiefer abgekühlt, bis sie bei -191° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck flüssig wird und aus dem Sammelgefäß in andere Gefäße abgelassen werden kann. Die so gewonnene flüssige Luft ist viel reicher an Sauerstoff als die atmosphärische; sie enthält etwa 2 Teile Sauerstoff auf 1 Teil Stickstoff, weil der Stickstoff schwieriger flüssig wird und leichter verdampft als der Sauerstoff.

Die kritische Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit unter jedem beliebigen Druck in den gasförmigen Zustand übergeht, wird

(nach Mendelejeff) auch der absolute Siedepunkt genannt. Auch könnte man die Begriffe „Dampf“ und „Gas“ mit Rücksicht auf den kritischen Punkt so abgrenzen, daß man einen luftförmigen Körper bei jeder Temperatur unter seinem kritischen Punkt „Dampf“ nennt, darüber aber „Gas“. Nach dieser Definition kann ein Dampf durch Druck allein, ein Gas nur bei gleichzeitiger Abkühlung verflüssigt werden.

124. Graphische Darstellung des Verhaltens der Gase und Dämpfe. Das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz, welchem die vollkommenen Gase gehorchen, läßt sich in folgender Weise durch eine Zeichnung veranschaulichen. Wir denken uns das Gas in einer horizontalen zylindrischen Röhre, die bei O (Fig. 124a) fest verschlossen ist, durch einen beweglichen Kolben K abgegrenzt. Ist der Kolben bis zu einer beliebigen Stelle V gegen O hin vorgeschoben, so stellt die Strecke (Abszisse) $OV = v$ das Volumen v des Gases vor; bei einer bestimmten absoluten Temperatur T ergibt sich der zugehörige Druck p des Gases aus der Gleichung $pv = RT$ (105). Errichtet

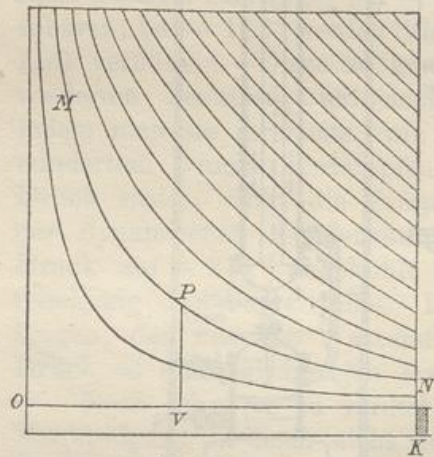


Fig. 124a.
Verhalten der Gase.

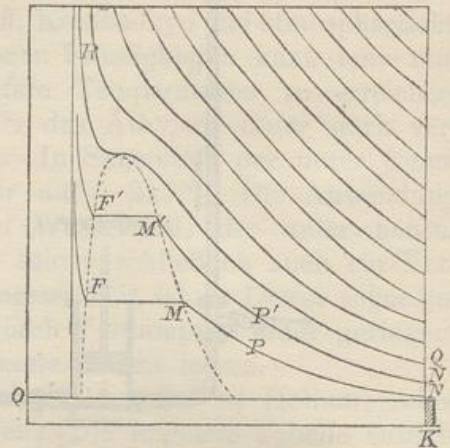


Fig. 124b.
Verhalten der Dämpfe.

man nun auf OV in V die Senkrechte (Ordinate) VP und macht sie gleich p , nämlich gleich der Höhe der entsprechenden Quecksilbersäule, verfährt man dann ebenso, unter Festhaltung desselben Wertes von T , für alle anderen Stellungen des Kolbens, d. i. für alle möglichen Werte des Volumens v , so bilden die Gipfelpunkte der Ordinaten eine stetige krumme Linie NPM (eine gleichseitige Hyperbel), welche durch ihr Ansteigen von rechts nach links die Zunahme des Drucks bei Abnahme des Volumens versinnlicht. Wiederholt man diese Konstruktion für andere Temperaturen, so erhält man eine Schar solcher krummer Linien, welche die ganze Zeichnungsebene bedecken, und, weil jede von ihnen einer und derselben Temperatur entspricht, „Isothermen“ genannt werden.

Denken wir uns ferner eine Röhre mit ungesättigtem Dampf gefüllt, so wird beim Hineindrücken des Kolbens zuerst der Druck des Dampfes nach der Kurve NPM (Fig. 124b) steigen, bis bei M das Maximum der Spannkraft oder der Sättigungszustand erreicht ist. Von nun wächst bei weiterer Verkleinerung des Volumens der Druck nicht mehr, sondern es tritt eine teilweise Verflüssigung des Dampfes ein; die Kurve geht daher von M bis F als horizontale gerade Linie weiter, bis bei F aller Dampf in Flüssigkeit verwandelt ist. Von hier an ändert sich wegen der geringen Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit das Volumen trotz bedeutender Drucksteigerung nicht mehr merk-

lich, und die den Druck anzeigende Linie steigt plötzlich steil empor. Bei höherer Temperatur wird die Sättigung erst bei höherem Druck und kleinerem Volumen erreicht, wie die Kurve $N' P' M' F'$ veranschaulicht. Bei der kritischen Temperatur wird die Druckänderung durch die krumme Linie $Q R$ dargestellt, welche kein horizontales Stück mehr aufweist und dadurch zu erkennen gibt, daß ein Maximum der Spannkraft oder eine Sättigung des Dampfes nun nicht mehr eintritt. Bei noch höherer Temperatur ist der Verlauf der Isothermen derselbe wie bei den vollkommenen Gasen. Die der kritischen Temperatur entsprechende Kurve $Q R$ bildet in der Zeichnungsebene die Grenze zwischen dem unter ihr liegenden Gebiet des Dampfzustandes und dem oberhalb liegenden Gebiet des Gaszustandes.

125. Wärmeleitung. Hält man einen Metalldraht in eine Kerzenflamme, so wird er, indem die Wärme von dem erhitzten Ende den Draht entlang fortwandert, auch am anderen Ende bald so heiß, daß man ihn nicht mehr zwischen den Fingern halten kann: ein gleichlanges Holzstäbchen dagegen kann man an seinem Ende anzünden und fast bis zu den Fingern abbrennen lassen, ohne eine Temperaturerhöhung zu fühlen. Ein silberner Schöpflöffel, in die heiße Suppe gesteckt, wird sehr rasch auch an seinem Griff heiß, während ein hölzerner Kochlöffel unter denselben Umständen nur langsam und in geringem Grade sich erwärmt. Diese Fortpflanzung der Wärme in den Körpern durch Mitteilung von den wärmeren an die kälteren Stellen nennt man Wärmeleitung. Wie aus den angeführten Beispielen schon hervorgeht, ist das Wärmeleitungsvermögen der verschiedenen Körper sehr verschieden. Unter allen Körpern leiten die Metalle die Wärme am besten; Holz, Asche Stroh, Seide, Federn, Haare, Wolle usw., überhaupt lockere Stoffe aus dem Tier- und Pflanzenreich sind die schlechtesten Wärmeleiter; etwas besser leiten Steine, Glas, Porzellan. Das Wärmeleitungsvermögen der verschiedenen Metalle ist übrigens sehr ungleich, wie man durch folgenden Versuch leicht zeigen kann. Eine Kupferstange und eine gleich dicke Eisenstange werden wagerecht, mit ihren Enden sich berührend, aufgestellt und auf ihrer Unterseite in gleichen Abständen von der Berührungsstelle hölzerne Kugeln mittels Wachs angeklebt. Erwärmt man nun die Berührungsstelle, so verbreitet sich die Wärme in dem Kupferstab rascher, und es fallen von ihm mehr Kugeln ab als von dem Eisenstab.

