

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Thermodynamik technischer Gasreaktionen

Haber, Fritz

München, 1905

VI. Vorlesung

[urn:nbn:de:bsz:31-282074](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-282074)

VI. Vorlesung.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase.

Es gibt direkte und indirekte Wege, um die spez. Wärme der Gase zu bestimmen. Von den direkten Wegen sind nur diejenigen mit größerem Erfolge begangen worden, welche die spez. Wärme bei konstantem Druck liefern.

Unter den indirekten Wegen sind vornehmlich zwei wichtig, deren Ergebnisse wir in den früheren Vorlesungen schon mehrfach benutzt haben. Der eine besteht in der Messung von Explosionsdrucken, aus denen mit Hilfe der Reaktionswärme auf die mittleren spez. Wärmen bei konstantem Volumen zwischen Zimmertemperatur und Explosionstemperatur geschlossen wird; der andere läuft auf Ermittlung des Verhältnisses der wahren spez. Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen hinaus.

Die Untersuchungen der spez. Wärme von Gasen beginnen mit den Beobachtungen von Crawford¹⁾, der den Unterschied in der Wärmeabgabe eines evakuierten und eines gasgefüllten Metallbehälters zu bestimmen suchte, wenn er beide nach Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur in ein Wasserkalorimeter brachte. Die spez. Wärme des Gases ist in diesem Falle gegenüber der des Gefäßes viel zu klein, als daß man brauchbare Werte erhalten könnte, ohne ein Kalorimeter von ungewöhnlicher Feinheit zu besitzen. Ein solches Werkzeug ist erst viel später von Joly²⁾ und Bunsen³⁾ in Gestalt des Dampfkalorimeters ge-

Erste Bestimmungen der spez. Wärme.

¹⁾ Gehlers Physikal. Wörterbuch II. Aufl. 10, 1. Abt.

²⁾ Joly, Proc. Royal Soc. 41, (1886) 352.

³⁾ Bunsen, Wied. Ann. 31, (1887) 1.

schaffen worden. Mit Crawfords Hilfsmitteln war eine auch nur annähernd richtige Bestimmung nicht zu erreichen; so fand er die spez. Wärme der Luft achtmal zu groß.

Versuche von
Lavoisier
und Laplace.

Die Anwendung größerer Gasmengen mußte die Genauigkeit der Bestimmung erhöhen, aber sie nötigte zugleich zu einem Wechsel des Bestimmungsprinzips. Denn größere Gasmassen konnte man bei gewöhnlichem Drucke nicht mehr in geschlossenen Behältern in das Kalorimeter bringen. Indem man die Wärme bestimmte, die ein Gas an das Kalorimeter abgab, wenn es mit höherer Temperatur eintrat, hindurchströmte und mit niedriger Temperatur abging, gewann man die spez. Wärme nicht mehr bei konstantem Volumen, sondern bei konstantem Druck. Lavoisier und Laplace¹⁾, die das Verfahren zuerst anwandten, indem sie sich eines Eiskalorimeters bedienten, erzielten alsbald bessere Werte als Crawford. Doch blieben ihre Ergebnisse auch noch wesentlich von der Wahrheit entfernt.

Wenn man die Abkühlung eines heißen Gasstromes in einer Metallschlange vornimmt, die sich in einem Kalorimeter befindet, so kann man leicht ziemlich erhebliche und gut meßbare Wärmeänderungen des Kalorimeters erreichen, indem man große Gasmassen hindurchsendet. Es sind aber sichtlich mehrere Quellen einer Unsicherheit vorhanden. Man muß das Gas notwendig aus einem Heizraume durch ein Rohr bis an den Eingang der Kalorimeterschlange bringen. Die Temperatur im Heizraum kann man leicht bestimmen, die Temperaturänderung des Gases aber vom Austritt aus dem Heizraum bis zum Eintritt in die Kalorimeterschlange ist wesentlich schwerer festzustellen. Es genügt nicht, ein Thermometer am Eintritt des Gases in die Kalorimeterschlange anzubringen. Denn wenn die Temperatur des Gasstromes dort nicht mit der des einschließenden Rohres übereinstimmt, so wird die Anzeige des Thermometers ebensowohl durch die Wärmestrahlung von den Rohrwänden wie durch die Gastemperatur bestimmt und man erhält einen unrichtigen Wert für die Gastemperatur. Wenn man das Erhitzungsgefäß bis unmittelbar an den Eintritt der Kalorimeterschlange reichen läßt, so kann man bewirken, daß das Gas mit der Temperatur des Erhitzungsgefäßes in das Kalorimeter tritt. Aber in diesem Falle findet

