Aus der mechanischen Wärmetheorie.

Von

Dr. Ad. Dronke.

1. Das vereinigte Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz.

Viele Erscheinungen nöthigen uns zu der Annahme, dass die grössere oder geringere Wärme eines Körpers nur in der grösseren oder geringeren lebendigen Kraft der einzelnen kleinsten Theilchen des Körpers sowohl der materiellen Stoffmoleküle als auch der Aetheratome zu suchen sei. Es ist daher für die ganze mechanische Wärmetheorie von der grössten Bedeutung, zunächst genau das Verhalten derjenigen Körper zu untersuchen, welche in Bezug auf ihre Constitution bei der Aufsuchung der Gesetze die wenigsten Schwierigkeiten bieten, und hier ist es offenbar, dass man zuerst die sogenannten permanenten Gase einer Untersuchung unterwerfen musste. Freilich stellten sich hier wiederum andere schwer zu überwindende Schwierigkeiten ein; jedoch kann man wol sagen, dass nach den vorzüglichen Untersuchungen von Clausius und Zeuner die mechanische Wärmetheorie, soweit sie wenigstens die Gase betrifft, in ihren Grundzügen fest dasteht und dass es hier nur noch des Ausbaues resp. des Weiterbaues bedarf. Im Folgenden sollen einige hierhin gehörige Fragen discutirt werden.

Fragen wir uns zunächst, was man unter einem permanenten Gase zu verstehen habe. Als einzige Antwort haben wir hierauf: ein permanentes Gas ist derjenige gasförmige Körper, der dem vereinigten Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgt. Nun gibt es aber, wie die Versuche von Regnault nachweisen, überhaupt gar kein Gas, das dem genannten Gesetze in seiner ganzen Aus-

dehnung vollständig folgt. Man betrachtet daher das Gesetz als den Ausdruck eines idealen Zustandes, dem sich Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure nähern, und man folgert daher mittels dieser Annahme Schlüsse, die zu grösstentheils richtigen Resultaten führen, zum Theil aber auf irrigen Voraussetzungen beruhen und so zu irrigen Folgerungen Veranlassung geben.

Zunächst ist es offenbar schon eine eigenthümliche Unterscheidung, die man macht, wenn man von Gasen und von Dämpfen als von zwei vollständig verschiedenen Körpern spricht; es sind beide doch, wie man bei dem Verhalten von Kohlensäure und Wasserdampf (im gesättigten und im überhitzten Zustande) ersieht, nur als ein- und dieselbe Art von Aggregatzustand zu betrachten — im Gegensatz zu dem tropfbar flüssigen und dem festen Zustande — und es muss für beide Arten von Körpern, Gase und Dämpfe dasselbe Gesetz gelten, nur die Constanten müssen für jeden einzelnen Körper andere — durch die innere Constitution bedingte — Werthe aufweisen.

Bevor wir nun weiter in die Discussion des Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes eingehen, wollen wir nur die Hauptformeln der mechanischen Wärmetheorie aufstellen, ohne hierbei von Voraussetzungen über die innere Constitution auszugehen.

Wird durch Wärme irgend eine mechanische Arbeit geleistet, d. h. also Wärme in mechanische Arbeit umgesetzt, so verstehen wir unter dem mechanischen Wärmeäquivalente A den Quotienten aus aller geleisteten Arbeit dividirt durch die dazu verbrauchte Wärme; erstere sei P , letztere W , alsdann haben wir sofort:

$$A = \frac{P}{W} \quad (1)$$

oder, indem man zu den Differentialen übergeht:

$$A \cdot dW = dP. \quad (2)$$

Es theilt sich nun offenbar bei allen Körpern P in zwei Theile, nämlich in die äussere vom Druck und der Volumzunahme abhängige, und in die innere, von der durch die Temperaturänderungen im Innern der Körper

hervorgerufenen Aenderungen abhängige; bezeichnen wir diese letztere mit $A \cdot dU$, ist p der Druck, der auf den Körper wirkt, v das Volum, so ist also die Grundgleichung der mechanischen Wärmetheorie:

$$dW = dU + \frac{p}{A} \cdot dv. \quad (3)$$

Verstehen wir nun unter α den Ausdehnungs-Coefficienten, unter t die Temperatur in Centesimalgraden ausgedrückt, und unter p_0 und v_0 die Werthe, welche der äussere Druck (gleich der Expansion des Gases) und das Volum bei der Temperatur t_0 annehmen, so ist der Ausdruck für das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz:

$$p \cdot v = p_0 v_0 \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0}. \quad (4)$$

Daher wandelt sich, wenn wir der Kürze wegen noch $t_0 = 0$ setzen, die Grundgleichung der mechanischen Wärmetheorie in folgenden Ausdruck um:

$$dW = dU + \frac{p_0 v_0}{A} \frac{1 + \alpha t}{v} dv. \quad (5)$$

Nach den bisherigen Begriffen wird bei dem idealen Gaszustande, d. h. also sobald das obengenannte Gesetz gültig ist, alle innere Arbeit gleich Null; die zugeführte Wärme wird nur zur Temperaturerhöhung — d. h. zur Vergrösserung der lebendigen Kraft der einzelnen Molekule — und zu äusserer Arbeit verbraucht. Lassen wir daher t constant, so muss U verschwinden und kann daher U nicht die Grösse v , sondern nur t involviren. Es ist also unter diesen Voraussetzungen:

$$dU = c' \cdot dt \quad (6)$$

wenn man mit c' die specifische Wärme bei constantem Volum bezeichnet. Es wandelt sich somit die oben gegebene Gleichung um in die folgende:

$$dW = c' \cdot dt + \frac{p_0 v_0}{A} \cdot \frac{1 + \alpha t}{v} \cdot dv. \quad (7)$$