Wird ein Metallstab (Fig. 125), der in gleichen Abständen Thermometer trägt, die in Bohrlöcher des Stabes eingesenkt sind, an einem Ende erwärmt, so bemerkt man, daß nach einiger Zeit jedes Thermometer einen festen Stand erreicht und sonach in der Wärmeverteilung längs des Stabes ein Gleichgewichtszustand eintritt, welcher dadurch bedingt ist, daß nun jedem Querschnitt des Stabes von der Wärmequelle ebensoviel Wärme zufließt, als er nach der anderen Seite hin abgibt. Diese Abgabe erfolgt aber nicht bloß infolge des Abfließens der Wärme innerhalb des Stabes nach dem kälteren Ende hin, sondern auch dadurch, daß der Stab durch seine Oberfläche an die kältere Umgebung fortwährend Wärme verliert.

Man unterscheidet daher ein inneres und äußeres Wärmeleitungsvermögen und versteht unter innerer Leitungsfähigkeit die Wärmemenge, welche durch einen Würfel der Substanz von 1 cm Kantenlänge in 1 Sekunde hindurchgeht, wenn zwei gegenüberliegende Flächen einen Temperaturunterschied von 1° C. besitzen und die übrigen Flächen als für Wärme undurchlässig gedacht werden; unter äußerer Leitungsfähigkeit aber versteht man die Wärmemenge, welche ein Körper bei einem Temperaturüberschuß von 1° über die Umgebung an diese durch 1 qcm seiner Oberfläche in 1 Sekunde

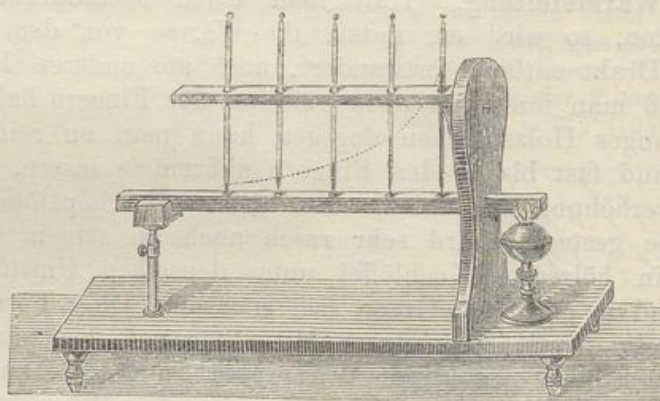


Fig. 125.
Wärmeleitung.

abgibt. Die Wärmemengen denkt man sich dabei durch die kleinere Wärmeeinheit oder Grammkalorie gemessen.

Hat der Metallstab das Wärmegleichgewicht oder den „stationären Zustand“ erreicht, so ergibt sich, daß die Temperaturüberschüsse der aufeinanderfolgenden Thermometer das Gesetz befolgen, daß jeder folgende der nämliche Bruchteil von dem vorhergehenden ist, oder daß, wenn die Entfernungen von der Wärmequelle in arithmetischer Reihe wachsen, die Temperaturerhöhungen in geometrischer Reihe abnehmen, ein Gesetz, das durch die punktierte krumme Linie, welche die Gipfelpunkte der Quecksilbersäulen (Fig. 125) verbindet, versinnlicht wird (Desprez, 1822).

Der Abfall der Kurven vom wärmeren nach dem kälteren Ende des Stabes veranschaulicht zugleich das an jeder seiner Stellen vorhandene Temperaturgefälle; darunter versteht man für zwei nahe gelegene Punkte das Verhältnis ihres Temperaturunterschiedes zu ihrem Abstand. Die Wärmemenge, welche durch einen beliebigen Querschnitt des Stabes durch innere Leitung in einer Sekunde fließt, würde man erhalten, wenn man das Produkt aus Querschnitt und Gefälle noch mit dem inneren Leistungsvermögen der Substanz multipliziert. Diese Wärmemenge muß im stationären Zustande derjenigen gleich sein, welche das ganze jenseits dieses Querschnittes

liegende Stabende durch äußere Leitung in der Sekunde verliert. Letztere Wärmemenge läßt sich aus der Oberfläche dieses Stabstückes und den Angaben der Thermometer berechnen, wenn die äußere Leitungsfähigkeit bekannt ist. Das äußere Leistungsvermögen aber findet man, wenn man den Wärmeverlust pro Minute beobachtet, den ein Stück derselben Substanz, dessen Gewicht, Oberfläche und spezifische Wärme bestimmt sind, bei bekanntem Temperaturüberschuß über die Umgebung erleidet. Auf diese Weise kann man die beiden Wärmeleitungsfähigkeiten den obigen Definitionen gemäß in absolutem Maße ermitteln.

Die verhältnismäßige (innere) Leitungsfähigkeit verschiedener Körper kann man finden durch Beobachtungen an Stäben von gleicher Gestalt, deren äußere Wärmeleitungsfähigkeit durch Überziehen mit Firnis oder durch Versilberung für alle möglichst gleich gemacht wurde. Unter diesen Umständen verhalten sich die inneren Leitungsfähigkeiten wie die Quadrate derjenigen Entfernungen von der Wärmequelle, in welchen nach Eintritt des stationären Zustandes gleiche Temperaturüberschüsse stattfinden. Wiedemann und Franz (1853) bestimmten die Temperaturen mit Hilfe eines thermoelektrischen Elements (s. 237) und erhielten Werte für die relativen (inneren) Leitungsfähigkeiten der Metalle, aus denen sich eine eigentümliche Beziehung zur elektrischen Leitungsfähigkeit derselben Metalle ergab (s. 223).

Neuere Messungen haben für die absoluten Leitungsfähigkeiten folgende Werte ergeben:

Silber	1,01	Zinn	0,15
Kupfer	0,90	Eisen	0,15
Gold	0,70	Blei	0,08
Zink	0,27	Neusilber	0,08
Platin	0,17	Wismut	0,02

Hiernach gehen z. B. durch einen Kupferwürfel von 1 cm Kantenlänge bei einem Temperaturunterschied von 1° C. an zwei gegenüberliegenden Flächen in der Sekunde 0,93 Grammkalorien, in der Minute also 56 Grammkalorien hindurch.

Im täglichen Leben machen wir von der guten oder schlechten Wärmeleitungsfähigkeit der verschiedenen Körper vielfache Anwendungen. Um uns die Finger nicht zu verbrennen, versehen wir Teekannen, Ofentüren und Schürhaken mit hölzernen Griffen. Bäume und Sträucher umwickelt man im Winter mit Stroh, um sie vor dem Erfrieren zu schützen. Unsere Kleider, welche aus schlechten Wärmeleitern verfertigt sind, „geben“ zwar nicht warm, aber sie „halten“ uns warm, indem sie die rasche Abgabe der Körperwärme an die kalte Umgebung verhindern. Andererseits verhindert man durch Stroh und andere schlechte Wärmeleiter das Eindringen der äußeren Wärme in die Eiskeller und verpackt Eis, welches verschickt werden soll, in Sägespäne. Die feuersicheren Geldschränke enthalten