¹⁾ Man sehe über diese und andere ältere Versuche Régnaults historische Darstellung in *Memoires de l'Institut de France* 26 (1862) 1 bis 40.

an der Verbindungsstelle der beiden Apparate ein starker Wärme-
fluß vom Erhitzungsgefäß zum Kalorimeter statt, der die kalori-
metrischen Resultate leicht störend beeinflusst. Erst Regnault
hat diese Schwierigkeiten überwunden.

Es war naheliegend, daß man zunächst nach einem ein- Gay-Lussacs
Versuche.
facheren Wege sich umsah. Gay-Lussac glaubte die spez.
Wärme der Gase, wenn auch nicht ihrem absoluten Betrage
nach, so doch relativ zur Luft, durch rein thermometrische Ver-
gleiche finden zu können, ohne Wärmeänderungen eines Kalori-
meters zu benutzen. Die erste Methode, die er anwandte, haben
wir bereits als den »Überströmungsversuch« kennen gelernt.
Ein luftgefüllter Behälter, der ein Thermometer einschloß,
wurde mit einem gleichartigen und gleichgroßen zweiten Be-
hälter verbunden, der evakuiert war und ein zweites Thermo-
meter enthielt. Beim Überströmen des Gases sank die Tempera-
tur im ersten Behälter um ebensoviel, als sie im zweiten stieg.
Dasselbe wurde beobachtet, wenn statt der Luft andere Gase
benutzt wurden. Die Größe der beiden entgegengesetzt gleichen
Änderungen im Thermometerstande aber war von Gas zu Gas ver-
schieden, und zwar um so erheblicher, je dichtere Gase verwendet
wurden. Gay-Lussac versuchte zunächst, daraus auf die spez.
Wärme der Gase Schlüsse zu ziehen, überzeugte sich aber bald,
daß das verschiedene Verhalten der Gase von dem Unterschiede
der Geschwindigkeiten abhing, mit der sie ihre Temperaturände-
rung auf das Thermometer übertrugen. Diese Geschwindigkeit
aber ist eine Funktion des Wärmeleitungsvermögens. Er änderte
deshalb das Verfahren, indem er zu einer Arbeitsweise überging,
die mit der üblichen Mischungsmethode im Prinzip überein-
stimmt. Bekanntlich findet man die spez. Wärme eines festen,
unlöslichen Stoffes nach der Mischungsmethode, indem man ein
bekanntes Gewicht desselben auf t^0 erhitzt und in ein bekanntes
Quantum Wasser von t'^0 einfallen läßt. Die Beobachtung der
Ausgleichstemperatur t_m genügt, um die spez. Wärme des unter-
suchten Stoffes, bezogen auf Wasser, zu berechnen. Gay-Lussac
verwendete an Stelle des Wassers einen Luftstrom von bekannter
Temperatur und Geschwindigkeit, mit dem er einen Gasstrom
von anderer Temperatur und ebenfalls bekannter Geschwindig-
keit sich mischen ließ. Die Ausgleichstemperatur mußte auch
in diesem Falle die spez. Wärme des Gases, bezogen auf Luft,
berechnen lassen. Die Methode ist, wie Regnault betont,
grundsätzlich einwandfrei, birgt aber doch Schwierigkeiten in

Haber, Thermodynamik.

der praktischen Ausführung, die Gay-Lussac nicht zu überwinden vermochte.

Apjohn und
Suermann
Versuche.

