

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Lehrbuch der Physik für Mediziner und Biologen**

**Lecher, Ernst**

**Leipzig [u.a.], 1912**

III. Wärmeenergie

### III. Wärmeenergie.

#### Wärmezustand, Temperatur.

**223.** Unter den Empfindungen, welche die Körper außer uns in uns erregen, bilden die **Wärme-** und **Kälteempfindungen** eine eigene Klasse. Entsprechende Nerven enden an bestimmten Wärme- und Kältepunkten unserer Haut. Diese Empfindung, die meist durch Berührung warmer oder kalter Gegenstände verursacht wird, ist großen subjektiven Schwankungen unterworfen. Im Winter erscheint z. B. der Stiegenraum eines Hauses warm, wenn wir von der Straße kommen, kalt, wenn wir aus der warmen Stube treten. Die Stärke der Empfindung ist darum kein Maß für den Wärmezustand oder die Temperatur des berührten Körpers.

**224. Willkürlichkeit einer Temperaturdefinition.** Nun ist aber jeder bestimmte Wärmezustand eines Körpers mit ganz bestimmten physikalischen Eigenschaften des Körpers verbunden, und wir können daher die verschiedenen Grade des Wärmezustandes mittels bestimmter solcher physikalischer Veränderungen definieren. Welche dieser Veränderungen — z. B. Änderung der Dichte oder des elektrischen Widerstandes oder der Ausstrahlung usw. — wir wählen, ist ganz willkürlich und nur Sache der Übereinkunft. Wir wollen für unseren Zweck die Ausdehnung heranziehen. Ebenso willkürlich ist dann die Wahl der sich ausdehnenden oder thermometrischen Substanz — Quecksilber oder Alkohol oder Luft usw. Ein drittes willkürliches Übereinkommen liegt schließlich in der Art der Einteilung, in der Bezifferung und der Länge der Grade.

Sind aber diese drei willkürlichen Bestimmungen einmal getroffen, so können wir jeden Wärmezustand durch eine solche Temperaturzahl genau definieren.

**225. Temperaturlausgleich.** Eigentlich sind Temperaturmessungen nur darum möglich, weil erfahrungsgemäß zwei Körper bei hinlänglich langer und inniger Berührung dieselbe Temperatur annehmen; ein Thermometer in heißem Wasser wird nach einiger Zeit denselben Wärmezustand besitzen wie das Wasser. Zwei Körper haben somit dieselbe Temperatur, wenn sie (abgesehen von elastischen, elektrischen Kräften u. dgl.) bei inniger und langer Berührung ihr Volumen gegenseitig nicht

ändern. (Auch hier sind Ausnahmen möglich, z. B. Wasser von  $3^{\circ}$  und  $5^{\circ}$  C).

**226.** Wann immer wir eine Veränderung, z. B. eine Volumzunahme messen wollen, müssen wir einen Ausgangs- und einen Endpunkt haben, zwischen denen die Änderung stattfindet. Es hat sich nun herausgestellt, daß alle Körper — wenn keine chemischen Einflüsse auftreten — in reinem schmelzendem Eise und ebenso in reinem siedenden Wasser immer den gleichen Wärmezustand haben. Wir erhalten so zwei **Temperaturfixpunkte**, den Eis- und den Siedepunkt. Die Wahl dieser Punkte und ihre Bezifferung ist willkürliches Übereinkommen. Wir beziffern den Eispunkt mit der Temperaturzahl  $0^{\circ}$  C (Null Grad Celsius) und den Siedepunkt mit  $100^{\circ}$  C (hundert Grad Celsius).

### Wärmeausdehnung.

**227.** Der **Ausdehnungskoeffizient**  $\alpha$  ist die Volumszunahme, welche die Volumseinheit eines Körpers bei Erwärmung um  $1^{\circ}$  C erfährt. Die Volumszunahme bei Erwärmung um  $t$  Grade wird dann  $t$  mal so groß, also  $\alpha t$ , regelmäßige Ausdehnung vorausgesetzt. Ist ferner nicht die Volumseinheit, sondern ein Volumen  $v$  in Rechnung zu ziehen, so wird die Zunahme  $v\alpha t$  sein. Bezeichnen wir das Volumen eines bestimmten Körpers bei  $0^{\circ}$  C mit  $v_0$ , das bei  $t^{\circ}$  C mit  $v_t$ , so ist also

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

**228. Gas als thermometrische Substanz.** Noch erübrigt uns die Wahl jener Substanz, deren Ausdehnung wir zur Charakterisierung des Wärmezustandes heranziehen wollen. Wir wählen ein Gas, zunächst nur, weil hier die Ausdehnung durch Wärme sehr groß und sehr regelmäßig ist.

Dann aber werden wir sehen, daß die durch Gasausdehnung (bes. Wasserstoff) definierte Temperatur mit einem aus dem zweiten Hauptsatze (§ 349) gewonnenen theoretischen Temperaturbegriffe genau übereinstimmt.

Da die Wärmeausdehnung der Gase im Vergleiche zu der der festen Körper sehr groß ist, wollen wir zuerst die Gefäßausdehnung vernachlässigen.

Bei Wärmeausdehnung der Gase tritt im allgemeinen auch Druckänderung auf. Am einfachsten gestaltet sich die Sache, wenn wir das Gas untersuchen entweder bei konstantem Druck oder aber bei konstantem Volumen.

**229. Konstanter Druck.** Fig. 148 stellt eine unten geschlossene Glasröhre dar, welche trockene Luft, oben durch einen Quecksilbertropfen  $a$  abgesperrt, enthält. Bringen wir das Ganze in schmelzendes Eis, also auf  $0^{\circ}$  C, so stehe dieser Quecksilbertropfen in  $a$ .

Bringen wir dann das Ganze in reines siedendes Wasser, also auf  $100^{\circ}\text{C}$ , so dehnt sich das eingeschlossene Gas bis  $a'$  aus, aus dem ursprünglichen Volumen  $v_0$  wurde  $v_{100}$ . Der äußere Druck — Barometerdruck + kleiner Druck des Quecksilbertröpfchens — bleibt dabei ungeändert. Ein derartiger Versuch ergibt dann, daß sich der Zuwachs  $(v_{100} - v_0)$  zum ursprünglichen Volumen  $v_0$  verhält, wie 100 zu 273. Es ist also

$$v_{100} = v_0 + v_0 \frac{100}{273} = v_0 \left(1 + \frac{1}{273} 100\right).$$

Somit ist  $\frac{1}{273}$  der Ausdehnungskoeffizient der Luft.

Dieses  $\alpha$  ist für alle idealen Gase fast gleich, und zwar  $\frac{1}{273}$  oder 0,00366; nur bei starken Kompressionen oder Abkühlungen treten bedeutende Abweichungen auf (§ 322). Die allgemeine Formel lautet also:

$$\text{bei konstantem Druck ist für Gase } v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right).$$

**230.** Setzt man hier  $t = -273^{\circ}\text{C}$ , so wird  $v_{-273} = 0$ . Man nennt darum  $-273^{\circ}\text{C}$  den **absoluten Nullpunkt**. Kühlt man ein Gas bei konstantem Drucke immer mehr ab, so wird das Volumen bei jedem Grad abwärts um  $\alpha$  oder  $\frac{1}{273}$  kleiner. Bei  $-273^{\circ}\text{C}$  wäre die Volumsabnahme  $273 \cdot \frac{1}{273} v = v$ , d. h. das Gasvolumen würde bei  $-273^{\circ}\text{C}$  verschwinden, wenn unser Gasgesetz bei dieser Temperatur noch Gültigkeit hätte. Das ist aber nicht der Fall, die Gase werden vorher flüssig.

Multiplizieren wir die Gleichung  $v_t = v_0(1 + \alpha t)$  rechts und links mit 273, so wird  $v_t \cdot 273 = v_0(273 + t)$ . Hier wird alles übersichtlicher, wenn wir die absolute Temperatur einführen. Wir behalten zwar die Größe der Celsiusgrade bei, zählen aber nicht vom Eispunkte an, sondern von der Temperatur  $-273^{\circ}\text{C}$ . Wir haben also, um Celsiusgrade in absolute Temperaturgrade (mit  $T$  bezeichnet) zu verwandeln, zu den Celsiusgraden 273 zu addieren. Bezeichnen wir mit  $T_0$  die absolute Temperatur des normal schmelzenden Eises, mit  $v_0$  das entsprechende Volumen, so lautet die letzte Gleichung  $v_T T_0 = v_0 T$  oder  $v_0 : v_T = T_0 : T$ .

Wir können unser früher gefundenes Gesetz bequemer stilisieren: Wenn der Druck konstant bleibt, verhalten sich die Gasvolumina bei verschiedenen absoluten Temperaturen wie diese absoluten Temperaturen. (Gay-Lussac'sches Gesetz Nr. 1).

Diese Gleichung läßt sich geometrisch so gewinnen, daß wir die zwei Versuchsergebnisse Fig 148 nebeneinander, Fig 149, auf einer Horizontalen aufzeichnen, welche Cels. Grade gibt. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  reicht unser Versuchstropfen bis  $a$ , bei  $100^{\circ}\text{C}$  bis  $a'$ . Verbinden wir  $aa'$  durch eine (gestrichelt gezeichnete) Gerade, so sind die Ordinaten Volumina, die entsprechenden Abszissen Temperaturen,

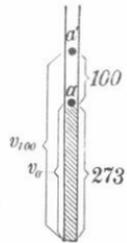


Fig. 148.

wobei vorausgesetzt ist, daß die Volumszunahme der Temperatur proportional ist. Diese gestrichelte Gerade schneidet links bei  $-273^{\circ}\text{C}$  die Grundlinie. Je mehr wir mit der Temperatur herabgehen, desto tiefer sinkt  $a$ , die Ordinaten  $V$  in Fig. 149 werden kleiner und verschwinden beim absoluten Nullpunkt  $-273^{\circ}\text{C}$ . Messen wir aber die Temperatur nach absoluten Graden (unterste Horizontalzeile der Fig. 149), so zeigt sich, daß die Ordinaten  $V$  den Abszissen  $T$  direkt proportional sind.

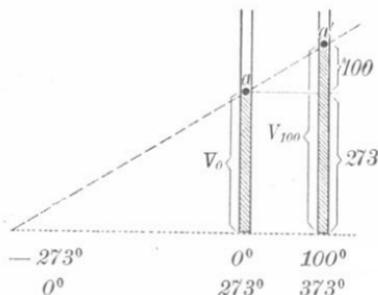


Fig. 149.

**231. Konstantes Volumen.** Wir können aber beim Erwärmen des Gases auch das Volumen konstant halten und die Druckänderung messen. Es sei (Fig. 150) in dem Glasgefäße  $A$  trockenes Gas.  $k$  ist eine ganz enge,  $g$  und  $g'$  zwei weitere, gleiche und durch einen Kautschukschlauch  $s$  kommunizierende, mit Quecksilber gefüllte Glasröhren. Zunächst bringen wir  $A$  in schmelzendes Eis und stellen den rechten Quecksilberschenkel  $g'$  so, daß das Quecksilber links in  $g$  gerade eine Glasspitze  $d$  berührt. Es ist dann ein bestimmtes Gasvolumen bei der Temperatur  $0^{\circ}\text{C}$  abgesperrt. Der Druck ist gleich dem äußeren Barometerstand  $B$  und der Quecksilberdifferenz in den beiden Schenkeln  $g$  und  $g'$ , z. B.  $(B + h) = p_0$ . Hierauf bringen wir  $A$  in siedendes Wasser; das eingeschlossene Gas will sich ausdehnen. Wir heben aber die rechte Röhre  $g'$  so hoch, daß das Quecksilber in  $g$  wieder bei der Spitze  $d$  steht. Der Druck des eingeschlossenen Gases ist jetzt, wenn die Höhendifferenz der Quecksilbersäule in  $g$  und  $g'$  nun  $h'$  wäre,  $(B + h') = p_{100}$ . Wir haben also dasselbe Volumen bei verschiedenen Temperaturen und haben nur den Druck verändert. Diese Versuche ergeben, daß der Druck bei Erhitzung vom Eispunkt auf den Siedepunkt um  $(p_{100} - p_0)$  steigt. Wir teilen diese Druckzunahme in 100 gleiche Teile, deren Größe  $\alpha' p_0$  sei. Dann können wir für jede Druckzunahme von  $\alpha' p t$  eine Temperaturzunahme um  $t^{\circ}\text{C}$  annehmen. Der Druck bei der Temperatur  $t$  ist dann  $p_t = p_0 + p_0 \alpha' t$ . Dieses  $\alpha'$  (man nennt es manchmal Spannungskoeffizient) ist fast identisch mit  $\alpha$ , wir setzen  $\alpha = \alpha'$ . Die hier gewonnene Gleichung  $p_t = p_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$  gestattet alle Überlegungen, die wir § 230 gemacht haben, indem wir „Druck“ statt „Volumen“ sagen.

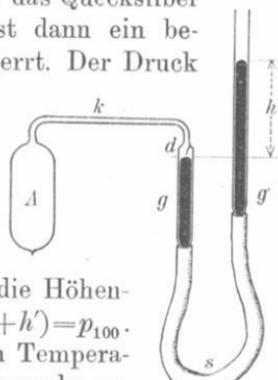


Fig. 150.

Fig. 151 ist analog der Fig. 149. Die Horizontale bedeutet wieder Temperaturen, die vertikalen Abstände aber Drucke; das Volumen bleibt konstant.  $p_{100}$  und  $p_0$  sind die wirklich beobachteten Werte.

Daraus folgt: Wenn das Volumen konstant bleibt, verhalten sich die Gasdrücke bei verschiedenen absoluten Temperaturen wie diese Temperaturen oder  $p_T : p_{T'} = T : T'$  (Gesetz von Gay-Lussac Nr. 2).

Diese Gesetze Nr. 1 und Nr. 2 werden gewöhnlich das Gay-Lussac'sche Gesetz genannt, wiewohl es schon vor Gay-Lussac (1802) bekannt war.

Wenn einmal  $\alpha$  bekannt ist, können Einrichtungen sowohl nach Fig. 148 als ganz besonders nach Fig. 150 direkt als Gas-thermometer verwendet werden.

Das Gay-Lussac'sche Gesetz entspricht ebenso wie das Mariotte'sche meist nur mit sehr großer Annäherung der Wirklichkeit und gilt nur für ideale Gase.

**232.** In Fig. 92 hatten wir eine **Isotherme** eingezeichnet; nun aber wissen wir, wie Druck und Volumen bei steigender Temperatur sich ändern.

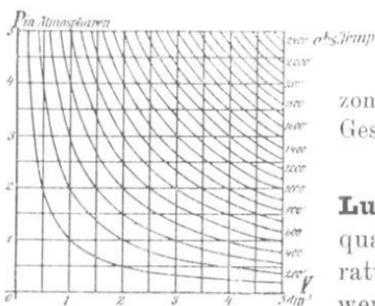


Fig. 152.

Fig. 152 liefert eine ganze Isothermenschar für die rechts seitwärts angeschriebenen absoluten Temperaturen. Für jede beliebige Horizontallinie gilt Gesetz Nr. 1, für jede Vertikallinie Gesetz Nr. 2.

**233. Vereintes Gesetz Mariotte-Gay-Lussac.**

Es sei für irgendein bestimmtes Gasquantum Volumen, Druck und absolute Temperatur gegeben durch  $V, P, T$ . Was geschieht nun, wenn wir alle drei Größen gleichzeitig ändern?

Wenn bei konstantem  $T$  der Druck  $P$  in  $P_0$  sich verwandelt, so haben wir zunächst nach dem Mariotte'schen Gesetze für das neue Volumen  $V_x$  aus  $P_0 V_x = P V$  die Größe  $V_x = \frac{P V}{P_0}$ . Halten wir nun den Druck  $P_0$  konstant und ändern wir nur die Temperatur von  $T$  in  $T_0$ , so erhalten wir für das neue Volumen  $V_0$  nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze  $V_x : V_0 = T : T_0$  oder  $\frac{P V}{P_0} : V_0 = T : T_0$  und schließlich das vereinte Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz:  $\frac{P V}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = R$ , wo  $R$  eine Konstante ist.

Wenn man bei irgendeiner chemischen Analyse ein Gas über einer Absperrflüssigkeit, z. B. Quecksilber auffängt, Fig. 153, so steht das wirklich abgelesene Gasvolumen  $V$  unter irgendeinem Drucke  $P$  und hat irgendeine Temperatur  $t^\circ \text{C}$ . Unter reduziertem Gasvolumen versteht man jenes Volumen  $V_0$ ,

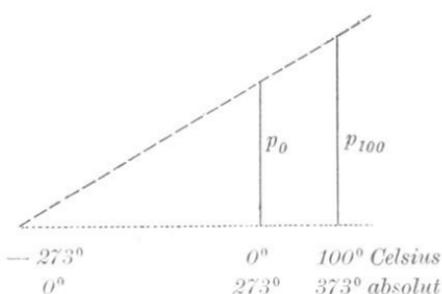


Fig. 151.

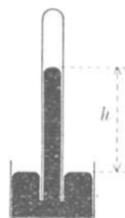


Fig. 153.

welches dieses Gas beim Normaldrucke  $P_0$  — Atmosphärendruck — und bei  $0^\circ$  C hätte. Obiges Gesetz läßt  $V_0$  berechnen.  $V_0 = V \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}$ .

Es sei z. B.  $V = 30 \text{ cm}^3$ , der Barometerstand  $B = 74 \text{ cm Hg}$ ,  $h = 20 \text{ cm}$  und  $t = 27^\circ \text{ C}$ ,  $P$  ist dann  $(74 - 20)$ ,  $T = (273 + 27)$ ; das ergeben die Versuchsablesungen. Hingegen ist  $P_0 = 76$ ,  $T_0 = 273$ ; somit wird das reduzierte Volumen  $V_0 = 30 \cdot \frac{54}{76} \cdot \frac{273}{300}$ .

Hätten wir statt Quecksilber Wasser als absperrende Flüssigkeit, so wäre der Druck  $B - h/13,6 + e$ . Dieses  $e$  ist der Partialdruck des Wasserdampfes (§ 310).

**234. Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten.** Bisher haben wir bei Beobachtung der großen Wärmeausdehnung der Gase die kleine Ausdehnung des einschließenden Gefäßes vernachlässigt. Der dadurch begangene Fehler ist nicht von Bedeutung. Bei der viel kleineren Flüssigkeitsausdehnung durch Wärme muß man aber — bei genaueren Messungen natürlich auch bei Gasen — die Gefäßausdehnung berücksichtigen. Wir unterscheiden dann bei Flüssigkeiten (und Gasen) zwischen der scheinbaren und der wirklichen Ausdehnung. Wenn wir eine Flüssigkeit in irgendeinem thermometrischen Gefäße, meistens aus Glas — „Dilatometer“ — erwärmen, so wird sowohl das Gefäß als auch die Flüssigkeit sich ausdehnen, und es ist die beobachtete scheinbare Ausdehnung die Differenz dieser beiden. Würde sich z. B. ein Gefäß und die eingeschlossene Flüssigkeit gleich stark ausdehnen, so bemerkte man überhaupt keine Änderung des Flüssigkeitsstandes. Da im allgemeinen aber bei einer Erwärmung die Flüssigkeit im Dilatometer ansteigt, so ist dies ein Beweis dafür, daß sie sich stärker ausdehnt als die feste Gefäßsubstanz. Kennt man beim Dilatometer die Ausdehnung des Gefäßes und die scheinbare Ausdehnung zwischen  $t$  und  $t_0$  C — bestimmt mit Luftthermometer — so ist die Berechnung der wirklichen Ausdehnung sehr einfach.

Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ist z. B. für

Alkohol	Äther	Glyzerin	Petroleum	Quecksilber
0,0011	0,0016	0,0005	0,0009	0,00018.

**235.** Eine höchst wichtige **Ausnahmsstellung** nimmt hier **Wasser** ein, das sich beim Erwärmen von  $0^\circ$  auf  $4^\circ$  C zusammenzieht und bei weiterem Erwärmen wieder ausdehnt; bei  $4^\circ$  C hat Wasser also ein Dichtemaximum. Hier ersieht man, daß  $\alpha$  von der Temperatur abhängt. In minder auffallender Weise gilt das für alle Flüssigkeiten. Die oben gegebenen  $\alpha$  beziehen sich auf  $18^\circ$  C.

**236. Kubischer und linearer Ausdehnungskoeffizient.** Der bisher für Gase und Flüssigkeiten bestimmte Ausdehnungskoeffizient war

ein Raumausdehnungskoeffizient; man nennt ihn darum auch „kubisch“. Bei festen Körpern könnte man auch ein solches  $\alpha$ , die Volumsvermehrung der Volumseinheit pro Grad, bestimmen. Zur Beobachtung aber eignet sich meist besser die Längsausdehnung.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  ist die Verlängerung der Längeneinheit pro Grad Temperaturzunahme. Unter der — nur angenähert richtigen — Annahme, daß die Verlängerung der Temperaturzunahme proportional sei, wird also aus der Länge 1 bei  $0^\circ$  C die Länge  $1 + \beta t$  bei  $t^\circ$  C. Dementsprechend wird aus der Länge  $l_0$  bei  $0^\circ$  C, die Länge  $l_t = l_0 + l_0 \beta t$  bei  $t^\circ$  C.

Für ein und denselben Körper ist immer der lineare gleich dem dritten Teil des kubischen Ausdehnungskoeffizienten oder  $\beta = \frac{1}{3} \cdot \alpha$ .

Denken wir uns einen Würfel, so wird die Kantenlänge  $l_t$  bei  $t^\circ$  C mit der Kantenlänge  $l_0$  bei  $0^\circ$  C durch die Gleichung zusammenhängen:  $l_t = l_0 + l_0 \beta t$ . Das neue Volumen des Würfels wird dann sein

$$l_t^3 = (l_0 + l_0 \beta t)^3 = l_0^3 (1 + \beta t)^3 = l_0^3 [1 + 3\beta t + 3(\beta t)^2 + (\beta t)^3].$$

Setzen wir für  $\beta$  irgendeinen der später angegebenen wirklichen Werte ein, so sehen wir, daß sowohl  $3(\beta t)^2$  als auch  $(\beta t)^3$  gegen  $(1 + 3\beta t)$  so klein wird, daß diese Größen weit unterhalb der Beobachtungsfehler liegen und darum vernachlässigt werden können. Es wird daher  $l_t^3 = l_0^3 (1 + 3\beta t)$  oder wenn wir  $l_t^3$  gleich dem Volumen  $v$  setzen und  $3\beta = \alpha$ :

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

**237. Wärmeausdehnung fester Körper.** Genaue Längenmessungen eines Stabes bei  $t_1^\circ$  und  $t_2^\circ$  C — gemessen mit dem Luftthermometer — ergeben für diese  $\beta$  z. B. bei

	Eisen	Kupfer	Platin	Glas	Quarzstäbe	Nickelstahl
$10^{-5}$ mal	1,2	1,6	0,89	0,78	0,05	0,1.

Die Ausdehnung der festen Körper ist im allgemeinen klein.

Nietet man zwei flache Metallstäbe, z. B. einen Eisen- und Kupferstab, der Länge nach fest aneinander, so dehnt sich beim Erwärmen Kupfer stärker aus als Eisen und der Doppelstab krümmt sich; das Eisen liegt an der Konkavseite. Dieses Prinzip wird vielfach verwendet z. B. bei Konstruktion von Metallthermometern, Feuermeldern (Stromschluß bei höherer Temperatur) und besonders bei Vorrichtungen, welche den Einfluß der Temperaturänderungen auf den Gang unserer Taschenuhren ausschalten (Kompensationsunruhe).

Die Wärmeausdehnung der festen Körper ist bei genauen Längenmessungen zu berücksichtigen; darum verwendet man am besten Maßstäbe mit kleinem  $\beta$ , wo solche Korrekturen nur klein sind, z. B. Nickelstahl („Invar“, 35,7% Nickel und 64,3% Stahl). Dieser ist besonders wichtig für Pendeluhren.

Die Pendellänge (und Schwingungsdauer) soll von der Temperatur unabhängig bleiben. Kompensationspendel werden durch Kombination verschiedenen langer Stäbe mit verschiedenem  $\beta$  hergestellt.

Glasgefäße müssen ganz gleichmäßig erwärmt werden, weil einseitige Erwärmung einseitige Dehnung und Springen bewirkt. Die kleine Wärmeausdehnung hingegen der aus geschmolzenem Quarz hergestellten Röhren und Gefäße ermöglicht solche glühende Gefäße direkt ohne Bruchgefahr unter einen kalten Wasserstrahl zu bringen.

Wichtig ist die angenäherte Gleichheit des  $\beta$  für Glas und Platin. Wenn wir mittels einer metallischen Leitung elektrischen Strom in eine ausgepumpte Glasröhre hineinführen (Glühlampen, Röntgenröhren usw.), so müssen wir in das Glas einen Platindraht einschmelzen, sonst würde beim Auskühlen wegen der ungleichen Zusammenziehung von Glas und Metall das Glasgefäß springen.

Es gibt auch einige wenige feste Körper, welche sich beim Erwärmen zusammenziehen, z. B. Kautschuk oder manche Kristalle, bei welchen  $\beta$  in verschiedenen Achsenrichtungen verschieden sein kann.

**238. Dichte bei verschiedenen Temperaturen.** Bei jeder Ausdehnung eines Körpers tritt natürlich Verkleinerung der Dichte ein. Man kann daher alle Methoden, die zur Bestimmung der Dichte — bzw. des spezifischen Gewichtes — dienen, auch zur Untersuchung der Wärmeausdehnung heranziehen. Aus eben dem Grunde gilt auch die Zahl, welche die Dichte eines Körpers angibt, z. B. die Dichtebezeichnung eines Aräometers nur für eine bestimmte Temperatur.

In Gasen und Flüssigkeiten finden infolge solcher Dichteänderungen fortwährend Strömungen statt (§§ 333 u. 335).

### Thermometrie.

Die von uns gewählte Substanz, durch deren Volumzunahme wir die Temperatur definierten, war ein ideales Gas. Wiewohl nun infolge der starken Wärmeausdehnung der Gase die historisch ersten Thermometer rohe Gasthermometer waren, machte doch eine Reihe von technischen Schwierigkeiten eine dauernde Verwendung solcher Instrumente unmöglich. Man hat daher fast allgemein Flüssigkeitsthermometer eingeführt.

**239.** Derzeit sind drei **Thermometerskalen** im Gebrauch: Fahrenheit, Réaumur und Celsius. Aus Fig. 154 ist die Einteilung ersichtlich. Fahrenheit hat einen willkürlichen Nullpunkt, so daß der Eispunkt bei  $+ 32^{\circ}$  F und der Siedepunkt bei  $+ 212^{\circ}$  F zu liegen kommt. Réaumur beziffert den Eispunkt mit 0 und den Siedepunkt mit 80, Celsius mit 0 und mit 100. Die Umwandlung einzelner Temperaturangaben ineinander

ist nach Fig. 154 leicht. Wenn wir F haben, müssen wir zunächst stets 32 abziehen; der Rest wird dann in R oder C verwandelt durch Multiplikation mit  $\frac{4}{9}$  bzw.  $\frac{5}{9}$ . Um C in R zu verwandeln, ziehe man  $\frac{1}{5}$  der C-Grade ab, so sind z. B.  $20^{\circ} \text{C} = 20 - \frac{1}{5} 20 = 16^{\circ} \text{R}$ . Um R in C zu verwandeln, addiere man  $\frac{1}{4}$  hinzu, so sind z. B.  $16^{\circ} \text{R} = 16 + \frac{1}{4} 16 = 20^{\circ} \text{C}$ .

Für wissenschaftliche Zwecke verwendet man nur die Celsiusskala. Es ist ganz sinnlos, Körpertemperaturen nach C und Badetemperaturen nach R zu messen!

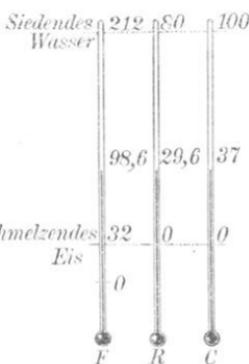


Fig. 154.

**240. Thermometerprüfung.** Es gibt eine Reihe von Vorschriften, wie man sich von der Richtigkeit eines Thermometers überzeugen kann. Ein Teil dieser Vorschriften bezieht sich auf eine Kontrolle, ob das Kapillarrohr überall gleichen Radius besitzt: Kalibrierung des Rohres; eine andere

auf die Nachprüfung der Fixpunkte.