zwischen ihren Doppelwänden Asche, welche den Zutritt der Hitze verzögert. In einem kalten Zimmer fühlt sich die metallene Türklinke kälter an als der Tischteppich, obgleich beide die nämliche Temperatur haben, weil das Metall die Wärme unserer Hand rascher fortleitet und daher der Hand mehr Wärme entzieht als das schlecht leitende Gewebe; in einem Raum, der auf eine höhere als unsere Körpertemperatur erwärmt wäre, würde sich umgekehrt das Metall heißer anfühlen als der Teppich, weil jenes der Hand mehr Wärme zuführt als dieser. Umgibt man einen Zylinder, der zur Hälfte aus Kupfer, zur Hälfte aus Holz besteht, mit einer dicht anschließenden Papierhülse und hält ihn über eine Flamme, so verkohlt das Papier, soweit es die hölzerne Hälfte bedeckt; über der Kupferhälfte aber bleibt es unversehrt, weil das Metall, indem es die zugeführte Wärme rasch fortleitet, das Papier nicht bis zur Verbrennungstemperatur kommen läßt. In ähnlicher Weise erklärt sich auch das merkwürdige Verhalten von Drahtnetzen gegenüber Flammen. Hält man ein feines Drahtgewebe in eine Gasflamme, so erscheint diese wie abgeschnitten; die metallenen Fäden leiten nämlich die Wärme so rasch ab, daß die Flammengase unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt werden. Läßt man das Gas, ohne es anzuzünden, aus dem Brenner strömen und hält das Drahtnetz in den Gasstrom, so kann man letzteren oberhalb des Netzes anzünden, ohne daß sich die Entzündung unter das Netz fortpflanzt. Auf diesem Verhalten beruht Davys Sicherheitslampe. Die Flamme einer Öllampe ist von einem zylindrischen, oben geschlossenen Drahtnetz umgeben; betritt der Bergmann mit einer solchen Lampe einen Stollen, in welchem sich Kohlenwasserstoffgas der Luft beigemischt und sogenannte „schlagende Wetter“ gebildet hat, nämlich ein Gasgemisch, welches an offener Flamme sich entzünden und explodieren würde, so dringt das brennende Gas zwar durch die Maschen des Netzes zur Flamme und verbrennt unter schwachen Explosionen im Innern des Drahtzylinders, die Entzündung vermag sich aber nicht nach außen fortzupflanzen.

Die Flüssigkeiten sind schlechte Wärmeleiter, in ihnen verbreitet sich die Wärme vorzugsweise durch Strömungen (Konvektion), welche dadurch entstehen, daß beim Erwärmen von unten die durch Ausdehnung spezifisch leichter gewordenen Flüssigkeitsteile nach oben steigen und durch die herabsinkenden kälteren Teile ersetzt werden; durch diesen Kreislauf, auf welchen sich die Wasserheizung gründet, wird die Erwärmung einer Flüssigkeit ungemein befördert. Erwärmt man dagegen von oben, so verbreitet sich die Wärme vermöge der schlechten Leitungsfähigkeit nur sehr langsam nach unten. In einem schräg gehaltenen Probierröhrchen kann man das Wasser oben zum Kochen bringen, während ein Stückchen Eis, welches am Boden des Gläschens durch einen schweren Körper festgehalten wird, nicht merklich schmilzt. Die absolute Leitungsfähigkeit des Wassers beträgt nur 0,0012.

Die Gase leiten die Wärme ebenfalls sehr schlecht; ruhende Luftschichten, wie z. B. die zwischen Doppelfenstern eingeschlossene Luftschicht, sind daher sehr geeignet, die Fortleitung der Wärme zu verhindern. Die oben als schlecht leitend bezeichneten tierischen und pflanzlichen Stoffe (Stroh, Wolle usw.) verdanken ihre „warm haltende“ Eigenschaft vorzugsweise der in ihren Zwischenräumen festgehaltenen schlecht leitenden Luft. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase ist übrigens ungleich; Wasserstoffgas leitet die Wärme viel besser als alle übrigen Gase. Das absolute Leitungsvermögen der Luft ist 0,000056, dasjenige des Wasserstoffes etwa siebenmal so groß (Stefan, 1872).

126. **Wärmestrahlung.** Wendet man das Gesicht einem geheizten Ofen zu, so empfindet man Hitze; dieses erhöhte Wärmegefühl verschwindet sofort, wenn ein Ofenschirm vor den Ofen gestellt wird; es kann demnach nicht von der erwärmten Luft des Zimmers, welche mit unserer Haut nach wie vor in Berührung ist, hervorgerufen sein, sondern muß eine von dem Ofen ausgehende Wirkung sein, welche durch ein zwischen unser Gesicht und den Ofen gebrachtes Hindernis aufgehalten wird, und welche wir dadurch bezeichnen, daß wir sagen: „der Ofen strahlt Wärme aus“. Diese Wärmestrahlen pflanzen sich in gerader Linie durch die Luft fort, ohne sie unmittelbar zu erwärmen, und wirken erst dann erwärmend, wenn sie auf einen Körper treffen, der sie nicht oder nur teilweise durchläßt, sondern sie in sich aufnimmt, verschluckt oder absorbiert; man sieht z. B. die Eisblumen an den Fensterscheiben unter der Einwirkung der vom Ofen ausgehenden Wärmestrahlen bereits schmelzen, wenn auch die Temperatur der Zimmerluft noch unter dem Gefrierpunkt ist. Diese unsichtbaren Strahlen, welche von jedem warmen oder heißen Körper ausgehen, werden von Spiegeln zurückgeworfen, von Prismen und Linsen gebrochen, an rauhen Flächen zerstreut und absorbiert nach denselben Gesetzen wie die Lichtstrahlen. Zudem sind die Lichtstrahlen zugleich auch Wärmestrahlen, denn sie wirken erwärmend auf einen Körper, der sie absorbiert. Wir werden daher die Erscheinungen der strahlenden Wärme erst später im Zusammenhange mit den Lichterscheinungen betrachten, und beschränken uns hier auf die Erwähnung einiger alltäglicher Erfahrungen.

Ein bestrahlter Körper wird sich um so höher erwärmen, je vollständiger er die auf ihn fallenden Strahlen verschluckt, oder je weniger er davon durch diffuse Zurückwerfung wieder zurückgibt; dunkle Körper erwärmen sich daher bei gleicher Bestrahlung höher als helle. Aus diesem Grunde bedienen wir uns im Winter dunkler, im Sommer heller Kleidung. Dunkel gefärbte Ackererde wird unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen stärker erwärmt als weißlicher Kalkboden. Der Kienruß, welcher alle Strahlenarten fast vollkommen absorbiert und eben darum schwarz aussieht, wird durch Bestrahlung stärker erwärmt als irgend ein anderer Körper. Streut man Ruß auf den Schnee, so wird man bemerken, daß der Schnee unter dem

Ruß rascher schmilzt als der benachbarte, und daß, der Rußspur folgend, eine tiefe Rinne im Schnee sich bildet. Diejenigen Körper, welche die Wärmestrahlen am besten einsaugen, strahlen umgekehrt ihre Wärme auch am leichtesten wieder aus: das Ausstrahlungsvermögen wächst in demselben Verhältnis wie das Absorptionsvermögen. Heißes Wasser erkaltet in einem rußigen Topf rascher als in einem blanken. Ein Thermometer mit berußter Kugel steigt im Sonnenschein viel rascher und höher als ein ganz gleiches Thermometer mit blanker Kugel, kühlt sich aber auch im Schatten viel rascher ab. Verschiedene Thermometer zeigen an der Sonne verschiedene Temperaturen je nach ihrem Absorptionsvermögen; die Angaben eines von der Sonne beschienenen Thermometers sind daher für die Beurteilung der Lufttemperatur ganz wertlos.

Es versteht sich von selbst, daß nur Strahlen, welche in einen Körper eindringen, von ihm absorbiert werden und ihn erwärmen können. Ein glatt polierter Körper, der schon an seiner Oberfläche einen Teil der Strahlen zurückwirft, erwärmt sich bei gleicher Bestrahlung weniger, als wenn man ihm eine rauhe Oberfläche gibt. Andererseits strahlt ein warmer Körper seine Wärme reichlicher aus, wenn seine Oberfläche matt, als wenn sie poliert ist. In einer blank geputzten metallenen Kaffeekanne hält sich daher das Getränk längere Zeit heiß, als wenn die Oberfläche der Kanne unrein ist. Also auch in dieser Hinsicht erweisen sich die besten Einsauger zugleich als die besten Ausstrahler.