Für constante Expansion wird nun ferner noch, unter c die specifische Wärme bei constantem Druck verstanden, aus diesen Gleichungen sich ergeben:

$$dW = c \cdot dt$$

un

$$\frac{dv}{v} = \frac{\alpha \cdot dt}{1 + \alpha t}, \quad (8)$$

und folgert man hieraus die zur Bestimmung des Wärmeäquivalentes schon häufig angewendete Formel:

$$A = \frac{\alpha p_0 v_0}{c - c^1}. \quad (9)$$

Angenäherte Werthe ergibt bekanntlich diese Gleichung.

Wäre das als Titel angeführte Gesetz in seiner vollen Ausdehnung für irgend ein Gas richtig, so müssten hiefür folgende drei Sätze richtig sein:

1) Der Ausdehnungs-Coefficient desselben ist stets constant, er hat bei constantem Volum denselben Werth wie bei constantem Druck und ist auch von der Temperatur völlig unabhängig.

2) Der Quotient $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$ ist stets gleich der Einheit,

wenn $p_1 v_1$ und $p_2 v_2$ die den zwei Temperaturen t_1 und t_2 entsprechenden Werthe von Expansion und Volum sind.

3) Der sich aus Gleichung (9) ergebende Werth von A muss mit dem auf anderem Wege abgeleiteten Werthe völlig identisch sein.

Betrachten wir nun in derselben Reihenfolge diese Gesetze, wie sie sich in der Wirklichkeit zeigen. Der Ausdehnungs-Coefficient α zunächst ist bekanntlich nahezu bei allen permanenten Gasen gleich. Derselbe ist durch die genauen Messungen von Regnault vollständig bekannt. Dieser geniale Forscher bestimmte die Expansion der atmosphärischen Luft — bei constantem Volum und veränderlichem Drucke — für die Temperatur von 0° und von 100° ; indem er nun noch gleichzeitig die Gasdichte $\left(= \frac{1}{v} \right)$ hinzunahm, fand er die Ausdehnungs-Coefficienten. Da zu den folgenden Schlüssen die erhaltenen Werthe von grösster Wichtigkeit sind, so erlaube ich mir hier einige derselben anzuführen. Die Temperatur war bei allen Versuchen 0° .

p_0	α
109,72 ^{mm}	0,0036482
266,06	0,0036542
375,23	0,0036572
760,00	0,0036650
1678,40	0,0036760
2144,18	0,0036894
3655,56	0,0037091

Zunächst ersieht man aus obigen Zahlen, dass mit steigendem Drucke auch der Ausdehnungs-Coefficient wächst; hieraus folgt also, dass, da der letztere eine Function der Expansion ist, die atmosphärische Luft der Disgregationsarbeit noch nicht entbehrt, sondern dass bei Zuführung von Wärme dies Gas diese letztere nicht blos zu äusserer Arbeit und zur Erhöhung der Temperatur, sondern auch zu innerer Arbeit verwendet. Besonders mache ich noch hierbei aufmerksam, dass bei geringerer Expansion der Ausdehnungs-Coefficient rascher wächst als bei grossem Drucke.

Um obige Zahlen mit den entsprechenden von andern Gasen vergleichen zu können, füge ich noch die nachfolgende aus Regnault's Versuchen herrührende Tabelle an; es war auch hierbei stets $t=0^0$.

	p	α
Kohlensäure	760 ^{mm}	0,0037099
"	1743	0,0037523
"	2520	0,0038455
"	3589	0,0038598
Wasserstoff	760	0,0036613
"	2545	0,0036616
Schwefelige Säure	760	0,093902
" "	980	0,0039804

Der Coefficient α ändert sich also bei SO_2 am stärksten, bei H gar nicht. Wir würden also daraus zu schliessen haben, dass die Disgregation bei H sehr gering wäre resp. ganz verschwände.

Es würde sich nun hieraus sofort weiter ergeben,

dass, da bei einer Ausdehnung des Gases unter constantem Drucke die innere Arbeit jedenfalls bedeutender sein muss, als bei der Erhöhung der Expansion unter constantem Volum, der Ausdehnungs-Coefficient bei constantem Drucke grösser sein muss, als bei constantem Volum. Und wirklich zeigt sich dies auch, wie die nachstehenden Resultate Regnault's nachweisen, bei den meisten Gasen; der Druck war der einer Atmosphäre (760 Mm.).

	α	
	$v = \text{const.}$	$p = \text{const.}$
Atmosph. Luft	0,003665	0,003670
Kohlenoxyd	0,003667	0,003669
Kohlensäure	0,003688	0,003710
Schwefelige Säure	0,003845	0,003903.