Apjohn¹⁾ und Suermann²⁾ haben, wie wir hier einfügen wollen, den Gedanken der Messung spez. Wärmen von Gasen ohne kalorimetrische Beobachtungen in anderer Form, aber mit demselben unbefriedigenden Erfolg wieder aufgenommen. Ihre Absicht ging dahin, dem Gase durch einen Kunstgriff eine genau bekannte Wärmemenge zu entziehen und die Temperaturniedrigung zu bestimmen. Zur Wärmeentziehung bedienten sie sich des Vorganges der Wasserverdunstung. Sie ließen in einem trockenen Gasstrom Wasser verdampfen und beobachteten die von der Verdunstungskälte bewirkte Abkühlung.

Versuche von
Delaroche
und Bérard.

Die ersten wirklichen Erfolge erreichten Delaroche und Bérard³⁾, indem sie zur Benutzung des Kalorimeters zurückkehrten. Sie ließen das Versuchsgas aus einer Tierblase durch ein Rohr gehen, das von einem Dampfmantel umgeben war. An das Rohr schloß sich ein Wasserkalorimeter, in welchem sich das Gas beim Durchgang durch eine Schlange abkühlte. Das abgekühlte Gas wurde in einer zweiten Tierblase gesammelt. Umstellung zweier Hähne genügte, um das Gas aus dem zweiten Reservoir durch die Heizschlange und das Kalorimeter wieder in das erste zurücktreten zu lassen. Auf diese Weise liefs sich der Versuch mit einer beschränkten Gasmenge beliebig oft wiederholen und dem Kalorimeter eine gut meßbare Wärmemenge zuführen. Es wurde einerseits die spez. Wärme einer Reihe von Gasen, bezogen auf Luft, anderseits die spez. Wärme der Luft ihrem absoluten Betrage nach bestimmt, wobei mehrere Verfahren angewandt wurden, um die Unsicherheit zu beseitigen, die die Wärmeabgabe des Kalorimeters an die umgebende Luft und die Wärmezufuhr durch das Gasleitungsrohr zum Kalorimeter mit sich brachte. Die Ergebnisse ihrer Bestimmung kamen der Wahrheit ungleich näher als die aller früheren Beobachter.⁴⁾

Versuche von
Delarive
und Marcet.

Delarive und Marcet⁵⁾ haben später mit geringerem Erfolge eine Umkehrung der Methode von Delaroche und

¹⁾ Philos. Mag. 13 (1838) 261 u. 339.

²⁾ Pogg. Ann. 41 (1837) 474.

³⁾ Annales de Chimie par Guyton de Morveau etc. 85, (1813) 72.

⁴⁾ Versuche von Haycraft mit einer im Prinzip noch vollkommenen Einrichtung haben kein brauchbares Ergebnis geliefert (Gilberts Ann. 76 (1824) 289).

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. 75 (1840) 113.

Bérard versucht, indem sie einen Gasstrom in einem Rohr durch ein Kalorimeter bliesen, welches gegen äußere Wärmezu- und -abfuhr besonders geschützt war. Die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit war höher als die des zugeführten Gases und erfuhr beim Durchgang des Gases eine Erniedrigung, welche im Prinzip die Bestimmung der spez. Wärme des Gases, bezogen auf Luft, erlaubte.