Auf dem gleichen Prinzip beruhen die „Dewarschen Flaschen“, deren man sich bedient, um flüssige Luft oder andere auf sehr tiefer Temperatur befindliche Stoffe unter möglichstem Schutz vor starker Wärmezufuhr und entsprechend schnellem Verdampfen aufzubewahren. Das sind doppelwandige Glasflaschen. Der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden ist luftleer gemacht, um Wärmezufuhr durch die Leitung des Gases zu verhindern; die innere Wand des Zwischenraumes ist mit einem glänzenden Silberspiegel überzogen, der die Strahlung der wärmeren Umgebung in beträchtlichem Maße reflektiert. In derartigen Flaschen verdampft flüssige Luft nur sehr langsam und läßt sich stundenlang in ihnen aufbewahren.

Jeder Körper sendet Wärmestrahlen aus und empfängt solche von den umgebenden Körpern. Hat er mit diesen gleiche Temperatur erreicht, so ändert sich erfahrungsgemäß sein Erwärmungsgrad nicht mehr, obgleich die gegenseitige Zustrahlung fort dauert. Dies ist aber nur dann möglich, wenn er in gleicher Zeit ebensoviel Wärme aufnimmt als er ausstrahlt. Man hat diesen Satz das Prinzip des beweglichen Gleichgewichts der Wärme genannt (Prevost, 1809).

127. **Mechanische Wärmetheorie.** Erster Hauptsatz. Zur Erklärung der Wärmeerscheinungen nahm man früher einen eigentümlichen unwägbaren Wärmestoff an, welcher, indem er in die Körper in größerer oder geringerer Menge eindringe, ihre verschiedenen Erwärmungsgrade, ihre Ausdehnung, das Schmelzen und Verdampfen usw. hervorbringen sollte. Diese „Wärmestofftheorie“ vermochte jedoch weder von den Erscheinungen der Wärmestrahlung noch von der

Tatsache, daß durch Reibung oder überhaupt durch mechanische Arbeit Wärme erzeugt werden kann, befriedigende Rechenschaft zu geben. Die gegenwärtig allgemein anerkannte mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik) dagegen nimmt an, daß Wärme eine Form der Energie sei, daß sie aus anderen Energieformen entstehen und sich in andere umsetzen kann, und um sich davon eine anschauliche Vorstellung zu bilden, hat man die weitere Hypothese hinzugenommen, daß Wärme geradezu Bewegungsenergie selbst sei, nämlich Bewegungsenergie der kleinsten Körperteilchen (Moleküle), deren Bewegungen zwar wegen der Kleinheit dieser Teilchen unserem Auge nicht sichtbar sind, auf unseren Gefühlssinn aber denjenigen Eindruck hervorbringen, welchen wir „Wärme“ nennen. Um zu erläutern, wie sich die Erzeugung von Wärme durch mechanische Arbeit nach dieser Vorstellung erklärt, betrachten wir einen Schmied, der ein Stück Eisen hämmert. Indem er den Hammer emporhebt, leistet er Arbeit, vermöge welcher der Hammer beim Herabfallen die Wucht erlangt, die ihn zur Bearbeitung des Eisens befähigt. Der niederfallende Hammer kommt nun, nachdem er das auf dem Amboß liegende Eisen berührt hat, zur Ruhe, seine fortschreitende Bewegung wird plötzlich gehemmt; die Wucht aber, die ihm innewohnte, ist keineswegs spurlos verschwunden, sondern sie ist in die getroffenen Körper übergegangen, indem sie in ihnen schwingende Bewegungen wachrief, in welchen sich die anscheinend verschwundene Wucht des Hammers ungeschmälert wiederfindet. Der Amboß gerät in heftige Erzitterungen, ähnlich denjenigen einer angeschlagenen Glocke, und sendet lauten Klang zu unserem Ohr. Im gehämmerten Eisen aber werden Schwingungen seiner Moleküle erregt, die wir als Wärme empfinden; das Eisen erwärmt sich und kann durch fortgesetztes Hämmern sogar zum Glühen gebracht werden. Die Arbeit, welche der Schmied bei jedem Hammerschlag leistet, ist um so größer, je schwerer sein Hammer ist, und je höher er ihn hebt. Wiegt der Hammer 1 kg, und wird er 1 m hoch gehoben, so beträgt die hierzu erforderliche Arbeitsgröße ein Meterkilogramm; durch dieselbe Größe wird die Wucht (Bewegungsenergie) gemessen, mit welcher der Hammer auf den Amboß trifft. Dieser Wucht entspricht nun genau die Menge der Wärme, welche beim Hämmern des Eisens (in diesem selbst, im Hammer, Amboß und in der Luft durch Fortpflanzung des Schalles) entwickelt wird.

Durch die Reibung, indem sie Bewegung hemmt, entsteht bekanntlich ebenfalls Wärme. Ein Metallknopf, an Holz oder Leder gerieben, wird heiß. Die Wilden machen Feuer, indem sie zwei Holzstücke aneinander reiben, und wir selbst, indem wir den Phosphor der Zündhölzchen durch Reibung auf seine Verbrennungstemperatur erhitzen. Wird ein Eisenbahnzug durch Bremsen zum Stehen gebracht, so erwärmen sich Räder und Bremsen.

Eine Untersuchung der zahlenmäßigen Beziehung, die bei der Erzeugung von Wärme durch Reibung zwischen der aufgewandten

Arbeit und der erzeugten Wärme besteht, ist zuerst von Joule (1850) mittels des in Fig. 126 abgebildeten Apparates ausgeführt worden. An der Spindel S sitzt ein messingnes Schaufelrad, das aus acht, in der angedeuteten Weise ausgeschnittenen Flügeln besteht. Dieser Apparat dreht sich in einem kupfernen Kessel G mit vier vertikalen feststehenden Zwischenwänden, durch deren passend geformte Ausschnitte die Schaufeln des Rades bei der Drehung hindurchtreten. Der Kessel ist mit Wasser gefüllt, das durch die beschriebene Vorrichtung bei der Drehung der Spindel sehr kräftig durcheinandergewirrt und dadurch erwärmt wird. Aus der gemessenen Temperaturerhöhung nach einer bestimmten Anzahl von Umdrehungen und aus der Wärmekapazität des Apparates läßt sich die erzeugte Wärme berechnen. Die Arbeit andererseits, die aufgewandt werden mußte,

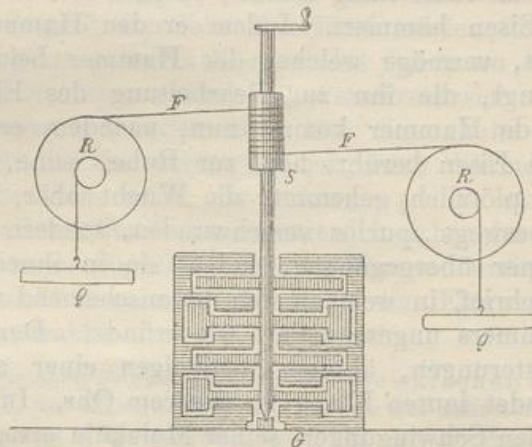


Fig. 126.