Zu letzterem Zwecke bringt man zuerst das Thermometer so tief in schmelzenden reinen Schnee oder Eis, daß noch gerade der Nullpunkt zu sehen ist. Nach etwa 15 Min. soll die Quecksilberkuppe genau bei Null stehen. Vor der Ablesung eines jeden Thermometers empfiehlt es sich, durch sanftes Klopfen des Rohres für regelmäßige Kuppenbildung zu sorgen. Quecksilberthermometer haben beim Sinken die Tendenz etwas zu hoch zu zeigen: toter Gang.

Hierauf bringt man das Thermometer in ein allseitig geschlossenes Siedegefäß (Fig. 155), wo Dampf von siedendem Wasser aufsteigt. Zeigt das Barometer 76 cm Hg, so muß dann das Thermometer nach einiger Zeit (15 Min.) genau  $100^{\circ}$  zeigen. Für andere Barometerstände geben dann eigene Tabellen den richtigen Siedepunkt (§ 313).

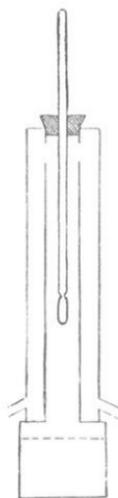


Fig. 155.

**241. Differenzen zwischen Hg- und Luftthermometer.** Wenn die beiden Fixpunkte sowohl als auch die Einteilung richtig sind, so stimmen die vom Quecksilberthermometer angegebenen Temperaturen doch nicht mit den von einem Luftthermometer angegebenen überein. Wir erklärten die letzteren Temperaturen als die richtigen; dann ergibt sich, daß bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  — und in der Nähe dieser Punkte — beide Temperaturen natürlich identisch sind, während bei Mitteltemperaturen das Hg-Thermometer je nach der Glassorte zu hoch zeigt. Die Wärmeausdehnung des Gases und Quecksilbers erfolgt nicht gleichmäßig. Von größter Wichtigkeit ist die Wahl einer richtigen Glassorte, am besten sind bestimmte Sorten von Jenenser Glas.

**242. Hohe und tiefe Temperaturen.** Bei einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer ist der über dem Quecksilber befindliche Raum in

der Kapillare ein Vakuum, in welchem das Hg bei etwa  $270^{\circ}\text{C}$  siedet. Da aber (§ 313) der Druck den Siedepunkt erhöht, so kann man, wenn man in den Raum über dem Hg irgendein Gas, z. B. Stickstoff (bis zu 25 Atm.) einpreßt, Quecksilberthermometer (aus Borosilikatglas) herstellen, die bis  $550^{\circ}\text{C}$  verwendbar sind. In neuester Zeit nimmt man Quarz statt Glas und kommt mit Hg bis  $750^{\circ}\text{C}$ . Bei hohen Temperaturen benützt man auch Luftthermometer, deren Gefäße aus Porzellan bestehen (oder Thermoelemente oder Wärmeausstrahlungsmesser u. dgl.).

Weil Quecksilber bei  $-39,4^{\circ}\text{C}$  friert, nimmt man für tiefere Temperaturen Alkohol oder, da Alkohol bei  $-100^{\circ}\text{C}$  zähflüssig wird, besser Pentan, bis  $-200^{\circ}\text{C}$ . Noch tiefere Temperaturen mißt man thermoelektrisch oder mittels eines mit Helium gefüllten Gasthermometers; Helium verflüssigt erst bei  $-258^{\circ}\text{C}$ .

**243. Beckmann-Thermometer.** Handelt es sich darum, Temperaturdifferenzen, z. B. bei Gefrierpunkterniedrigung (§ 305) od. dgl., zu messen, so nimmt man ein Thermometer, dessen Füllung durch Nach- oder Wegschütten von Quecksilber geändert werden kann (Metastatisches Thermometer). Die Thermometerröhre in Fig. 156 ist nur in fünf Grade geteilt, jeder dieser Grade aber in 10 Teile und diese Teile wieder (in Fig. 156 nicht gezeichnet) in 10. Man kann also  $\frac{1}{100}^{\circ}$  direkt ablesen. Es sei z. B. der Nullpunkt zufälligerweise wirklich der Eispunkt; ich will aber zwischen  $100^{\circ}$  und  $105^{\circ}\text{C}$  messen. Zu diesem Zwecke erwärme ich auf etwa  $106^{\circ}$ , gemessen mit einem Hilfsthermometer, es fließt Hg nach dem Reservoir *r* ab. Nun bewirke ich durch einen schwachen Stoß, daß der Quecksilberfaden reißt und daß bei Abkühlen das nach *r* übergeflossene Hg in *r* zurückbleibt. Dann stellt sich das Thermometer in siedendem Wasser z. B. auf 0,13. Das bedeutet also  $100^{\circ}$ . Bei einem Stande von 4,13 weiß ich dann, daß die Temperatur  $104^{\circ}$  ist usw. So kann man durch Ausgießen des Hg nach *r* oder Zurückschütten des Hg aus *r* beliebige Temperaturdifferenzen bis etwa  $5^{\circ}$  auf  $\frac{1}{100}^{\circ}\text{C}$  genau messen. Ohne diesen Kunstgriff müßte ein solches Thermometer viele Meter lang sein.



Fig. 156.

**244. Maximum- und Minimum-Thermometer.** Um für meteorologische Zwecke die maximale und minimale Temperatur während eines bestimmten Zeitraums, z. B. eines Tages, zu bestimmen, bedient man sich des Thermometers von Six (Fig. 157). Das eigentliche (verkehrt stehende) Thermometergefäß *T* ist mit Alkohol gefüllt, die Kapillare ist umgebogen und der Alkohol reicht in der Zeichnung links z. B. bis zum Skalenteil 10; dann kommt ein Quecksilberfaden, der herunter- und auf der anderen Seite rechts hinaufgeht. Dieser reicht auf der rechten Seite der Figur bis zum Punkte 10. Über diesem Quecksilber ist dann rechts wieder Alkohol, der etwas in das obere Gefäß rechts hineinreicht, das luftleer gemacht wurde. Der Dampfdruck des Alkohols rechts wirkt zwar der Flüssigkeitsausdehnung links entgegen, ist aber ver-

hältnismäßig so klein, daß er keine Rolle spielt; die Wirkung bliebe gleich, wenn auch das Gefäß rechts oben ein Loch hätte, es würde aber dann Alkohol verdampfen. Im Alkohol links sowohl wie rechts befindet sich je ein kleiner Eisenstift, welcher mit leichter Reibung in der Kapillare verschiebbar ist. Wenn die Flüssigkeit im Thermometergefäß  $T$  sich ausdehnt, so muß das Hg rechts in die Höhe steigen, wobei es den Stift rechts, da die Kohäsion des Quecksilbers sehr groß ist, in die Höhe bis zur Maximaltemperatur schiebt. Kühlt sich dann das Thermometer gegen Abend ab, so wird das Hg rechts wieder heruntersteigen und schließlich im linken Schenkel immer mehr ansteigend, den Stift links in die Höhe schieben, der natürlich bei der tiefsten Temperatur liegen bleibt. Es wird also bei Temperaturschwankungen der Stift rechts das Maximum (in Figur z. B.  $+28^{\circ}$ ) und der Stift links das Minimum (in Figur z. B.  $-4^{\circ}$ ) anzeigen. Man bringt nun zu bestimmter Zeit, z. B. gegen Morgen, durch einen kleinen Magneten von außen die beiden Stifte bis zur Berührung mit dem Quecksilber und kann dann am nächsten Morgen vor einer neuerlichen Einstellung die Maximal- und Minimaltemperatur während der letzten 24 Stunden ablesen. Dies Thermometer leistet auch gute Dienste — eventuell in einem Schrank versperrt — zur nachträglichen Kontrolle der Wärmeverhältnisse eines Krankenzimmers.

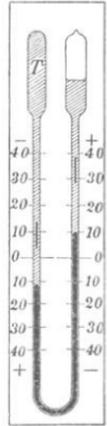


Fig. 157.

Die Maximal- und Minimalthermometer für physikalische Zwecke sind den jeweiligen Zwecken entsprechend verschieden konstruiert.

**245.** Die **Körpertemperatur** von Säugetieren und Vögeln ist — exzessive Wärmeentziehung ausgenommen — konstant und höher als die der Umgebung. Vögel sind wärmer ( $39,4$  bis  $43,9^{\circ}$ ) als Säugetiere ( $35,5$  bis  $40,5^{\circ}$  C).

Beim Menschen ist die Temperatur am Morgen niedriger und am Abend höher; bei Nachtarbeitern ist es umgekehrt. Man mißt diese Temperatur in irgendeinem geschlossenen Körperraum: unter der Zunge im geschlossenen Munde, im Rektum oder in der Achselhöhle usw. Die Mitteltemperatur beträgt im Rektum  $37,5^{\circ}$ , in der Mundhöhle  $37,2^{\circ}$  und in der Achselhöhle  $37,0^{\circ}$  (oder  $98,6$  F). Die Körpertemperaturen sind also an verschiedenen Stellen verschieden. In Krankheitszuständen können die Temperaturen bis  $42^{\circ}$  ansteigen — Fieber — und bis  $35^{\circ}$  sinken. In außergewöhnlichen Fällen wurden noch höhere und tiefere Temperaturen beobachtet.

**246.** Ein **medizinisches Maximalthermometer** muß somit von etwa  $35$  bis  $42^{\circ}$  C reichen; jeder einzelne Grad ist noch in Zehntel geteilt. Es sind zwei Haupttypen in Gebrauch: die Stiftvorrichtung (Fig. 158) und die Hicks'sche Verengung (Fig. 159). Im ersteren Falle ragt vom Boden

des Gefäßes ein dünnes Glasstielchen bis knapp in die Kapillare (bis *a*) hinein, im zweiten Falle ist die Kapillare in zwei (aus Glasbläser-technischen Gründen) enge Kanäle *k* geteilt. In beiden Fällen handelt es sich um eine Verengung einer kleinen Stelle der Thermometerkapillare. Dehnt sich das Hg infolge einer Erwärmung aus, so ist die Kraft der Ausdehnung eine sehr große und das Hg wird durch diesen Engpaß in der Kapillare ruckweise hindurchgepreßt. Anders beim Abkühlen; hier reißt der Quecksilberfaden in der Kapillare, das unten befindliche Hg zieht sich zusammen, indes der abgetrennte Faden stecken bleibt. In Figg. 158 und 159 sieht man das untere Fadenende bei *a* resp. *k*. Es dauert nun immer einige Minuten — etwa 10 — bis z. B. die Luft in der geschlossenen Achselhöhle genau die Maximaltemperatur angenommen hat. Das Thermometer steigt während dieser Zeit und bleibt dann auch nach Entnahme aus der Körperhöhle auf dem höchsten Stande, so daß es bequem abgelesen werden kann. Vor einem neuerlichen Gebrauch ist der abgerissene Faden durch entsprechendes Schütteln oder Schleudern des Thermometers wieder in das Quecksilbergefäß zurückzubringen.

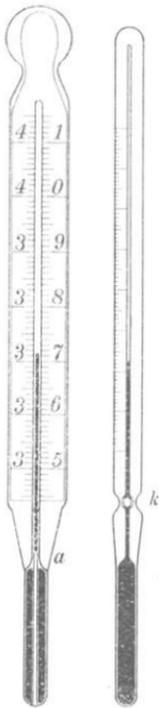


Fig. 158. Fig. 159.

Ist dieser abgerissene Faden zu lang, so ergeben sich bei der nachträglichen Abkühlung auf Zimmertemperatur Fehlerquellen: bei der Hick'schen Type bis 0,02, bei der Stabtype 0,07°, weil in letzterem Falle der Faden mehr unten reißt.

Die Ableseskala soll (Parallaxe § 11) möglichst nahe der Hg-Kapillare sein. Man unterscheidet diesbezüglich Einschluß- und Stabthermometer. Man kann einmal die auf Milchglas geätzte Skala in das äußere Rohr hineinstecken und oben zuschmelzen (Messingkappen sind zu vermeiden, weil beim Reinigen Flüssigkeit ins Innere eindringen kann). Die Befestigung sei so, daß eine Verschiebung der Skala unmöglich wird; man macht überdies auf der äußeren Röhre einen Kontrollstrich bei 37°, der jede Skala-verschiebung gleich sichtbar macht. Fig. 158 gibt ein solches Einschlußthermometer. Fig. 159 ist ein Stabthermometer; hier ist die Skala außen am Rohre eingätzt. Das hat zwar den Vorzug einer Unverschiebbarkeit der Bezifferung, überdies wird das Ganze dünner und das Hg-Gefäß kleiner, so daß die Temperaturanzeigen rascher erfolgen. Die Reinigung der Strichätzungen ist aber sehr schwer; den verschiedenen Krankheitskeimen gegenüber ist eine einheitliche Reinigungsvorschrift kaum möglich.

Als vor kurzem die amtliche Prüfung der Fieberthermometer in fast allen deutschen Bundesstaaten vorgeschrieben wurde, erwiesen sich z. B. von 2419 Thermometer 1551 als falsch! Solche Thermometerfehler können in vielen Fällen, z. B. bei Typhus- und Kindbettfieber die unangenehmsten Folgen haben.

Am besten erscheint ein Stabthermometer, in eine dünne Glasröhre eingeschmolzen (H. F. Wiehe).

**247. Amtliche Prüfungen.** Es gibt in allen Ländern eigene staatliche Anstalten, z. B. die physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg oder die Großherzogliche Prüfungsanstalt in Ilmenau oder das k. k. Normal-Eichamt in Wien usw., welche die Vergleichung von Thermometern (auch Fieberthermometern) mit einem Luftthermometer oder mit einem nach diesem geeichten Normalthermometer gegen eine billige Taxe besorgen. Man verwende nur solche Thermometer und lasse überdies nach längeren wissenschaftlichen Untersuchungen die verwendeten Thermometer neuerlich nachprüfen, da jedes Thermometer sowohl säkulare Veränderungen (zeitliche Verschiebungen des Nullpunktes), als auch thermische Nachwirkung (Verschiebung des Nullpunktes nach starken Erhitzungen) zeigt. Moderne Thermometer mit Jenaer Normalglas sind von solchen Veränderungen fast frei.

**248. Thermostaten.** Bei vielen physikalischen, chemischen oder biologischen Versuchen ist es oft notwendig, die Temperatur irgendeines Raumes, z. B. eines Brutschrankes, Wärmekastens oder Flüssigkeitsbades durch längere Zeit konstant zu erhalten.

Der Wärmeregulator ist irgendein Thermometer, das nach Erreichung einer bestimmten Temperatur  $t$  die Wärmequelle, z. B. Gasflamme oder elektrischen Heizstrom, absperrt und beim Sinken der Temperatur unter  $t$  wieder einschaltet. Solche Thermostaten gibt es sehr viele; Fig. 160 mag als einfaches schematisches Beispiel dienen. Das Gefäß  $g$  enthält Luft oder eine Flüssigkeit, z. B. Toluol, unten durch Hg abgesperrt, in das eine Röhre  $r$  hineinreicht. Ein Leuchtgasstrom geht von  $a$  über  $o$  durch  $m$  zum Heizbrenner  $B$ . Der Hahn  $h$  sei fast geschlossen. Dehnt sich die Luft oder das Toluol in  $g$  aus, so steigt das Hg in  $r$  und sperrt den Gasstrom bei  $o$  ab. Die Flamme verlöscht fast, denn nur der kleine Leuchtgasnebenstrom durch den kaum geöffneten Hahn  $h$  verhindert ein vollständiges Verlöschen. Sinkt die Temperatur der Badesflüssigkeit in  $W$  (oder der Luft in irgendeinem Wärmekasten), so macht das sinkende Hg die Hauptzuströmung bei  $o$  wieder frei, die Flamme wird wieder groß usw. Dadurch, daß man die mittlere Röhre  $ao$  höher oder tiefer stellt, erfolgt dieser Abschluß bei höherer oder tieferer Temperatur. Man kann so auf eine bestimmte Temperatur des Bades einstellen, welche trotz veränderlicher Gaszufuhr dauernd (auf etwa  $0,1^{\circ}\text{C}$  konstant) bleibt.

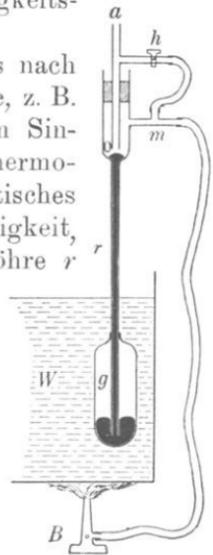


Fig. 160.

**249.** Wir haben bereits in Fig. 150 ein **Gasthermometer** gezeichnet. Ist der Ausdehnungskoeffizient des Gases einmal festgelegt, so gibt der Druck eines konstanten Volumens bei  $t^0$ , nämlich  $p_t = p_0 (1 + \alpha t)$  das  $t$ , wenn  $p_t$  und  $p_0$  gemessen werden, wobei aber eine Reihe von Korrekturen, besonders wegen Ausdehnung des Glases und Quecksilbers vorzunehmen sind. Wasserstoff eignet sich am besten für Gasthermometer.

### Wärmemenge.

**250. Kalorie.** 1 kg Wasser und 50 kg Wasser von  $100^0$  zeigen dieselbe Temperatur. Trotzdem mußte man z. B. zur Erwärmung dieser Wassermengen im zweiten Falle 50 mal mehr Gas verbrennen. Dafür enthalten aber die 50 kg Wasser auch viel mehr Wärme; durch Überschütten dieser 50 kg in eine Badewanne mit kaltem Wasser wird diese viel mehr erwärmt, als durch Überschütten des 1 kg Wassers.

Der Begriff der Temperatur allein genügt also nicht, um die Wärmerscheinungen quantitativ beschreiben zu können. Wir müssen noch einen zweiten Begriff, den der Wärmemenge, betrachten. Unter Einheit der Wärme, einer Kilogrammkalorie — kg Kal — versteht man jene Wärmemenge, welche notwendig ist, um 1 kg Wasser von  $14,5^0$  C auf  $15,5^0$  C zu erwärmen. Handelt es sich um die Erwärmung einer größeren Wassermenge von z. B. 5 kg, so wird man 5 kg Kal benötigen. Soll dieselbe Menge nicht um  $1^0$ , sondern z. B. um  $10^0$  erwärmt werden, so werden wir wieder die zehnfache Menge, das sind  $5 \cdot 10$  kg Kal in toto brauchen. Neben dieser sog. großen Kalorie verwendet man auch oft die sog. Grammkalorie — g Kal — das ist jene Wärmemenge, welche 1 g Wasser von  $14,5^0$  C auf  $15,5^0$  C erwärmt.

Umgekehrt werden  $n$  kg Wasser von der Temperatur  $t'$  auf die niedrigere Temperatur  $t$  abkühlen, wenn wir  $n (t' - t)$  kg Kal aus diesem Wasser herausnehmen.

**251. Spezifische Wärme.** Denken wir uns 1 kg Wasser auf einem Herde. Der beobachtete Temperaturanstieg sei  $1^0$  C pro min; dann wissen wir, daß die Wärme, welche dieser Herd pro min hergibt, 1 kg Kal ist. Bringen wir nun statt des Wassers 1 kg irgendeines anderen Körpers an dieselbe Stelle, so bemerken wir im allgemeinen einen rascheren Temperaturanstieg. Die Erwärmbarkeit fast aller Körper ist eine leichtere als die von Wasser. Hätten wir z. B. einen Temperaturanstieg von  $1^0$  C pro  $\frac{1}{2}$  min zu verzeichnen, so könnten wir daraus den rohen Schluß ziehen, daß 1 kg dieser Substanz schon durch  $\frac{1}{2}$  kg Kal um  $1^0$  C erwärmt wird.

Man nennt jene Anzahl kg Kal (oder g Kal), welche 1 kg (oder 1 g) irgendeiner Substanz um  $1^0$  C erwärmt, die spezifische Wärme dieser Substanz.

Wenn wir einen Komplex von mehreren Körpern, z. B. einen Topf mit einer darin befindlichen Flüssigkeit erwärmen, so können wir in bezug auf die Erwärmbarkeit dieses Systems uns immer eine so große Wassermasse denken, daß diese die gleiche Erwärmbarkeit besitzt. Man nennt dann diese Wassermenge die Wärmekapazität oder den kalorimetrischen Wasserwert des Systems.

**252. Mischungsmethode.** Wollen wir die spezifische Wärme  $s$  irgendeines Körpers (z. B. von Kupfer) bestimmen, so werden wir eine bestimmte Menge,  $n$  g (z. B. 80 g Kupfer) auf die Temperatur  $t'$  (z. B.  $100^{\circ}\text{C}$ ) erhitzen. In irgendeinem dünnwandigen Gefäße, einem Wasserkalorimeter, sei dann eine Wassermenge von  $N$  g (z. B. 300 g) mit der Temperatur  $t$  (z. B.  $15^{\circ}\text{C}$ ). Werfen wir nun den erhitzten Körper ins Wasser, so wird der warme Körper Wärme abgeben und das kältere Wasser diese Wärme aufnehmen; es tritt die Ausgleichstemperatur  $\tau$  (z. B.  $17^{\circ}\text{C}$ ) ein. Die vom warmen Körper abgegebene Wärmemenge ist dann  $sn(t' - \tau)$  g Kal (in unserem Beispiel  $s \cdot 80(100 - 17)$  g Kal). Dieselbe Anzahl Kalorien muß aber, da nichts verloren geht, im Wasser zum Vorschein kommen. Beobachtet wurden  $N(\tau - t)$  g Kal (in unserem Beispiele  $300(17 - 15)$  g Kal). Aus der Gleichung

$$sn(t' - \tau) = N(\tau - t) \quad \text{resp.} \quad s80(100 - 17) = 300(17 - 15)$$

läßt sich, da alle Größen bis auf  $s$  bekannt sind,  $s$  bestimmen. Für Kupfer ist  $s = 0,09$ .

Die Ausführung des Versuches sieht in Wirklichkeit folgendermaßen aus. Die Wärmebestimmung erfolgt in Gefäßen, die man Kalorimeter nennt. Dieselben sind gewöhnlich zylindrisch und aus sehr dünnem Messingblech verfertigt. Um Wärmeverluste oder Erwärmungen von außen her möglichst einzuschränken, steht dieses Kalorimetergefäß auf drei Korkspitzen in einem zweiten, größeren, einschließenden Gefäß. In dem Kalorimetergefäß befindet sich ein in zehntel Grad eingeteiltes Thermometer und ein Rührer, der durch irgendein Uhrwerk fortwährend auf und ab bewegt wird. Der zu untersuchende, aus kleinen Stücken bestehende Körper ist vorher in einer allseitig von siedendem Wasser umgebenen Metalleprovette und wird dann möglichst rasch aus der Eprovette heraus ins Kalorimeter geworfen. Bei einer genauen Bestimmung sind Korrekturen wegen des Wasserwertes des Kalorimetergefäßes, des Rührers und Thermometers anzubringen, da ja auch diese, nicht nur das Wasser allein im Kalorimeter erwärmt werden. Ebenso muß auf die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung Rücksicht genommen werden.

Wir können dieselbe Methode auch zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten anwenden, indem wir einfach die Flüssigkeit in einige Glaskugeln einschmelzen und den Wasserwert der Glaskugeln in Abrechnung bringen. Andere Methoden der Bestimmung der spezifischen Wärme werden wir später kennen lernen.

**253. Spez. Wärme bei verschiedenen Temperaturen.** In dem früheren Beispiele fanden wir die spezifische Wärme des Kupfers mit 0,09; das gilt für das Temperaturintervall  $15^{\circ} - 100^{\circ}$  C. Hätten wir das Kupfer auf  $300^{\circ}$  C erhitzt, so würden wir einen etwas größeren Wert gefunden haben, weil nämlich die spezifische Wärme der festen Körper bei höheren Temperaturen eine größere ist. Die Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur muß auch bei genauen Versuchen in Rechnung gezogen werden. Darum bei Definition der Kalorie (§ 250) die Angabe 14,5 bis  $15,5^{\circ}$  C.

**254. Das Gesetz von Dulong und Petit** (1819) lautet: das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht, die sogenannte Atomwärme, ist für die meisten festen chemischen Elemente ungefähr gleich 6,2; z. B.:

Element	Atomgewicht	Spez. Wärme	Atomwärme
Blei .....	206,9	0,0310	6,4
Platin .....	194,8	0,0324	6,3
Kupfer .....	63,6	0,093	6,0
Aluminium .....	97,1	0,22	6,0
usw.			

Genau kann das Gesetz nicht sein, da die spezifische Wärme mit der Temperatur sich ändert. Bei tiefen Temperaturen wird die spezifische Wärme überraschend klein. Bei  $-233^{\circ}$  ist (nach Nernst) die Atomwärme für Kupfer 0,83, für Aluminium 0,47. Die Erklärung der Abnahme der spezifischen Wärmen mit sinkender Temperatur bildet derzeit eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen Physik.

Bei einigen Elementen, besonders bei kleinem Atomvolumen (d. i. Atomgewicht durch Dichte) stimmt das Gesetz nicht. Gleichwohl bildete es früher einen der vielen Anhaltspunkte bei der ersten Bestimmung mancher Atomgewichte.

**255.** Die beim Abkühlen oder Erwärmen eines festen oder flüssigen Körpers eintretenden Volumänderungen sind verhältnismäßig klein. Ganz anders aber bei den Gasen. Darum müssen wir **bei den Gasen zwei verschiedene spezifische Wärmen** unterscheiden: nämlich  $s_v$ , die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und  $s_p$ , die spezifische Wärme bei konstantem Druck.

Wollte man  $s_v$  etwa so wie die spezifische Wärme von Flüssigkeiten (§ 252) nach Einschmelzen des Gases in Glaskugeln bestimmen, so würde die zur Verfügung stehende Gasmasse so minimal sein, daß jede Beobachtung unmöglich wäre.  $s_v$  kann man nur indirekt bestimmen, wenn der Wert von  $s_p$  bekannt ist. (Die entsprechenden theoretischen Überlegungen sind in § 262 gegeben.)

**256. Die direkte Bestimmung von  $s_p$** , geschieht in folgender Weise. Man leitet einen Gasstrom zuerst durch eine Metallschlangentröhre, die in einem heißen Ölbad liegt. Eine Fortsetzung dieses Rohres führt durch ein Wasserkalorimeter hindurch. Das im Ölbad erhitzte Gas strömt durch diese zweite Schlangentröhre unter konstantem Druck und gibt seine Wärme ab. Aus dem Wasserwert und dem Temperaturanstieg des Kalorimeters, dem Temperaturabstieg des Gases — d. h. Gastemperatur vor dem Eintritt weniger Gastemperatur nach dem Austritt aus dem Kalorimeter — und der Gasmenge, läßt sich wie bei einer Mischungsmethode  $s_p$  finden, z. B. für Luft 0,239, für Wasserstoff 3,4 usw.

### Mechanische Wärmetheorie. — 1. Hauptsatz.

**257. Reibungswärme.** Wir sahen bereits in der Mechanik, daß Energie nie verloren gehen kann. Dieser Grundsatz war seit langem bekannt, wie die Betrachtung des Stevinus (§ 59) zeigte. Bei solchen rein mechanischen Überlegungen mußten aber stets Einschränkungen gemacht werden wegen des störenden Einflusses der Reibung. Eine Verallgemeinerung des zunächst nur für die Mechanik als gültig erkannten Energieprinzips war erst möglich, als man einsah, daß ein Ersatz, ein Äquivalent für die durch Reibung verloren gegangene mechanische Energie in der durch die Reibung erzeugten Wärme zu suchen sei. Bis zu Beginn des vorigen Jahrhunderts faßte man ziemlich allgemein die Wärme als einen unwägbareren Stoff („Imponderabile“) auf, der in heißen Körpern in größerer Menge vorhanden sei als in kalten und der von einem Körper in einen anderen bei Berührung überfließen könne; diesen Wärmestoff nannte man Caloricum.

**258.** Graf **Rumford** zeigte (1798), daß diese Vorstellung unhaltbar sei. Er brachte ein Kanonenrohr, die Öffnung nach oben, vertikal in ein Faß mit Wasser. In das Kanonenrohr kam ein großer stumpfer Bohrer, der mittels Querstangen durch Pferde um seine Vertikalachse gedreht wurde. Die dabei entstehende große Reibung brachte das Wasser im umschließenden Fasse zum Sieden und Verdampfen. Nun konnte dieser Versuch beliebig lang fortgesetzt werden. Es hätte also der Wärmestoff, der nach der damaligen Auffassung durch die Reibung aus dem Bohrer oder Kanonenrohre herausgequetscht werden sollte, unerschöpflich sein müssen, was natürlich physikalisch unmöglich ist. Rumford sprach damals schon klar die Meinung aus, daß die Wärme nichts anderes sei als die bei der Reibung scheinbar verloren gegangene Energie der mechanischen Bewegung.