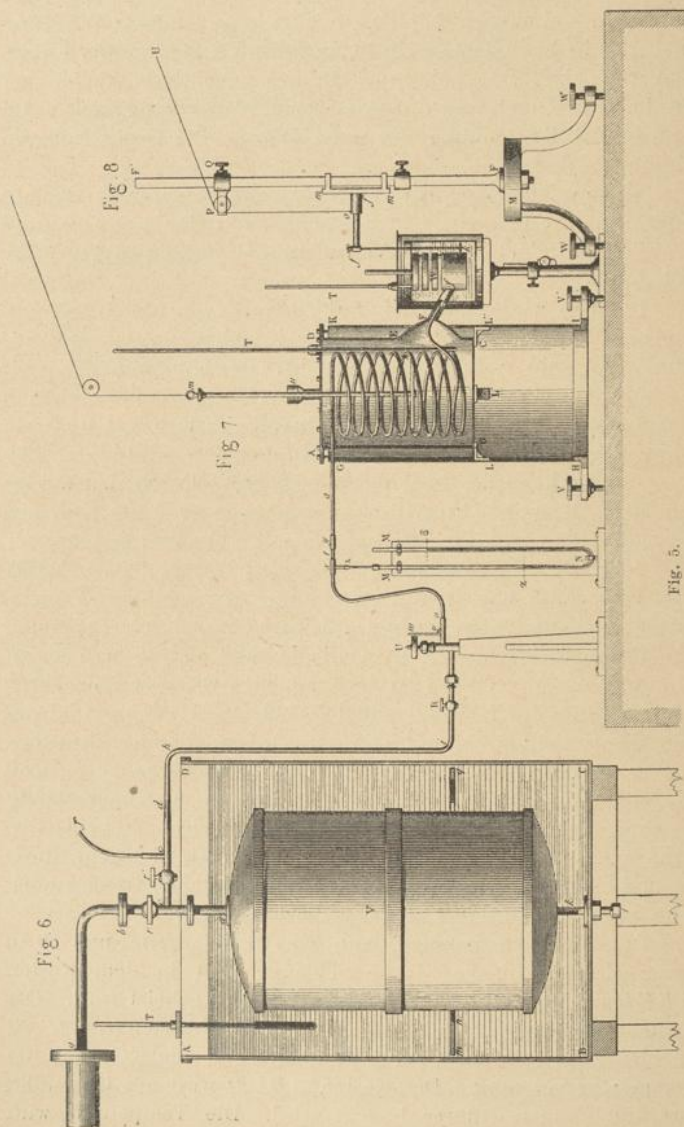
Einen vollständigen Erfolg erreichte erst Regnault, der mit ungemeiner Sorgfalt die Anordnung von Delaroche und Bérard fortbildete. Seine Versuchsanordnung ist in Fig. 5 abgebildet.

Regnaults
Versuche.

Das Gas wird einem Kupferbehälter V von 35 l Inhalt entnommen, in den es mit Hilfe einer Kompressionspumpe zuvor durch das Rohr g, b, a eingeprefst ist. Der Kupferbehälter ruht in einem Wasserbade $ABCD$, dessen Temperatur durch ein Thermometer T gemessen wird, während der Rührer mng es in Bewegung erhält. Der Druck im Kupfergefäß wird durch ein an ef angeschlossenes Manometer bestimmt. Durch den hohlen Zapfen k , der unten hermetisch verschlossen ist, kann man den Kupferbehälter mit der Atmosphäre in Verbindung setzen.

Beim Versuch tritt das in V abgesperrte Gas, dessen Druck und Temperatur aus der Angabe des an f angeschlossenen Manometers und des Thermometers T bekannt ist, durch $dhiR$ und ein feines Reduzierventil U in die Leitung $oxya$, welche zur Heizschlange führt; bei t ist ein kapillares Glasrohr eingekittet. Die Schraube des Reduzierventils U hat eine Teilung, und das Lineal vw erlaubt, eine bestimmte Anfangsstellung desselben immer wiederzufinden. Während des Versuchs reguliert man das Reduzierventil von Hand so, daß das Manometer MM' dauernd die gleiche Druckdifferenz $\alpha\beta$ aufweist. Das Gas tritt dann zur Kapillare t stets mit demselben Druck und geht durch sie und die anschließende Apparatur mit konstanter Geschwindigkeit, wenn der äußere Luftdruck derselbe bleibt.

Der Gasstrom passiert dann eine 8 mm weite und 10 m lange Messingschlange. Diese Schlange liegt in dem Kasten $ABCD$ der von unten durch einen Brenner geheizt wird. Der Kasten ruht seinerseits in einem größeren Blechkasten G, L, L', K , der den Zutritt der äußeren Luft abhält und die Konstanz der Temperatur vermehrt. Der Kasten $ABCD$ wird mit Öl gefüllt, das durch einen Rührer bewegt wird. Die Temperatur wird durch das Thermometer T gemessen.