Eine alleinige Ausnahme macht hierbei der Wasserstoff, bei welchem $\alpha=0,003667$ bei constantem Volum und nur $= 0,003661$ bei constantem Drucke ist. Es ist also, wenn keine Verschiebung der Moleküle dieses Körpers stattfindet, die innere Arbeit — nach der jetzigen Anschauung — grösser, als bei einer Verschiebung, oder mit andern Worten es bedarf einer grösseren Kraft um die lebendige Kraft ohne Verschiebung der Moleküle zu vergrössern, als um diese unter gleichzeitiger Verschiebung zu erhöhen. Diese Anschauung widerspricht allen unsern bisherigen Principien.

Noch schärfer tritt das eigenthümliche Verhalten des Wasserstoffes in die Augen, wenn man die oben unter 2 angeführte Folgerung des Mariotte'schen Gesetzes betrachtet. Es müsste nämlich, falls eine innere Arbeit nicht stattfände, bei constanter Temperatur

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = 1 \quad (10)$$

sein, wenn $p_1 v_1$ und $p_2 v_2$ zueinander gehörigen Werthe der Expansion und des Volums sind. Die ungemein zahlreichen Versuche von Regnault weisen aber nach, dass auch diese Folgerung aus dem Mariotte'schen Gesetze unrichtig ist. Nun könnte man zunächst hieraus schliessen, dass sich die Gase dem ideellen Gaszustande —

für den die innere Arbeit völlig verschwindet — immer mehr und mehr nähern, ohne denselben zu erreichen, wenn man Temperatur und Druck gehörig sich ändern liess. Es rührte also der letzte Rest der innern Arbeit von noch nicht völlig überwundener Attraction der Moleküle her und es müsste daher die Disgregationsarbeit um so grösser sein, je näher die Theilchen aneinander sich befinden, d. h. bei grösserer Dichte oder abnehmendem Volum; und zwar müsste also die Abweichung derart sein, dass für alle Gase wenn $p_1 < p_2$ und $v_1 > v_2$ gewählt wird,

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} > 1$$

ist. Es zeigte sich auch dies Verhältniss bei atmosphärischer Luft und bei Stickstoff — Kohlensäure ergab bei der Temperatur von 4—5° gar keine dem Mariotte'schen Gesetze entsprechenden Resultate — und zwar war, wie auch vorauszusehen, die Abweichung um so grösser, je mehr sich p_1 und p_2 voneinander unterschieden. So schwankten bei den genannten beiden Gasen die Werthe von $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$ zwischen 1,001414 und 1,008930 resp. zwischen 1,000650 und 1,007793. Bei Kohlensäure stieg die Zahl bis zu 1,177293. Die Compressionen schwankten bei diesen Versuchen zwischen 2- und 4fachem Drucke. Auch bei diesen Versuchen zeigte der Wasserstoff das umgekehrte Verhalten, wie die übrigen Gase; es war stets

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} < 1,$$

wenn $p_1 < p_2$ also $v_1 > v_2$ genommen wurde; die Werthe schwankten zwischen 0,999373 und 0,989880, wobei jedoch noch zu bemerken ist, dass die Temperatur bei der einen Reihe von Versuchen etwa 4° C., bei einer andern Reihe aber 10° betrug. Es müsste daher, wenn die Anschauung richtig wäre, dass ein Gas, das dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgte, keine innere Arbeit mehr bei der Ausdehnung zu leisten hätte, das Wasserstoffgas negative Arbeit leisten, d. h. es würde ein Theil der äusseren Arbeit durch den sich ausdeh-

nenden Wasserstoff geleistet, oder mit andern Worten, es würde mehr Arbeit geleistet, als ihm Wärme zugeführt würde. Dass dies ein Nonsens wäre, leuchtet ein und müssen wir daher unsere Vorstellungen über die Gase in etwas modificiren.

Nach allen bisherigen Annahmen bestehen alle Körper aus materiellen Stoffmolekulan und aus Aetheratomen; über die Art und Weise, wie dieselben gegenseitig geordnet sind, brauchen wir hier keine besonderen Vorstellungen uns zu machen. Zwischen diesen verschiedenen kleinsten Theilchen besteht eine gegenseitige Anziehung, die positiv oder negativ wirkt, je nach der Natur der beiden aufeinander wirkenden Theilchen. Bei den festen und bei den tropfbar flüssigen Körpern hat die positiv wirkende Anziehungskraft das Uebergewicht über die negativ wirkenden (abstossenden) Kräfte. Bei den gasförmigen Körpern kann man jedoch für die Summe der im Körper wirksamen Kräfte eine einzige abstossende setzen, woraus sich sofort die Erscheinungen der Ausdehnung erklären. Bei einer solchen werden aber nicht bloß die einzelnen Moleküle von einander weiter entfernt, sondern es werden dieselben auch in ihrer gegenseitigen Lage zu einander verschoben. Je weiter die anziehend wirkenden Moleküle von einander entfernt sind, um so geringer wird die Anziehung unter denselben sein, und es kann alsdann auch der specielle Fall eintreten, dass man die Summe aller wirkenden Kräfte durch eine einzelne abstossende ersetzen kann, welche umgekehrt proportional mit der dritten Wurzel der mittleren Entfernung der Moleküle von einander ist: dies würde dann der specielle Fall des Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes sein; tritt aber alsdann eine weitere Ausdehnung ein, so wird das Verhältniss zwischen den anziehenden und den abstossenden Kräften ein anderes, es wird eine Abweichung von dem genannten Gesetze in umgekehrtem Sinne erfolgen, wie früher. Hierbei ist zweierlei klar, erstens dass ein Gas bei einem Drucke zuerst eine Abweichung von dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze in dem Sinne wie atmosphärische