**259.** Diese Versuche wurden später von **Joule** (1840—1850) in verschiedener Weise variiert. Einer dieser vielen Versuche ist schematisch in

Fig. 161 dargestellt. In der Mitte eines kleinen Wasserkalorimeters drehen sich mehrere Schaufeln  $s$  um eine Vertikalachse, wobei sie an feststehenden Scheiben  $r$  knapp vorüber müssen. Die

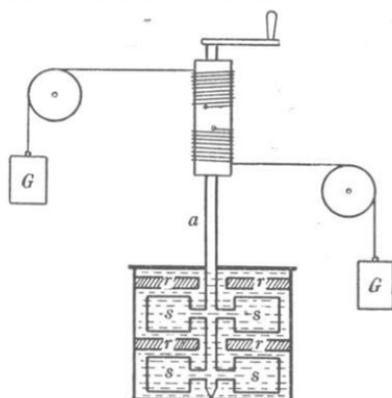


Fig. 161.

wobei sie an feststehenden Scheiben  $r$  knapp vorüber müssen. Die Drehung dieser Schaufeln wird durch um die Achse  $a$  gewickelte Schnüre verursacht, welche um Rollen laufen und an deren Enden je ein Gewicht  $G$  hängt. Indem diese Gewichte (infolge der Reibung im Kalorimeter) ganz langsam zu Boden sinken, leisten sie Arbeit und diese Arbeit erwärmt das Wasser. Da die fallenden Gewichte fast ohne Geschwindigkeit und daher ohne kinetische Energie an der tiefsten Stelle ankommen, so berechnet sich die beim Fallen verschwundene Energie einfach als Fallhöhe mal Gewichtskraft in Ergs. Diese verschwindende Energie ist in die Kalorimeterwärme, d. i. Temperaturanstieg mal Wasserwert verwandelt worden.

**260. Mechanisches Wärmeäquivalent. Erster Hauptsatz.** Als bestes Ergebnis solcher und ähnlicher moderner Versuche fand man, daß

1 g Kal sich verwandeln läßt in (äquivalent ist mit)  $4,188 \cdot 10^7$  Erg (oder 4,188 Joule); es ist 4,2 das mechanische Wärmeäquivalent. Haben wir irgendwelche Anzahl g Kal in Arbeit zu verwandeln, so ist diese Zahl mit 4,2 zu multiplizieren, um Joule zu erhalten. Umgekehrt:

1 Joule äquivalent mit  $1/4,188$  oder rund 0,24 g Kal oder

1 Watt äquivalent mit 0,24 g Kal pro sek.

0,24 g Kal ist das kalorische Arbeitsäquivalent.

Im alten Arbeitsmaße „Kilogramm meter“ ausgedrückt, heißt dies Ergebnis 427 m kg sind äquivalent mit 1 kg Kal.

Auf spekulativem Wege (§ 262) hatte der Arzt Robert Mayer schon im Jahre 1842 diese Zahl der Größenordnung nach richtig bestimmt. Die allgemeinste Darstellung des Gesetzes der Erhaltung der Energie lieferte Helmholtz 1847, welcher zeigte, daß nicht nur die Wärme, sondern auch alle anderen uns bekannten Energieformen, z. B. elektrischer und magnetischer Natur durch das Energiesetz bestimmt werden. Die Gleichung  $0,24 \text{ g Kal} = 1 \text{ Joule}$  gilt als erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Er sagt aus, daß Wärme sich in Arbeit und Arbeit sich in Wärme verwandeln läßt, wobei stets die Umwandlung durch obige Äquivalenzahl bestimmt ist. 0,24 oder  $A$  heißt das kalorische Arbeitsäquivalent, weil, wenn wir irgendeine mechanische Energie in Joule ge-

geben haben, wir diese Zahl mit 0,24 multiplizieren müssen, um g Kal zu erhalten.

Eine Pferdekraft = 736 Watt (oder Joule pro sek) kann  $0,24 \cdot 736$  g Kal pro sek liefern.

**261. Kompressionswärme bei Gasen.** Komprimieren wir ein Gas, so ist dazu Arbeit, Energie, nötig. Das Gas muß genau der Arbeit entsprechend wärmer werden. Lassen wir ein komprimiertes Gas unter äußerer Arbeitsleistung, d. i. unter Energieverlust sich ausdehnen, so muß sich das Gas abkühlen. Eine solche Abkühlung findet aber nicht statt, wenn ein ideales Gas in einen luftleeren Raum hineinströmend sich expandiert; hier ist ja kein äußerer Gegendruck zu überwinden, also keine Arbeit zu leisten.

**262. Berechnung von  $s_e$  aus  $s_p$  und  $A$ .** Mit Hilfe des bekannten kalorischen Arbeitsäquivalentes  $A$  und der bekannten spezifischen Wärme bei konstantem Drucke  $s_p$  läßt sich für die Gase die spezifische Wärme bei konstantem Volumen  $s_e$  berechnen. Wir haben  $1 \text{ cm}^3$  Luft in einem Zylinder, dessen Grundfläche  $1 \text{ cm}^2$ , dessen Höhe also  $1 \text{ cm}$  ist; Gas-temperatur  $0^\circ \text{ C}$ ; gewöhnlicher Atmosphärendruck, d. i. ca.  $10^6$  Dynen pro  $\text{cm}^2$ . Wir wollen diese  $0,00129 \text{ g}$  Luft (§ 139) in zwei verschiedenen Weisen auf  $273^\circ \text{ C}$  erwärmen.

1. Der Kolben sei fest (Fig. 162), das Volumen also konstant. Die zur Erwärmung von  $0^\circ \text{ C}$  auf  $273^\circ \text{ C}$  nötigen g Kal sind

$$0,00129 \cdot 273 \cdot s_e.$$

2. Der als gewichtslos gedachte Kolben des Gefäßes kann diesmal beim Erwärmen so in die Höhe gehen, daß der Druck konstant bleibt (Fig. 163). Bei der Erwärmung von  $0^\circ \text{ C}$  auf  $273^\circ \text{ C}$  oder von der absoluten Temperatur 273 auf  $2 \cdot 273$ , verdoppelt sich aber bei konstantem Druck das Luftvolumen, der Kolben geht also um  $1 \text{ cm}$  hinauf, so daß aus dem ursprünglichen  $1 \text{ cm}^3$  jetzt  $2 \text{ cm}^3$  Volumen werden. Die diesmal gebrauchte Kalorienanzahl ist

$$0,00129 \cdot 273 \cdot s_p.$$



Fig. 162.

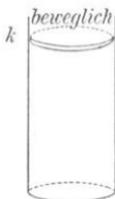


Fig. 163.

Letztere Wärmemenge muß größer sein, weil der Kolben Arbeit geleistet;  $(0,00129 \cdot 273 s_p - 0,00129 \cdot 273 s_e)$  ist äquivalent mit der äußeren Arbeit oder mit Kraft mal Weg oder mit  $10^6 \text{ Dyn} \cdot 1 \text{ cm} = 0,1 \text{ Joule}$ . Wenn  $A$  das mechanische Wärmeäquivalent ist, so haben wir also

$$0,00129 \cdot 273 (s_p - s_e) = A \cdot 0,1.$$

Nun ist  $s_p$  bekannt,  $0,238$  (§ 256); ebenso ist  $A$  bekannt,  $0,24$ . Daraus ergibt sich

$$s_e = 0,1694.$$

Robert Mayer machte es umgekehrt. Er kannte  $s_p$  und  $s_v$  und berechnete  $A$ . Die Zahl, die er fand, war, weil die Werte von  $s$  ungenau waren, auch ungenau. Sein Gedankengang war aber ganz korrekt.

**263.  $p \cdot \Delta v$  als Kompressionsenergie.** Denken wir uns ein Gas in einem Vertikalzylinder oben mit einem verschiebbaren Kolben verschlossen. Der Kolben, den wir uns gewichtslos denken, habe die Querfläche  $q$ ; der auf dem  $\text{cm}^2$  lastende Druck sei  $p$ ; der Gesamtdruck auf  $q$  also  $pq$ . Wird der Kolben um ein sehr kleines Stückchen  $\Delta s$  hineingeschoben, so ist die dazu nötige Arbeit, d. i. (Kraft mal Weg)  $= pq \cdot \Delta s$ . Die Länge  $\Delta s$  muß sehr klein sein, weil wir nur für ein unendlich kleines Komprimieren den Druck  $p$  als unverändert annehmen können. Querschnitt  $q$  mal der kleinen Länge  $\Delta s$  ist aber das ganz kleine Volumen  $\Delta v$ , um welches  $v$  verkleinert wird. Für eine ganz kleine Volumänderung ist also die nötige Kompressionsarbeit  $p \cdot \Delta v$ . Ebenso groß ist natürlich die beim Expandieren gewonnene Energie.

**264.  $\int p dv$ .** In Fig. 164 bezeichnet wie in Fig. 152 jede Ordinate den Druck  $p$ , der zu dem durch die Abszisse dargestellten Volumen  $v$  gehört. Ein Gas werde aus dem Zustande  $b$  längs eines Weges, den die Linie  $bca$  angibt, in den Zustand  $a$  komprimiert. Jeder Punkt dieses Weges, z. B. auch  $c$ , hat einen bestimmten Druck  $p$  und eine bestimmte

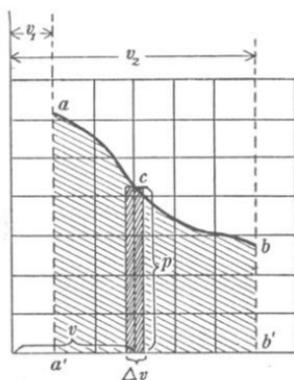


Fig. 164.

Abzisse oder Volumen  $v$  und eine bestimmte Temperatur; wären nämlich alle Isothermen eingezeichnet, so gäbe jede Isotherme, die durch irgendeinen der Punkte  $a$ ,  $b$  oder  $c$  geht, die entsprechende Temperatur an. Welche Arbeit ist nötig zur Komprimierung von  $b$  auf  $a$  längs  $bca$ ? Im Punkte  $c$  ist die Arbeit für die Komprimierung  $\Delta v$  gleich  $p\Delta v$ , sie ist gleich der Fläche des dunkel schraffiert gezeichneten Parallelogrammes. Bilde ich diese Parallelogramme der Reihe nach für möglichst viele Punkte, zwischen  $a$ ,  $c$  und  $b$  und addiere sie, so gibt die lichtschraffierte Fläche  $acbb'a'$  die Summe aller stufenweisen Kompressionsarbeiten und die verlangte Gesamtarbeit, die in das Gas hineingesteckt werden muß. Umgekehrt gibt diese Fläche jene Arbeit, welche das Gas leisten kann, wenn es sich längs des Weges  $acb$  expandiert. Man nennt diese Fläche ein „bestimmtes Integral“ von  $p \cdot dv$  und hat dafür das Zeichen gewählt

$$\int_{v_2}^{v_1} p dv.$$

**265. Adiabaten.** Wenn wir ein Gas isothermisch komprimieren, müssen wir die bei der Zusammenpressung entstandene Wärme immer ableiten; nur so kann die Temperatur konstant erhalten werden. Es ist aber auch möglich ein Gas adiabatisch, d. h. undurchlässig für Wärme zu komprimieren, so daß die entstandene Wärme immer darinnen bleibt. Dann wird der Gesamtdruck

wegen dieser auftretenden Erwärmung beim Komprimieren rascher ansteigen als bei isothermer Zusammendrückung. Solche Adiabaten laufen also steiler als die Isothermen. Ist in Fig. 165  $I$  eine Isotherme mit der Temperatur  $t$ , so ist die (punktirt gezeichnete) Adiabate  $A$  steiler. Die Temperatur von  $a$  sei  $t - \vartheta$  und die des Punktes  $c$  sei  $t + \delta$ .

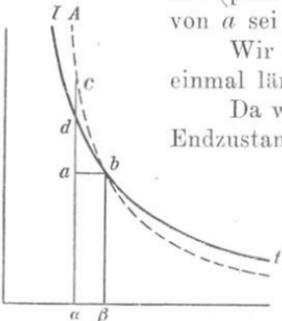


Fig. 165.

Wir nehmen eine Zustandsänderung des Gases vor. Und zwar einmal längs  $adc$ , ein anderes Mal längs  $abc$ .

Da wir hier vom gleichen Anfangszustande  $a$  zu dem gleichen Endzustande  $c$  kommen, müssen die für diese beiden Änderungen nötigen Energien gleich sein.

1. Weg  $adc$ : Erwärme ich die Gasmenge  $m$  bei konstantem Volumen von  $a$  über  $d$  nach  $c$ , also um das Temperaturintervall  $\vartheta + \delta$ , so ist die dazu nötige Wärme  $ms_v(\delta + \vartheta)$ , wobei  $s_v$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet.

2. Weg  $abc$ . Verändern wir den Gaszustand aber auf dem Wege  $abc$ , so haben wir für  $ab$  die Wärmemenge  $ms_p\vartheta$  nötig, der Weg  $bc$  als adiabatisch braucht keine Wärme. Während aber auf dem ersten Wege  $adc$ , weil das Volumen konstant, keine Arbeit zu leisten war, ist das auf dem zweiten Wege anders. Wenn die Gasmenge sich bei konstantem Druck von  $a$  nach  $b$  ausdehnt, so leistet sie eine Arbeit gleich der Fläche  $\alpha\beta ba$ ; bei dem Komprimieren von  $b$  auf das alte Volumen nach  $c$  muß in das Gas eine Arbeit gleich der Fläche  $\alpha\beta bc$  hineingesteckt werden. Ist  $ac$  sehr klein gegen  $a\alpha$ , so sind diese Flächen fast gleich und man kann die auf dem Wege  $ab$  abgegebene und die auf dem Wege  $bc$  hineingesteckte Arbeit als gleich ansehen. Da also die Arbeiten auf diesen Wegen  $ab$  und  $bc$  sich aufheben, so muß sein

$$ms_v(\delta + \vartheta) = ms_p\vartheta \quad \text{oder} \quad \frac{s_p}{s_v} = \frac{\delta + \vartheta}{\vartheta}.$$

Da sich (§ 231) bei konstantem Volumen die Temperaturzunahmen wie die Druckzunahmen verhalten, ist  $\frac{s_p}{s_v}$ , meistens mit  $k$  bezeichnet, auch gleich dem Druckverhältnisse  $\frac{ac}{ad}$ .

**266.** Mit Hilfe dieser Beziehungen bestimmte (1819) Clement und Desormes das **Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen**. Ein großer Glasballon  $G$  (Fig. 166), gut gegen Wärmeverluste nach außen isoliert, hat oben einen Hahn  $H$  mit großer Durchbohrung und irgendein Manometer  $M$  mit beliebigen Druckeinheiten. Zuerst sei der Hahn geschlossen und das Ganze habe Zimmertemperatur; der Druck der Luft sei um  $h$  oder  $ac$  kleiner als der gewöhnliche Luftdruck: Zustand  $b$  in Fig. 165. Dann macht man den Hahn auf und rasch wieder zu, so daß für einen Moment der Atmosphärendruck geherrscht hat: Zustand  $c$  in Fig. 165. Bei diesem Lufteinströmen ist auch (adiabatisch) Erwärmen eingetreten und man

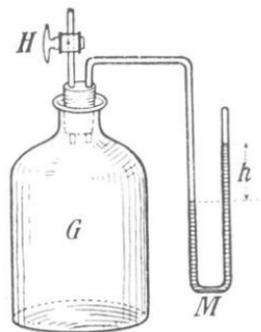


Fig. 166.

wartet etwa eine Stunde, bis alles wieder zur Zimmertemperatur abgekühlt ist: Zustand  $d$  in Fig. 165. Der Glasballon wirkt wie ein Luftthermometer und bei dieser Abkühlung auf Zimmertemperatur zeigt das Manometer einen neuerlichen Unterdruck  $h'$ . Es ist also  $ac = h$  und  $dc = h'$ , also

$$k = \frac{h}{h - h'}$$

Statt von Luftverdünnung kann man auch von Luftverdichtung (Fig. 166) ausgehen; die Formel bleibt dieselbe. Sehr genaue derartige Versuche von Röntgen ergaben für Luft  $\frac{s_p}{s_v} = k = 1,4053$ .

**267.** Nach Newton ist die **Schallgeschwindigkeit**  $c = \sqrt{\frac{P}{d}}$ , wo  $P$  die Elastizität und  $d$  die Dichte in absolutem Maße sind. Das ergibt z. B. für Wasser den wirklichen Wert; für Luft aber nur 280 m/sek, wenn man für die Gaselastizitätsverhältnisse das Boyle-Mariotte'sche Gesetz verwendet. — Laplace zeigte nun, daß  $c = \sqrt{\frac{P}{d}k}$ , weil die Verdichtungen und Verdünnungen in einer Schallwelle nicht isothermisch, sondern adiabatisch vor sich gehen, d. h. die Erwärmungen und Abkühlungen (hervorgerufen durch die Verdichtungen und Verdünnungen) in den Knoten folgen so rasch aufeinander, daß irgendein Wärmeausgleich durch Wärmeleitung oder Strahlung nicht erfolgt.

Aber nur für zweiatomige Gase ist  $k = 1,4$ , für einatomige 1,6. Die Frage, ob Gasmolekel ein- oder zweiatomig sind, wird also am raschesten durch eine Bestimmung von  $c$  mittels Kundt'scher Röhre (§ 195) gelöst.

### Bewegungshypothese der Wärme.

**268. Wärme als Molekularbewegung.** Weil beim Erzeugen einer bestimmten Wärmemenge immer eine bestimmte andere Energieart verschwindet, die Wärme also an Stelle irgendeiner scheinbar verschwundenen Energie auftritt, ist auch die Wärme eine Form der Energie. Noch aber wissen wir nicht, ob diese Wärmeenergie kinetischer oder potentieller Natur ist. Die Oberfläche erhitzter Körper sendet Wärmestrahlen aus, welche, wie wir später sehen werden, eine Bewegung darstellen; hier herrscht also sicher Bewegung und darum ist die Annahme ziemlich wahrscheinlich, daß die Wärme eine Bewegungsform sei. Da aber ein Körper bei erhöhter Temperatur keinerlei sichtbare Bewegung aufweist, so müssen wir die Wärme als Bewegung der kleinsten Teilchen auffassen. Es sei aber ausdrücklich betont, daß diese Auffassung hypothetischer Natur ist, wenn auch so viel zugunsten dieser Auffassung spricht, daß man fast von Gewißheit sprechen kann.

Bei einem festen Körper denken wir uns jedes Molekel an seinem Platze fixiert. Es kann um diesen Platz herum begrenzte Schwingungen ausführen. Im flüssigen Körper ist dann dasselbe Molekel nicht mehr an

seinen Platz gebunden, sondern wandert fortwährend, an seinen Nachbarn knapp vorbeigleitend. Im gasförmigen Zustande sind die einzelnen Molekel weit voneinander entfernt und bewegen sich in geradlinigen Bahnen so lange, bis sie an die Wand oder an ein anderes Molekel anstoßen. In allen drei Aggregatformen aber werden auch die Atome innerhalb des Molekels und die Atomteile (Elektronen? § 747 und 771) innerhalb des Atoms hin und her schwingen.

**269.** Nimmt man die Gasmolekel als vollständig elastisch an, so ergibt sich eine überaus einfache Darstellung aller Gaserscheinungen. Diese **kinetische Gastheorie** hat aber nicht nur auf dem Gebiete der Gase, sondern auch im übertragenen Sinne bei Phänomenen flüssiger und fester Körper große Erfolge errungen.

**270. Mariotte'sches Gesetz.** Der Druck, den ein Gas auf seine einschließenden Wände ausübt, erklärt sich durch den Anprall der Molekel. Verkleinere ich einen Gasraum auf die Hälfte oder ein Drittel usw., so werden die Teilchen zweimal, dreimal usw. öfter an die Wand stoßen und es wird der Druck ein zweifacher, dreifacher usw. werden. Diese Vorstellung ergibt also ungezwungen das Boyle-Mariotte'sche Gesetz und man kann aus den experimentell bekannten Größen des Druckes und der Masse des eingeschlossenen Gases die Geschwindigkeit der Molekel berechnen.

**271. Regel von Avogadro** (1811). Von chemischen Gesichtspunkten ausgehend stellte Avogadro die Hypothese auf, daß, wenn  $n$  bei zwei verschiedenen Gasen Volumen, Druck und Temperatur gleich sind, sie auch gleich viel Molekel besitzen. Oder dasselbe mit anderen Worten: Das Verhältnis der Dichten zweier Gase muß auch gleich sein dem Verhältnisse der Molekulargewichte.

**272. Gasmolekelgeschwindigkeit.** Da also *ceteris paribus* der Druck oder (nach der kinetischen Gastheorie) die Wirkung des Anpralles der gleichen Anzahl von Luft- oder Wasserstoff- oder Kohlensäuremolekel immer dieselbe bleibt, trotzdem die Wasserstoffmolekel viel weniger Masse besitzen als die Luftmolekel und gar als die Kohlensäuremolekel, ist das nur möglich, wenn die molekulare Geschwindigkeit des Wasserstoffs größer ist als die der Kohlensäure. Eine Berechnung ergibt, daß diese Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Gasmolekel umgekehrt proportional ist der Wurzel aus der Dichte der Gase (in Übereinstimmung mit § 160). Die Geschwindigkeiten der Gasmolekel berechnen sich z. B. bei  $0^{\circ}$  für

Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Wasserstoff mit
461	492	392	1844 m'/sek.

**273. Gay-Lussac'sches Gesetz.** Wir sahen, daß der Druck eines Gases mit steigender Temperatur steigt. Die kinetische Gastheorie erklärt das in der Weise, daß die kinetische Energie der fortschreitenden Molekularbewegung der absoluten Temperatur proportional sei. Erwärmen wir also ein Gas, so steigern wir einfach die Geschwindigkeit der Molekularbewegung.

**274. Atmosphärenhöhe.** Nehmen wir den Durchschnitt der Molekelgeschwindigkeit des Stickstoffes, des Hauptbestandteiles der Luft mit rund 500 m/sek an, so würde ein Luftmolekel, das senkrecht nach aufwärts fliegt, so hoch fliegen wie ein mit 500 m/sek nach aufwärts geschossenes Projektil, d. h. 12500 m hoch (§ 26). Nun reicht aber unsere Atmosphäre viel höher. Höchste bemannte Ballonfahrt ca. 10 000 m, höchste unbemannte fast 40 000 m; Beobachtung von Wolken bis 28 km, von Meteoren, die erst durch Reibung in unserer Atmosphäre erglühen können, bis zu 200 km und mehr. Die höchsten Nordlichterscheinungen dürften bis zur Höhe von fast 500 km reichen. In solchen Höhen müssen also noch Gasspuren sein.

**275. Das Maxwell'sche Verteilungsgesetz** betont, daß die früher von uns angegebenen Geschwindigkeiten gewonnen seien aus dem Mittel der kinetischen Energien aller einzelnen Molekel; in Wirklichkeit ist aber bei dem fortwährenden Aneinanderprallen der Molekel keineswegs überall gleiche Geschwindigkeit möglich. Manche Molekel werden sich viel rascher und andere viel langsamer bewegen und wenn wir die Geschwindigkeiten der einzelnen Molekel eines Gases einzeln messen könnten, so würden sich sehr verschiedene Geschwindigkeiten (nach einer Wahrscheinlichkeitskurve, ähnlich der Fig. 167) ergeben. Daraus folgt, daß auch in Luft Geschwindigkeiten vorkommen werden, die den Wert 500 m/sek weit übersteigen. Auf diese Weise ist die Höhe unserer Atmosphäre keineswegs im Widerspruch mit den Ideen der kinetischen Gastheorie.

Aus solchen Überlegungen folgt auch, daß die sich rascher bewegenden Molekel eines weniger dichten Gases mehr an die Grenze der Atmosphäre gelangen werden. Am Erdboden besteht die Luft der Hauptsache nach ungefähr aus 78% Stickstoff, 21% Sauerstoff, 1% Argon und Spuren von anderen Gasen, darunter auch Wasserstoff. Diese Verteilung ändert sich mit der Höhe, so daß in Höhen über 100 km nur mehr Wasserstoff (oder ein noch leichteres Gas: Geokoronium) vorhanden sein dürfte.

**276. Wahrscheinlichkeitsrechnungen** spielen in der Physik eine große Rolle und werden wohl in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Wir können das Eintreten irgendeines Naturereignisses bestimmt voraussagen, wenn wir alle bedingenden Faktoren genau kennen. Wir können z. B.

die Temperatur, die in einem Wasserkalorimeter durch das Hineinwerfen eines warmen Körpers entsteht, genau vorausrechnen. Hingegen ist es unmöglich die Temperatur anzugeben, die z. B. irgendein bestimmtes Thermometer im Freien zur nächsten Silvestermitternacht in Wien zeigen wird. Wette ich hier z. B. auf  $+20^{\circ}\text{C}$  oder  $-30^{\circ}\text{C}$ , so wird wohl jedermann die Wette gegen mich halten; die Wahrscheinlichkeit ist gegen mich. Der Mittelwert aus einer Reihe von Jahren ergab z. B.  $-2^{\circ}\text{C}$  und die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß die Temperatur auch diesmal eine ähnliche sein wird.

Wenn ich den Sterbeprozentsatz bei einer bestimmten Krankheit, z. B. Tuberkulose und den Einfluß der Lebensstellung, ob arm oder reich, auf den günstigen oder ungünstigen Verlauf erfahren will, werde ich eine Statistik aus einer möglichst großen Zahl von Fällen zusammentragen und die Wahrscheinlichkeitsrechnung erlaubt mir

dann den Grad der Wahrscheinlichkeit vorauszurechnen, der meinen Prophezeiungen innewohnen wird. Auch dann kann meine Prognose im Einzelfall versagen. Sie wird aber im Mittel um so richtiger werden je größer die Zahl der Prognosen ist.

Wahrscheinlichkeitsrechnung ist überall da am Platze, wo eine sehr große Zahl von beobachteten, statistisch bearbeiteten Fällen vorliegt und auch die Prognosen auf viele Zukunftsfälle bezogen werden.

Nehmen wir an, ein Schütze schieße nach einem bestimmten vertikalen Brett in einem Brettzaun (Fig. 167 oben schraffiert gezeichnet). Der Einfachheit wegen wollen wir uns um Abweichungen nach oben und unten nicht kümmern, sondern nur darum, wie oft das Ziel (schraffiertes Brett) und wie oft durch Fehlschüsse die Nachbarbretter getroffen werden.

Ich schreibe diese Zahlen längs einer horizontalen Linie, Fig. 167 oben, an Punkte, welche den Mittellinien der Bretter entsprechen. Treffer waren z. B. 290, Fehlschüsse auf das Nachbarbrett links oder rechts je 260 usw. Zieht man an den Orten dieser Zahlen entsprechend lange Vertikallinien als Ordinaten, so ergibt, Fig. 167 unten, die Verbindungslinie der oberen Enden die sog. Wahrscheinlichkeitskurve. Wir ersehen da mit einem Blick, wie oft der Schütze in das Ziel geschossen und wie oft und wie weit rechts oder links vorbei. Die Kurve ergibt, daß Abweichungen nach rechts oder links um so seltener vorkommen, je größer sie sind. Die Form der Kurve wird bei einem guten Schützen, der mehr Treffer und weniger Fehler macht, steiler sein, in Fig. 167 unten punktiert gezeichnet.

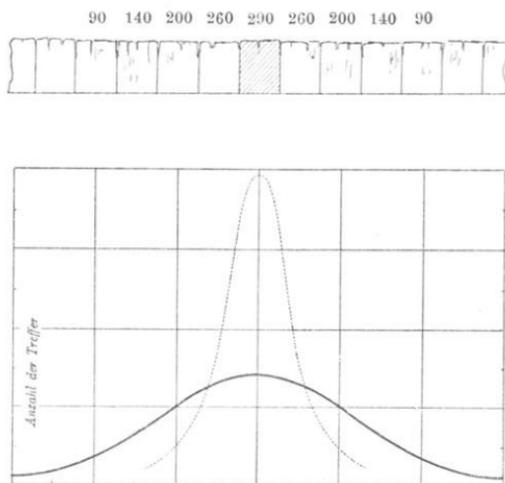
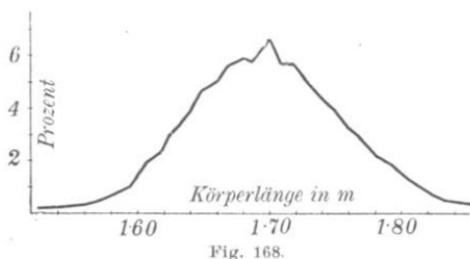


Fig. 167.