Der besondere Kunstgriff Regnaults besteht in der Konstruktion der Übergangsstelle zwischen Heizapparat und Kalorimeter. Das Bad $ABCD$ ist ausgebaucht und die Heizschlange ragt 1 cm darüber hinaus. Sie ist mit einem Korken in ein dünnwandiges kurzes Glasrohr eingesetzt, das in dem Kalorimetergefäß f endet.

Das Kalorimeter ist eine Messingbüchse, auf der drei flache Messingdosen (W) sitzen. In jeder Dose befindet sich eine Metallspirale, welche den Gasweg in der Dose verlängert. Das Kalorimetergefäß ruht auf Korkschneiden in einem Schutzmantel. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wird mit einem Thermometer gemessen, das $1/20^0$ abzulesen und $1/200^0$ zu schätzen gestattet. Ein auf und nieder gehender Rührer mischt das Wasser des Kalorimeters dauernd durch.

Nachdem das Gas die letzte Dose des Kalorimeters passiert hat, tritt es in die Atmosphäre. Der Gasweg im Kalorimeter hat solchen Querschnitt, daß eine merkliche Druckänderung und Expansion des Gases, welche eine Quelle der Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre und mithin des Wärmeverbrauchs abgeben würde, nicht stattfindet.¹⁾

Die Benutzung dieser Versuchsanordnung erforderte, um zu brauchbaren Werten zu führen, sehr liebevolle und genaue Hilfsbestimmungen. Zunächst mußte mit großer Sorgfalt ermittelt werden, welche Gasmasse das kupferne Reservoir hergab, wenn sein Druck sich von einem Anfangswert p_a auf einen Endwert p_e während des Versuchs änderte.

Andere Hilfsversuche dienten der Ermittlung zweckmäßiger Gasgeschwindigkeiten. Bei sehr kleiner Gasgeschwindigkeit fand das Gas Zeit, zwischen dem Austritt aus der Heizschlange und dem Eintritt in das Kalorimeter eine merkliche Wärmemenge abzugeben. Bei sehr großer Geschwindigkeit reichte die Zeit, die es im Kalorimeter verweilte, nicht aus, um es bis auf die Temperatur des Kalorimeterwassers abzukühlen. Schließlich war es erforderlich, die Wärmeänderungen des Kalorimeters durch äußere Störungen vor und nach jeder Messung sorgfältig zu ermitteln.

Regnaults
Hilfsbestim-
mungen.

¹⁾ Leduc, Comp. Rend., 126 (1896) 1860 macht darauf aufmerksam, daß Regnaults bezügliche Darlegungen (l. c. Seite 106) nicht unbedingt beweisend sind, und findet durch Beachtung einer von Regnault als Null betrachteten Abweichung, daß die spez. Wärme der Luft um $1/160$ ihres Wertes von Regnault zu klein berechnet worden ist.

Regnaults
Versuchsweise
bei ätzenden
Gasen und bei
Dämpfen.

Für die Bestimmung der spez. Wärme des Chlors und anderer mit Messing unverträglicher Gase konstruierte Regnault Heizschlange und Kalorimeter aus Platin. Das Gas wurde in diesem Falle aus dem Kalorimeter in Absorptionsapparate geleitet und seine Masse aus deren Gewichtszunahme berechnet.

Bei der Bestimmung der spez. Wärme leicht kondensierbarer Dämpfe benutzte Regnault ein Vorgehen, das wir beim Wasserdampf bereits in der IV. Vorlesung besprochen haben.

Die Ergebnisse Regnaults finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Regnaults spez. Wärmen bei konstantem Druck.¹⁾