Luft zeigen, bei einem höhern Drucke resp. bei einer höheren Temperatur dem genannten Gesetze folgen und bei noch höherer Temperatur eine umgekehrte Abweichung — ähnlich wie Wasserstoff — zeigen kann, dass aber auch Abweichungen in umgekehrtem Sinne erfolgen können; zweitens dass die Gase nicht dem gen. Gesetze sich asymptotisch in ihrem Verhalten nähern und dieses daher für einen ideellen Gaszustand gilt, sondern dass jedes Gas einem Gesetze folgt, dessen Ausdruck nur für bestimmte Werthe von p , v und t in den des gen. Gesetzes übergeht.

Diese Anschauungen zwingen uns aber auch ohne Weiteres zu noch weiteren Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie. Führt man irgend einem Gase Wärme zu und lässt es sich unter deren Einfluss ausdehnen, so ist die hierbei verbrauchte Wärme in äussere und in innere Arbeit verwandelt; d. h. ein Theil der Wärme ist zur Ausdehnung — zu mechanischer Arbeit, zur Vergrösserung des mittleren Abstandes der Molekule verwandelt; ein anderer Theil der zugeführten Wärme wird zur Erhöhung der Temperatur d. h. zur Vergrösserung der lebendigen Kraft der einzelnen Theilchen und ein dritter Theil zur Verschiebung der Molekule in ihrer gegenseitigen Lage, d. h. zur Disgregationsarbeit verwendet. Die Richtigkeit dieser Schlüsse beweisen auch die Versuche von Thomson und Joule. Es verschwindet also auch in dem speciellen Falle von dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze nicht die Disgregationsarbeit, sondern sie besitzt noch einen bestimmten Werth. Es bedeutet daher die specifische Wärme c' bei constantem Volum also nicht blos die zur Erhöhung der Temperatur nothwendige Wärme, sondern auch die zur Leistung der Disgregationsarbeit nothwendige. Aehnlich verhält es sich mit der specifischen Wärme c bei constantem Drucke. Bezeichnen wir also mit q_v die constante Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur bei constantem Volum, mit q_p jene, die bei constantem Drucke nothwendig ist, und bezeichnen wir ferner noch mit m_v und m_p die gleichzeitig in Disgregationsarbeit

umgesetzten Wärmemengen, so ist

$$\begin{cases} c' = q_v + m_v \\ c = q_p + m_p \end{cases} \quad (11)$$

In dem speciellen Falle der Geltung des Gay-Lussac'schen Gesetzes wäre $m_v = m_p$ also

$$c - c' = q_p - q_v. \quad (12)$$

Bei Gasen, welche Abweichungen im Sinne von atmosphärischer Luft u. s. f. zeigen, wäre $m_p > m_v$ und umgekehrt bei Wasserstoff muss $m_v > m_p$ sein.

Im speciellen Falle könnte noch $\frac{c}{c'} = \frac{q_p}{q_v}$ sein *).

Vergleichen wir nun diese Resultate mit den wirklichen Erscheinungen.

Wie wir oben als dritte Folgerungen aus dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze abgeleitet haben, muss bei permanenten Gasen die Beziehung bestehen:

$$A = \frac{p_0 v_0 \alpha}{c - c'} \quad (13)$$

hätte nun irgend ein Gas gar keine innere Arbeit und wäre für ein solches das angezogene Gesetz völlig gültig, so müsste also

$$\frac{p_0 v_0 \alpha}{c - c'} = 425,5$$

sein. Näherte sich ein Gas diesem ideellen Zustande mehr und mehr — so wie man sich dies bis jetzt vorstellte, so müsste der abgeleitete Ausdruck stets kleiner als der angegebene Werth sein und sich diesem mehr und mehr nähern, ohne ihn je zu erreichen. Nach den oben aufgestellten Betrachtungen jedoch muss der mittels der Gleichung 13 abgeleitete Werth der Constanten A bei Wasserstoff grösser, bei atmosphärischer Luft u. s. f. kleiner als der angegebene Werth 425,5 Kilogrammeter sein. Und wirklich ergibt sich, wenn man die

*) Auch bei festen Körpern verschwindet die innere Arbeit nicht und kann daher, wenn man die wirkliche spezifische Wärme (d. h. diejenige, die nur zur Erhöhung der Temperatur dienende) nimmt, das Dulong-Petitsche Gesetz richtig sein, dass das Product aus spezifischer Wärme und Atomgewicht für alle Körper constant ist.

von Regnault abgeleiteten Werthe der Grössen α , p_0 , v_0 e , anwendet, für die Grösse des mechanischen Wärmeäquivalentes bei Wasserstoffgas

$$A = 426,49$$

also um etwa eine Einheit zu gross; dagegen ist bei atmosphärischer Luft

$$A = 423,79$$

also um etwa zwei Einheiten zu klein, und bei Kohlensäure sogar nur

$$A = 410,74.$$

Es sind hierbei die Werthe der Constanten eingeführt, wie sie sich bei einer Temperatur von 0° und einer Expansion gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm ergeben haben.