Ein anderes Beispiel für eine Wahrscheinlichkeitskurve ist folgendes: Wenn wir die Körperlänge einer bestimmten



Menschenrasse, z. B. der schwedischen Wehrpflichtigen, mit 1,7 m festsetzen, so heißt das nicht, daß jeder schwedische Soldat 1,7 m groß ist. Es werden sich Variationen ergeben; die Ordinaten (Fig. 168) geben den Prozentsatz der Individuen, die bei den in den Abszissen angegebenen Körperlängen gemessen wurden, also 7% haben die Normallänge 1,7 m, 6% etwa 1,68, 1% etwa 1,58 m usw.

Trägt man alle Gasmolekelgeschwindigkeiten von Null bis Unendlich als Abszissen auf und als Ordinaten die Prozente der Wahrscheinlichkeit des Vorkommens dieser Geschwindigkeiten in einer größeren Gasmasse, so erhält man die Maxwell'sche Wahrscheinlichkeitskurve des vorhergehenden Paragraphen.

**277.** Denken wir uns zwei Gase von gleichem Drucke und gleicher Temperatur in einem Behälter übereinander durch eine Scheidewand getrennt, z. B. unten schwere Kohlensäure und oben leichten Wasserstoff. Entfernen wir dann die Scheidewand behutsam, so tritt eine Mischung, eine Diffusion, ein. Nach kurzer Zeit ist ein Teil des Wasserstoffes der Schwere entgegen in die Kohlensäure eingedrungen und umgekehrt. Diese **Diffusion** ist eine Folge der Eigenbewegung der Molekel, so daß z. B. die sehr raschen Wasserstoffmolekel (im Vergleich zu Kohlensäure) sehr rasch diffundieren. Ein Leichtgasmolekel hat die Geschwindigkeit von etwa 700 m/sek. Wenn irgendwo in einem größeren Saale Gas ausströmt, so würde man darum zunächst glauben, man müsse das ausströmende Gas gleich im ganzen Saale riechen. Das geschieht aber, wenn keine Luftströmungen und Gravitationswirkungen mitspielen, nicht.

**278.** Mißt man die absoluten Wegstrecken, längs welchen die Gaspartikel gegenseitig in die Nachbargebiete hindiffundieren, so ergeben sich trotz der großen Geschwindigkeiten sehr kleine Werte. Das kommt daher, daß jedes Gasmolekel fortwährend an andere anstößt. Die **mittlere molekulare Weglänge** berechnet die kinetische Gastheorie für Luft mit ca. 0,00001 cm. Das Gasmolekel bewegt sich also mit großer Geschwindigkeit, aber infolge des fortwährenden Anpralles in Zickzackbahnen, so daß ein Wegrücken vom Ausgangspunkt, und das ist ja für die Diffusion maßgebend, sehr langsam erfolgt.

**279. Molekelgröße und Anzahl.** Wir werden später sehen, daß ein Gas, wenn man es stark komprimiert, flüssig werden kann. Nimmt man der Einfachheit wegen die Molekel als kugelförmig an, und denkt man sich das Gas bei einer Verflüssigung bis zur wirklichen Berührung dieser Kugeln

zusammengepreßt, so gibt das Volumen dieser Flüssigkeit ungefähr der Größenordnung nach das wirklich von der Masse des Gases erfüllte Volumen. Mit Hilfe dieser Zahl und der molekularen Weglänge kann man den Durchmesser der Molekel und ihre Anzahl pro  $\text{cm}^3$  berechnen, was zuerst Loschmidt (1865) ausführte.

So kommen wir zu einer Schätzung der Größenordnung der Molekel. Man hat auch durch ganz andere, elektrische oder optische, Methoden analoge Werte von ungefähr gleicher Größe gefunden.

Es ergibt sich als Molekeldurchmesser für

Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	
1,76	1,57	1,62	Milliontel mm.

Diese Werte geben nur die Größenanordnung an; es ist ja sicher unrichtig, die Molekel als kugelförmig anzunehmen usw. Jedenfalls aber kann man behaupten, daß die Molekeldurchmesser einige Milliontel mm betragen.

Wenn man die Molekel eines  $\text{cm}^3$  Luft rosenkranzartig aneinanderreihete, so gingen sie ca. 200mal um den Äquator. Flächenförmig nebeneinander auf einen Tisch aufgebracht würden sie eine Fläche von etwa 1 m mal 1,7 m bedecken.

Die Anzahl der Gasteilchen pro  $\text{cm}^3$  ist für  $0^\circ$  und Atmosphärendruck nach dem Avogadro'schen Gesetz für alle Gase gleich und ungefähr — in roher Annäherung — 28 Trillionen, d. h. 28 mit 18 angehängten Nullen oder  $28 \cdot 10^{18}$ . Diese Zahl heißt die Loschmidt'sche Zahl. Trotz dieser riesigen Zahl ist der zum Hin- und Herfliegen zur Verfügung stehende freie Raum infolge der Kleinheit der Molekel ein ganz beträchtlicher. Beim Auspumpen mit unseren besten Luftpumpen verkleinern wir die Zahl auf etwa  $10^{12}$  Molekel pro  $\text{cm}^3$ . Wir sehen, daß der Gasrest, der in unseren Vakuis, Röntgenröhren u. dgl. übrigbleibt, immer noch sehr beträchtlich ist.

Die Größe eines Molekels ist im Gaszustande wahrscheinlich dieselbe wie im flüssigen oder festen Zustand.

**280.** Die **kleinsten Bakterien**, die wir kennen, haben einen Durchmesser von etwa 0,0005 mm. Der Influenzabazillus z. B. hat 1,2  $\mu$  Länge und 0,4  $\mu$  Dicke. Nehmen wir an, daß die eine Hälfte aus Wasser und die andere aus großen eiweißartigen Molekeln, welche etwa 50mal so groß sind als Luftmolekel, besteht, so enthalten die kleinsten Bazillen immer noch etwa 620 000 große organische Molekel. Ein rotes Blutkörperchen enthält unter analogen Annahmen etwa 400 Millionen und das Sperma eines Menschen etwa 70 Millionen solcher Molekel, mehr als genug, um durch Verschiedenheit der Anordnung die allergrößten Verschiedenheiten in der Gesamtstruktur zu ermöglichen.

### Gegenseitige molekulare Mischung von Körpern.

**281. Diffusion, Lösung.** Wenn zwei Körper in sehr enge gegenseitige Berührung gebracht werden, so können die Molekel des einen un-

abhängig von äußeren Kräften in den anderen eindringen. Geschieht dieses Eindringen infolge der kinetischen Eigenbewegung der Teilchen, so nennt man den Vorgang Diffusion. Eine so entstandene Mischung zweier oder mehrerer Substanzen zu einem physikalisch vollkommen homogenen Komplex heißt Lösung. Man nennt einen Körper physikalisch homogen, wenn durch mechanische Mittel keine Trennung der physikalischen Einzelbestandteile möglich ist. In diesem allgemeinen Sinne können Gase, Flüssigkeiten und feste Körper sich gegenseitig lösen.

**282. Diffusion: Gas — Gas.** Die Diffusionsphänomene erscheinen am reinsten bei Gasen und wir haben das Wichtigste davon schon §§ 277 u. 278 mitgeteilt.

Hier soll nur eine diesbezügliche interessante Tatsache nachgetragen werden. Eine Gasdiffusion findet auch durch poröse Wände hindurch statt.  $T$  in Fig. 169 sei ein Tondiaphragma, ein hohles Gefäß aus porösem Tone, unten mit einem Korke verschlossen und mit einem Manometer  $m$  verbunden. Stülpt man einen mit Leuchtgas gefüllten Glaszylinder  $G$  über  $T$ , so dringen die rascher beweglichen Leuchtgasmolekel rascher nach  $T$  hinein als die schwereren und darum langsameren Luftmolekel heraus; in  $T$  entsteht eine Anhäufung von Leuchtgas und ein Überdruck. Nimmt man bei diesen Versuchen statt Leuchtgas Kohlensäure, wobei  $T$  und  $G$  umgekehrt gehalten werden müssen, so sinkt der Druck in  $T$ .

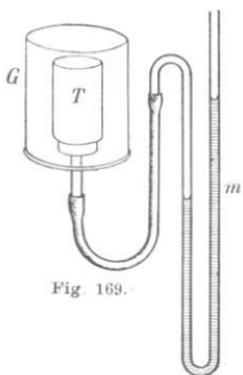


Fig. 169.

In einem Gasgemisch drückt jedes Gas, als ob es allein vorhanden wäre (Dalton 1806); der Gesamtdruck ist die Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase. Der Partialdruck beträgt genau so viel Prozente des Gesamtdruckes, als das betreffende Gas Volumprozente des Gesamtvolumens hat. Die atmosphärische Luft besteht ungefähr aus 21% Sauerstoff (O), 78% Stickstoff (N) und 1% Argon (Ar), neben Spuren von Kohlensäure. Ist der Gesamtdruck der Luft  $p$  (z. B. 76 cm Hg), so ist der Partialdruck dieser Gase bei 0° C für O ..  $\frac{21}{100} p$ , für N ..  $\frac{78}{100} p$ , für Ar ..  $\frac{1}{100} p$ .

**283. Diffusion: Flüssigkeit — Flüssigkeit.** Ähnlich wie Gase, aber nur viel langsamer, mischen sich auch Flüssigkeiten. Hier hat man aber meist nicht nur kinetische Diffusion, es treten auch molekularchemische Wirkungen auf, die sich in Volumsverkleinerung, Wärmewirkung oder chemischen Änderungen äußern.

**284. Diffusion: fester Körper — fester Körper.** Es gibt auch eine Diffusion fester Körper ineinander. Preßt man solche, z. B. Gold und Blei, durch lange Zeit zusammen, so diffundiert Gold in Blei hinein. Solche Erscheinungen werden besonders auffallend bei höherer Temperatur, die aber natürlich

nicht so hoch sein darf, daß die festen Körper schmelzen; bei höherer Temperatur ist die Beweglichkeit eben größer. Das Resultat beim Zusammenpressen ähnelt in vielen Fällen dem beim Zusammenschmelzen. Man bezeichnet das Endprodukt als feste Lösung.

Isomorphe Stoffe, d. i. Stoffe von gleicher Kristallform, kristallisieren zusammen als Mischkristalle, z. B. Schwefel und Selen usw. (siehe § 296). Solche feste Lösungen zeigen alle — später zu besprechenden — Eigenschaften der Lösungen, z. B. Verminderung des Dampfdruckes, Bildungswärme beim Kristallisieren usw.

Bei Diffusion von Körpern verschiedener Aggregatformen spielen immer molekulare Kräfte eine Rolle.

**285. Diffusion: Gas — fester Körper.** Gase werden auch von festen Körpern absorbiert, so kann z. B. reines, vorher ausgeglühtes Palladium das 860fache seines Volumens an Wasserstoff absorbieren. Frisch ausgeglühte Holzkohle absorbiert von Ammoniak das 90fache, von Kohlensäure das 35fache ihres Volumens. Auch hier ist das Endprodukt als feste Lösung zu bezeichnen.

Bei tiefen Temperaturen nimmt die Absorption sehr stark zu. Bringt man an irgendeine Stelle einer zu evakuierenden Röhre ausgeglühte Kokosnußkohle und pumpt dann mit einer gewöhnlichen Luftpumpe etwas aus, so genügt ein Eintauchen jenes Glasteiles, welcher die Kohle enthält, in flüssige Luft ( $-186^{\circ}\text{C}$ ), um fast alle Spuren von Luft durch Absorption zu entfernen.

Da die Gase hauptsächlich an der Oberfläche der festen Körper absorbiert werden, so spricht man hier auch von Adsorption. (Solche von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängige Adsorptionen dürften in der Biochemie noch zu großer Bedeutung gelangen.)

**286. Diffusion: Gas — Flüssigkeit.** Gase diffundieren oft mit großer Kraft in Flüssigkeiten hinein. Man spricht dann von Gasabsorption oder auch von einer Lösung des Gases in der Flüssigkeit.

Eine Volumseinheit Wasser z. B. absorbiert bei  $15^{\circ}\text{C}$  Volumseinheiten von

Stickstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Argon	Kohlensäure	Ammoniak
0,0168	0,0188	0,034	0,04	1,02	802.

Besonders auffallend ist die Absorption von Ammoniak; eine solche Absorption des 800fachen Volumens kann wohl kaum als einfache Diffusionserscheinung aufgefaßt werden. Hier spielen chemische Kräfte mit. Bei höheren Temperaturen wird die Absorption kleiner. Die absorbierte Gasmenge ist ziemlich genau dem Gasdruck proportional, Henry's Gesetz (da aber obige Zahlen auf Volumseinheiten sich beziehen, sind sie unabhängig vom Drucke). Preßt man Kohlensäure durch Druckpumpen in Wasser hinein, so werden beträchtliche Mengen absorbiert; bei Druckver-

minderung erfolgt natürlich Gasentwicklung (Sodawasser). Bei Flaschenbier, Champagner erzeugt die sich durch Gärung entwickelnde Kohlensäure selbst den großen Druck.

Wird ein Gasgemisch von einer Flüssigkeit absorbiert, so gilt das Henry-Dalton'sche Gesetz. Es werden die Gasbestandteile entsprechend ihrem Partialdrucke absorbiert. Von Luft mit dem Drucke  $p$  wird in einem  $m^3$  Wasser absorbiert bei  $15^{\circ}C$

$0,034 m^3 O$  vom Partialdrucke  $\frac{21}{100} p$ ,

$0,017 m^3 N$  vom Partialdrucke  $\frac{78}{100} p$ ,

$0,041 m^3 Ar$  vom Partialdrucke  $\frac{1}{100} p$ .

Im Wasser ist also nur ein Teil der Luft absorbiert, dieser Teil ist aber prozentual sauerstoffreicher als die normale Luft. Die Wassertiere atmen also gleichsam in einer verdünnten, aber sauerstoffreicheren Luft.

Im Blut sind immer Gase absorbiert, deren Menge sich entsprechend den Veränderungen des Luftdruckes ändert, was von medizinischer Wichtigkeit ist (§ 145).

Wir sahen früher (§ 282), daß Gase durch poröse Wände nach bestimmten Gesetzen diffundieren, wobei molekulare Wirkungen nicht auftreten. Gase können auch durch Flüssigkeitsschichten durchdiffundieren; hier aber findet auf der einen Seite eine Absorption und auf der anderen Seite eine Wiederabgabe des Gases statt und die Erscheinungen werden dadurch viel komplizierter. Auch feste Körper können ähnlich wirken; durch die Wand eines Hühnereies diffundiert z. B. Kohlensäure schneller als Stickstoff. Da solche meist schwer übersehbare Absorptionserscheinungen der nassen Scheidewände bei allen Diffusionsvorgängen der Gase und Flüssigkeiten in lebenden Organismen eine große Rolle spielen, bietet diese physikalische Seite des Stoffwechsels der Biologie oft derzeit noch nicht lösbare Aufgaben.

**287. Diffusion: Fester Körper — Flüssigkeit.** Schichten wir über festes Kupfersulfat behutsam Wasser, so tritt eine Diffusion ein; die  $CuSO_4$  Molekel gehen der Schwere entgegen hinauf, leisten also Arbeit, bis nach einer gewissen Zeit alles homogen geworden ist. Wäre in unserem Beispiel die Wasserschicht etwa 1 m hoch, so würde ein Ausgleich erst nach einigen Jahren geschehen sein. Erschütterungen beschleunigen die Diffusion und es ist darum bei Löslichkeitsversuchen ein energisches Bewegen mittels eigener Schüttelapparate notwendig. Aber auch hier kann man oft erst nach mehreren Tagen zu einem endgültigen Lösungsgleichgewicht kommen.

Solche Lösungen sind genauestens untersucht und bieten eine Reihe von interessanten Erscheinungen, auf die wir des Näheren eingehen wollen. — Meist verwendet man als Lösungsmittel Wasser.

**288. Wässrige Lösungen.** Es ist jeder feste Körper in Wasser löslich, nur ist der Grad sehr verschieden; Bariumsulfat, Jodsilber und alle anderen in der analytischen Chemie verwendeten Niederschläge, sind in

Wasser so wenig löslich, daß man sie als unlöslich bezeichnet. Die meisten kristallisationsfähigen Körper, sog. Kristalloide, sind nur in einer bestimmten — von der Temperatur und dem Drucke abhängigen — Menge löslich, hingegen die sog. Kolloide, Leim, Eiweiß usw. in beliebiger Menge.

Salze haben also in Wasser eine begrenzte Löslichkeit. Fig. 170 stellt einige Lösungskurven dar. Die Abszisse bedeutet Temperaturen, die dazu gehörigen Ordinaten geben jene Salzmenge in g, welche in 100 g Wasser löslich sind. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  lösen sich von Kochsalz etwa 35 %; ein eventueller Salzüberschuß bleibt ungelöst. Eine solche Lösung heißt gesättigt. Enthält das  $\text{H}_2\text{O}$  weniger  $\text{NaCl}$ , so ist die Lösung ungesättigt. Die Löslichkeit von  $\text{NaCl}$  ist fast unabhängig von der Temperatur; bei Kalisalpeter ( $\text{KNO}_3$ ) steigt sie mit der Temperatur rasch an, ebenso bei Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), hier aber nur bis  $33^{\circ}\text{C}$ , denn bei höheren Temperaturen fällt die Kurve nach rechts ab.

Haben wir  $\text{KNO}_3$  im Überschuß, so wird ein bestimmter Teil bei einer bestimmten Temperatur gelöst. Das System (Salz + gesättigte Lösung) ist im beweglichen Gleichgewicht. Verschiebt man dieses Gleichgewicht, indem man die Temperatur erhöht, so geht etwas mehr von dem festen Salze in Lösung; bei Abkühlung hingegen kristallisiert etwas Salz aus. Das Auflösen verlangt Wärme, die sog. Lösungswärme, die man beim Auskristallisieren wieder zurückerhält. Weil die Kurve von  $\text{KNO}_3$  in Fig. 170 so steil ansteigt, findet beim Auflösen dieses Salzes in  $\text{H}_2\text{O}$  eine beträchtliche Abkühlung statt.

Auflösen von  $\text{NaCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  hat, da die Löslichkeitskurve fast horizontal geht, fast keine kalorische Wirkung. Gerade umgekehrt sind die Erscheinungen, wenn die Kurve nach rechts abfällt. Löst man  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  von etwa  $35^{\circ}\text{C}$ , so tritt Erwärmung ein. Dabei sind aber schon kompliziertere chemische Vorgänge mit im Spiele, wohl auch bei Auflösung von Alkalihydroxyden, die starke Erwärmung erzeugt.

Bei der Diffusion in § 287 benehmen sich die  $\text{CuSO}_4$  Molekel wie die Molekel eines sich ausdehnenden Gases und es tritt dadurch Abkühlung ein. Wird umgekehrt aus einer konzentrierten Lösung Wasser entfernt, z. B. durch Verdampfen, so findet eine Konzentration der  $\text{CuSO}_4$  Molekel, also Erwärmung statt. So erklärt sich die Abkühlung beim Verdünnen einer Lösung und ebenso die Erwärmung beim Konzentrieren. Nur ist

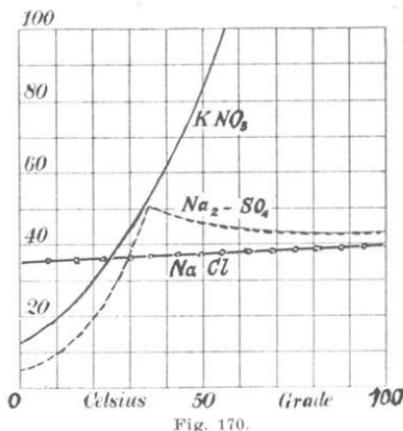


Fig. 170.

hier die Sache nicht so einfach wie bei Gasen, da ja molekularchemische Aktionen und die große Viskosität die Erscheinungen wesentlich beeinflussen.

Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit ist sehr klein. Löst sich ein Salz, z. B. Chlorammonium unter Ausdehnung, so wird eine Drucksteigerung die Löslichkeit zum Teile verhindern, also herabsetzen. Löst sich hingegen ein Körper, z. B. Kupfersulfat unter Zusammenziehung, so wird eine Drucksteigerung die Löslichkeit zum Teil begünstigen, also vermehren.

**289.** Eine bei etwa  $30^{\circ}$  C gesättigte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung sollte beim Abkühlen auf Zimmertemperatur einiges Salz in Form von Kristallen ausscheiden, weil ja die Löslichkeit gesunken ist. Bei vorsichtiger Abkühlung aber bleibt alles flüssig: **übersättigte Lösung**. Das Hineinwerfen eines minimalen Glaubersalzkristalles oder das Einführen eines Glasröhrchens, auf welchem Spuren dieses Salzes sind — sog. „Impfstift“ —, zerstört diese Übersättigung und bewirkt Kristallisation unter Erwärmung, weil natürlich jene Wärme, welche zum Lösen nötig war, beim Kristallisieren plötzlich frei wird. Es sind von vielen Salzen übersättigte Lösungen bekannt.

Das ganze Gebiet der Lösungen bildet das Hauptkapitel der sog. „physikalischen Chemie“.

**290. Dialyse.** Schon lange ist die Tatsache bekannt, daß durch Pergamentpapier oder durch tierische Membranen, welche Wasser von einer wässrigen Lösung von Kolloiden und Kristalloiden trennen, die Kristalloidsubstanzen hindurchdiffundieren, die Kolloide aber nicht. Gibt man in einen Sack von Pergamentpapier — Dialysator — das Untersuchungsmaterial und hängt das Ganze in reines Wasser, so trennen sich durch Dialyse nach einiger Zeit (eventuell nach einigen Tagen) die zurückbleibenden Eiweißkörper, Schleim, Gummi usw. von den durchdiffundierenden Salzen, Zucker usw.

Die quantitativen Verhältnisse solcher Erscheinungen lernte man aber erst verstehen, als die halbdurchlässigen oder „semipermeablen“ Membranen entdeckt wurden (Pfeffer, 1877).

**291. Osmotischer Druck.** Taucht man ein gewöhnliches poröses Tongefäß zuerst in eine wässrige Lösung von Kupfersulfat und dann in eine von Ferrocyankalium, so werden alle Poren des Gefäßes von einer solchen semipermeablen Membran verschlossen, welche für Wasser vollständig durchlässig ist, hingegen fast undurchlässig für gelöste Substanzen. Man hat verschiedene Rezepte zur Herstellung solcher Membranen je nach der zu beobachtenden Substanz.

$T$  in Fig. 171 sei ein mit einer semipermeablen Membran überzogenes und z. B. mit einer wässrigen Zuckerlösung gefülltes Tondiaphragma, oben mit einem Kork verschlossen, in dessen Durchbohrung ein Manometer eingeführt ist. Stellt man  $T$  in Wasser, so dringt dieses in das Gefäß hinein;

der Druck in  $T$  steigt bis zu einer bestimmten Höhe  $h$ , dem „osmotischen Drucke“, der einige Atmosphären betragen kann. Es ist so, als ob die gelösten Zuckermolekel auf die Wände von  $T$  und auf das Quecksilber mit genau demselben Drucke drückten, als wäre diese Anzahl Zuckermolekel in Gasform als Gasmolekel vorhanden.

Es gelten auch hier bei verdünnten Lösungen Gesetze, die den Gasgesetzen ganz analog sind (Van't Hoff, 1887).

1. Der osmotische Druck ist proportional der Konzentration — Mariotte'sches Gesetz.

2. Der osmotische Druck ist proportional der absoluten Temperatur — Gay-Lussac'sches Gesetz.

3. Bei gleicher Temperatur herrscht in ein und demselben Lösungsmittel dann gleicher osmotischer Druck, wenn dieselbe Anzahl Molekel gelöst sind — Avogadro'sche Regel. Mit anderen Worten: isosmotische (oder isotonische) Lösungen sind bei

gleichem Lösungsmittel auch isomolekular.

Die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes wie in Fig. 171 ist sehr schwierig; wir werden später andere bequemere Methoden kennen lernen.

**292. Osmose der Zellmembran.** In der lebenden Zelle sind durch die Zellmembran außen und innen verschiedene wässrige Lösungen geschieden, so daß hier osmotische Kräfte auftreten müssen. Da der osmotische Druck der verschiedenen Körperflüssigkeiten meist nur angenähert, aber nicht vollkommen gleich ist, so muß der ganze Organismus von osmotischen Strömen und Gegenströmen durchsetzt sein.

Ein besonders einfaches Beispiel, die sog. Plasmolyse (Abhebung des Protoplasmas von der Zellwand), bietet die das Zellprotoplasma umschließende Zellmembran der Pflanzen, welche für gewisse Substanzen vollkommen semipermeabel ist.

In Fig. 172 links ist nach de Vries in einer Vergrößerung 150:1 eine Zelle aus der Unterseite des Mittelnerven des Blattes von *Tradescantia discolor* gezeichnet.  $k$  bedeutet den Zellkern und das Schraffierte den von der Zellhaut umschlossenen Protoplasten; die in seinem violett gefärbten Zellsafte gelösten Stoffe üben nach außen einen bestimmten osmotischen Druck. Bringt man das Ganze in eine Zucker-

lösung mit größerem osmotischem Druck — hypertonische Lösung —, so tritt eine Schrumpfung ein (Fig. 172 rechts). Bringt man dann die geschrumpfte Zellhaut nach stattgefundener Plasmolyse in eine Lösung von kleinerem osmotischem Druck — hypotonische Lösung —, so erfolgt Ausdehnung, soweit als es die Zellwand  $w$  erlaubt. Auf diese Weise kann man eine Reihe von

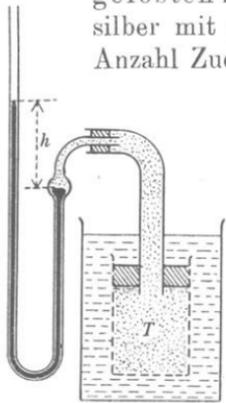


Fig. 171.

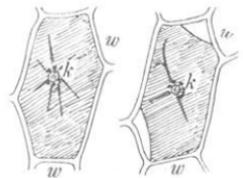


Fig. 172.

Lösungen herstellen, welche keine Volumsveränderungen hervorbringen, welche „gleiche Spannung“ besitzen, d. h. isotonisch sind. Durch solche Versuche fand de Vries 1884, daß äquimolekulare Lösungen isotonisch sind.

**293. Osmose roter Blutkörperchen.** Auch rote Blutkörperchen quellen in hypotonischen Lösungen und schrumpfen in hypertonischen.

Das rote Blutkörperchen hat keine Membrane im gewöhnlichen Sinne des Wortes, sondern eine etwas dichtere peripherische Schichte, welche in ihrer osmotischen Wirkung der Plasmahaut der Pflanzenzelle entspricht.

Füllt man Blut in eine kleine geteilte Glaskapillare, deren Innenwand zur Verhütung der Blutgerinnung mit etwas Zedernöl überzogen wurde und zentrifugiert man diese Glaskapillare (Fig. 37), so gehen die Blutkörperchen nach außen, indes die Blutflüssigkeit, das Plasma, nach innen geht. So kann man den Anteil der Blutkörperchen am Gesamtvolumen des Blutes an einer Teilung der Kapillare bestimmen. Man kann aber auch eine 2,5 %ige wässrige Lösung von Kaliumbichromat, welche isotonisch ist, dem Blute beimischen, ohne daß das Volumen der Blutkörperchen geändert würde. Nimmt man aber eine hypertonische Lösung, so schrumpfen die roten Blutkörperchen; beim Zentrifugieren wird ihr Endvolumen kleiner. Umgekehrt würde eine Beimischung einer weniger konzentrierten Flüssigkeit ein Quellen der Blutkörperchen, eine Volumsvergrößerung hervorrufen; das Volumen der Blutkörperchen würde nach dem Zentrifugieren einen größeren Raum beanspruchen. Ein für solche Untersuchungen konstruierter Apparat, das Hämatokrit, dient so zur Aufsuchung isotonischer Lösungen mit Hilfe des osmotischen Druckes der roten Blutkörperchen.