Gasart	Formel	spez. Wärme pro g	Molekulargewicht	spez. Wärme pro Mol	Temperaturgebiet ²⁾ °C (Z. T. = Zimmertemperatur)	Zahl der Atome im Molekül
Luft	—	[0,2375] ³⁾	—	—	—30 bis +200	2
Stickstoff	N ₂	0,2438 ⁴⁾	28,08	6,846	Z. T. > 200	
Sauerstoff	O ₂	0,2175	32,00	6,960	Z. T. > 200	
Wasserstoff	H ₂	3,4090	2,016	6,873	Z. T. > 200	
Kohlenoxyd	CO	0,2450	28,00	6,860	Z. T. > 190	
Stickoxyd	NO	0,2317	30,04	6,960	Z. T. > 170	
Chlor	Cl ₂	0,1210	70,9	8,579	Z. T. > 200	
Chlorwasserstoff .	HCl	0,1852	36,458	6,752	Z. T. > 200	
Brom	Br ₂	0,0555	159,92	8,876	83 > 228	3
Kohlensäure . . .	CO ₂	0,1843	44,00	8,109	—30 > +10	
		0,2025		8,910	10 > 100	
		0,2169		9,544	100 > 200	
Stickoxydul	N ₂ O	0,2262	44,08	9,970	Z. T. > 180	
Schwefeldioxyd . .	SO ₂	0,1544	64,06	9,891	Z. T. > 200	
Schwefelwasserstoff	SH ₂	0,2432	34,086	8,290	Z. T. > 210	
Wasser	H ₂ O	0,4805	18,016	8,657	125 > 215	
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	0,157	76,12	11,95	70 > 194	4
Ammoniak	NH ₃	0,5084	17,064	8,675	Z. T. > 218	
Phosphortrichlorid	PCl ₃	0,1347	137,35	18,50	111 > 246	
Arsenrichlorid . .	AsCl ₃	0,1122	181,35	20,35	159 > 268	

¹⁾ Regnault gibt meist noch mehr Dezimalen an, obwohl schon die vierte und bei vielen Substanzen die (zweite und) dritte unsicher ist.

²⁾ Abgerundet.

³⁾ Nicht pro Gramm, sondern pro Liter von 0° und 760 mm Druck.

⁴⁾ Nicht direkt bestimmt, sondern aus den Werten für Luft und Sauerstoff berechnet.

Gasart	Formel	spez. Wärme pro g	Molekularge- wicht	spez. Wärme pro Mol	Temperatur- gebiet °C (Z.T. = Zimmer- temperatur)	Zahl der Atome im Molekül
Methan ¹⁾	CH ₄	0,5930	16,032	9,106	Z. T. bis 208	5
Chloroform	CHCl ₃	0,1567	119,36	18,70	117 > 228	
Siliciumtetrachlorid	SiCl ₄	0,1322	141,80	18,75	90 > 234	
Zinntetrachlorid	SnCl ₄	0,0939	260,80	24,49	149 > 273	
Titantetrachlorid	TiCl ₄	0,129	189,90	24,50	162 > 272	
Methylalkohol	CH ₃ OH	0,458	32,03	14,67	101 > 223	über 5
Äthylen ²⁾	C ₂ H ₄	0,404	28,03	11,32	Z. T. > 200	
Chloräthyl ³⁾	C ₂ H ₅ Cl	0,273	64,49	17,61	Z. T. > 203	
Bromäthyl	C ₂ H ₅ Br	0,190	109,0	20,71	78 > 196	
Äthylmerkaptan ⁴⁾	C ₂ H ₅ SH	0,401	62,11	24,91	120 > 223	
Propionitril ⁵⁾	C ₂ H ₅ CN	0,426	55,08	23,46	114 > 221	
s. Äthylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,229	98,93	22,65	111 > 221	
Alkohol	C ₂ H ₅ OH	0,453	46,05	20,86	114 > 222	
Azeton	CH ₃ COCH ₃	0,4125	58,05	23,95	129 > 233	
Benzol	C ₆ H ₆	0,375	78,05	29,27	116 > 218	
Äther	C ₄ H ₁₀ O	0,480	74,08	35,56	65 > 230	
Äthylazetat ⁶⁾	C ₄ H ₈ O ₂	0,401	88,06	35,31	115 > 219	

Eilhard Wiedemann⁷⁾ hat die Regnaultsche Ver- Wiedemanns
suchsanordnung bedeutend vereinfachen können, indem er die Versuche.
Erhitzungsschlange und das Kalorimetergefäß durch kleinere
und handlichere Konstruktionen ersetzte. Sein Heizapparat be-
stand aus einem kupfernen Kasten *M* (Fig. 6) von 20 cm Höhe,
18 cm Breite und 21 cm Länge, der an der rechten Seite die
Regnaultsche Ausbauchung *P* hatte. Statt der Heizschlange
enthielt er den kupfernen Zylinder *G*, der 4 cm Durchmesser bei
11 cm Länge hatte und mit feinen Kupferdrehspänen dicht ge-
stopft war. Das Gas trat durch das Rohr *mn* ein, durch das

¹⁾ Aus Natriumazetat und Kalk bereitet. Nach der Analyse nicht ganz rein.