Soweit meine Kenntnisse reichen, ist bis jetzt noch keinem einzigen Forscher der merkwürdige Umstand aufgefallen, dass der aus den Constanten des Wasserstoffgases abgeleitete Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes grösser ist, als der auf andere Weise abgeleitete. Diese Thatsache würde völlig unerklärlich sein und allen Principien widersprechen, wenn wir nicht die oben angeführten Anschauungen uns aneigneten. Ich erlaube mir noch zwei Thatsachen anzuführen, die eine gewisse Bestätigung der obigen Anschauungen enthalten. Bei der Untersuchung über die Dichte der Gase fand Regnault bei der Temperatur von 0° das Gewicht des Gases in einem Ballon bei der Höhe der Quecksilbersäule von 224,17mm. zu 5,7345 gr. und bei $t = 100^\circ$ $p = 383,39$ mm. zu 6,3549 gr. während das Gewicht, nach dem Mariotte'schen Gesetze berechnet, hätte sein müssen: 5,7634 und 6,3545. Der gen. Forscher sagt daher selbst: Nous concluons de là que le gaz acide carbonique suit sensiblement la loi de Mariotte, quand il est échauffé à 100 degré, sous des pressions plus faibles que celle de l'atmosphère. Wir schliessen daraus, dass die Kohlensäure bei einer Temperatur, die nahezu aber nicht völlig 100° beträgt, dem Mariotte'schen Gesetze genau in ihrem Verhalten entspricht und dass sie bei 100° bereits in

derselben Weise von dem gen. Gesetze abweicht, wie dies der Wasserstoff thut.

In einem andern Aufsatze habe ich mittels eines neu aufgestellten Gesetzes nachgewiesen, dass Wasserdampf bei einer Temperatur von 0° genau das Mariotte'sche Gesetz befolgt und dass seine Abweichung von demselben bei Temperaturen unter 0° grade demjenigen bei über 0° entgegengesetzt ist. Während bei $t > 0^{\circ}$ das Volum des gesättigten Wasserdampfes kleiner ist, als wir erwarten, ist dasselbe bei $t < 0^{\circ}$ grösser, als wir nach dem Gesetze zu erwarten berechtigt sind. Die Erfahrung entspricht bekanntlich diesen Behauptungen. Da nun Kohlensäure und Wasserdampf zweifelsohne den Dämpfen zuzurechnen sind, so können wir folgende Sätze als richtig durch die vorangegangenen Betrachtungen erwiesen sehen:

1) Alle gasförmigen Körper sind Dämpfe wenn auch eine Condensation der meisten sogenannten permanenten Gase bis jetzt noch nicht möglich ist, vielleicht auch nie erreicht werden wird.

2) Für alle gasförmigen Körper gilt ein Gesetz in Bezug auf das Verhalten zwischen Druck, Volum und Temperatur; für jeden nimmt das Gesetz bei einer bestimmten Temperatur die genaue Form des Mariotte'schen Gesetzes an.

3) Die Abweichungen eines jeden Gases von dem genannten Gesetze sind in allen Fällen bei einer niedrigeren Temperatur in einem andern Sinne, als die bei einer höhern Temperatur.

4) Kein Gas, selbst in dem Falle, dass es dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgt, entbehrt ganz der innern Arbeit.

5) Das genannte Gesetz ist also nur ein bestimmter Fall des allgemeinen Gesetzes und nähert sich kein Gas in seinem Verhalten demselben asymptotisch.

Wir haben daher kein Recht mehr, in dem Sinne wie früher, von einem ideellen Gaszustande zu sprechen. Die Abweichungen der permanenten Gase von den bekannten Gesetzen sind jedoch zu gering, um auf die

Resultate erheblichen Einfluss zu haben, und gelten, wie wir sofort sehen, alle früherhin für sie aufgestellten Gesetze auch ohne die obigen Anschauungen zu unterstellen. Nur alle diejenigen Folgerungen sind entsprechend zu modificiren, welche auf der Anschauung beruhen, dass ein permanentes Gas bei den verschiedenen Operationen keine innere Arbeit leiste.

Die Aufstellung eines neuen Gesetzes, das im Speciellen die bis jetzt gebrauchten Formeln in sich schliesst, soll hier nicht versucht werden; bei einer anderen Gelegenheit wird hierauf weiter recurrirt werden.