**294.** Eine biologisch sehr wichtige Erscheinung zeigt die mit Volumsvermehrung verbundene Wasseraufnahme mancher festen Substanz, die sog. **Quellung**; der entgegengesetzte Prozeß heißt Schrumpfung. Gelatine z. B. verschluckt eine bestimmte Menge Wasser und wird dicker. Oft, z. B. bei Leim (oder auch bei Gelatine in höherer Temperatur), geht die Quellung allmählich in flüssige Lösung über. Die pflanzliche Zellwand zeigt ebenfalls Quellung, bleibt aber auch nach Sättigung mit Wasser fest. Trotz eingehender Erklärungsversuche, besonders durch Nägeli<sup>1)</sup> und Bütschli<sup>2)</sup> ist die Rolle, welche hier der kapillaren und osmotischen Kraft zufällt, noch ungeklärt. Wichtig ist nun, daß die Quellbarkeit der Zelle oft in verschiedenen Richtungen verschieden ist und so entstehen in den Pflanzen bei Wasseraufnahme die sog. „hydroskopischen Bewegungen“, nämlich Verlängerung oder Krümmung, Drehung und Windung.

Physik und Chemie, welche die allereinfachsten Erscheinungen der Diffusion, Lösung und Osmose untersuchen, sind erst in den letzten Jahren

1) Nägeli u. Schwendener 1877 „Das Mikroskop“, 2. Aufl., Leipzig, p. 414.

2) Bütschli 1892 „Mikroskopische Schäume und Protoplasma“, Leipzig, und zahlreiche spätere Untersuchungen. Eingehende Literaturzusammenstellung in Jost 1908 „Pflanzenphysiologie“, Jena. Von physikalischer Seite wären auch die in den Ann. d. Phys. erschienenen zahlreichen Arbeiten von G. Quincke zu erwähnen.

zu einem halbwegs befriedigenden Verständnis dieser Vorgänge gelangt. Die Biologie hat aber mit einem komplizierten Nebeneinander der verschiedensten physikalischen und chemischen Probleme zu tun; hier sind trotz großer Erfolge viele schwierige Fragen noch ungelöst.

**295.** Von den eigentlichen Lösungen sind zu unterscheiden die sog. **kolloidalen Lösungen**. Bei diesen kann man sehr oft durch Abfiltrieren eine Trennung der Mischungsbestandteile erreichen. Ein weiteres Kennzeichen kolloidaler Lösungen (wenn sie nicht etwa nebenbei wirkliche Lösungen enthalten) ist im Gegensatz zu wirklichen Lösungen der Mangel jeder Wärmeerscheinung bei weiteren Verdünnungen. Darum gibt es hier (bei rein kolloidalen Lösungen) auch keine Gefrierpunktserniedrigung; mikroskopisch und zwar besonders mit dem Ultramikroskop lassen sich die suspendierten Teilchen meist direkt sehen bis herunter zu  $10^{-6}$  mm, d. i. dem zehnfachen Molekulardurchmesser. Diese Teilchen sind in Lösungen in fortwährender zitternder Bewegung, Brown'scher Bewegung, weil die durch die Wärme bewegten unsichtbaren Molekel des Lösungsmittels unregelmäßig von allen Seiten her stoßen. Durch diese Zickzackbewegung ist eine, wenn auch nur sehr langsame, Diffusion möglich.

Auch kleinste Rauchteilchen oder andere Suspensionen in Gasen zeigen Brown'sche Bewegung, wohl eine der wichtigsten Bestätigungen für die Richtigkeit der kinetischen Auffassungen.

Gleichen kolloidale Lösungen äußerlich wirklichen Lösungen, so nennt man sie „Sol“; sind sie gallertartig elastisch (wahrscheinlich meist mit wabiger Struktur), heißen sie „Gele“. Feine feste Teilchen in einer Flüssigkeit nennt man „Suspension“, feine flüssige Teilchen in einer anderen Flüssigkeit „Emulsion“. Es ist aber die Nomenklatur dieses ganzen **kapillarchemischen** Gebietes nicht einheitlich. Eiweißstoffe, Fermente, Toxine usw. sind Kolloide.

### Schmelzen.

**296. Schmelzpunkt** ist jene Temperatur, bei welcher ein fester Körper flüssig wird (oder umgekehrt). Erwärmt man einen festen Körper, so steigt seine Temperatur bis zu einem gewissen Punkte, dem Schmelzpunkte; hier wird bei einer (trotz Wärmezufuhr) konstanten Temperatur eine der Masse des Körpers proportionale Anzahl Kalorien scheinbar verschwinden; diese Energie der „latenten Schmelzwärme“ dient zur Lockerung des Molekelzusammenhanges; sie verwandelt den festen Körper in einen flüssigen. Erst wenn alles verflüssigt ist, tritt eine weitere Temperatursteigerung ein. Umgekehrt wird die sich wieder abkühlende Flüssigkeit bei demselben Temperaturpunkte erstarren, wobei die latente Schmelzwärme wieder zum Vorschein kommt. Bei unreinen Stoffen ist der Schmelzpunkt nicht konstant; es geht dem eigentlichen Schmelzen ein Weichwerden voraus. Amorphe Körper haben im Gegensatz zu krystallinischen keinen scharfen Schmelzpunkt.

Schmelzpunkte in C <sup>0</sup> sind z. B. von				Wasserstoff		Stickstoff
				— 259		— 210
Quecksilber	Wasser	Zinn	Blei	Silber	Platin	Iridium
— 38,5	0	+ 232	327	961	1770	2300

Bei genügend tiefer Temperatur wird alles fest.

Legierungen von Metallen, z. B. das Lötmetall, 47% Blei und 53% Zinn haben einen tieferen Schmelzpunkt, 197<sup>0</sup> C, als die Bestandteile; die sogenannte Wood'sche Legierung (1 Cadmium, 1 Zinn, 2 Blei, 4 Wismut) schmilzt bei 70<sup>0</sup> C. Wir haben hier feste Lösungen (daher Gefrierpunkterniedrigung, § 305).

**297. Unterkühlung.** Über den Schmelzpunkt kann man keinen festen Körper erhitzen, wohl aber umgekehrt manche Flüssigkeit bei langsamer Abkühlung ohne Erstarrung unter ihren Schmelzpunkt abkühlen. Bei Wasser beobachtet man leicht eine Unterkühlung bis zu 10<sup>0</sup> C u. mehr.

**298.** Die Anzahl g Kal, welche ohne Temperaturanstieg 1 g eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Zustand bringt, heißt „latente **Schmelzwärme**“. Sie ist für Wasser 80. Wird umgekehrt einer Wassermasse von 0<sup>0</sup> C Wärme entzogen, so erstarren für je 80 entzogene g Kal je 1 g Wasser zu Eis von 0<sup>0</sup> C.

Schmelzwärmen sind z. B. für

Eis	Phosphor	Schwefel	Blei	Silber	Zink
80	5,0	9,4	5	21,1	28,1 Kal.

**299. Volumsveränderung.** Beim Schmelzen dehnen sich die meisten Körper aus. Einige, z. B. Wasser oder Wismut, haben in flüssigem Zustande ein kleineres Volumen als im festen. Eis schwimmt wegen seiner um 9% kleineren Dichte auf Wasser. Wenn Wasser ein geschlossenes Gefäß vollständig ausfüllt, oder wenn es in die Spalten eines Felsens eingedrungen ist, zersprengt es beim Frieren die Wände.

**300. Druckeinfluß.** Sind diese Wände so fest, daß sie nicht nachgeben, so kann das Wasser nicht frieren. Äußerer Druck erniedrigt den Schmelzpunkt bei Wasser, pro Atm. um 0,0075<sup>0</sup> C. Umgekehrt wird Druck bei jenen Körpern, die beim Erstarren sich zusammenziehen, den Schmelzpunkt erhöhen. Diese theoretisch zu begründenden Schlüsse bestätigt das Experiment.

Drückt man Eisstücke, welche etwas unter 0<sup>0</sup> C sind, kräftig gegeneinander, so wird das Eis an den Druckstellen zu Wasser unter 0<sup>0</sup> C, so daß nach Aufhören des Druckes ein neuerliches Erstarren eintritt, wodurch die Stücke zu einem einzigen vereint werden. Diese „Regelation“ des Eises bewirkt ein Fließen der starren Gletscher nach abwärts, weil die Gletschermassen durch den großen Druck von oben her an jedem Fels Hindernis zu Wasser werden, als Wasser um das Hindernis fließen und dann außerhalb des Druckbereiches wieder erstarren.

**301.** Die Schmelzwärme des Eises kann in sog. Eiskalorimetern, die auch zur Bestimmung der spezifischen Wärme zu verwenden sind, gemessen werden, z. B. im **Eiskalorimeter von Lavoisier und Laplace** (Fig. 173). Ein unten mit einem Abflußhahn  $f$  versehenes Metallgefäß von etwa fünf Liter Inhalt ist mit reinem Eise gefüllt. Durch einen Eismantel rings um den Apparat herum ist jeder Wärmeaustausch nach außen hin verhindert. Schmelzendes Eis dieses Mantels strömt durch  $g$  ab. Zunächst ist  $f$  offen; wenn kein Wasser mehr heraustropft, ist das ein Beweis, daß ein stationärer Zustand eingetreten ist; dann wird  $f$  geschlossen. Schüttet man nun z. B. ins innere Gefäß einen Liter Wasser von  $80^{\circ}\text{C}$ , so hat man 80 kg Kal hineingebracht, da sich ja das Wasser im Innern des Kalorimeters auf  $0^{\circ}\text{C}$  abkühlt. Öffnet man dann  $f$ , so fließt nicht nur das hineingeschüttete Wasser mit  $0^{\circ}\text{C}$  ab, sondern auch noch genau 1 Liter mehr, der durch die 80 kg Kal geschmolzen wurde.

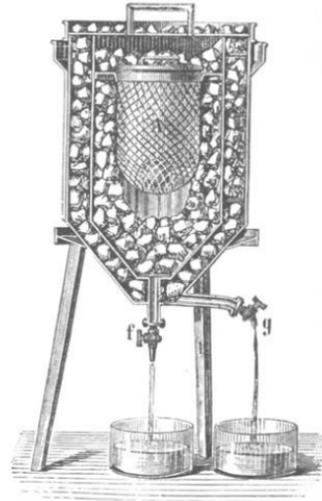


Fig. 173.

Hätte man statt des warmen Wassers irgendeinen Körper, Gewicht in kg ...  $m$ , spezifische Wärme ...  $s$ , Temperatur ...  $t$ , ins Innere gebracht (in den Korb  $A$ ) und wären nach Öffnen von  $f$  unten  $w$  kg Wasser abgeflossen, so wäre aus der Gleichung  $ms(t - 0) = 80w$  die spezifische Wärme  $s$  leicht zu berechnen.

**302.** Die spezifische Wärme verschiedener Substanzen bestimmt sehr genau das **Bunsen'sche Eiskalorimeter**. Eine Glaseprouvette  $a$  (Fig. 174) ist der Versuchsraum, der äußere Raum  $R$  ist oben mit Wasser, unten mit Quecksilber gefüllt, welches durch eine Glaskapillare mit einem kleinen Gefäße  $H$  in Verbindung steht. Zuerst kommt in  $a$  eine Kältemischung, die eventuell mehrere Male zu erneuern ist, bis um den unteren Teil von  $a$  außen ein Eismantel (in Fig. 174 dick schraffiert) anfriert. Nach Entfernung der Kältemischung wird das Ganze mit Schnee (oder noch besser mit einem Vakuummantel (Fig. 188) umgeben, um jeden Wärmeaustausch nach außen unmöglich zu machen. Ist der Zustand stationär geworden, so wird das Quecksilber in  $H$  konstant hoch stehen. Bringt man aber einen warmen Körper nach  $a$ , so kühlt sich dieser auf  $0^{\circ}$  ab, wobei er eine bestimmte Anzahl Kal abgibt. Es läßt sich leicht ausrechnen, wieviel Eis per g Kal zu Wasser wird, wie groß die entsprechende Volumsverminderung

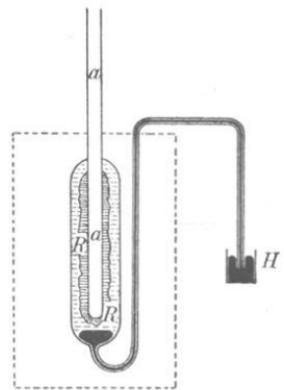


Fig. 174.

des Wassers in  $R$  ist und wieviel Quecksilber dementsprechend aus  $H$  ausgesaugt wird. Man findet, daß pro g Kal je 1,55 g Quecksilber aus  $H$  weggesaugt werden. Hat man z. B. in  $a$  irgendeinen Körper geworfen, dessen Masse  $m$ , dessen Temperatur  $+t^{\circ}\text{C}$  und dessen spezifische Wärme  $s$  ist, so ist  $mts$  (die in  $a$  abgegebenen g Kal) gleich  $q/1,55$ , wo  $q$  die Gewichtsabnahme von  $H$  in g bedeutet; da  $m$ ,  $t$  und  $q$  direkt meßbar sind, bestimmt sich daraus  $s$ . Diese Methode eignet sich besonders zur Messung der spezifischen Wärme bei kleinen Versuchsmengen.

**303. Schmelzpunkt von Lösungen.** Eine Lösung hat eigentlich keinen Schmelzpunkt wie ein einheitlicher Körper. Kühlt man z. B. eine verdünnte Lösung von Kochsalz in Wasser ab, so friert das Wasser allein aus und der Lösungsrest wird etwas konzentrierter. Kühlt man noch weiter ab, so erstarrt weiteres Wasser und der Rest wird noch konzentrierter. Der Erstarrungspunkt der Lösung sinkt also immer mehr und mehr. Schließlich wird bei  $-22^{\circ}\text{C}$  der Rest eine für diese Temperatur genau gesättigte Kochsalzlösung. Von dieser scheidet sich nun aber bei weiterer Wärmeentziehung gleichzeitig Eis und festes Salz in dem Gewichtsverhältnisse, in dem sie in der Flüssigkeit gelöst sind (33 NaCl zu 100  $\text{H}_2\text{O}$ ) als mechanisches Gemenge, „Kryohydrat“, ab, wobei die Temperatur dieses Gefrierpunktes, eutektischer Punkt, konstant bleibt.

**304. Kältemischung.** Weil das Lösen eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine Art von Schmelzen darstellt, wird dabei Schmelzwärme, hier Lösungswärme genannt, verbraucht. Rührt man 33 g Kochsalz und 100 g gestoßenes Eis von  $0^{\circ}\text{C}$  durcheinander, so lösen sich diese gegenseitig und die für das Lösen des Eises und das Lösen des Salzes notwendige Schmelzwärme kühlt die resultierende flüssige Lösung auf  $-22^{\circ}\text{C}$  ab. Noch tiefere Temperaturen, bis  $-50^{\circ}\text{C}$ , erreicht man durch Mischen von Schnee und Chlorkalzium, weil letzteres eine große Schmelzwärme, 41 Kal, hat. Es gibt sehr viele solcher „Kältemischungen“.

**305. Kryoskopie.** Irgendeine Lösung wird durch Wegnahme des Lösungsmittels — sei es durch Ausfrieren oder durch Verdampfen — konzentrierter. Dadurch steigt der osmotische Druck und das hat Einfluß auf Gefrierpunkt, Dampfspannung und Siedepunkt (§ 316). Jede Lösung hat einen tieferen Schmelzpunkt als das Lösungsmittel. Die Gesetze, welche hier bei verdünnten Lösungen gelten, fand Raoult (1882), indes van't Hoff (1887) die Theorie lieferte.

1. Für eine bestimmte Lösung ist die Gefrierpunktniedrigung proportional der Konzentration. Berechnet man aus einem Versuche die Erniedrigung für eine einprozentige Gewichtskonzentration, so heißt diese die reduzierte Gefrierpunktniedrigung  $\vartheta$ .

Beispiel: Eine 3,3%ige Wasserstoffsperoxydlösung ergibt einen Schmelzpunkt  $-2,03^{\circ}\text{C}$ . Eine einprozentige Lösung würde erniedrigen um  $2,03/3,3 = 0,615^{\circ}$ , welches die gesuchte reduzierte Gefrierpunktniedrigung ist.

2. Für ein und dasselbe Lösungsmittel ist dieses  $\vartheta$  dem Molekulargewicht  $M$  umgekehrt proportional,  $\vartheta \cdot M = k$ , wo  $k$ , wenn man  $\vartheta$  und  $M$  kennt, für jedes Lösungsmittel als konstant sich ergibt.

Dieses $k$ ist z. B. für	Wasser	Essigsäure	Benzol	Naphtalin
	19	39	50	69

Sind solche Werte von  $k$  ein für allemal bekannt, so ergibt die Beobachtung einer Gefrierpunktniedrigung auch ein noch unbekanntes Molekulargewicht einer gelösten Substanz.

Beispiel:  $\vartheta$  für  $\text{H}_2\text{O}_2$  war  $0,615$ , also  $M = 19/0,615 = 30,9$ ; der wirkliche Wert für  $\text{H}_2\text{O}_2$  wäre  $2 + 2 \cdot 16 = 34$ . Die gewöhnlichen quantitativen chemischen Analysen liefern ja nur ein Gewichtsverhältnis von 1 H und 16 O. Diesem entsprechen die Formeln HO oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{H}_3\text{O}_3$  usw. Obiges Resultat der Kryoskopie, so ungenau es ist, zeigt, daß  $30,9$  weder mit  $1 \cdot 17$  noch mit  $3 \cdot 17$ , wohl aber mit  $2 \cdot 17$  stimmt.

Solche kryoskopische Methoden der Molekulargewichtsbestimmung sind besonders für organische Stoffe, z. B. Zucker, Kohlehydrate usw. sehr wichtig, weil keinerlei Zersetzungen veranlassende Erwärmung — wie z. B. bei der Dampfdichtebestimmung (§ 318) — nötig ist.

Obige Resultate kann man zusammenfassend auch so ausdrücken: Die Gefrierpunktniedrigung  $\gamma$  ist bei ein und demselben Lösungsmittel proportional der in 100 Teilen gelösten Menge  $m$  und umgekehrt proportional dem Molekulargewichte  $M$  der gelösten Substanz  $\gamma = km/M$ . Der Proportionalitätsfaktor  $k$  ist mit irgendeinem bekannten  $M$  für jedes Lösungsmittel zu bestimmen.

Die Kryoskopie ist besonders von Beckmann ausgebildet worden. Das innerste Versuchsgefäß, in Form einer Epruvette (Fig. 175), ist knapp von einem zweiten umgeben, zwischen beiden ist Luft; das Ganze steht in einem großen Gefäße. Das gewogene Lösungsmittel, z. B. Wasser, kommt ins innerste Gefäß, in dem ein kleiner Rührer und ein metastatisches Thermometer sich befinden. In das äußere Gefäß kommt eine Kältemischung. Unter langsamem Rühren läßt man etwas, um etwa  $1^{\circ}\text{C}$ , unterkühlen. Durch heftiges Rühren wird dann die Unterkühlung aufgehoben, das Thermometer steigt rasch und bleibt konstant am Schmelzpunkte des Lösungsmittels. Dann wird aufgetaut und die zu lösende und gewogene Salzmenge durch das (Fig. 175 rechts)

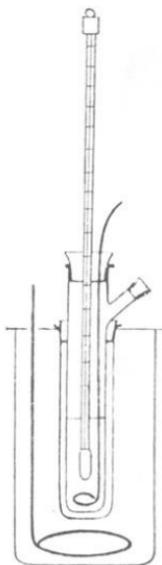


Fig. 175.

aufwärtsgehende Röhren in das innerste Versuchsgefäß gebracht. Man unterkühlt neuerlich und hebt wieder durch rasches Rühren oder Einbringen einer minimalen Salzspur (mittels eines Impfstiftes) die Unterkühlung auf. Das Thermometer steigt rasch, fällt aber bald wieder, da Lösungen keinen konstanten Gefrierpunkt haben. Dieser höchste Stand des Thermometers gibt die Gefrierpunkterniedrigung.

**306. Dissoziation in Elektrolyten.** Flüssigkeiten, welche den elektrischen Strom unter Zersetzung leiten, sog. Elektrolyte, z. B. wässrige Kochsalzlösungen zeigen eigentümliche osmotische Erscheinungen, die sich mittels Kryoskopie besonders scharf beobachten lassen. Bei verdünnten solchen Lösungen ist der osmotische Druck oder die Gefrierpunkterniedrigung fast doppeltso groß als der Anzahl der gelösten Molekel entspricht. Arrhenius (1887) nahm deswegen an, daß bei Lösung in Wasser eine Spaltung, „Dissoziation“, der Molekel der gelösten Substanz eintreten müsse. Diese Hypothese ist besonders fruchtbringend für die Elektrolyse (§ 601).

### Verdampfen.

**307. Dampfdruck.** In Fig. 176 ist die linke Röhre eine Torricelli'sche Vakuumröhre (wie Fig. 83). Die anderen Röhren waren ursprünglich der ersten gleich, dann aber ließ man von unten her etwas Flüssigkeit ins Vakuum aufsteigen und zwar in die zweite Röhre Wasser, in die dritte Alkohol und in die letzte Äther. Jede dieser Flüssigkeiten verwandelt sich zum Teil in ein unsichtbares Gas, sie verdampft, d. h. einige der rascher bewegten Flüssigkeitsmolekel gehen über die Anziehungssphäre der obersten Flüssigkeitsschichte hinaus und fliegen dann im Vakuum wie Gasmolekel hin und her und üben eine Art Gasdruck, hier Dampfdruck, auch Spannkraft genannt, aus.

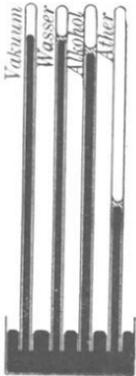


Fig. 176.

**308.** Hat dieser Druck eine gewisse, für jede Flüssigkeit und Temperatur charakteristische Größe, den Sättigungsdruck erreicht, so hört ein weiteres Verdampfen auf und der Rest bleibt als Flüssigkeit, in Fig. 176 über den Quecksilberkuppen schief schraffiert gezeichnet, zurück. Dieser Dampf, der mit seiner Mutterflüssigkeit ins Gleichgewicht gekommen ist, heißt **gesättigter Dampf**; der betreffende Raum enthält das Maximum des Dampfes, den er bei dieser Temperatur enthalten kann, die sog. Sättigungsmenge.

Die Quecksilbersäule in Versuch Fig. 176 sinkt um eine Größe, welche natürlich gleich ist dem Drucke des gesättigten Dampfes; für eine Ver-

suchstempertur von z. B.  $20^{\circ}\text{C}$  ist dieser Druck für Wasser 1,74, für Alkohol 4,41, für Äther 43,3 cm Hg Druck. Der Dampfdruck des Quecksilbers selbst, bei  $20^{\circ}\text{C}$  nur 0,00015 cm, ist zu vernachlässigen.

Macht man solche Versuche bei höheren Temperaturen, so zeigt sich ein höherer Sättigungsdruck. Um die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes für verschiedene Substanzen zu überblicken, ziehen wir die Temperatur als Abszissen und die Drucke des gesättigten Dampfes als Ordinaten in ein Diagramm (Fig. 177). Bei steigender Temperatur und damit steigender Bewegung der Flüssigkeitsteilchen entfliehen immer mehr Molekel der Anziehung der Flüssigkeit und fliegen als Gasmolekel in dem Raum oberhalb der Flüssigkeit herum.

Ist eine zu kleine Flüssigkeitsmenge als Reservoir für neue Dampf bildung vorhanden, so wird besonders bei höherer Temperatur eventuell alles verdampfen. Haben wir dann nur mehr Dampf ohne Mutterflüssigkeit, so wird der Dampf „**ungesättigt**“ oder „**überhitzt**“.

Einen solchen ungesättigten oder überhitzten Dampf kann man in gesättigten verwandeln

1. durch Abkühlung; die Bewegung der gasförmigen Molekel wird langsamer und einige vereinigen sich: kondensieren zu Flüssigkeitströpfchen,
2. ohne Temperaturänderung durch bloße Volumsverkleinerung; die gasförmigen Molekel kommen einander so nahe, daß auch so teilweise Kondensation eintritt. (Siehe aber § 323.)

### 309. Druckkonstanz des gesättigten Dampfes.

Diese zweite Erscheinung läßt sich auch so charakterisieren: Verkleinert man das Volumen eines gesättigten Dampfes, so kann der Druck nicht steigen, weil sich fortwährend Dampf kondensiert. Umgekehrt wird bei Volumsvergrößerung immer neuer Dampf aus der Flüssigkeit nachsteigen und wieder den Druck konstant halten. Der Druck gesättigten Dampfes bleibt bei Volumsänderungen konstant.

Eine oben geschlossene und eine beiderseits offene Glasröhre *a* und *b* (Fig. 178) kommunizieren miteinander durch einen mit Quecksilber gefüllten Kautschukschlauch *k*. Links befindet sich über dem Quecksilber nur Äther (keine Luft), von dem ein Teil flüssig, ein Teil dampfförmig ist. Die Höhendifferenz *h*

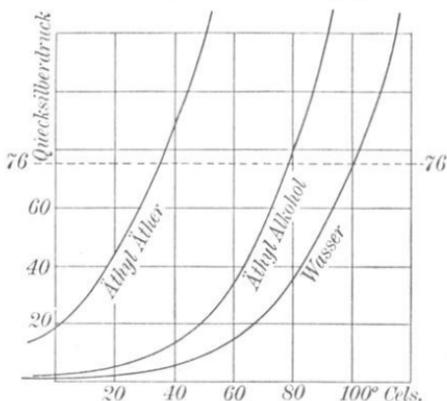


Fig. 177.

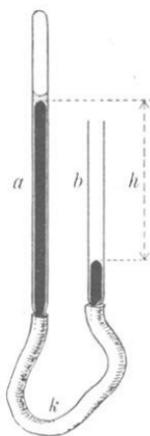


Fig. 178.

des Quecksibers links und rechts wird bei  $20^{\circ}\text{C}$  wieder 43 cm sein. Hebe ich die Röhre  $b$  rechts, so steigt auch das Hg links in  $a$  um ebensoviel, wobei die Flüssigkeitsmenge sich vermehrt. Umgekehrt wird, wenn ich  $b$  senke, in  $a$  Äther verdampfen. Die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen bleibt ungeändert konstant, solange der Dampf gesättigt bleibt (siehe Isotherme der Kohlensäure Fig. 184).

**310. Partialdruck.** Genau so wie im Vakuum, tritt auch Verdampfung einer Flüssigkeit in Luft oder irgendeinem anderen Gase ein. Es gelten dieselben Gesetze und Zahlen, nur muß man zum Dampfdrucke noch den Druck des betreffenden Gases addieren; der Gesamtdruck ist gleich dem Partialdruck des Gases mehr dem des Dampfes (Dalton 1801).

Die Verdampfung in einem gasgefüllten Raume geschieht aber langsamer, weil die Gasmolekel hindernd im Wege stehen.

Unmittelbar über einer freien in Luft stehenden Flüssigkeitsoberfläche bildet sich gesättigter Dampf, weil dessen Diffusion in Luft eine sehr langsame ist; Luftströmungen, Wind u. dgl. beschleunigen darum durch mechanische Fortführung die Verdunstung.

**311. Sieden.** Im Innern jeder Flüssigkeit sind kleine Gasblasen Wasser z. B. hat immer Luft absorbiert (§ 286). Es findet nun bei jeder Temperatur auch ein Verdampfen in diese zuerst unsichtbar kleinen Gasblasen hinein statt, der Dampfdruck vergrößert sie etwas, sie setzen sich an die Gefäßwand an und steigen vielleicht auch langsam in die Höhe. Das gilt aber nur, wenn der Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur kleiner ist als der äußere Luftdruck. Aus Fig. 177 ersehen wir, daß Wasser bei  $100^{\circ}\text{C}$  den Dampfsättigungsdruck 76 cm erreicht. Dann kommen die kleinen mit Dampfdruck von etwas über 76 cm gespannten Luftbläschen im Innern der Flüssigkeit zum Platzen, es findet auch ein Verdampfen im Innern statt, welches wir Sieden nennen. Der normale Siedepunkt einer Flüssigkeit ist also genau jene Temperatur, wo der Dampfsättigungsdruck gleich dem äußeren Luftdrucke ist. Aus Fig. 177 ergibt sich, daß dieser Siedepunkt für Alkohol  $78,3$ , für Äther  $34,5^{\circ}\text{C}$  sein muß.