²⁾ Aus Alkohol und Schwefelsäure bereitet, mit konz. Schwefel-
säure und Kalilauge gewaschen, zweifellos unrein.

³⁾ Aus konz. Salzsäure und abs. Alkohol bereitet, mit Wasser ge-
waschen, verflüssigt, mit Chlorkalzium getrocknet und darüber destilliert.

⁴⁾ Aus Schwefelkalium und äthylschwefelsaurem Kalk, mit Wasser
gewaschen und über Chlorkalzium destilliert.

⁵⁾ Aus Cyankalium und äthylschwefelsaurem Kalk.

⁶⁾ Aus Natriumazetat und äthylschwefelsaurem Kalk.

⁷⁾ Pogg. Ann. 157 (1876) S. 1.

Rohr *o* aus. Bis zum Punkte *s* bestand das Rohr aus Kupfer, der kleine (17 mm lange), aus dem Kupferkasten (an der Spitze der Ausbauchung) hervorragende Teil *sp* bestand aus dem schlechter wärmeleitenden Neusilber. Die Verbindung mit dem Kalorimeter war, wie bei Regnault, durch einen Kork bewirkt. Die Heizflüssigkeit wurde durch einen Rührer *V* bewegt, ihre Temperatur durch das Thermometer *t* ermittelt. Sie war beim Versuch innerhalb von 1° konstant. Das Kalorimeter war ein ganz kleines Silbergefäß von 5½ cm Höhe und 4,2 cm Weite. In demselben befanden sich drei kleine vertikale Silberrohre, die 41 mm lang und 9 mm weit und mit Silberdrehspänen gefüllt waren. Schon eines derselben genügte, um das durchstreichende heiße Gas auf die Kalorimetertemperatur abzukühlen.

Der Vorteil der
Wiede-
mannschen
Anordnung.

Diese Verwendung der Metallspäne in dem Heizrohre und im Kalorimeter macht den wesentlichen Fortschritt, welchen Wiedemann einführt. Die außerordentliche Erleichterung des Wärmeaustausches zwischen Gas und Wand, welche dadurch erreicht wurde, erlaubte der ganzen Anordnung viel kleinere Dimensionen zu geben, als sie Regnault verwenden konnte.

Eine zweite glückliche Konstruktion bestand in der Anordnung, mit der die Messung der Gastemperatur durch ein Thermometer ohne erhebliche Strahlungsfehler erreicht wurde. Sie ist links in der Figur in *F* kenntlich. Sie besteht aus zwei Röhren, die so verbunden sind, daß das Gas zunächst die innere Röhre durchfließt, dort an das Thermometer Wärme abgibt, um dann als schützender, die Wärmestrahlung hindernder Mantel das äußere Rohr zu durchströmen. (Zum Schutz gegen äußere Luftströmungen steht der Apparat in einer Holzkiste.) Diese Vorrichtung diente Wiedemann wesentlich zur Messung der Temperatur, mit der seine Versuchsgase das Reservoir verließen. Gelegentlich verwandte er sie, um zu zeigen, daß die aus dem Heizraume austretenden Gase in der Tat die Temperatur des Heizbades besaßen.

An Stelle des Regnaultschen Kupferreservoirs verwendet Wiedemann einen Kautschukbeutel *Q* von 20 l Inhalt, der im Behälter *C* sich befindet. Fließt Wasser in den kommunizierenden Luftbehälter *B*, so drängt es von dort die Luft nach *C*. Diese drängt ihrerseits das Gas aus dem Gummisack durch die Apparatur. Die Gewichtszunahme des auf der Wage stehenden Behälters *B* liefert direkt das verdrängte Gasquantum.