2. Ueber die Temperaturscalen.

Bei allen Erscheinungen aus dem Gebiete der Wärme handelt es sich in erster Linie um das Messen der Temperatur des Körpers und bei allen Gesetzen tritt diese in den entsprechenden Formeln auf. Die Scala, nach welcher sie gerechnet wird, muss einen Nullpunkt haben, von dem aus man nach oben und unten zählen kann. Die Wahl dieses Punktes ist dabei durchaus nicht gleichgültig; denn bei mathematischen Ausdrücken ist der Unterschied sehr bedeutend, ob eine Grösse positiv oder negativ ist. So nahm schon Young, bei dem Versuche ein Gesetz über die Expansion des Wasserdampfes aufzustellen, in dem Ausdruck die um eine Constante vermehrte Temperatur auf. Es muss daher der Nullpunkt in der Natur der zu messenden Grössen selbst gesucht werden. Es lag daher die Zählung nach Graden von dem untersten Punkte der beobachteten Wärme bei Fahrenheit die ganz richtige Idee zu Grunde, dass man vom untersten Punkte, also gleichsam dem absoluten Nullpunkte zu zählen habe. Celsius zählt von dem Gefrierpunkte des Wassers an und liegt hierin ein grosser Vortheil für das gewöhnliche Leben, da das so allgemein verbreitete Wasser durch seine Erstarrung den grössten Einfluss auf die ganze Natur ausübt. Bei der Aufstellung physikalischer Gesetze hat man versucht, wiederum einen absoluten Nullpunkt einzuführen, um so die Temperatur stets als positive Grösse in den algebraischen Ausdrücken zu haben. Diese genannten absoluten

Nullpunkt sucht man bei 273° C. unter dem Gefrierpunkte des Wassers. Man ging dabei von dem leitenden Gedanken aus, dass das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz der äusserste, ideelle Fall des Gaszustandes sei und dass daher der absolute Nullpunkt eines jeden andern noch unvollkommenen Gases näher an dem Nullpunkte der Celsius'schen Skala liege. Bei dieser Idee sind jedoch einige Unrichtigkeiten und Ungenauigkeiten mit untergelaufen, die hier angeführt werden sollen:

1) Es ist das angezogene Gesetz, wie wir gesehen haben, durchaus nicht der Ausdruck für den äussersten Grenzfall eines ideellen Gaszustandes, sondern nur ein Ausdruck für einen bestimmten Fall und ist der Ausdehnungs-Coefficient eines Gases durchaus keine constante Zahl. Wo daher selbst für ein einzelnes Gas der absolute Nullpunkt — d. h. der Punkt, bei welchem es sich condensirt — zu suchen ist, lässt sich bei dem heutigen Stande der Experimental-Physik durchaus nicht bestimmen. Es ist somit jener Nullpunkt von 273° C. ebenso sehr ein willkürlicher als jeder andere.

2) Im Grunde genommen sagt die Temperaturskala mit diesem willkürlich angenommenen Nullpunkte eben nichts anderes aus, als die Celsius'sche Scala; bezeichnet man nämlich mit T die sogenannte absolute Temperatur, so ist:

$$T = \frac{1}{\alpha} + t \text{ oder } \alpha T = 1 + \alpha t.$$

3) Es gibt gar keinen natürlichen Grund, wesshalb nicht, wenn überhaupt eine Temperatur von — 273° C. angenommen wird, nicht auch eine solche von — 300° u. s. f. als existirend angenommen werden kann.

4) Es ist der absolute Nullpunkt hergeleitet aus der Gleichung

$$1 + \alpha t = 0;$$

nun wird aber, selbst wenn das Gay-Lussac'sche Gesetz richtig wäre, dieser Ausdruck nicht bloß gleich Null für $v = 0$ — d. h. wenn das Gas liqueficirt wird, — sondern auch eben so gut für $p = 0$.

5) Läge der Nullpunkt der Celsius'schen Skala z. B. bei — 100°, so würde der Ausdruck für das Expansions-

gesetz ebenfalls lauten
$$pv = p_0v_0 \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0}.$$

Würde hierbei die Temperaturzunahme vom jetzigen Nullpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers in 200 gleiche Theile getheilt, so hätte α wiederum denselben Werth, wie bei der Celsius'schen Skala; setzte man alsdann wiederum $v = 0$, so würde sich daraus ergeben, dass der absolute Nullpunkt um 273° unter dem hier gewählten Nullpunkte also bei -373° C. läge! Die willkürliche Annahme eines Nullpunktes würde uns also stets neue absolute Nullpunkte liefern.

Wir sehen aus dem Vorhergehenden wol ein, dass die Wahl der gewöhnlichen Nullpunkte der Temperaturscalen durchaus nicht auf wissenschaftlich sicherer Basis ruht, während gerade von der festen Wahl eines solchen sehr viel abhängt. Es fragt sich freilich, wo wir einen sicheren Anhaltspunkt für die Lösung dieser für die gesammte Lehre von der Wärme so wichtigen Aufgabe finden, während man gleichzeitig gegen die obigen Aufstellungen den Einwand erheben kann, dass doch die aus den bisherigen Erfahrungen abgeleiteten Gesetze alle sich noch mit den Temperaturen, gemessen mittels unserer jetzigen Thermometer, ganz gut ausdrücken lassen. Dieser Einwand kann aber ernstlich nicht viel bedeuten, da einestheils die allermeisten aufgestellten Gesetze eben noch gar keinen Anspruch auf rationelle Begründung machen können und da anderntheils dieselben sich jedenfalls mittels anderer Temperaturscalen ebenso gut, wie mit den bisher gebräuchlichen ausdrücken lassen, und da ferner die Gase, für welche allein die in ihren Anfängen sich erst entwickelnde Wärmetheorie schon einigermaßen ausgebildet ist, durchaus nicht unwesentliche Abweichungen zeigen. So gibt das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz noch für die niederen Temperaturen bei der Kohlensäure Werthe für p und v , während dieselbe bei diesen Temperaturen nicht mehr in Gasform existirt.