**312. Siedeverzug.** Sind im Innern der Flüssigkeit und besonders an den Gefäßwänden keine Luftbläschen, so tritt „Siedeverzug“ ein; die Flüssigkeit erwärmt sich einige Grade über den Siedepunkt und der den äußeren Gegendruck der Luft übersteigende Dampfdruck zerreißt dann plötzlich irgendwo im Innern die Flüssigkeit; es findet ein explosionsartiges Sieden statt, wobei die Temperatur plötzlich auf die Siedetemperatur sinkt (Ursache von Dampfkesselexplosion, plötzlicher Zertrümmerung von Siedekolben usw.). Erzeugung von Gasbläschen durch Eintauchen eines rauhen Körpers, eines Holz- oder Strohhalmes, schwache elektrische Zersetzung macht den Siedeverzug unmöglich; hingegen besteht immer Gefahr eines Siedeverzuges, wenn dieselbe Flüssigkeit in ein und demselben Gefäße

mehrere Male hintereinander zum Sieden gebracht wurde, weil da schon alle Luft ausgetrieben ist.

**313. Einfluß des Luftdruckes.** Da der Siedepunkt vom äußeren Druck abhängt, nennt man den Siedepunkt für 76 cm Quecksilberdruck den normalen.

Der Siedepunkt von Wasser ist nach Fig. 177

$t^{\circ}\text{C}$	0	20	40	60	80	100	120
cm Hg	0,46	1,7	5,5	14,9	35,5	76	150

Auf Bergen siedet Wasser tiefer (z. B. auf dem Mont Blanc — 4810 m Höhe, Luftdruck 42 cm Hg — bei  $84^{\circ}\text{C}$ ). Man kann aus der Veränderung des Siedepunktes den Luftdruck bestimmen. Ebenso muß bei Bestimmung des Siedepunktes der jeweilige Barometerstand berücksichtigt werden. Unter einer guten Luftpumpe siedet Wasser immer. In einem geschlossenen Dampfkessel von z. B.  $120^{\circ}\text{C}$  erzeugt Wasser einen Selbstdruck von 2 Atm. Um Wasser auf Temperaturen über  $100^{\circ}\text{C}$  zu bringen, muß man es in einem geschlossenen „Papianischen“ Topf erhitzen; hier, wie auch beim Dampfkessel, sorgt ein bei einem bestimmten Dampfdruck sich öffnendes Sicherheitsventil dafür, daß der Druck nicht allzu groß wird.

Auf Kliniken werden Wäschegegenstände, Tupfer, Kompressen, Watte u. dgl in einem sog. Autoklav sterilisiert. Sie kommen zunächst in einen durchlochten Blechkasten und werden dann in einen Dampfsterilisationsapparat eingeschlossen, der von heißem Wasserdampf von 100 bis  $130^{\circ}\text{C}$  durchströmt wird.

Sehr heißer Wasserdampf, z. B. von 150 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , ist vollkommen trocken; er dient z. B. in neuester Zeit zum Entnikotinisieren von Tabak; die so behandelten Zigarren sind so trocken, daß sie spröde und zerbrechlich werden.

Den normalen Siedepunkt bestimmt man (Fig. 179 ohne punktierten Teil), indem man in einem Kolben  $K$  die Flüssigkeit siedet und die entweichenden Dämpfe, die in einem von fließendem kaltem Wasser umspülten Rohr  $r$  sich kondensieren, wieder nach  $K$  zurückfließen läßt: Rückflußkühler. Das Thermometer  $t$  taucht nicht in die Flüssigkeit, sondern nur in den Dampfraum.

Der normale Siedepunkt ist z. B. für

Helium	Wasserstoff	Kohlensäure	Wasser	Quecksilber	Zink
— 268,7	— 252,6	— 78,2	+ 100	357	$915^{\circ}\text{C}$ .

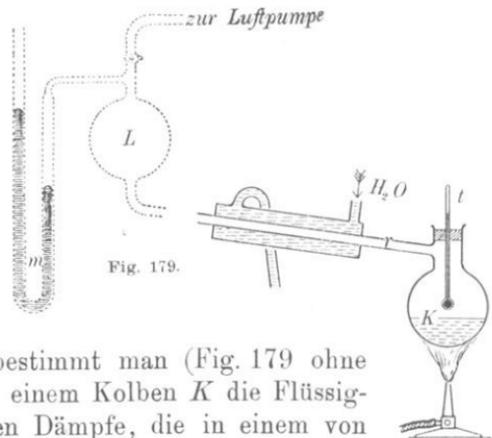


Fig. 179.

Um den Einfluß des Druckes zu messen, brachte Regnault vor diesen Kühler (in Fig. 179 punktiert und verhältnismäßig zu klein gezeichnet) eine Art künstliche Luftatmosphäre  $L$  von 70 Liter, die mit einer Pumpe verdünnt oder komprimiert werden konnte; das Manometer  $m$  mißt diesen Druck. Diese Einrichtung gestattet den Siedepunkt bei verschiedenen Drucken, oder, was identisch ist, die Dampfspannung bei beliebigen Temperaturen zu messen. Die Werte in Fig. 177 werden am genauesten so bestimmt.

Wird in Fig. 179 (nicht punktierter Teil) der Kühler  $r$  links nach abwärts geneigt, so kann der kondensierte Dampf in irgendeine Vorlage abtropfen; eine solche Destillation gestattet eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, zu erhalten, das frei von aller Verunreinigung ist. Eine gleichzeitige Luftverdünnung beschleunigt diese Destillation.

**314. Latente Verdampfungswärme.** Erwärmt man eine Flüssigkeit, so steigt ihre Temperatur entsprechend den aufgenommenen Kalorien. Ist der Siedepunkt erreicht, so bleibt dann trotz weiterer Wärmezufuhr die Temperatur so lange konstant, bis alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt ist. — Es wird hier die zugeführte Wärme latent (ganz analog wie beim Schmelzpunkte).

In dem Momente, wo ein rasches Molekel beim Verdampfen die Flüssigkeit verläßt, wird seine Geschwindigkeit durch die rückziehende Kraft der Flüssigkeit verlangsamt; es muß Arbeit geleistet werden. Beim Verdampfen wird also wie beim Schmelzen Energie verbraucht. Jene Anzahl  $g$  Kal, welche zur Verwandlung eines  $g$  einer Flüssigkeit in Dampf von derselben Temperatur nötig ist, heißt latente Verdampfungswärme. Diese hängt ab von der Natur der Flüssigkeit und ihrer Temperatur. Für Wasser von  $100^{\circ}$  C beträgt sie 539 g Kal. Von diesem Teil wird nur ein kleiner Prozentsatz, etwa  $\frac{1}{13}$ , als äußere Arbeit zur Volumsvergrößerung (das Dampfvolument ist 1670 mal größer als das Flüssigkeitsvolumen) verwendet; die anderen  $\frac{12}{13}$  der Verdampfungswärme dienen als „innere Energie“ zur Lockerung des Molekelzusammenhanges. Bei Kondensation wird diese latente Verdampfungswärme wieder frei. Man nennt diese negative Verdampfungswärme auch Kondensationswärme.

Die latente Verdampfungswärme wird bestimmt, indem man den aus einer siedenden Flüssigkeit entströmenden Dampf durch ein in einem Kalorimeter befindliches Schlangenrohr leitet. Man wiegt die kondensierte Flüssigkeit und mißt die dabei abgegebenen Kalorien. Die Verdampfungswärmen sind z. B. für

Äther	Alkohol	Quecksilber	Wasser	
90	202	68	539	Kal.

**315. Eiserzeugung.** In der Flasche  $A$  (Fig. 180) ist Wasser von Zimmertemperatur. Bei  $a$  pumpt eine gute Luftpumpe die in  $A$  entstehen-

den Wasserdämpfe rasch weg. Um diese Wirkung der Pumpe zu unterstützen, ist in der Vorlage *BB* konzentrierte Schwefelsäure mit großer Oberfläche, welche den Wasserdampf begierig absorbiert. So sinkt durch die vereinte Wirkung von Pumpe und Schwefelsäure der Druck in *A* sehr rasch und das Wasser siedet zunächst bei Zimmertemperatur und die dabei verbrauchte Verdampfungswärme, welche sich das Wasser gleichsam selbst entzieht, kühlt *A* so ab, daß während dieses Siedens Abkühlung bis auf  $0^{\circ}\text{C}$  und Erstarren zu Eis eintritt. Es findet hier gleichzeitig Eisbildung und Sieden bei  $0^{\circ}\text{C}$  statt. Diese Methode wurde früher im großen technisch zur Eisgewinnung verwendet.

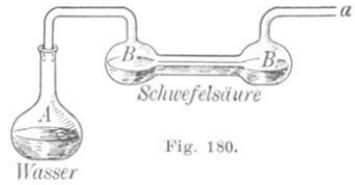


Fig. 180.

**316. Dampfdruck und Siedepunkt von Lösungen.** Ganz analog den Betrachtungen über Gefrierpunktniedrigung (§ 305), ergeben theoretische Überlegungen, daß Lösungen eine kleinere Dampfspannung haben als das Lösungsmittel. Daraus folgt (Fig. 177), daß der Siedepunkt höher wird, weil der zum Sieden nötige Dampfdruck 76 cm Hg erst bei höherer Temperatur erreicht wird.

Auch hier gelten die Gesetze: Die Erniedrigung der Dampfspannung und die Erhöhung des Siedepunktes sind 1. bei ein und derselben Lösung proportional der Konzentration, 2. bei ein und demselben Lösungsmittel umgekehrt proportional dem Molekulargewichte der gelösten Substanz. Es sind natürlich auch diese Beziehungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes ausgearbeitet worden; auch hier zeigt sich die Dissoziation der Elektrolyten.

Wir können zusammenfassend sagen: äquimolekulare Lösungen (gleichviel Molekel pro  $\text{cm}^3$ ) sind isotonisch (oder isosmotisch) und haben die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes und Dampfdruckes und die gleiche Erhöhung des Siedepunktes.

**317. Dampfdruck in Kapillaren.** Zur Betrachtung der Erscheinungen in kapillaren Röhren, § 132, können wir hier folgendes nachholen:

Kommt ein Teilchen *a* mit seiner in Fig. 77 gezeichneten Wirkungssphäre aus dem Innern der Flüssigkeit bis an die Oberfläche, so hat es den letzten Teil des Weges gegen die rückziehende Kraft der unteren Flüssigkeit unter Energieverbrauch zurückgelegt. Es ist klar, daß die doppelte Energie das Teilchen auch noch aus der zweiten Hälfte der Wirkungssphäre herausbringt, also verdampft. So hängt der Kohäsionsdruck mit der Verdampfungswärme zusammen.

Ist der Raum über einer Flüssigkeit mit Dampf gesättigt, so müssen wir uns vorstellen, daß fortwährend etwas Flüssigkeit verdampft und ebensoviel sich dafür kondensiert; Molekel fliegen aus der Flüssigkeit heraus und ebensoviele in sie hinein. Denken wir uns nun die Anordnung Fig. 181, wo das Wasser

in der Kapillare  $k$  um  $h$  höher steht als in  $A$ . Das Ganze befindet sich in einer luftleeren Glasglocke, die durch adiabatische Einhüllung gegen Wärmeaustausch nach außen gesichert ist. Es verdampft Wasser in  $k$  und in  $A$ , der ganze Raum füllt sich mit gesättigtem Dampf. Dieser Dampf drückt durch sein Gewicht auf beide Wasserflächen und zwar um den Druck der Dampfsäule  $h$  stärker auf das weite Gefäß. Es müßte also fortwährend mehr Wasser von  $k$  verdampfen und in  $A$  kondensieren, es müßte eine Art Dampfheber wirken, was ein unmögliches Perpetuum mobile darstellen würde.

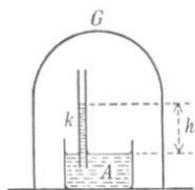


Fig. 181.

Daraus folgt, daß aus einer konkaven Flüssigkeitsoberfläche weniger verdampft oder daß der Dampfdruck kleiner ist als bei einer ebenen Oberfläche; über einer konvexen Oberfläche ist der Dampfdruck aus gleichen Gründen größer.

Wassertropfen verdampfen um so leichter, je kleiner sie sind; ganz kleine Wassertropfen können daher nicht existieren, außer sie hätten einen Kondensationskern, z. B. Staub, Kohlenplitter (darum der starke Nebel in rauchigen Großstädten). In großen atmosphärischen Höhen bilden durch die ultraviolette Sonnenstrahlung erzeugte Elektronen die Kondensationskerne (§ 754).

**318.** Unter „Dampfdichte“ versteht man die Dichte eines stark überhitzten Dampfes, theoretisch auf  $0^{\circ}\text{C}$  und den Normaldruck 76 cm Hg so reduziert, als wäre er ein ideales Gas. Bestimmungsmethoden sind:

a) Wägung eines bestimmten Dampfvolumens, Dumas (1827). Ein Glaskolben von etwa  $\frac{1}{3}$  Liter mit ausgezogener Spitze wird mit ein wenig von der zu untersuchenden Substanz, z. B. Chloroform, gefüllt und mit herausragender Spitze in einem Wasser- oder Ölbad auf mindestens  $10^{\circ}\text{C}$  über den Siedepunkt der Substanz erhitzt, bis alles sich in Dampf verwandelt hat. Der Überschuß ist durch die Spitze entwichen, sämtliche Flüssigkeit ist verschwunden und der Kolben enthält nur mehr überhitzten Dampf von Barometerdruck und der Temperatur des Wassers (oder Ölbad). Dann wird die Spitze zugeschmolzen, das Ganze aus dem Bad herausgenommen und, nachdem es auf Zimmertemperatur abgekühlt, gewogen. War vorher das Gewicht des Glaskolbens bestimmt, so erhalten wir so das Dampfgewicht, und finden, indem wir diese Zahl durch das Volumen des Kolbens dividieren, das Gewicht von  $1\text{ cm}^3$  Dampf, das wir noch nach dem vereinten Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze auf  $0^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck reduzieren müssen. Diese Methode ist ganz analog der Bestimmung von Gasdichten (§ 139).

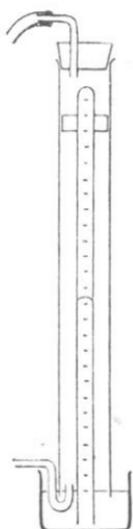


Fig. 182.

b) Messung des Dampfvolumens einer gewogenen Dampfmenge, Hofmann (1867). In einem Torricelli'schen Vakuum läßt man von unten her durch das Quecksilber hindurch ein verschlossenes Miniaturfläschchen mit abgewogener Substanz, z. B. Äther, aufsteigen. Um die Torricelli'sche Röhre und das Vakuum herum ist eine weitere

Glasröhre; in diese wird Dampf von siedendem Wasser geleitet (Fig. 182). Der Ätherdampf sprengt das Fläschchen und erfüllt vollständig das Vakuum, die Quecksilberkuppe sinkt. Statt des Vakuums haben wir nun überhitzten Ätherdampf, dessen Volumen wir an der in  $\text{cm}^3$  geteilten Torricelli'schen Röhre ablesen. Da die Masse des Äthers vorher gewogen wurde, ergibt sich die Masse eines  $\text{cm}^3$  Ätherdampfes bei  $100^\circ\text{C}$  und dem betreffenden Drucke (Barometerstand weniger Quecksilbersäule).

e) Luftverdrängung V. Meyer (1878). *R* in Fig. 183 ist ein Glaskolben mit angesetzter gerader Röhre *e* und einer engen Röhre bei *g*, rechts oben, welche mittels eines starkwandigen Kautschukschlauches von geringem Volumen mit dem vollständig mit Wasser gefüllten und in  $\text{cm}^3$  geteilten Gasmeßzylinder *A* verbunden ist. *R* ist von einem Glasmantel *m* umgeben, in dem irgendeine Flüssigkeit siedet, deren — im übrigen gleichgültiger — Siedepunkt, mindestens  $10^\circ\text{C}$  höher liegen muß, als der Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz, die wir ja in überhitzten Dampf verwandeln müssen. Die Substanz kann, wenn fest in massiven Stücken, sonst in kleinen Glaskügelchen eingeschmolzen verwendet werden. Wenn *R* die richtige Temperatur erreicht hat, kommt die genau gewogene Substanz, z. B. Äther in einem Glaskügelchen eingeschmolzen nach *g*, wo es auf einem Glasstab *a* aufliegt. Man schließt *e* oben mit einem guten Kautschukpfropfen und zieht den Glasstab *a*, der durch einen Kautschukschlauch abgedichtet bleibt, etwas zurück. Die Substanz fällt nach *R*, ihr Dampf zersprengt das Glaskügelchen und verdrängt durch sein Volumen ein gleich großes Volumen Luft, welche durch *e* weiterdrückend, ein gleich großes Luftvolumen nach *A* überströmen macht. Diese Luft kühlt sich auf die Zimmertemperatur ab. Indem wir die Birne *B* so tief stellen, daß das Wasser in *B* und *A* gleich hoch steht, haben wir diese Luft auch unter gewöhnlichem Atmosphärendruck. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß die Reduktion dieses Luftvolumens von Zimmertemperatur und jeweiligem Barometerstande auf  $0^\circ\text{C}$ . und 76 Hg cm nach dem vereint Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze nur eine kleine Korrektur ergibt.

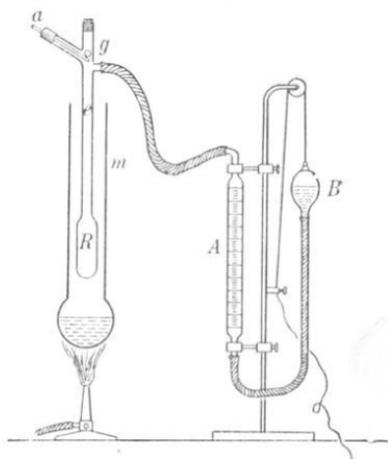


Fig. 183.

**319. Bestimmung des Molekulargewichts.** Wenn wir das Gesamtgewicht durch das reduzierte Volumen dividieren, erhalten wir das Gewicht eines  $\text{cm}^3$  oder die Dampfdichte bezogen auf Wasser. Durch Di-

vision mit 0,00129 — Dichte der Luft — erhält man dann die Dampfdichte bezogen auf Luft. Da nach der Avogadro'schen Regel jeder  $\text{cm}^3$  Gas bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gleich viel Molekel enthält, verhalten sich die Dampfdichten wie die Molekulargewichte. Ist  $D$  die Dichte,  $M$  das Molekulargewicht eines bekannten Gases und ist  $\mu$  ein unbekanntes Molekulargewicht einer Substanz, deren Dampfdichte zu  $\delta$  bestimmt wurde, so ist

$$M : \mu = D : \delta.$$

Die Dichte von Sauerstoff auf Luft bezogen ist 1,1053, das Molekulargewicht 32, so daß

$$32 : \mu = 1,1053 : \delta \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{32}{1,1053} \delta = 28,95 \delta.$$

Für Äther findet sich z. B. das Gewicht eines in besprochener Weise reduzierten  $\text{cm}^3$  idealen Dampfes mit 0,0035, durch Division mit 0,00129, erhalten wir die Dampfdichte  $\delta$ , bezogen auf Luft zu 2,7. Als Molekulargewicht des Äthers erhalten wir dann  $\mu = 28,95 \cdot 2,7 = 78$ . Den Ergebnissen jeder quantitativ-chemischen Analyse würde die Formel  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  oder  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3$  usw. entsprechen mit den Molekulargewichten (Summe der Kohlenstoffatome à 12, Wasserstoffatome à 1, Sauerstoffatome à 16), von 74 oder  $2 \cdot 74$  oder  $3 \cdot 74$  usw. Das aus der Dampfdichte gefundene Molekulargewicht 78 entspricht also der Formel  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

**320. Feuchtigkeit.** Die atmosphärische Luft enthält wechselnde Mengen von unsichtbarem, in Gasform vorhandenem Wasserdampf, welchen die ununterbrochene Verdampfung der Wasseroberfläche der Erde liefert. Jede Barometermessung gibt den Luftdruck mehr dem Partialdruck dieses Dampfes.

Unter absoluter Feuchtigkeit versteht man jene Menge Wasser in g, welche in einem  $\text{m}^3$  Luft als Dampf vorhanden ist. Um diese zu bestimmen, saugt man ein bestimmtes Luftvolumen durch abgewogene Röhren mit Phosphorpentoxyd oder mit irgendeiner anderen Substanz, welche allen Wasserdampf absorbiert und bestimmt die Gewichtszunahme  $m$  dieser Röhren.

Es sei  $M$  die Dampfmenge bei Sättigung, so gibt  $\frac{m}{M} 100$  die relative Feuchtigkeit, d. h. die wirklich vorhandene Dampfmenge in Prozenten der maximal möglichen.  $m$  und  $M$  sind Mengen in gleichem Volumen. Nach dem Mariotte'schen Gesetze ist der Dampfdruck  $p$  und  $P$  diesen Mengen proportional, also  $\frac{m}{M} = \frac{p}{P}$  (Gilt nur angenähert).

Hier ist  $P$ , die Spannung des gesättigten Dampfes für die betreffende Temperatur, aus Fig. 177 zu entnehmen, und  $p$  ist direkt dadurch zu be-

stimmen, daß man den Luftraum bis zum „Taupunkt“ abkühlt, wo der Dampf sich gerade kondensiert, also gerade gesättigt wird.

Es sei z. B. die Lufttemperatur  $20^{\circ}\text{C}$ , dann ergibt sich der Sättigungsdruck (aus einer genaueren Zeichnung) nach Fig. 177 mit 1,7 cm. Um den Taupunkt zu bestimmen, benutzt man sog. Kondensationshygrometer. Durch ein mit Äther gefülltes Metallgefäß läßt sich Luft durchblasen, welche den Äther zu raschem Verdampfen bringt, dessen allmählich sinkende Temperatur ein im Äther befindliches und von außen abzulesendes Thermometer zu bestimmen gestattet. Eine ebene Seitenfläche des Gefäßes ist aus Kupfer und außen versilbert, und man sieht bei Abkühlung des Ganzen plötzlich einen Wasserhauch über diesen Silber Spiegel sich ausbreiten. Im selben Moment zeige das Thermometer im Inneren z. B.  $10^{\circ}\text{C}$ , den Taupunkt. Aus Fig. 177 ersehen wir, daß bei  $10^{\circ}\text{C}$  der Dampfdruck nur 0,9 cm beträgt. Der in der Luft vorhandene und bei  $20^{\circ}\text{C}$  ungesättigte Dampf ist also bei  $10^{\circ}\text{C}$  gesättigt, darum der Niederschlag;  $\frac{0,9}{1,7} \cdot 100$  ist die relative Feuchtigkeit, d. h. 53 %; es fehlt in unserem Falle fast die Hälfte zur vollen Sättigung.

Die relative Feuchtigkeit bei gesättigtem Dampf wäre 100 %, bei ganz trockener Luft 0 %. Es ist klar, daß der Taupunkt um so tiefer unter der Lufttemperatur liegt, je trockener die Luft ist.

Ein anderer Apparat, um rasch die relative Feuchtigkeit zu messen, ist das August'sche Psychrometer. Zwei ganz gleiche in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteilte Thermometer stehen nebeneinander. Das eine gibt die Lufttemperatur, das andere hingegen ist mit einem Musselinläppchen umwickelt, dessen unterer Zipfel in Wasser taucht. Dadurch wird immer Wasser aufgesaugt, welches verdampft und so das Thermometer abkühlt. Je trockener die Luft, desto mehr wird verdampfen, desto größer wird die Differenz zwischen nassem und trockenem Thermometer sein. Die Eichung geschieht empirisch. Da Wind die Verdampfung beschleunigt, bringt man bei neueren Konstruktionen dieser Psychrometer ein Windrad an, welches einen künstlichen, für alle Beobachtungen konstanten Luftzug erzeugt.

Schließlich haben wir eine Reihe sog. hygroscopischer Substanzen aus tierischen und pflanzlichen Körpern, welche die Eigenschaft haben, Wasserdampf zu absorbieren und sich dabei zu verlängern, z. B. Haare, Darmsaiten, Fischbein usw., indes viele andere sich krümmen, z. B. geschälte Fichtenzweige, die schraubenförmig gewundenen Grannen mancher Geranienarten usw. (§ 294). Das Haarhygrometer besteht aus einem Bündel entfetteter Menschenhaare, welche oben befestigt und unten an einem drehbaren Hebel angebracht sind, so daß sie einen Zeiger bei ihrer Längenänderung längs einer Skala verschieben. Diese Hygrometer sind auch empirisch geeicht und geben direkt die relative Feuchtigkeit an.

**321.** Die relative Feuchtigkeit ist von **größtem hygienischem Einflusse** auf den Menschen. Trockene Luft entzieht dem Körper Wasser und wegen der starken Verdampfung der Körperfeuchtigkeit Wärme; die Schleimhäute trocknen aus, es entsteht Durstgefühl, Heiserkeit usw. In zu feuchter Luft hingegen verdampft zu wenig, die richtige Regulierung der Körpertemperatur durch die Verdampfungswärme des Schweißes versagt, wir empfinden drückende Schwüle. Zur Erhaltung einer normalen Haut- und Lungentätigkeit soll die relative Feuchtigkeit zwischen 40 und 75 % liegen. Ist der Taupunkt über  $19^{\circ}\text{C}$ , so wird die Dampfabgabe der Lunge schon gestört.

Es ist ganz paradox, daß in allen besseren Gemäldegalerien, in den Lokalen der Textilindustrie usw. Hygrometer aufgestellt sind, in den Schulen und Spitätern aber nicht.

Auch an Pflanzen — mit Ausnahme der im Wasser lebenden — findet fortwährend eine Wasserverdampfung, Transpiration, statt, welche natürlich mit steigender relativer Feuchtigkeit der Umgebung abnimmt. Bei zu trockener Luft, besonders an heißen Sommertagen, ist die Verdampfung so groß, daß die Wasserzufuhr durch die Wurzel zu gering wird; bei fallender Temperatur — z. B. nachts — steigt die relative Feuchtigkeit eventuell bis 100, d. h. bis zum Taupunkte, die Verdampfung hört auf. Da die hygrometrischen Variationen bei den Pflanzen auch Einfluß auf die Atmung haben, so ergibt sich hier bei jeder Pflanzenart für ihr Gedeihen ein Optimum, ein Maximum und ein Minimum der relativen Feuchtigkeit.

Die ungemaine Empfindlichkeit pflanzlicher Organe gegen Luftfeuchtigkeit zeigt die Erscheinung, daß Wurzelspitzen in Luft wachsend, nach jener Richtung sich biegen, wo die Luftfeuchtigkeit größer ist. Hydrotropismus (Sachs 1872).

### Tiefe Temperaturen.

**322. Abweichung von den Gasgesetzen.** Nach dem bisher Gesagten müßte jedes Gas flüssig werden 1) durch Abkühlung, 2) durch Drucksteigerung. Ersteres ist richtig, letzteres bedarf einer Einschränkung. Ein ideales Gas gehorcht dem einfachen Gasgesetze  $p v = R T$  (§ 233). Bei großen Drucken aber zeigen alle Gase Abweichungen.

Es ist  $p v$  nicht mehr gleich  $R T$ ; die Gleichung lautet genauer

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

(van der Waals 1887). Hier sind  $a$  und  $b$  Konstante. Für große Verdünnungen, wo also  $v$  sehr groß ist, ist die Korrektur belanglos, denn dann wird  $\frac{a}{v^2}$  fast Null und  $b$  verschwindet gegen das große  $v$ . Wird aber das  $v$  bei Kompression des Gases sehr klein, so wird  $\frac{a}{v^2}$  groß gegen  $p$ ; es kommt neben dem

Drucke  $p$  auch noch die Kohäsionskraft der Molekel in Betracht. Die nahe nebeneinander befindlichen Molekel ziehen sich gegenseitig an; diese Kraft wird bei sehr großer Annäherung der Molekel zum Kohäsionsdruck. Dann gewinnt aber auch in  $(v - b)$  das  $b$  immer mehr Einfluß; es wird der von den Molekeln tatsächlich erfüllte Raum  $b$  im Vergleiche mit den Zwischenräumen immer wachsen und weitere Volumsverminderungen erschweren.

**323. Kritische Temperatur.** Pumpen wir Kohlensäure bei  $0^{\circ}\text{C}$ . in eine starkwandige Glasröhre, so steigt zunächst der Druck mit der Menge des eingepumpten Gases. Allmählich aber steigt der Druck weniger stark, als man nach dem Mariotte'schen Gesetze erwarten müßte; das Gas nimmt immer mehr und mehr die Eigenschaften von ungesättigtem Dampf an. Ist der Druck auf etwa 35 Atm. gestiegen, so wird ein Teil der Kohlensäure flüssig, der Rest ist gesättigter Dampf. Pumpet man immer mehr ein, so wird immer mehr flüssig, wobei nach § 309 der Druck dieses „gesättigten“ Kohlensäuredampfes konstant bleibt, bis der ganze Raum nur mehr flüssige Kohlensäure enthält. Pumpet man noch mehr hinein, so steigt der Druck rapid, weil Flüssigkeit fast inkompressibel ist.