Joules Apparat zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents.

um jene Anzahl von Umdrehungen auszuführen, wurde dadurch gemessen, daß die Drehungen der Spindel unmittelbar durch die heruntersinkenden Gewichte Q mit Hilfe der Räder R und der Fäden F bewirkt wurden. Der Betrag der Gewichte in Kilogrammen multipliziert mit der Fallhöhe in Metern, die sie während jener Umdrehungen zurückgelegt haben, gibt die Arbeit in Meterkilogrammen (17). Solche Versuche, die Joule ausführte mit Wasser, mit Quecksilber und mit Reibung von Gußeisen auf Gußeisen, ergaben, daß in allen Fällen, um eine Wärmemenge von 1000 Grammkalorien oder eine Kilogrammkalorie zu erzeugen, eine Arbeitsleistung von 427 Meterkilogrammen erforderlich war. Diese Zahl von 427 Meterkilogrammen nennt man das mechanische Äquivalent der Wärme; sie drückt eine unabänderliche Größenbeziehung zwischen Wärme und Arbeit aus, die ganz unabhängig davon ist, durch welche mechanischen Prozesse, Reibung, Stoß oder dgl. die Wärme erzeugt wird. Sie gilt aber ebenso für die umgekehrte Umsetzung, für die Erzeugung von Arbeit durch Wärme. Daß eine solche möglich ist, zeigt uns ja jede

Dampfmaschine; die Energie der Bewegung, mit welcher ein Bahnzug dahinrollt, entsteht offenbar aus der Wärme des Feuers, welches unter dem Dampfkessel der Lokomotive unterhalten wird, und zwar verschwindet, wie Hirn durch Versuche an Dampfmaschinen nachgewiesen hat, für je 427 Meterkilogramm Arbeit, welche die Maschine durch Fortbewegung des Bahnzuges leistet, eine Wärmeeinheit, indem sie sich aus der Form unsichtbarer molekularer Bewegung in die Wucht sichtbar bewegter Massen umwandelt. Man bezeichnet den von Robert Mayer 1842 zuerst erkannten Satz von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit als ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Die Tatsache, daß Arbeit auf Kosten von Wärme geleistet werden kann, spielt eine wichtige Rolle bei der Erwärmung der Gase. Bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung zur Bestimmung der spezifischen Wärmen der Gase (108) setzt sich das erwärmte Gas mit dem äußeren Luftdruck ins Gleichgewicht, indem es sich diesem Drucke entgegen ausdehnt; für die hierbei zu leistende Arbeit wird, (ähnlich wie bei der Verdampfung) ein Teil der zugeführten Wärme verbraucht. Um dieselbe Gasmasse in einem starren Gefäß von unabänderlichem Rauminhalt ebenso stark zu erwärmen, wird weniger Wärme erfordert, weil hier keine Ausdehnung stattfinden kann, und daher auch keine Arbeit zu leisten ist. Man unterscheidet daher bei den Gasen zwei verschiedene spezifische Wärmen, nämlich jene größere spezifische Wärme bei konstantem Druck (c_p) und diese kleinere spezifische Wärme bei konstantem Volumen (c_v). Auch bei festen und flüssigen Körpern ist diese Unterscheidung zu machen; doch ist bei diesen die Differenz der beiden spezifischen Wärmen im allgemeinen gering; bei den Gasen dagegen ist sie beträchtlich. Ein Gas, welches sich unter Überwindung eines Drucks und ohne äußere Wärmezufuhr (adiabatisch) ausdehnt, kühlt sich in erheblichem Maße ab, indem es die zur Arbeit nötige Wärme aus seinem eigenen Wärmevorrat entnimmt. Ist die Luft unter der Glocke der Luftpumpe mit Wasserdampf gesättigt, so entsteht schon beim ersten Kolbenzug infolge der Abkühlung Nebel, und ein gleichzeitig unter der Glocke befindliches Thermometer (z. B. Breguets Metallthermometer, Fig. 105) sinkt. Umgekehrt muß sich bei Verdichtung eines Gases Wärme entwickeln. Hierauf beruht das sogenannte pneumatische Feuerzeug: wird nämlich ein Kolben rasch in einen Luft enthaltenden Zylinder gestoßen, so erhitzt sich die zusammengepreßte Luft so stark, daß sich ein unten am Kolben angebrachtes Stückchen Zunder entzündet.

Die beschriebenen Vorgänge adiabatischer Abkühlung oder Erwärmung spielen eine große Rolle in der Atmosphäre. Aufsteigende Luftmassen dehnen sich aus, weil mit der Höhe der Druck abnimmt, kühlen sich dadurch ab und verdichten ihren Wasserdampf zu Wolken und Niederschlägen (Wolken des aufsteigenden Luftstromes, Kumuluswolken). Niedersinkende Luftmassen erwärmen sich und vermindern dadurch ihre relative Feuchtigkeit. (Erklärung des Föhns durch Hann und Helmholtz.)

Die direkte Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ist schwierig, weil das Gewicht eines in einer starren Hülle eingeschlossenen Gases im Verhältnis zu dem Gewicht der Hülle zu klein ist. Man kann aber das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v finden, wenn man die kleine Temperaturerhöhung ϑ ermittelt, welche eine Luftmenge erfährt, wenn man sie rasch um soviel zusammenpreßt, wie sie sich bei der Erwärmung um 1° bei konstantem Druck ausgedehnt haben würde. Die im letzteren Fall erforderliche Wärmemenge c_p müßte dann hinreichen, um diese Luftmenge bei unveränderlichem Volumen um $1 + \vartheta$ Grade zu erwärmen, d. h. es muß, wenn c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bezeichnet, $c_p = c_v (1 + \vartheta)$ oder $\frac{c_p}{c_v} = 1 + \vartheta$ sein. Nach einer sehr sinnreichen Methode haben zuerst Clément und Desormes (1819) derartige Versuche ausgeführt. Für Luft ergibt sich aus den besten Versuchen das Verhältnis $c_p/c_v = 1,405$. Hiermit findet man die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Volumen:

$$c_v = \frac{c_p}{1,405} = \frac{0,2375}{1,405} = 0,1690.$$

Kennt man die Differenz der spezifischen Wärmen c_p und c_v , so kann man das mechanische Wärmeäquivalent daraus berechnen, indem man diese Wärmemengen gleich der Arbeit setzt, die das Gas bei seiner Ausdehnung leistet. Ein Kilogramm Luft von 0° und 760 mm Druck nimmt einen Raum von 0,773 Kubikmeter ein; in einem Zylinder von 1 Quadratmeter Querschnitt, welcher durch einen beweglichen Kolben verschlossen ist, dehnt sich diese Luftmenge bei 1° Erwärmung um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens aus, und schiebt den Kolben, auf welchem pro Quadratcentimeter der äußere Luftdruck von 1,033 kg, also im ganzen ein Druck von 10330 kg lastet, um $0,773/273$ m zurück. Zu der hierbei geleisteten Arbeit von $10330 \cdot 0,773/273$ Meterkilogramm wurde eine Wärmemenge verbraucht, welche dem Unterschied der beiden spezifischen Wärmen gleich ist, also 0,0685 Wärmeeinheiten. Die Arbeit einer Wärmeeinheit beträgt also $(10330 \cdot 0,773) : (273 \cdot 0,0685) = 427$ Meterkilogramm. Auf diesem Wege hat Robert Mayer zuerst das mechanische Wärmeäquivalent zu berechnen versucht.

128. **Aggregatzustände.** Die Einsicht, daß die Wärme nicht etwa ein Stoff, sondern Arbeit oder Bewegungsenergie ist, in Verbindung mit der Annahme, daß die Körper aus individuellen kleinsten Teilchen (Molekülen) zusammengesetzt seien, gibt nun von den Wärmeerscheinungen, welche wir bisher als Erfahrungstatsachen kennen gelernt, eine zwar hypothetische, aber einheitliche und übersichtliche Erklärung.