Eine sehr grosse Schwierigkeit bei der Lösung, die jedoch grade vielleicht den Schlüssel zu der Theorie zu

liefern im Stande ist, wird durch den Umstand gebildet, dass bei allen Körpern erst die entsprechenden Grössen in Betracht kommen, wenn die electricen, magnetischen Kräfte oder das Licht u. s. f. auf sie einwirken, während man keinen Körper sich ohne Wärme denken kann. Ein Weiteres wollen wir hier nicht ausführen, sondern auf einen andern, nicht minder wichtigen Gegenstand, nämlich die Eintheilung der Temperaturscalen in Grade, übergehen.

Die meisten Körper dehnen sich bei Erhöhung ihrer Temperatur, resp. bei Zuführung von Wärme aus, und eben diese Ausdehnung ist auch das einzige Maass, mittels dessen man die Temperatur eines Körpers zu messen im Stande ist. Früherhin nahm man ganz allgemein Alkohl als Füllmittel eines Thermometers und theilte den Zwischenraum zwischen den gewählten festen Punkten (Nullpunkt und Siedepunkt des Wassers) in gleiche Theile; nimmt man nun ein mit einer andern Flüssigkeit gefülltes Thermometer, so zeigt sich sofort, dass es, wenn auch mit derselben Eintheilung versehen, doch nur in den zwei festgewählten Punkten mit dem Alkoholthermometer übereinstimmt, im Uebrigen aber durchaus andere Temperaturen anzeigt, wie jenes. Es dehnt sich also bei Zuführung von Wärme der Alkohol in anderer Weise aus als das Quecksilber und kann man im Allgemeinen sagen, dass je zwei Flüssigkeiten sich bei Zuführung von Wärme verschieden stark ausdehnen, oder mit andern Worten der Ausdehnungs-Coefficient ist bei allen Körpern eine Function der Temperatur. Nach den von uns oben angestellten Betrachtungen ist es klar, dass bei verschiedenen Temperaturen die zur Leistung der inneren Arbeit nothwendige Wärme verschieden gross sein muss. Wenn man aber den Zwischenraum zwischen zwei festen Punkten (z. B. dem Gefrier- und dem Siedepunkte des Wassers) in gleiche Theile theilt und die so erhaltenen Temperaturgrade ohne Weiteres nach oben und nach unten weiter abträgt, so liegt hierbei die Idee zu Grunde, dass die Ausdehnung der Flüssigkeiten proportional der zugeführten Wärme ist. Daher sind alle

Temperaturangaben, da der leitende Grundsatz nicht richtig ist, ungenau — abgesehen von der Wahl des Nullpunktes. Sollte irgend eine genauere Temperaturbestimmung erfolgen, so bezog man sich auf das Luftthermometer; — dieses würde aber nur dann richtige Resultate ergeben, wenn die atmosphärische Luft dem Gay-Lussac'schen Gesetze in seinem Verhalten genau folgte. Auch dies ist nach den im ersten Abschnitte bewiesenen Thatsachen unrichtig. Wir wollen nun hier versuchen mittels der bekannten Daten eine genauere Temperaturscala zu entwerfen.

Nach den Untersuchungen von Regnault ist die specifische Wärme c des Wassers nicht constant, sondern sie lässt sich durch folgende Formel berechnen:

$$c = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2.$$

Die Temperaturen müssen nach dem Quecksilberthermometer gemessen werden; doch sind die Unterschiede so unbedeutend, dass man ohne Fehler von Einfluss zu begehen dafür auch die wirklichen Temperaturen einsetzen kann. Um nun die specifische Wärme des Quecksilbers oder eines andern Körpers mittels Mischung zu messen, müsste man also bestimmen, welche Quantität Quecksilber von einer bestimmten Temperatur dazu gehört um 1 Kilo Wasser von 0° auf solches von 1° zu bringen. Es wird dies nur erwähnt um darauf aufmerksam zu machen, wie schwierig die Bestimmung der specifischen Wärme ist und dass es daher uns nicht wundern kann, über diese, für die Wärmetheorie so wichtige Grösse, noch so wenige Versuche — d. h. solche die einen Anspruch auf Genauigkeit haben — besitzen. Nach den Versuchen von Regnault beträgt die specifische Wärme des Quecksilbers bei 0° 0,03332: nach Dulong und Petit ist dieselbe zwischen 0 und 100° gleich 0,0330 und zwischen 0 und 300° 0,0350. Ausserdem besitzen wir noch Versuche von Thomson, nach welchen bei einem Drucke von 10 Atmosphären die Temperaturzunahme proportional der Temperatur des Quecksilbers ist. Nach dieser Thatsache dürften wir wol annähernd annehmen, dass sich die specifische Wärme des Quecksilbers proportional mit

der Temperatur vergrößert. Hiermit stimmen sehr gut die Ausdehnungs-Coefficienten desselben, wie sie von Regnault angegeben werden, indem diese ebenfalls proportional mit den Temperaturen wachsen. Aus den Versuchen von Petit und Dulong aber können wir folgern, das ein Kilogramm Quecksilber von 0° bis auf 300° erwärmt 0,6 Calorien mehr verbraucht als das Dreifache der zur Erwärmung von 0° auf 100° nothwendigen Calorienanzahl. Somit kann man also sagen, dass die specifische Wärme des Quecksilbers c sich annähernd ausdrücken lasse durch die Formel $c = 0,03332 + 0,00002t$.