Hält man während des ganzen Versuches die Temperatur höher, z. B. auf  $20^{\circ}\text{C}$ , so tritt erst bei einem Drucke von etwa 60 Atm. Verflüssigung ein.

Wenn man aber denselben Versuch bei einer Temperatur macht, die über  $31^{\circ}\text{C}$  liegt, so zeigt sich trotz der größten Drucksteigerung keine Verflüssigung mehr.

Fig. 184 zeigt die Isothermen der Kohlensäure. Die Horizontale gibt Tausendstel des ursprünglichen Volumens (von  $0^{\circ}$  und 1 Atm.); was weiter rechts liegt, ist der Raumerparnis wegen weggelassen. Bei starker Volumsverminderung ist auch der Druck sehr groß; die Fig. 184 zeigt darum auch nur — wieder der Raumerparnis wegen — Drucke von 45 Atm. aufwärts.

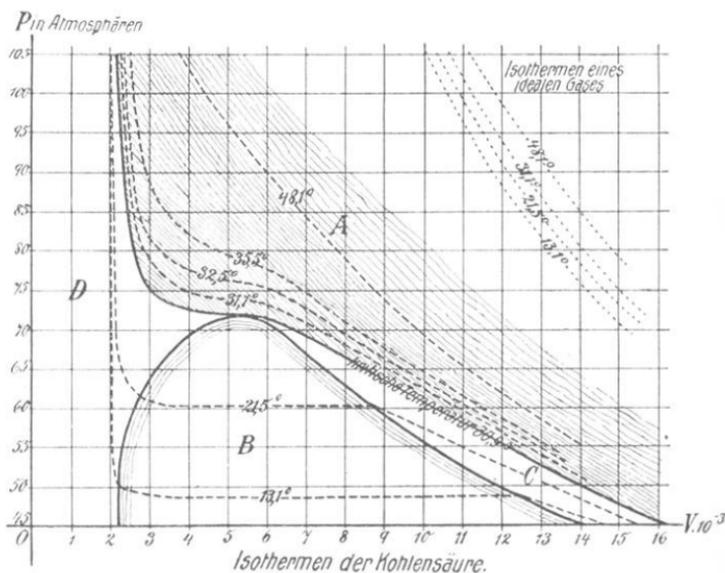


Fig. 184.

Das uns hier interessierende Gebiet liegt innerhalb dieser Grenzen. Das Gebiet *A* und *C* ist das Gebiet überhitzten Dampfes; aber nur das unterhalb der kritischen Temperatur gelegene Gebiet *B* kann durch Druck verflüssigt werden, es ist das Gebiet des gesättigten Dampfes (Flüssigkeit und Dampf); *D* hingegen ist ein unrealisierbares Gebiet, weil keine Isothermen durchgehen. Zum Vergleiche sind rechts oben Isothermen eines idealen Gases gezeichnet.

Jene Temperatur, oberhalb welcher auch der stärkste Druck ein Gas nicht verflüssigt, heißt kritische Temperatur. Die Dampfspannung bei dieser kritischen Temperatur heißt kritischer Druck.

Die kritische Temperatur ist z. B. für

Wasserstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Äther	Wasser
— 241	— 149	+ 30,9	+ 194	+ 365° C.

Bei der Temperatur von 366° C z. B. würde auch der allergrößte Druck Wasserdampf nicht zu Wasser kondensieren und andererseits müssen wir, wenn wir z. B. Stickstoff durch Druck verflüssigen wollen, dies Gas zuerst unter die kritische Temperatur — 149° C abkühlen.

Jedes Gas ist also ein stark überhitzter Dampf.

Eine kleine Röhre enthalte zur Hälfte z. B. Äther und darüber nur Ätherdampf, gar keine Luft. Bei Erwärmung dehnt sich die Flüssigkeit zuerst etwas aus, der Meniskus wird flach und verschwindet bei etwa 194° C, der kritischen Temperatur des Äthers, vollständig; es ist alles homogen. Beim Abkühlen bildet sich plötzlich in der ganzen Röhre ein Flüssigkeitsnebel, der rasch nach unten fließend wieder eine Flüssigkeit mit Meniskus bildet.

**324. Stufenweise Verflüssigung.** Um tiefe Temperaturen zu erhalten, benutzt man die Verdampfungswärme verflüssigter Gase, z. B. von Kohlensäure, die für industrielle Zwecke bis zur Flüssigkeit komprimiert, in röhrenförmigen Stahlbehältern zum Verkauf gebracht wird. Der Druck in diesen Kohlensäurebomben bei 20° C ist 60 Atm. Solche Flaschen werden für verschiedene Zwecke gebraucht, z. B. beim Bierauschanke, um Bier aus einem tiefgelegenen Faß an höhere Orte zu pressen, ohne daß das Bier mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt.

Läßt man aus einer solchen Bombe die flüssige Kohlensäure, die in der Bombe natürlich die Zimmertemperatur hat, ins Freie treten, so verdampft sie so rasch, daß der ausgetretene Teil fast ganz zu einem weißen schneeartigen festen Körper, dem Kohlendioxid schnee, erstarrt. Die Temperatur sinkt dabei bis — 57° C. Mischt man diesen Schnee mit flüssigem Azeton, so tritt infolge der Lösungskälte eine weitere Abkühlung bis auf — 90° C ein. Durch Abkühlung mit diesen Kohlensäure-Azeton-Brei kann man dann ein anderes Gas unter seine kritische Temperatur bringen, durch Druck verflüssigen und durch Verdampfen dieser Flüssigkeit in freier Luft

noch weitere Abkühlungen erreichen (Cailletet und Pictet 1877). So gelang es sogar Luft und Wasserstoff zu verflüssigen.

**325. Thomson-Joule-Effekt** (1852). Viel bequemer als diese stufenweise Abkühlung ist ein anderes Verfahren. Drückt man Luft durch einen porösen Pfropfen aus gepreßter Seide oder dgl., so sind die Luftmolekel auf der einen Seite dieses Pfropfens unter großem Drucke und einander sehr nahe. Nach dem Durchgang durch diesen Pfropfen ist der Druck kleiner, die Molekel sind etwas gegen die Kraft ihrer gegenseitigen molekularen Anziehung auseinandergerückt, was Energie erfordert. Diese Energie nimmt die Luft aus sich selbst, sie kühlt ab. Eine solche durch molekulare Kräfte bewirkte Abkühlung hat mit äußerer Arbeitsleistung nichts zu tun. Ein ideales Gas, das genau dem Mariotte'schen Gesetze folgte, würde einen solchen Thomson-Joule-Effekt nicht zeigen.

**326. Luftverflüssigung Linde** (schemat. Fig. 185). Im **Gegenstromapparat** (1895) wird Luft bei *a* mit 200 Atm. eingepreßt und strömt bei *c* aus einer kleinen Öffnung aus, wobei der Druck plötzlich fällt; die aus *c* ausströmende Luft kühlt sich infolge des Thomson-Joule-Effektes ab. Diese kalte Luft strömt um die mittlere Röhre *b* durch *e* zurück, kühlt also die neu einströmende Luft noch mehr ab, so daß bei der fortwährenden Expansion in *c* immer tiefere Temperaturen entstehen, bis schließlich die aus *c* ausströmende Luft bei ungefähr  $-190^{\circ}\text{C}$  flüssig wird und den Raum *D* (der nach Fig. 188 gestaltet ist) zu füllen beginnt.

In Wirklichkeit ist die mittlere (*b*) und die äußere (*e*) Röhre sehr dünn und lang und zwar wegen Raumerparnis und Verhinderung von äußerer Wärmezufuhr in Form eines Schlangenrohres, wobei natürlich dieses Gegenstromprinzip längs großer Wandflächen seine abkühlende Wirkung viel stärker äußern kann als es nach der schematischen Darstellung Fig. 185 möglich wäre.

Die flüssige Luft ist milchig, wenn sie festen Kohlen säureschnee enthält, der durch Filtration entfernt werden kann. Zunächst verdampft der Stickstoff (Siedepunkt  $-195^{\circ},6\text{C}$ ) und erst, wenn das Ganze wärmer geworden ist, der Sauerstoff (Siedepunkt  $-182^{\circ},5\text{C}$ ); der Sauerstoffgehalt steigt bis 94%, so daß man diese Methode zur Sauerstoffgewinnung aus Luft verwertet.

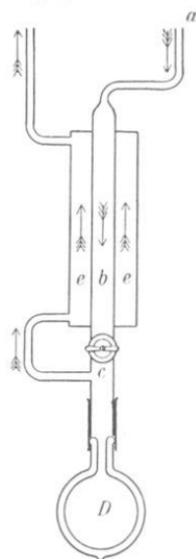


Fig. 185.

**327. Wasserstoffverflüssigung.** Für Wasserstoff ist der Thomson-Joule-Effekt bei  $0^{\circ}\text{C}$  negativ, d. h. er erwärmt sich beim Durchpressen

durch eine kleine Öffnung. Erst unter  $-80^{\circ}\text{C}$  bewirkt der Thomson-Joule-Effekt Abkühlung (Olzewsky 1895). Man muß also Wasserstoff zuerst mit flüssiger Luft kühlen und kann ihn erst dann im Linde'schen Gegenstromapparat verflüssigen ( $-252^{\circ}\text{C}$ ). Unter der Luftpumpe erstarrt  $H$  bei  $-259^{\circ}\text{C}$  (analog dem Versuch § 315). Die tiefste Temperatur erhielt bisher Kamerlingh-Onnes (1908) mit im Freien siedendem ( $-268^{\circ},7$ ) und unter der Luftpumpe siedendem ( $-271^{\circ},5$ ) Helium. Das wäre in absoluter Temperatur  $1^{\circ},5!$

**328. Therapeutische Wirkung tiefer Kältegrade.** Die anästhesierende, d. h. schmerzstillende Wirkung tiefer Kältegrade in der Chirurgie ist heute bereits stark eingeschränkt. Man verwendete bei kleinen oberflächlichen Eingriffen vielfach Chloräthyl, eine Flüssigkeit (Siedepunkt  $+11^{\circ}\text{C}$ ), die aus einer kleinen Glastube herausstritzend, durch ihre Verdampfung an der Haut Abkühlungen bis zu  $-35^{\circ}\text{C}$  erzielt.

Hingegen scheint die direkte Heilwirkung großer Kälte bei dermatologischen Prozessen — Muttermalen und sonstigen kosmetischen Störungen, Psoriasis usw. — immer mehr an Bedeutung zu gewinnen. Man preßt aus festem Kohlendäureschnee kleine Stäbchen, welche unter sanftem Drucke an die Hautoberfläche, eventuell auch in Körperhöhlen an die zu behandelnden Stellen kürzere oder längere Zeit mehr oder weniger stark ange-drückt werden. Auch bei oberflächlichem Hautkrebs und Hauttuberkulose glaubt man günstige Einwirkungen beobachtet zu haben.

### Wärmefortpflanzung.

**329. Leitfähigkeit.** Hält man einen langen Draht mit dem einen Ende in eine heiße Flamme, so „kriecht“ die Wärme von der heißen Stelle durch den Draht gegen die kalten Stellen. Es werde (Fig. 186) ein horizontaler Metallstab rechts mit einer Flamme erwärmt. Die Wärme fließt hier von rechts nach links durch den Stab, dessen Oberfläche an jeder Stelle Wärme an die umgebende Luft verliert. Die schließliche Temperatur an irgendeinem Punkte (durch die gezeichneten fünf Thermometer gemessen) ist dann konstant geworden, wenn längs des Stabes im Innern — durch innere Wärmeleitfähigkeit — in jedem

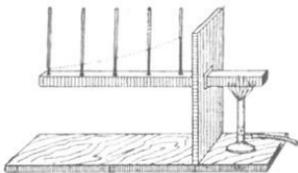


Fig. 186.

Zeitmomente von rechts her so viel Wärme zuströmt als er 1. gegen links hin durch innere Leitung und 2. nach außen hin — durch äußere Wärmeleitfähigkeit — verliert.

Nehmen die Distanzen nach links in Fig. 186 in arithmetischer Reihe zu, so nimmt die Temperatur in geometrischer Reihe ab. Es sinkt z. B. der Temperaturüberschuß über die Zimmertemperatur in Fig. 186 beim

zweiten Thermometer von links auf  $\frac{1}{2}$  (oder allgemeiner  $1/n$ ), beim dritten auf  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$  (oder  $1/n \cdot 1/n$ ), beim vierten auf  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$  (oder  $1/n \cdot 1/n \cdot 1/n$ ) usw. Diese Kurve, in Fig. 186 punktiert, schmiegt sich immer mehr asymptotisch der horizontalen Linie an.

„Äußere Leitfähigkeit“ ist jene Anzahl  $g$  Kal, welche bei  $1^\circ\text{C}$  Temperaturüberschuß über die Umgebung von jedem  $\text{cm}^2$  Oberfläche pro sek in die Umgebung abgehen. „Innere oder absolute Wärmeleitfähigkeit“ ist jene Anzahl  $g$  Kal, welche pro sek durch den Querschnitt von  $1\text{ cm}^2$  durchgehen, wenn zwei um  $1\text{ cm}$  abstehende Querschnitte die Temperaturdifferenz von  $1^\circ\text{C}$  haben.

Denken wir uns einen dicken Stab an den Seitenflächen adiabatisch eingehüllt, so daß die äußere Wärmeleitfähigkeit gleich Null ist; Wärme kann hier weder hinein noch heraus. Der Querschnitt am rechten Ende habe die Temperatur  $T_2$ , der linke  $T_1$ , wo  $T_2 > T_1$ ; dann sinkt die Temperatur von  $T_2$  ganz linear nach  $T_1$ . In der Mitte z. B. ist die Temperatur genau  $\frac{1}{2}(T_2 + T_1)$ . Die pro sek durchgehenden  $g$  Kal, der sog. Wärmefluß  $Q$  ist  $k \cdot q \frac{T_2 - T_1}{l}$ , wo  $k$  eine Materialkonstante,  $q$  der Querschnitt und  $l$  die Entfernung der beiden Endflächen bedeutet.

Diese Formel ist ganz analog dem Ohm'schen Gesetz für das Strömen von Elektrizität in einem isolierten Drahte.  $Q$  entspricht der Strommenge und  $T_2 - T_1$  der Potentialdifferenz oder Spannung.

Setzen wir  $q = 1\text{ cm}^2$ ,  $l = 1\text{ cm}$ ,  $T_2 - T_1 = 1^\circ\text{C}$ , so wird  $Q = k$ . Es ist  $k$  das absolute Wärmeleitungsvermögen.

Bei gleicher äußerer Wärmeleitfähigkeit werden Stäbe mit größerer innerer Wärmeleitfähigkeit, z. B. Kupfer und Silber, auf viel weitere Strecken hinaus warm, als z. B. Eisen oder gar Glas oder Holz. Kennt man die äußere Wärmeleitfähigkeit, so läßt sich die innere  $k$  aus Fig. 186 genau bestimmen.

$k$  ist z. B. für

Silber	Kupfer	Eisen	Blei	Wasser	Luft	g Kal pro sek.
1,01	0,90	0,15	0,08	0,0012	0,00006	

Die Wärmeleitfähigkeit der Metalle ist annähernd proportional der elektrischen Leitfähigkeit.

**330. Davy's Sicherheitslampe.** Da ein offenes Licht explosive Gasgemische, z. B. aus Grubengas in Bergwerken, aus Leuchtgas in geschlossenen Räumen zur Entzündung bringt, umgibt man in der Davy'schen Sicherheitslampe die Flamme mit einem Metallnetze.

Es explodiert dann, falls explosive Gase vorhanden sind, das Gas nur im Innern der Lampe. Die Wärmeleitfähigkeit des einschließenden Netzes kühlt so stark, daß die Entzündungstemperatur außerhalb des Netzes nicht erreicht wird.

**331. Subjektive Täuschungen durch Wärmeleitung.** Die verschiedenen Leitfähigkeiten täuschen dem subjektiven Gefühle Temperaturdifferenzen vor, die nicht vorhanden sind. Ein Stück kaltes Metall scheint dem Wärmegeföhle kälter, als ein genau gleich kaltes Stück Holz. Das Metall fühlt sich darum viel kälter an, weil es infolge seiner größeren Leitfähigkeit der Hand mehr Wärme entzieht als das Holz. Bei Polar-Expeditionen müssen alle Metallteile, die im Freien gebraucht werden, sorgfältig mit schlechten Leitern umgeben sein. Ein nackter Fuß empfindet auf Steinboden eine tiefere Temperatur als auf einem gleichwarmen Fußteppich.

Das Umgekehrte tritt bei erhöhter Temperatur ein. Im heißen Dampfbade fühlt sich jedes Metall viel wärmer an als Holz.

**332. Wärmekonvektion.** Erwärmt man durch eine untergestellte Flamme Flüssigkeit, z. B. Wasser, in einem Gefäße, so steigt sie — weil weniger dicht geworden — in der Gefäßmitte in die Höhe und sinkt, am Rande abkühlend, herunter, wodurch ein fortwährendes Mischen warmer und kalter Teile und rascheres Erwärmen eintritt. Auch hier erfolgt die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung, die aber sehr gering ist und durch die „Konvektion“ (den Transport erwärmter Massen) gefördert wird. Solche Wärmeströmungen müssen bei Bestimmung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten und Gasen behutsam vermieden werden.

Wenn die Temperatur im Winter abnimmt, so geschieht in einem größeren Teich mit stehendem Wasser folgendes. Das Wasser von  $4^{\circ}$  hat die größte Dichte, ist am schwersten und sinkt daher zu Boden. Es wird also bei einer Außentemperatur von  $0^{\circ}$  am Grunde des Teiches das Wasser die Temperatur  $4^{\circ}$  haben und diese wird immer kleiner, je mehr man sich der Oberfläche des Wassers nähert. Dort ist sie  $0^{\circ}$ ; die Oberfläche friert. Das Hinuntergehen der Kälte geschieht nun nur ganz allmählig durch die Leitung des Eises und die ist sehr gering. Es dauert daher lange Zeit bis die ganze Wassermasse in Eis sich verwandelt hat; das Frieren an der Oberfläche tritt aber natürlich schon bei  $0^{\circ}$  ein.

Ist aber die Flüssigkeitsmasse, wie z. B. in einem Flusse, in fortwährender Bewegung, so mischt sich alles in Wirbeln durcheinander und darum dauert es viel länger, bis eine bewegte Wassermasse friert. Während an einem Teich nur eine Abkühlung der Oberfläche auf  $0^{\circ}$  eintreten muß, muß in einem starken Strome die ganze Menge die Gefriertemperatur annehmen.

**333.** In den **Warmwasserheizungsanlagen** der Zentralheizungen (Fig. 187) wird Wasser im Keller  $K$  eines Gebäudes auf  $80^{\circ}$  C und mehr erwärmt, steigt durch  $S$  zu einem Verteilungsreservoir  $F$  am Dachboden auf und fließt dann über  $R$  und  $Z$  durch in den einzelnen Wohnräumen verteilte Schlangenhöhren — Heizkörper — wieder zum Heizkessel zurück. Die Heizkörper sind parallel (§ 118) geschaltet, d. h. das heiße Wasser geht

gleichzeitig durch alle von *R* nach *Z*. Man kann so einzelne Heizkörper absperren, ohne den Wärmestrom in den anderen zu unterbrechen. Die Wasserzirkulation durch das ganze Gebäude hindurch geschieht durch die Dichteverschiedenheit des warmen und kalten Wassers.

### 334. Die Leitfähigkeit der Luft

ist minimal. Der als Wärmeschutz wirksame Bestandteil in den Federn der Vögel, im Pelze der Tiere, in unserer Kleidung besteht nur aus Luft, welche zwischen den Haaren der Tiere und Fasern unserer Kleidung (der großen Reibung wegen) fast unbeweglich eingeschlossen ist, wodurch Konvektion vermieden wird. Die Substanz der Haare oder der Fasern selbst leitet verhältnismäßig gut.

Die Federn, Pelze oder Gewebe stellen eine Art Luftnetz vor, in welchem Luftströmungen nur sehr langsam möglich sind. Ein vollständiges Verhindern jeglicher Luftströmung würde wegen der Unmöglichkeit von Wasserdampfabgabe hygienisch schädlich wirken. Unterstützt wird dieser Wärmeschutz der Tiere durch das subkutane Fett, das ein sehr schlechter Wärmeleiter ist.

Die wärmeisolierende Eigenschaft unbewegter Luft verwendet man ferner in den Glasdoppel Fenstern unserer Wohnungen, in der Ausfüllung adiabatischer Doppelwände amerikanischer Eiskeller mit Sägespänen, Asche u. dgl., dann in den Kochkisten, Thermoflaschen, welche Speisen lange Zeit warm oder kalt erhalten u. dgl. Letztere sind „Dewar'schen Gefäße“, Doppelgefäße aus Glas, deren Luftmantel möglichst ausgepumpt (Fig. 188 u. 189) ist. In solchen Gefäßen, besonders wenn sie wegen Verminderung der Ausstrahlung versilbert sind, hält sich selbst flüssige Luft tagelang.

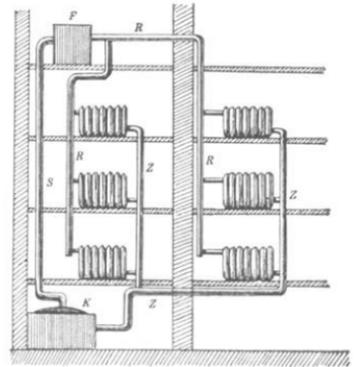


Fig. 187.

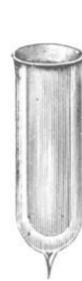


Fig. 188.



Fig. 189.

**335. Luftströmung.** In der Erdatmosphäre steigt erwärmte Luft in die Höhe und fließt oben nach allen Seiten hin ab. Der Luftdruck fällt an solchen Orten und darum strömt kalte Luft unten an der Erdoberfläche von allen Seiten her ein. Ein solches Aufsteigen am Äquator und Abfließen in den oberen Luftschichten nach Norden und Süden hin und das entgegengesetzte Zuströmen der kalten Schichten an der Erdoberfläche erzeugt die Passatwinde. In ähnlicher Weise entstehen im kleinen die Tal- und Seewinde, Vorgänge, welche die kosmische Physik eingehend zu er-

klären vermag. Ebenso steigt die Zimmerluft im warmen Schornstein in die Höhe, während dafür kalte Luft durch die Poren der Wände und Fensterritzen eindringt. Jeder Ofen mit Abzug ventiliert.

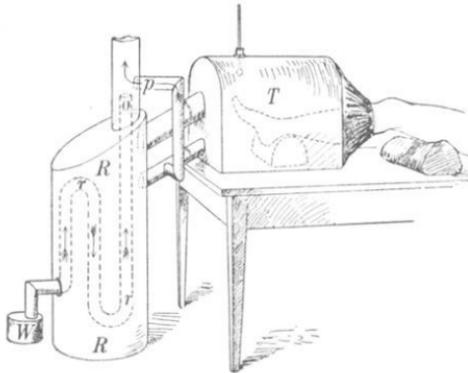


Fig. 190.

Für klinische Zwecke ist es oft nötig, einzelne Gliedmaßen mit heißer und trockener Luft zu umspülen. Fig. 190 stellt einen solchen Trockenheißluftofen dar. Das kleine Wasserkesselchen *W* wird durch eine untergestellte (nicht gezeichnete) Flamme erhitzt. Der heiße Wasserdampf geht durch das Rohr *r* ins Freie, die Luft in *R* erwärmend, welche den Trockenkasten *T* durchströmt. Der aus *o* ausströmende Wasserdampf zieht nun überdies nach dem Prinzip des aerodynamischen Paradoxons (§ 162), ent-

sprechend der Pfeilrichtung *p* die durch den Schweiß in *T* gebildete Feuchtigkeit mit sich ins Freie.

Die wichtigste Art der Wärmefortpflanzung, z. B. die der Sonnenenergie zur Erde, durch Strahlung, werden wir später kennen lernen.

### Wärmequellen.

**336. Chemische Energie.** Wir sahen bereits, daß mechanische Energie sich in Wärme verwandeln kann; ebenso kann man andere Energien, z. B. elektrische Energie, in Wärme umsetzen. Wir erzeugen aber auch Wärme aus chemischen Energien, wobei die Oxydation, d. i. die Vereinigung irgendeines Stoffes, z. B. Kohle, Schwefel, Wasserstoff usw. mit Sauerstoff: die Verbrennung, an erster Stelle steht.

**337. Wärmetönung.** Worin die chemische Verwandtschaft oder „Affinität“, das Streben zweier Körper, sich zu einem neuen zu verbinden besteht, wissen wir nicht; vielleicht sind es in letzter Linie elektrische Kräfte, die da wirken. Jede chemische Reaktion geht aber unter gleichzeitiger Entwicklung oder Verbrauch von Wärmeenergie vor sich, was man Wärmetönung nennt. Je nach Art des chemischen Vorganges unterscheidet man Neutralisations-, Verbrennungswärme usw. Die Thermochemie mißt diese Größen. Im übertragenen Sinne spricht man auch von Wärmetönung bei Lösungswärme, Verdampfungswärme usw.

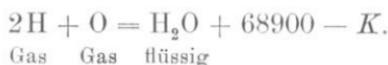
Verbindet sich z. B. Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, so entsteht eine sehr große Verbindungswärme, die bei plötzlicher Verbrennung größerer Massen dieses Gasgemisches (Knallgas) zu explosionsartigen Erscheinungen führt. Hier ist die Wärmetönung positiv, die chemische

Reaktion heißt exothermisch. Manche Verbindungen aber liefern beim Zerfall Energie, z. B. die Zersetzung von Mangandioxyd in Manganoxyd und Sauerstoff; die Verbindung geht hier unter negativer Wärmetönung vor sich, die chemische Reaktion ist endothermisch.

Die entstandenen Wärmemengen sind aber nicht, wie man früher glaubte, ein genaues Maß für die Affinität.

**338. Wärmetönungsgleichungen.** Brennt z. B. innerhalb eines Eiskalorimeters ein kleines Wasserstoffflämmchen in einer Sauerstoffatmosphäre, so läßt sich die erzeugte Anzahl Kalorien bestimmen. Man rechnet hier mit Grammolekel i. e. das Molekulargewicht in Grammen.

2,02 g Wasserstoff und 16 g Sauerstoff geben 18,02 g Wasser, wobei (0° C. und 76 cm Hg) 68900 g Kal frei werden. Man kann das übersichtlich schreiben:



$K$  ist eine Korrektur, 880 g Kal., weil  $\text{H}_2\text{O}$  flüssig ist. Die Gase haben sich nicht nur verbunden, es ist auch für die  $\text{H}_2\text{O}$  Kondensation vom äußeren Luftdrucke Kompressionsarbeit, also Erwärmung geleistet worden, die im Kalorimeter mitgemessen wurde. Die Wärmetönung mißt also die Summe der chemischen und physikalischen Energieänderungen. In einer Wärme Gleichung muß man darum genau angeben, in welcher Aggregatform die Körper sind, denn das ist für das Endergebnis von Bedeutung. Nach Ostwald schreibt man in verschiedenen Drucktypen:

$\text{H}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}$  usw. . . . . gasförmig

$\text{H}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}$  usw. . . . . flüssig

$\text{H}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}$  usw. . . . . fest,

z. B.



**339.** Hier ist der Weg ( $\text{C} + \text{O} + \text{O}$ ) genau gleichwertig mit ( $\text{C} + 2\text{O}$ ). Die Wärmetönung  $68000 + 29000$  ist gleich 97000. Sie hängt also nur ab vom Anfangs- und vom Endprodukte. Die Wärmesumme beliebiger Zwischenreaktionen ist bei gleichen Ausgangs- und Endprodukten immer konstant. Dieses **Gesetz** von **Hess** (1840) ist heute als Teil des Energiegesetzes selbstverständlich.

Man kann, um ein anderes Beispiel zu geben, Zucker in heller Flamme direkt zu Kohlensäure und Wasser verbrennen oder aber den Zucker zuerst gähren lassen und dann den gebildeten Alkohol verbrennen. Da in

beiden Fällen vom gleichen Anfangsprodukt dasselbe Endprodukt erhalten wird, muß die Wärmetönung im ersten Falle gleich sein der Summe der Wärmetönungen im zweiten Fall.