Ein fester Körper ist anzusehen als eine Anhäufung (ein „Aggregat“) von Molekülen, welche, ohne sich unmittelbar zu berühren, durch die zwischen ihnen tätigen Molekularkräfte zu einem Ganzen zusammengehalten werden. Jedem Molekül ist durch das Zusammenwirken der von seinen Nachbarmolekülen ausgeübten Kräfte eine bestimmte Gleichgewichtslage angewiesen, aus welcher es nur durch die Einwirkung äußerer Kräfte entfernt und in eine neue Gleichgewichtslage übergeführt werden kann; hören diese äußeren Kräfte auf zu wirken, so wird es durch die Molekularkräfte wieder in die frühere Gleichgewichtslage zurückgetrieben; hieraus erklärt sich die den festen Körpern eigene Elastizität. Die Moleküle befinden sich aber in ihrer jeweiligen Gleichgewichtslage nicht in Ruhe, sondern vollführen um diese sehr rasche Schwingungen; die Wucht, mit

welcher die schwingenden Moleküle gegen den berührenden Finger anprallen, empfinden wir als Wärme. Der Erwärmungsgrad oder die Temperatur eines Körpers ist demnach proportional der Wucht der Bewegung seiner Moleküle. Einen festen Körper erwärmen heißt daher nichts anderes, als die Moleküle in lebhaftere Schwingungen versetzen oder ihre Schwingungsweite vergrößern; indem sich aber jetzt die schwingenden Moleküle weiter als zuvor von ihren Gleichgewichtslagen entfernen, beanspruchen sie einen größeren Spielraum für ihre Bewegungen und drängen sich gegenseitig auseinander in neue weiter voneinander entfernte Gleichgewichtslagen. Der Rauminhalt des Körpers wird daher beim Erwärmen vergrößert, der Körper dehnt sich aus. Dem Auseinanderweichen der Moleküle widersetzen sich aber die Molekularkräfte; zur Überwindung ihres Widerstandes wird eine gewisse Menge der zugeführten Wärme oder Arbeit verbraucht, indem sie innere Arbeit leistet. Besteht auch noch ein äußeres, der Ausdehnung widerstrebendes Hindernis, wie z. B. der Druck eines den Körper umgebenden Gases, so muß auch dieses überwunden werden; der hierzu nötige Aufwand von Energie (Wärme oder Arbeit) leistet demnach äußere Arbeit. Wird der Körper wieder auf seinen anfänglichen Zustand zurückgebracht, so gibt er die gesamte ihm zugeführte Wärmemenge wieder heraus, auch diejenige, welche zu innerer und äußerer Arbeit verbraucht und dabei als Wärme verschwunden war.

Durch fortgesetzte Erwärmung eines festen Körpers wird der Zusammenhang seiner Moleküle immer mehr gelockert. Bei einer bestimmten Temperatur tritt dann eine Aufhebung des bisherigen festen Zusammenhanges ein. Die Moleküle kehren nicht mehr in ihre Gleichgewichtslagen zurück, sondern werden von anderen Molekülen in andere Lagen hinübergezogen. Sie nehmen daher eine fortschreitende Bewegung an, indem sie nebeneinander fortgleiten und sich verschieben, ohne sich jedoch, da ein geringer Grad von gegenseitiger Anziehung noch vorhanden ist, völlig voneinander zu trennen: der Körper geht in den flüssigen Zustand über, er schmilzt. Ist der Schmelzpunkt erreicht, so wird die noch weiter zugeführte Wärme nicht mehr zu höherer Erwärmung, sondern zu innerer Arbeit verwendet, indem sie die Kräfte zu überwinden hat, welche die Moleküle in ihrem bisherigen Gleichgewichtszustand zurückhielten. Diese zu innerer Arbeit verbrauchte und daher verschwundene Arbeit ist die Schmelzwärme. Diese ganze innere Arbeit muß, wenn der geschmolzene Körper erstarrt, wieder in der Form von Wärme zum Vorschein kommen, oder, wie man sich im Sinne der Wärmestofftheorie ausdrückte, die beim Schmelzen gebundene Wärme wird beim Erstarren wieder frei.

An der freien Oberfläche der Flüssigkeit werden diejenigen Moleküle, welche die Grenze ihres Wirkungskreises ihrer Nachbarmoleküle überschreiten, von diesen nicht mehr zurückgezogen, sondern sie fliegen mit der Geschwindigkeit, welche sie im Augenblick des

Überschreitens besaßen, in den über der Flüssigkeit befindlichen Raum geradlinig hinaus. Diese frei dahinschießenden, von den Fesseln der Kohäsion befreiten Moleküle befinden sich nun im gas- oder luftförmigen Zustand, sie bilden den aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Dampf. Dieses Verdampfen, nämlich das Loslösen und Fortfliegen einzelner Moleküle von der Oberfläche der Flüssigkeit, findet bei jeder Temperatur statt, jedoch selbstverständlich um so reichlicher, je höher die Temperatur der Flüssigkeit, d. h. je lebhafter die Bewegung ihrer Moleküle ist. Der Druck des Dampfes wird durch die Stöße der dahinfliegenden Moleküle gegen die Gefäßwände hervorgebracht, wo sie ähnlich wie elastische Bälle zurückgeworfen werden. Die gegen die Flüssigkeitsoberfläche zurückkehrenden Moleküle werden daselbst entweder reflektiert oder zurückgehalten und der Flüssigkeit wieder einverleibt, je nachdem die Bewegungsenergie an der getroffenen Stelle größer oder kleiner ist. Im begrenzten Raume wird daher die Anzahl der Dampfmoleküle so lange zunehmen, bis in gleicher Zeit ebensoviele Moleküle die Oberfläche der Flüssigkeit verlassen, als dahin zurückkehren; dann ist der stationäre Sättigungszustand oder das Maximum der Spannkraft erreicht. Eine in dem Raume etwa vorhandene andere Gasart kann diesen Vorgang offenbar nicht hindern (Daltonsches Gesetz).

Da bei der Verdampfung stets diejenigen Moleküle davonfliegen, welche zufällig die größte Geschwindigkeit besitzen, so muß die durchschnittliche Bewegungsenergie der zurückbleibenden geringer werden, d. h. die verdampfende Flüssigkeit kühlt sich ab (Verdunstungskälte), wenn der Energieverlust nicht durch Wärmezufuhr von außen gedeckt wird. Im Innern der Flüssigkeit kann erst dann Dampf entstehen, wenn die Bewegung der Moleküle so lebhaft geworden ist, daß ihr Bestreben, fortzufliegen, den Druck der Flüssigkeit und den auf ihr lastenden Luftdruck zu überwinden vermag. Ist die hierzu erforderliche Temperatur, der Siedepunkt, erreicht, so verwandelt sich die Flüssigkeit rasch und stürmisch in Dampf, sie siedet, indem alle zugeführte Wärme zu innerer Arbeit, nämlich zum Zerreißen der letzten Bande der Kohäsion, als Verdampfungswärme verbraucht oder, wie man früher sagte, „gebunden“ wird. Daß der Siedepunkt einer Flüssigkeit um so tiefer liegt, einem je geringeren Druck sie ausgesetzt ist, ergibt sich hieraus von selbst.

129. Kinetische Theorie der Gase. Wir sind hiermit zu derjenigen Vorstellung über die molekulare Beschaffenheit der luftförmigen Körper gelangt, welche man die mechanische oder kinetische Theorie der Gase (Daniel Bernoulli 1738, Krönig 1856, Clausius 1857) nennt. Nach dieser Anschauung sind die Moleküle eines Gases in rascher, geradlinig fortschreitender Bewegung begriffen, sie fliegen nach den verschiedensten Richtungen durch den Raum und durchlaufen, indem sie unzähligemal aneinander und an entgegenstehenden Hindernissen wie elastische Bälle zurückprallen, einen vielfach verschlungenen, zickzackförmigen Weg. Alle bekannten Eigenschaften

der Gase lassen sich aus dieser über die Bewegung ihrer Moleküle gemachten Annahme erklären. Der Druck, welchen ein in rings geschlossenem Gefäß enthaltenes Gas auf dessen Wände ausübt, wird durch die unaufhörlichen Stöße der anprallenden Gasmoleküle hervorgerufen: eben weil diese Stöße in kurzer Zeit nach allen Richtungen erfolgen, muß aus ihrer vereinten Wirkung ein zur Wand senkrechter Druck hervorgehen, dessen Größe der Wucht der stoßenden Moleküle proportional ist und demnach in demselben Verhältnis wie diese Wucht, d. h. proportional der Temperaturzunahme, wächst (Gay-Lussacs Gesetz). Preßt man, ohne die Temperatur zu ändern, die abgesperrte Gasmenge auf die Hälfte, ein Drittel usw. ihres anfänglichen Raumes zusammen, so werden in derselben Zeit auf die gleiche Fläche der Wand zwei-, dreimal usw. so viele Moleküle stoßen mit der nämlichen Wucht wie zuvor, der Druck wird also der doppelte, dreifache usw. des anfänglichen geworden sein. Wir kommen so zu dem Mariotteschen Gesetz: der Druck eines Gases steht im umgekehrten Verhältnis seines Rauminhalts.