Nehmen wir nun auch gleichzeitig die Resultate der Vergleichung der atmosphärischen Luft mit der des Quecksilbers hinzu, so ergibt sich folgende Tabelle zur Umwandlung von den durch die Thermometer angegebenen Temperaturen mit der wirklichen.

t Temperatur des Quecks.-Thr.	t _r Wirkliche Temperatur.	Differenz t _r — t	Θ Temperatur des Luftther- mometers.	t — Θ
0°	0	0,000	0	0,000
10°	10,269	+0,269	10,128	+0,128
20°	20,477	0,477	20,226	+0,226
30°	30,625	0,625	30,295	0,295
40°	40,711	0,711	40,335	0,335
50	50,739	0,739	50,352	0,352
60	60,706	0,706	60,332	0,332
70	70,621	0,621	70,291	0,291
80	80,469	0,469	80,223	0,223
90	90,263	+0,263	90,126	+0,126
100	100,000	+0,000	100,000	+0,000
110	109,681	—0,319	109,347	—0,153
120	119,304	—0,696	119,668	—0,332
130	128,873	1,127	129,462	—0,538
140	138,387	1,613	139,227	0,773
150	147,846	2,154	148,960	1,040
160	157,251	2,749	158,677	1,323
170	166,602	3,398	168,363	1,637
180	175,900	4,100	178,018	1,982
190	185,144	4,856	187,653	2,347
200	194,394	—5,606	197,256	—2,744

Aus dieser Tabelle, die freilich noch nicht den Anspruch machen kann, absolut richtige Zahlen geben zu wollen, geht das Eine hervor, dass jedenfalls die mittels eines Quecksilber-Thermometers gemessenen Temperaturen durchaus ungenau sind und dass daher, da die Abweichung gegenüber den Luftthermometern bereits sehr bedeutend ist — der Unterschied beträgt zwischen diesen beiden Thermometern bei 350° bereits über 12° — und da die Abweichung von der wirklichen Temperatur noch bedeutender sein muss, noch genauere Bestimmungen der wirklichen Temperaturen vorgenommen werden müssen, ehe man zu der Aufstellung der Gesetze über Wärme übergehen kann. Ich erinnere z. B. an die Expansion des Wasserdampfes. Die verschiedenen Temperaturen sind bei den Versuchen über dieselbe mittels Quecksilberthermometer gemessen. Die Gesetze über den Zusammenhang zwischen Temperatur und Expansion können keinen Anspruch auf wirkliche innere Begründung haben, ehe nicht die Quecksilbertemperaturen in wirkliche, absolute Temperaturen umgewandelt worden sind.

Zu der obigen Tabelle bemerke ich noch insbesondere, dass die von Dulong und Petit angegebenen Werthe der specifischen Wärme der Quecksilbers bedeutend geringer sind, als der oben nach Regnault angenommene von 0,03332; da jedoch die meisten durch die erstern Forscher bestimmten specifischen Wärmen in fast gleicher Weise kleiner sind, als die von Regnault bestimmten Werthe, so ist der zweite Schluss, den wir gemacht haben, dass nämlich die specifische Wärme um 0,00002t zunehme, nicht ein rein willkürlicher. Wäre die genannte Grösse ausdrückbar durch die Formel

$$c = c_0 + at + bt^2,$$

so würde die vom Luftthermometer angegebene Temperatur ausser dem Null- und dem Siedepunkte noch in einem Punkte mit der wirklichen übereinstimmen, nämlich in derjenigen, bei welcher die Luft genau dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgt. Dass dieser Fall zu den Möglichkeiten ja zu den Wahrscheinlichkeiten gehört,

zeigt die frühere Betrachtung, dass die Abweichungen im Verhalten der Gase verschieden bei verschiedenen Temperaturen sind, während die Ausdehnung des Quecksilbers derjenigen der Luft gegenüber proportional mit der Temperatur zunimmt.

Fassen wir die Resultate dieses zweiten Abschnittes zusammen, so können wir als richtig Folgendes betrachten:

1) Für eine Temperaturscala haben wir noch keinen rationell begründeten Nullpunkt.

2) Die Frage, ob die Wärme bei allen Körpern nach derselben Temperaturscala d. h. von demselben Nullpunkte an zu messen sei, ist noch nicht entschieden.

3) Das Quecksilberthermometer zeigt ebenso wie das Luftthermometer keine richtigen Temperaturen an.

4) Rationell begründete Gesetze über Wärme sind erst dann möglich, wenn — z. B. durch genaue Bestimmung der spec. Wärme des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen — eine absolute Temperaturscala gewonnen ist.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [24](#)

Autor(en)/Author(s): Dronke Ad.

Artikel/Article: [Aus der mechanischen Wärmetheorie 1-20](#)