**340.** Bei Oxydationen bildet sich oft eine **Flamme**, aber nur wenn Gase (oder vergaste feste bzw. flüssige Körper) verbrennen. Wasserstoff oder Leuchtgas — eine Mischung von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff — verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur ungemein langsam mit Sauerstoff, sehr rasch bei erhöhter. Darum muß man ausströmendes Leuchtgas anzünden. Sind feste Teilchen in einer Flamme, so leuchten sie. Eine Leuchtgas- oder Kerzenflamme leuchtet infolge glühender Kohlenteilchen, die an einem kalten Körper über der Flamme sich als Ruß ansetzen. Bei einem Bunsenbrenner (Fig. 108) ist das Leuchtgas so mit Luft gemengt, daß eine vollständige Verbrennung eintritt. Diese Flamme ist weit heißer, leuchtet aber nicht.

Es gibt auch Verbrennungen ohne Flamme. Ein für Mediziner interessantes Phänomen ist das dauernde Glühen eines einmal glühend gemachten Platins in einem Benzindampfstrom im Paquelin'schen Thermokauter. Dieses vielseitig verwendete Instrument besteht aus einem länglichen Hohlkörper *r* (Fig. 191), der je nach dem Zwecke verschiedene Formen

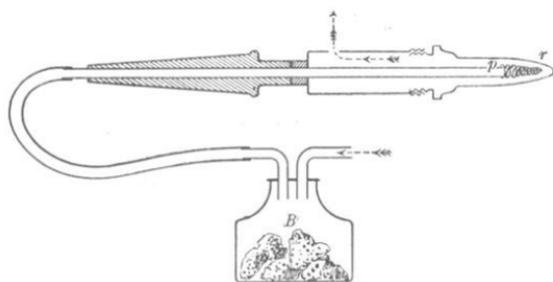


Fig. 191.

(spitzig, kugelförmig, spatelförmig usw.) hat und mittels einer geeigneten Handhabe (links, schraffiert gezeichnet) gehalten wird. Im Inneren ist eine kleine Platinspirale *p*, um welche herum man aus *B* (Schwamm mit Benzin getränkt) mittels eines Handgebläses (wie in Fig. 107) Benzindampfgeschwängerte Luft bläst, die in der Pfeilrichtung abströmt. Zuerst bringt man die Spitze *r* in einer Flamme zum Glühen und die Glut der Spitze bleibt dann auch außerhalb der Flamme, je nach der Stärke des Anblasens verschieden stark, bestehen, so daß man die Hitze verschieden dosieren kann. Diese Paquelinisierung wird besonders zur Blutstillung oder zur Zerstörung von kleinen lupösen Infiltraten und vielen anderen kleinen Neubildungen der Haut benutzt.

**341. Verbrennungsbombe.** Zur Messung von Verbindungswärmen wurden verschiedene Verbrennungskalorimeter konstruiert. Fig. 192 stellt die Bombe von Berthelot dar. Im Inneren des mit Platin (oder Email — viel billiger) ausgekleideten Metallgefäßes *B* mit abschraubbarem Deckel *D* kommt die zu verbrennende Substanz auf ein Platinschälchen *s*.

Durch die Röhre *o* wird Sauerstoff bis zu 25 Atm. Druck eingepreßt; das Ganze wird gasdicht verschraubt und in ein größeres Wasserkalorimeter eingehängt. Nach vollständigem Temperaturausgleich wird die Substanz in *s* dadurch entzündet, daß durch *p* und *p'* ein elektrischer Strom eingeleitet wird, der die dünne Eisenspirale *e* entzündet. Die Substanz verbrennt dann im Überschusse von Sauerstoff. Ist der Wasserwert des Kalorimeters und der Bombe bekannt, so lassen sich die erzeugten Kalorien nach Anbringung einiger Korrekturen — wegen Verbrennung des Eisendrahtes, Bildung von Salpetersäure aus Stickstoffverunreinigungen des Sauerstoffes usw. — berechnen.

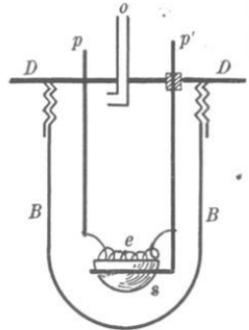


Fig. 192.

**342. Oxydation von Hämoglobin.** Als Beispiel einer anderen Methode soll die Wärmetönung der Oxydation des Hämoglobins besprochen werden. Eine bestimmte Menge defibrinierten Blutes *B* (Fig. 193) ist in eine Art Waschflasche *F* gefüllt, welche ein Thermometer *t* enthält. Ein bei *o* eingeleiteter Sauerstoff verbindet sich mit dem Hämoglobin; die tiefdunkelrote Lösung wird hellrot und man beobachtet Gewichtsvermehrung und Temperatursteigerung. Erstere gibt die Sauerstoffmenge, welche im Hämoglobin zur Oxydation verbraucht wurde, letztere gestattet, wenn der Wasserwert des Gefäßes und die spezifische Wärme des Blutes bekannt ist, die Wärmetönung zu messen. Diese Kalorienanzahl muß noch hinauf korrigiert werden, weil das Durchleiten des Gasstromes Wasserdampf und Kohlensäure aus der Lösung wegführt, was natürlich bei der Gewichts- und Wärmebestimmung in Rechnung zu ziehen ist. Ein Versuch mit durchgeleitetem Stickstoff läßt diese Korrektur bestimmen.

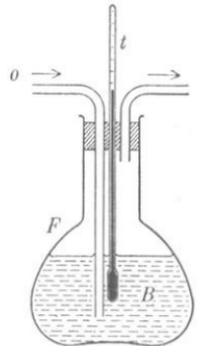


Fig. 193.

Die bisher beschriebenen Wärmetönungskalorimeter sind Beispiele für physikalisch-chemische und biologische Untersuchungen mit nicht lebender Materie.

**343. Energiesumme der Nahrungsmittel.** Ein Tier nimmt fortwährend Stoffe in Form von organischen Nahrungsmitteln zu sich, oxydiert dieselben mit dem eingeatmeten Sauerstoff und gibt dann die Verbrennungsprodukte in verschiedener Form als Kohlensäure, Wasser, Salze, Harnstoffe u. dgl. wieder ab. Dabei verbrennen Fette oder Kohlehydrate vollständig zu Kohlensäure und Wasser, indes die stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte des Eiweißes immer noch eine beträchtliche potentielle Energie enthalten.

Man kann nun — als Durchschnitt aus mehreren Tagen für den Einzeltag umgerechnet — die mit den Nahrungsmitteln eingenommenen Energiemengen in Kalorien messen und summieren. Davon sind abzuziehen die

in den Schlacken des Stoffwechsels (in den Exkrementen und im Harn) ausgeschiedenen Kalorien der im Körper nicht vollständig oxydierten Stoffe. Diese Differenz ergibt die vom Körper tatsächlich verzehrten Kalorien, welche verwendet werden: 1) als Heizmaterial, 2) als Energieäquivalent geleisteter Arbeit, 3) als Reservestoffe.

ad 1) Heizmaterial analog dem Brennstoffe eines Ofens. Trotzdem der Körper fortwährend Wärme durch Leitung, Strahlung, Ausatmung, Schweißabsonderung u. dgl. nach außen abgibt, bleibt er auf konstanter Temperatur — beim Menschen  $37^{\circ}$  C. Auch die Normaltemperatur eines Tieres ist dauernd höher als die der Umgebung.

Darum braucht ein Tier *ceteris paribus* bei großer Kälte mehr Nahrungskalorien.

ad 2) Energieäquivalent für alle vom Tiere geleistete mechanische (oder eventuell elektrische) Arbeit, analog dem Brennmaterial einer Dampfmaschine.

Darum braucht das Tier *ceteris paribus* bei großer Arbeitsleistung mehr Nahrungskalorien.

ad 3) Baumaterial. Es bleibt oft z. B. im Fettansatz potentielle Energie im Körper zurück als Heiz- oder Arbeitsvorrat für spätere Zeiten oder als Baumaterial werdender oder sich vergrößernder Organe.

Darum braucht das wachsende Tier *ceteris paribus* mehr Nahrungskalorien.

Die durch Osmose, Diffusion u. dgl. erfolgende Nahrungsaufnahme im Inneren, die auch bei den niedersten Organismen vorkommt, führt zu einer Zerlegung von komplizierten Molekeln in einfache (z. B. Bildung von Kohlensäure aus komplizierten kohlenstoffhaltigen Molekeln und Sauerstoff). Der biochemische Vorgang des Abbaues und Zerfalles lebender Substanz heißt *Dissimilation*. Hier wird Energie frei.

Im Gegensatz zur *Dissimilation* versteht die Biochemie unter *Assimilation* den chemischen Aufbau oder die Synthese organischer Substanzen aus den einfacheren Bestandteilen. Bei diesem Aufbau organischer Substanzen, die für jede Spezies und jedes Organ besondere Verbindungen schafft, wird Energie verzehrt, welche aus dem Abbau anderer organischer Materien gewonnen wird.

Eine genaue Überlegung aller dieser Summanden 1), 2) (*Dissimilation*) und 3) (*Assimilation*) ergibt ein bestimmtes Schlußresultat, z. B. für den erwachsenen Menschen in Ruhe etwa 2300 kg Kal pro Tag, bei äußerer Arbeit natürlich entsprechend mehr.

**344.** Man kann aber in einem **biologischen Kalorimeter** gleich auch die ganze Summe auf einmal beobachten. Von den vielen diesbezüglichen Konstruktionen zeigt Fig. 194 eine in ganz schematischer Form.

Das Versuchstier befindet sich in einer Kammer  $R$ , ohne aber die Metallwände  $K$  zu berühren. Um diesen Raum  $R$ , der vorne durch ein Doppelfenster  $F$  geschlossen ist, befindet sich eine zweite Metallhülle  $M$ . Der Zwischenraum  $L$  zwischen den Metallhüllen  $K$  und  $M$  ist luftdicht geschlossen und mit einem Druckmanometer  $m$  verbunden. Das Ganze ist also ein

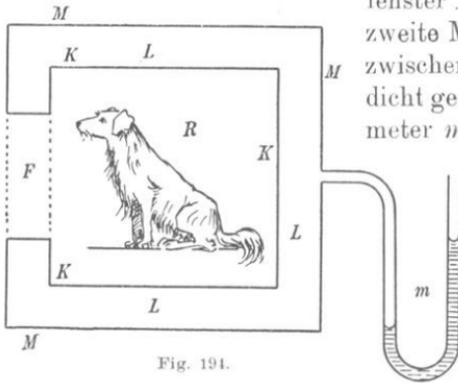


Fig. 194.

Luftthermometer, dessen Luftraum das Versuchstier umgibt. Da der Luftraum  $L$  von innen Wärme empfängt und nach außen Wärme abgibt, stellt sich rasch ein bestimmter Gleichgewichtszustand ein. Je mehr Wärme das Tier abgibt, desto größer wird die Druckdifferenz in  $m$ . Ein Eichen des Instrumentes erfolgt dadurch, daß man statt des Versuchstieres eine Drahtspirale nach  $R$  bringt, die mittels eines hindurchgesendeten und genau gemessenen elektrischen Stromes eine leicht zu berechnende Menge Kal erzeugt.

Dieses Prinzip ist, in Deutschland besonders von Rubner, in weitgehendster Weise ausgearbeitet worden. Der Druck im Manometer wird durch sinnreiche Vorrichtungen unabhängig vom äußeren Luftdruck gemacht und dauernd registriert. Die in  $R$  eingeführte und aus  $R$  austretende Luft (Vorrichtung nicht gezeichnet) wird quantitativ und qualitativ gemessen; Thermostaten sorgen für Aufrechterhaltung bestimmter Temperaturen usw. Man hat solche Kalorimeter so groß gebaut, daß in der Versuchskammer ein erwachsener Mensch tagelang ohne weitere Unannehmlichkeiten sich aufhalten und z. B. mittels eines stationären Fahrrades mechanische Arbeit verrichten kann, die sich durch Reibung in Wärme umsetzt usw.; diese Energie wird mitgemessen. Würde ein Mensch im Kalorimeter hingegen schwere Gewichte höher hinaufheben und oben liegen lassen, müßte diese Energie zur kalorimetrisch beobachteten hinzugezählt werden, da sie eine potentielle Energie darstellt, welche später nach Aufhören des Versuches erst in Wärme verwandelt werden könnte, die doch auf Kosten der vorher eingenommenen Nahrungsmittel zu rechnen wäre.

Eine Besprechung all der vielen weiteren Korrekturen physiologischer Natur dürfte hier zu weit führen.

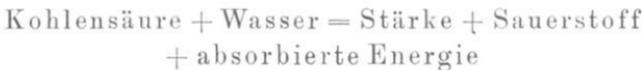
Solche Versuche ergaben pro Tag für den ruhenden erwachsenen Menschen etwa 2300 kg Kal, was mit der früher gegebenen Zahl sich vollständig deckt.

Die Nahrungsstoffe entwickeln also bei Verbrennung im tierischen Körper dieselbe Energie wie bei Verbrennung außerhalb

des Körpers. Das Gesetz der Erhaltung der Energie gilt auch für Lebewesen.

**345.** Eine Vereinfachung solcher Stoffwechselbeobachtungen ermöglichen die **Respirationskammern**. Da die gasförmigen Stoffe, Kohlensäure und Sauerstoff, im Gesamtstoffwechsel des Tieres die bei weitem wichtigste Rolle spielen, genügt oft die Messung der ein- und ausgeatmeten Gase, entweder durch Verbindung von Mund und Nase mit entsprechenden Respirationsventilen (Fig. 97) oder — wegen der Möglichkeit längerer Versuchsdauer — viel besser durch Aufnahme des Tieres oder des Menschen in eigene Respirationskammern. Auch solche Apparate sind zu großer Vollkommenheit ausgearbeitet worden.

**346.** Geht man dem Ursprung der tierischen Energie, d. h. dem Ursprung der Nahrungsenergie des Tieres nach, so kommt man zur **Assimilation der lebenden Pflanzenzellen**, wenn diese Chlorophyll oder Chromophylle enthalten und, von Sonnenlicht bestrahlt, gewisse Teile dieser Strahlung absorbieren. Der sich hier abspielende „photochemische“ Vorgang wird durch die Gleichung



ausgedrückt. In den bestrahlten Pflanzenzellen wird also Sonnenenergie absorbiert und dazu verwendet, Kohlensäure und Wasser in Stärke (Amylum) und frei werdenden Sauerstoff zu verwandeln. Die im Chlorophyllkörper sich ablagernde Stärke bildet, unter Hinzunahme von stickstoff-, schwefel- und phosphorhaltigen Salzen aus dem Boden, den Ausgangspunkt aller weiteren synthetischen Prozesse in der Pflanze. Die Assimilation verwandelt also hier die Strahlungsenergie der Sonne in die potentielle Energie der Pflanzenbestandteile. Im Dunkeln unterbleibt die Assimilation. Das Tier erhält somit in der Pflanzenkost eigentlich aufgespeicherte Sonnenenergie; es ist daher auch die Energiequelle aller menschlichen Tätigkeit, ob wir nun tierische oder Pflanzenkost zu uns nehmen, in der Sonnenstrahlung gegeben.

**347. Die Sonne als unsere Energiequelle.** Da die Kohlenlager aus langsamer Vermoderung fossiler Pflanzenreste unter Luftabschluß entstanden sind, heizen wir auch unsere Öfen und Maschinen mit durch Jahrtausende aufgespeicherter Sonnenenergie; auch Wind- und Wasserenergie sind entstanden aus Sonnenenergie (§ 335). Somit lebt alles auf Erden direkt oder indirekt auf Kosten der Sonnenstrahlung, von der aber nur ein minimaler Teil auf unsere Erde fällt. Von diesem Teil wird derzeit vielleicht nur der dreimillionste Teil für den menschlichen Energiebedarf ausgenützt!

## Mechanische Wärmetheorie. II. Hauptsatz.

**348.** Der **I. Hauptsatz** der mechanischen Wärmetheorie sagt uns, daß man sowohl Wärme in Arbeit als auch umgekehrt Arbeit in Wärme verwandeln kann, wobei man für je 1 Joule Arbeit 0,24 gKal Wärme erhält und umgekehrt für 1 gKal 4,2 Joule (§ 260).

Während aber die Umwandlung von Arbeit in Wärme beliebig und restlos vor sich gehen kann, ist die umgekehrte Verwandlung von Wärme in Arbeit durch wichtige Nebenbedingungen eingeengt, die der II. Hauptsatz mathematisch ausspricht.

Nehmen wir an, man will  $N$  Joule Arbeit in  $N \cdot 0,24$  gKal Wärme verwandeln. Dies ist einwandslos möglich.

Nehmen wir aber an, man will  $Q_2$  gKal Wärme entsprechend dem I. Hauptsatz in  $Q_2 \cdot 4,2$  Joule Arbeit umwandeln, so ist dies nur teilweise möglich, weil der II. Hauptsatz zwei Einschränkungen vorschreibt.

**349. Reversibler Kreisprozeß.** Einschränkung 1. Die vorhandenen  $Q_2$  gKal stecken natürlich in irgendeinem heißen Körper von z. B.  $T_2^0$  absoluter Temperatur. Um den Umtausch zu bewerkstelligen, muß man aus diesem heißen Körper Wärme herausnehmen, z. B.  $q$  gKal; dadurch sinkt die Temperatur dieses Körpers auf  $T_1$ . Diese dem heißen Körper entzogenen  $q$  gKal Wärme kann man glatt in  $q \cdot 4,2$  Joule Arbeit verwandeln. Damit hat man aber die beabsichtigte Umwandlung nur teilweise ausgeführt; noch sind  $(Q_2 - q)$  oder  $Q_1$  gKal im Körper von der Temperatur  $T_1$  drinnen. Wollte man von dieser Wärme noch Arbeit gewinnen, müßte man noch mehr abkühlen; das hat aber natürlich eine praktische Grenze. Die Umwandelbarkeit oder Ausnützbarkeit der Wärme für mechanische Arbeit wird also bestimmt einerseits durch die Temperatur des heißen Körpers  $T_2$ , der die Wärme enthält und andererseits durch die Temperatur  $T_1$  desselben abgekühlten Körpers. Nur bei Abkühlung bis auf den absoluten Nullpunkt, d. h.  $-273^0$  C könnte man alle Wärme  $Q_2$  in Arbeit verwandeln, nur dann wäre  $q = Q_2$ .

Nun ist die Überlegung theoretisch sehr interessant, ob man den eben geschilderten teilweisen Umtausch auch wieder rückgängig machen könnte. Daß man die gewonnene Arbeit wieder in Wärme zurückverwandeln kann, ist ja selbstverständlich; man bekommt sicher wieder  $Q_2$  gKal; kann man aber dieses  $Q_2$  auch so zurückgewinnen, daß genau die alte Ausgangstemperatur  $T_2$  wieder erreicht wird? Ist der Prozeß umkehrbar, ein reversibler Kreisprozeß? Man kann solche umkehrbare Kreisprozesse sich ausdenken, und die Theorie ergibt dann das wichtige Resultat, daß innerhalb der gegebenen Temperaturgrenzen dann ein Optimum der Ausnützbarkeit erreicht ist, wenn die Art der Umwandlung der Wärme in Arbeit auf reversiblen Wege vorgenommen wurde. Aber selbst in diesem Fall

eines reversiblen Prozesses ist die Wärme nur teilweise in Arbeit zu verwandeln, weil wir nie bis auf  $-273^{\circ}\text{C}$  abkühlen können. Das ist die erste Einschränkung durch den II. Hauptsatz.

Die mathematische Formulierung und deren Begründung würde hier zu weit führen; das Resultat lautet:  $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$  und daraus folgt, daß die ausnützbare Wärme  $q = (Q_2 - Q_1) = \left( Q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right)$ . Das gilt aber nur bei einem umkehrbaren Kreisprozeß, bei praktischer Ausführung ist das Optimum noch geringer.

Wir haben hier einen wichtigen Lehrsatz, in dem die „absolute Temperatur“ vorkommt und darin fand W. Thomson die Möglichkeit, diesen Begriff aus dem II. Hauptsatz heraus zu definieren. Während wir § 230 die absolute Temperatur aus der Gasausdehnung ableiteten, haben wir hier eine thermodynamische Temperaturdefinition, ohne Rücksicht auf irgendeine bestimmte Materie. Diese thermodynamische Skala stimmt mit der Gasausdehnungsskala überein.

**350. Irreversible Vorgänge.** Einschränkung 2. Bei der praktischen Ausführung wird die Sache so aussehen: Die im obigen Beispiel zur Umwandlung bestimmte Wärmeenergie  $Q_2$  mit der Temperatur  $T_2$  wird zum Teil in die Umhüllung des heißen Körpers oder in die Instrumente, mit welchen er in Berührung kommt usw., überströmen; das läßt sich nicht vermeiden. Man hat zwar immer noch die alten  $Q_2$  gKal, aber nicht mehr auf der Temperatur  $T_2$ , sondern auf einer niedrigeren Temperatur. Natürlich hat man dann auch beim Umtausch in mechanische Arbeit nicht mehr die alte Temperaturdifferenz wie bei „Einschränkung 1“, sondern eine kleinere; die Umwandlung der Wärme in Arbeit wird noch geringer. Es ist also diese Einschränkung 2 noch weitergehend als die Einschränkung 1.

Nun sind alle Vorgänge in der Natur irreversible. Die wirklich umkehrbaren Prozesse sind nur ideelle Gedankenprozesse; darin liegt die große Bedeutung des II. Hauptsatzes.

**351. Die Ausnützbarkeit der Wärme** sinkt oder die Unausnützbarkeit steigt. Die Thermodynamik führt hier den — nur mathematisch zu definierenden — Begriff der Entropie ein, der mit dem, was wir Unausnützbarkeit nannten, im Zusammenhange steht. Die Entropie irgendeines abgeschlossenen Systems bleibt bei reversiblen Prozessen konstant, steigt aber bei irreversiblen.

Dieses Steigen der Entropie ist ein ebenso wichtiges Naturgesetz wie das Gesetz von der Erhaltung der Energie. Von all den Energien, die auf der Welt vorhanden sind, kann auch nicht der aller kleinste Teil jemals verschwinden; die einzelnen Erscheinungsformen aber der Energie, als da sind: Wärme, mechanische Bewegung, elektrische

Energie, Licht usw. verwandeln sich fortwährend ineinander. Dabei wird jedoch die Wärmeform bevorzugt. Immer mehr und mehr werden sich die einzelnen Energieformen so in Wärme verwandelt haben, daß eine Rückwandlung unmöglich ist. Schließlich gibt es keine Elektrizität, keine mechanische Bewegung usw., sondern nur mehr Wärme. Das Ende der Welt ist der „Wärmetod“. Diese „Vorliebe“ der Natur für die Wärmebewegung bildet den wichtigsten Inhalt des zweiten Hauptsatzes. Es muß schließlich alle Energie in diese Form kommen, in eine ungeordnete Bewegung der allerkleinsten Teilchen der Körper.

**352.** Nach dem berühmten **H-Theorem** von Boltzmann (1895) ist der II. Hauptsatz ein Wahrscheinlichkeitsergebnis. Da alle Körper, auch die kleinsten, mit welchen wir physikalisch (d. h. wirklich) operieren, immer noch eine Unzahl von Molekeln enthalten, so kann man auf einen solchen Komplex die Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwenden. Die gegenseitigen Beziehungen solcher Molekel werden immer in jener Richtung ablaufen, daß der wahrscheinlichste Endzustand resultiert und das ist der ungeordnetste. Jede Ordnung ist unwahrscheinlich. Es ist absolut unwahrscheinlich anzunehmen, daß bei einer molekularen Bewegung ohne äußeren Grund eine einzige Richtung bevorzugt wird, ebenso unwahrscheinlich wie daß alle Bewohner der Welt — deren Zahl ja verschwindend klein ist gegen die der Molekel eines Wassertropfens — ohne äußeren Grund an einem bestimmten Zeitpunkte plötzlich alle nach Norden oder Süden blicken würden.

Was wir also soeben Vorliebe des Naturgeschehens für die Wärmeform der Energie nannten, ist nur ein Ablaufen der Erscheinungen nach dem wahrscheinlichsten Zustande hin.

Dieser II. Hauptsatz wurde 1824 von Sadi Carnot in noch nicht ganz richtiger Darstellung ausgesprochen, dann von Clausius und W. Thomson (1850) in endgültige Formen gebracht.

**353.** Der zweite Hauptsatz beeinflußt natürlich den Effekt aller **Wärmemaschinen**. In einer Dampfmaschine wird der Dampfdruck eines in einem Kessel stark erhitzten Wassers, der einen Kolben in einem Zylinder bewegt, zur Arbeitsleistung verwendet; ist dieser Kolben an seiner äußersten Stelle angelangt, so wird der Dampf hinter ihm kondensiert, so daß der Druck plötzlich verschwindet und der Kolben wieder an seine Anfangsstelle zurückkehrt. Diese abwechselnde Verbindung des Zylinderinhaltes unter dem Kolben mit dem Dampfkessel oder mit einem Kondensator (d. i. einem Raum, in den möglichst kaltes Wasser eingespritzt wird) besorgen sogenannte Steuerungen. Eine Dampfmaschine z. B., die mit 8 Atm. Spannung arbeitet, hat im Kessel eine Temperatur von  $170^{\circ}\text{C}$  oder  $443^{\circ}$  absolute Temperatur. Nimmt man als Temperatur des Kondensators, bis zu

welcher der Dampf abgekühlt wird,  $50^{\circ}\text{C}$  oder  $323^{\circ}$  absolut, so würde hier der höchste theoretische Nutzeffekt für einen reversiblen Kreisprozeß  $\frac{443 - 323}{443}$ , also ungefähr  $27\%$  sein. Also selbst in diesem idealen Falle würde nur etwa  $\frac{1}{4}$  der Wärme in Arbeit verwandelt werden,  $\frac{3}{4}$  aber als minder ausnutzbare Wärme, weil von tieferer (Kondensator-) Temperatur, überbleiben. Der zweite Hauptsatz zeigt auch, daß die Verwendung irgendeines anderen Stoffes an Stelle des Wasserdampfes nichts an dieser Sachlage ändern könnte. Nun ist aber der Prozeß in einer Wärmekraftmaschine kein reversibler; es findet durch Wärmeleitung und -strahlung u. dgl. ein arbeitsloses Abströmen der Wärme auf tiefere Temperaturen, somit ein Steigen der Unausnützbarkeit oder Entropie statt, wodurch der Wirkungsgrad natürlich noch kleiner wird. Dazu kommt noch, daß die Verbrennungstemperatur des Heizmaterials nicht ausgenützt wird, da diese ja weit höher ist als die Temperatur des Kesselwassers. Darum kann man in den besten Dampfmaschinen nur  $14\text{--}16\%$  der Wärme in Arbeit verwandeln. Günstiger als die Kolbendampfmaschinen wirken die Dampfturbinen, welche — ungefähr — analog den Figg. 70 und 71 arbeiten. Gasmaschinen, welche als arbeitende Substanz explodierendes Gas von hoher Temperatur haben, sind theoretisch noch günstiger, ihr Wirkungsgrad ist höher (bis  $29\%$ ).

**354.** Nach physiologischen Versuchen ist der Wirkungsgrad der **tierischen Muskelmaschinen**  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$ , d. h. die Umsetzung der chemischen potentiellen Energie der Nahrungsmittel im lebenden Organismus übertrifft an Güte weit den analogen Prozeß in den besten Dampf- und Gasmaschinen. Darum wird man wohl kaum annehmen können, daß ein Organismus aus der Nahrungsenergie zuerst Wärme und dann erst aus dieser Arbeit erzeugt. Um bei einem umkehrbaren Kreisprozeß, dem Optimum der Wärme-Arbeitsumwandlung, auf einen Wirkungsgrad  $\frac{1}{2}$  zu kommen, müßte z. B. die höhere Temperatur  $600^{\circ}$  absolut oder  $327^{\circ}\text{C}$ , die tiefste Temperatur  $300^{\circ}$  absolut oder  $27^{\circ}\text{C}$  sein. Daß in einzelnen Muskelstellen Temperaturen von  $327^{\circ}\text{C}$  vorkommen, ist unmöglich. Der Muskel ist keine Wärmemaschine im thermodynamischen Sinne. Die potentielle Energie chemischer Reaktionen kann sich aber auch direkt oder durch Vermittelung von elektrischer Energie in Arbeit umsetzen. Der Muskel ist wohl eine derartige Vorrichtung, wobei die tierische Wärme zum Teil nur als letzter Endrest der mechanischen und elektrischen Reibung (Joule'sche Wärme § 650) erscheint. Ist ja vielleicht die gewöhnliche mechanische Reibungswärme auch nur eine Folge kleiner elektrischer Ströme und Joule'scher Wärme.