Man kann, wie van der Waals gezeigt hat, dieser Beziehung zwischen Druck und Volumen eines Gases eine strengere Fassung geben, indem man zwei Umstände berücksichtigt. Erstens ist der Raum, den die Moleküle des Gases für ihre Bewegungen zur Verfügung haben, nicht einfach gleich dem Volumen v des Gases, sondern gleich diesem Volumen vermindert um das Volumen b , welches die Moleküle selber einnehmen. Zweitens nimmt van der Waals an, daß die Moleküle der Gase sich nicht völlig unabhängig voneinander bewegen, sondern daß noch eine gewisse, wenn auch sehr geringe Kohäsionskraft zwischen ihnen besteht. Infolgedessen wird der Druck p des Gases, den wir messen, nicht dem von den Stößen herrührenden Druck entsprechen, sondern um einen von den Kohäsionskräften bedingten Betrag C vermindert erscheinen. Als der von den Stößen herrührende Druck ist also $p + C$ in die Formel einzusetzen. Indem dann van der Waals noch die Annahme macht, daß C , weil es ja auf der Wechselwirkung der Gasmoleküle beruht, dem Quadrat der Dichte des Gases direkt, oder dem Quadrate seines Volumens umgekehrt proportional sei, kommt er zu folgender Gleichung zwischen Druck, Volumen und Temperatur eines Gases („Zustandsgleichung“):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T.$$

Diese Gleichung genügt nicht bloß, um den Abweichungen der wirklichen von den idealen Gasen (s. 105) Rechnung zu tragen; sie stellt auch die kritischen Erscheinungen und den Übergang der Gase in den flüssigen Zustand richtig dar und gestattet, die kritischen Größen durch die Konstanten a , b und R auszudrücken.

Betrachten wir jetzt gleiche Raumteile verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck. Daß ihre Temperaturen gleich sind, heißt nichts anderes, als daß ihren Molekülen die nämliche Wucht innewohnt, oder daß jedes Molekül des einen Gases mit derselben Heftigkeit gegen die Gefäßwand prallt, wie jedes Molekül des anderen. Soll dabei der Druck der Gase der nämliche sein, so müssen bei jedem Gas während der Zeiteinheit gleich viele Moleküle gegen die Flächeneinheit stoßen; wir sind hiermit zu dem Avogadro-schen Gesetz gelangt, daß bei gleichem Druck und gleicher Tem-

peratur in gleichen Raumteilen verschiedener Gase immer die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten ist. Die Molekulargewichte gasförmiger Körper verhalten sich demnach wie die Gewichte gleicher Raumteile oder, was dasselbe heißt, wie ihre spezifischen Gewichte. Bei der genaueren Durchführung dieser Vorstellung hat man zu berücksichtigen, daß die Moleküle eines Gases bei einer bestimmten Temperatur nicht sämtlich eine und dieselbe Geschwindigkeit haben werden; es werden alle möglichen Geschwindigkeiten vorkommen; aber die Summe aller dieser lebendigen Kräfte, oder die durchschnittliche Wucht dieser Molekularbewegung wird für jede Temperatur einen bestimmten Wert haben.

Wo sich den Gasmolekülen die Wand des umschließenden Gefäßes entgegenstellt, üben sie vermöge der Wucht, mit welcher sie gegen die Wand prallen, einen Druck auf sie aus; wo sie eine Öffnung finden, fahren sie durch dieselbe hinaus. Die Geschwindigkeit des Ausströmens oder der Effusion durch eine enge Öffnung ist daher nichts anderes als die Geschwindigkeit der dahinschießenden Moleküle. Die Wucht der molekularen Bewegung, welche den Druck des Gases auf die Gefäßwand bedingt, ist aber proportional dem Produkt der Masse des Moleküls oder des Molekulargewichts mit dem Quadrate seiner Geschwindigkeit. Üben daher zwei Gase gleichen Druck aus, so müssen die Produkte aus ihren Molekulargewichten oder, was nach dem Avogadroschen Gesetz dasselbe ist, aus ihren spezifischen Gewichten mit den Quadraten ihrer Geschwindigkeiten einander gleich sein. Wenn daher verschiedene Gase unter gleichem Druck ausströmen, so verhalten sich die Quadrate ihrer Ausströmungsgeschwindigkeiten umgekehrt wie ihre spezifischen Gewichte (vgl. 94).

Erwärmen wir ein Gas, ohne ihm eine Raumänderung zu gestatten, d. h. während es in einem Gefäß von unveränderlichem Inhalt eingeschlossen bleibt, so hat die zugeführte Wärme weder äußere noch innere Arbeit zu vollbringen, weil ja weder die Überwindung eines äußeren Drucks noch diejenige widerstrebender Molekularkräfte stattfindet. In diesem Fall wird also alle zugeführte Wärme einzig und allein zur Erwärmung, d. h. zur Vermehrung der molekularen Wucht verwendet. Wird aber dem zu erwärmenden Gas gestattet, sich auszudehnen und sich dadurch stets mit dem äußeren unverändert bleibenden Druck ins Gleichgewicht zu setzen, so wird zwar ebensowenig wie im vorigen Fall innere Arbeit zu leisten sein; dagegen muß ein Teil der zugeführten Wärme zu äußerer Arbeit, nämlich zur Überwindung des äußeren Drucks verbraucht werden. Die zur Erwärmung eines Kilogramm Gas unter diesen Umständen verbrauchte Wärmemenge oder die spezifische Wärme bei unverändertem (konstantem) Druck muß demnach größer sein als diejenige bei unverändertem Rauminhalt.

130. Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Die Dampfmaschine leistet mechanische Arbeit, indem dabei gleichzeitig Wärme aus dem auf höherer Temperatur befindlichen Kessel,

zusammen mit dem Dampf, auf einen Körper von niedrigerer Temperatur, nämlich das Kühlwasser des Kondensators, übergeht. Sadi Carnot (1824) verglich deshalb die mechanische Leistung der Wärme mit derjenigen des Wassers, welches ebenfalls nur Arbeit leistet, wenn es von einem höheren zu einem tieferen Niveau herabsinkt, nahm aber an, daß die Wärme ebenso wie das Wasser unvermindert zu dem tieferen Niveau hinabgelange. Diese Betrachtungsweise war nicht mehr aufrecht zu erhalten, nachdem man erkannt hatte, daß die von einer Dampfmaschine geleistete Arbeit auf Kosten der Wärme geleistet wird. Von der Wärme, die der Dampf aus dem Kessel mit sich führt, geht nur ein Teil auf den kälteren Körper über, während der andere Teil in den ihm äquivalenten Betrag von Arbeit verwandelt wird. Aber der Gedanke Carnots, daß die Bedingung für eine Umwandlung von Wärme in Arbeit in dem Übergang der Wärme von höherer zu tieferer Temperatur zu suchen sei, bleibt nach aller Erfahrung zu Recht bestehen und ist von Clausius (1850) in die moderne Lehre von den Beziehungen zwischen Wärme und Arbeit hinübergenommen worden. Clausius hat dem Satze die umgekehrte Fassung gegeben. Der Wärmeübergang vom wärmeren zum kälteren Körper kann sich auch ohne Arbeitsgewinn vollziehen, z. B. bei dem Vorgange der Wärmeleitung. Der entgegengesetzte Vorgang aber, der Übergang einer Wärmemenge von einem kälteren auf einen wärmeren Körper vollzieht sich niemals von selbst. Wir können einen solchen Vorgang herbeiführen unter Aufwendung von Arbeit; das geschieht z. B. in den zur Eiserzeugung dienenden, sog. Kältemaschinen, die den umgekehrten Prozeß des Dampfmaschinenprozesses darstellen. In ihnen wird einer bei tiefer Temperatur siedenden Flüssigkeit (z. B. Ammoniak) Dampf entzogen. Dieser Dampf wird unter Aufwand von Arbeit zusammengedrückt, dadurch erwärmt und in diesem Zustande einem Reservoir von höherer Temperatur zugeführt. In diesem Falle wird die Arbeit, die zur Zusammendrückung des Dampfes verwandt wurde, in Wärme verwandelt und zusammen mit der Wärme, die der Dampf dem kälteren Flüssigkeitsreservoir entzogen hatte, dem wärmeren Reservoir zugeführt. Auf diese Weise wird durch andauernden Aufwand von Arbeit Wärme von dem kälteren Reservoir auf das wärmere übergeführt, und dadurch das erstere auf konstanter tiefer Temperatur erhalten.

Wie hierbei, so kann in allen Fällen die Wärme von dem kälteren auf den wärmeren Körper nur unter Aufwand von anderweitiger Energie, aber niemals von selbst übergehen. Diesen Satz hat Clausius als allgemeinen Grundsatz aufgestellt und hat aus ihm, durch Betrachtungen, die sich an die Untersuchungsmethode Carnots anschließen, eine Größenbeziehung für den bei einem Wärmeübergang von höherer auf niedrigere Temperatur erzielbaren Arbeitsbetrag entwickelt. Man nennt diesen Satz und die daraus gezogenen Folgerungen den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Jene Größenbeziehung ist allerdings keine feststehende Zahl. Das geht schon daraus hervor, daß der Wärmeübergang ja auch ohne Arbeitsgewinn verlaufen kann, z. B. bei der Wärmeleitung. Wenn man aber einen Vorgang hat, bei dem die übergehende Wärme zum Teil in Arbeit verwandelt wird, so läßt sich zeigen, daß dieser Arbeitsgewinn nicht über einen gewissen Höchstbetrag hinauszugehen vermag, und daß dieser Höchstbetrag ausschließlich bedingt ist durch die Anfangs- und die Endtemperatur, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet. Ist nämlich Q_1 die Wärmemenge, die von der absoluten Temperatur T_1 aus heruntersinkt auf die absolute Temperatur T_2 , ist q der Anteil dieser Wärme, der dabei in Arbeit verwandelt wird und Q_2 derjenige Teil, der bei der Temperatur T_2 noch als Wärme übrig ist, d. h. $q = Q_1 - Q_2$,

so gilt der Satz, daß q höchstens $= \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot Q_1$ ist. Das Verhältnis der in Arbeit umgewandelten zu der ganzen Wärmemenge $\frac{q}{Q_1}$ nennt

man den Nutzeffekt des Prozesses. Wie man aus der Formel ersieht, würde er gleich 1 sein können, d. h. die ganze Wärme würde ohne Rest in Arbeit verwandelt werden können nur dann, wenn $T_2 = 0$ wäre, d. h. wenn die Wärmemenge bis auf die Temperatur des absoluten Nullpunktes heruntersänke. Der durch die

Clausiusche Formel bestimmte Höchstbetrag des Nutzeffektes $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$

ist aber auch nur unter einer ganz bestimmten Bedingung erreichbar, nämlich bei einem Vorgange, der ebensogut in dem einen Sinne wie in dem entgegengesetzten Sinne ausgeführt werden kann. Man nennt solche Prozesse umkehrbare Prozesse. Die meisten Prozesse sind keine oder nur unvollständig umkehrbare Prozesse. Daher ist der erzielbare Nutzeffekt im allgemeinen stets kleiner als der angegebene Höchstbetrag.

Die Folge der unvollkommenen Rückverwandlung von Wärme in Arbeit ist, daß die im ganzen Weltall enthaltene mechanische Energie von Tag zu Tag immer mehr in Wärme übergeht, welche sich nach allen Seiten hin verbreitet und die vorhandenen Temperaturunterschiede nach und nach ausgleicht. W. Thomson (1851) nannte diesen Vorgang „Zerstreuung“ (Dissipation) oder auch „Herabsetzung“ (Degradation) der Energie. Darnach würde das Weltall allmählich und in unabsehbar langer Zeit einem Zustande entgegenstreben, in dem zwar von der ursprünglich vorhandenen Energie nichts verloren gegangen, dieselbe aber in Form von Wärme überall gleichmäßig verbreitet sein würde. Temperaturunterschiede, diese Grundbedingung für die Zurückverwandlung der Wärme in andere Energieformen, gäbe es nicht mehr, alle mechanische Bewegung müßte aufhören und der Weltprozeß wäre damit beendet.

131. **Dampfmaschine.** Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf diejenigen Maschinen, die Arbeit auf Kosten von Wärme

liefern, lehrt uns, daß der Ausnutzung der Wärme zur Arbeitsgewinnung ganz bestimmte, durch die eigentümliche Natur der Wärmeerscheinungen gegebene Grenzen gesteckt sind.

Nach den Betrachtungen des vorigen Abschnittes würde das Verhältnis der geleisteten Arbeit einer Dampfmaschine zu der ganzen von dem Dampf aufgenommenen Wärmemenge höchstens den Wert $\frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$

haben, wenn man unter T_1 die Temperatur des Kessels, mit der der Dampf in den Zylinder einströmt, unter T_2 die des Kondensators, auf die er abgekühlt wird, versteht. Nimmt man die letztere zu 50° an und die erstere zu 180° entsprechend einer Maschine, die mit 10 Atmosphären Spannung arbeitet, so würde der höchste theoretisch erreichbare Nutzeffekt $= \frac{130}{180} = 29$ Prozent sein, d. h. von der Wärme, die der Dampf dem Kessel entnommen hat, würden im günstigsten Falle nur 29 Prozent in Arbeit verwandelt und 71 Prozent an den Kondensator als Wärme abgegeben werden. Da aber in Wirklichkeit der Prozeß den Bedingungen eines idealen umkehrbaren Prozesses keineswegs genügt, da durch Reibung, Wärmeleitung u. a. noch Energieverluste eintreten, so wird der Nutzeffekt in Wahrheit beträchtlich geringer ausfallen. Noch ungünstiger stellt sich das Ergebnis, wenn man nicht die Wärmemenge, die der Dampf aufgenommen hat, sondern die ganze, von der verbrannten Kohle unter dem Kessel erzeugte Wärme in Betracht zieht. Ein Kilogramm Steinkohle erzeugt bei seiner Verbrennung 7500 Kilogrammkalorien Wärme (112). Damit könnten 424×7500 Meterkilogramm Arbeit geleistet werden, wenn eine vollständige Umwandlung nötig wäre. Eine Maschine von einer Pferdestärke (17) leistet 75 Meterkilogramm in einer Sekunde, also 75×3600 Meterkilogramm in einer Stunde. Diese Leistung entspricht einer Wärmemenge, die durch Verbrennen von $\frac{36}{424} = 0,085$ Kilogramm Kohle erzeugt werden könnte. In Wirklichkeit aber muß bei den Dampfmaschinen bester Ausführung für jede Pferdekraft-Stunde 0,6—0,5 Kilogramm Kohle verbrannt werden. Von der aufgewandten Wärmemenge werden also nur 14—17 Prozent unter den günstigsten Bedingungen in nutzbare Arbeit übergeführt. Dieses ungünstige Ergebnis ist nicht bloß dadurch bedingt, daß ein Teil der Wärme in der Feuerungsanlage verloren geht, sondern vor allem dadurch, daß der Wärmeübergang von der hohen Temperatur der Feuerung auf die sehr viel niedrigere Temperatur des Kessels überhaupt zur Arbeitserzeugung gar nicht benutzt wird. Mit einem wesentlich höheren Nutzeffekt (bis zu 29 Prozent) arbeiten daher diejenigen Maschinen, bei denen die Verbrennung in dem Arbeitszylinder selbst stattfindet, wie die Gas-, Petroleum- und Benzinmotoren.