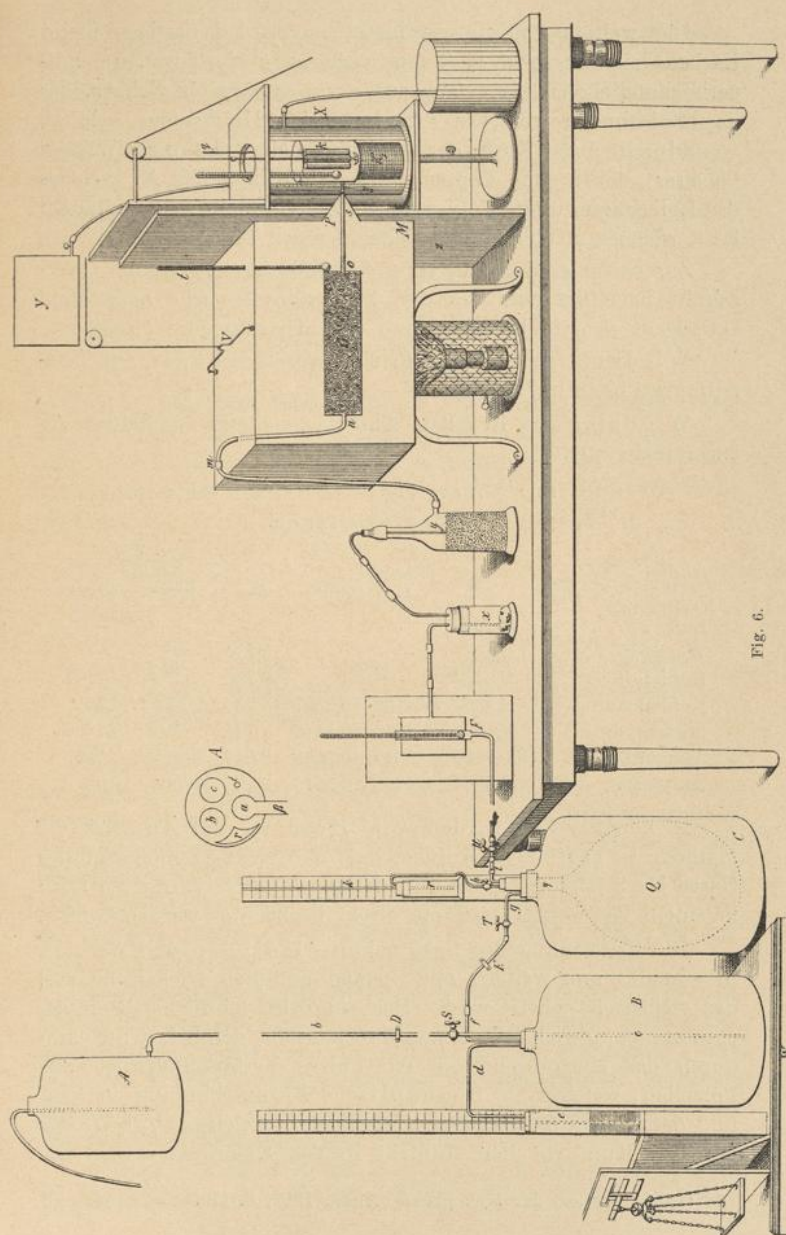


Fig. 6.

Die weitere Anordnung bietet nichts Eigenartiges mehr. Es ist x ein Blasenähler (Schwefelsäure), y ein Turm, um mitgerissenen Schwefelsäurestaub zurückzuhalten, z ein Schirm, der das Kalorimeter vor der Strahlung des Heizkastens schützt, k ein durchbohrter Kork, der das Kalorimeter trägt, y ein Wasserbehälter, der in das doppelmantlige Messinggefäß X , welches das Kalorimeter umgibt, Wasser von Zimmertemperatur einlaufen läßt, welches an der andern Seite in einen Topf wieder abläuft.

Zur besonderen Erläuterung des Kalorimeters ist ein Querschnitt beigelegt, der die drei Silberöhrchen abc nebst dem Gaszugang β , dem Rührer r und dem Thermometer t zeigt.

Wiedemann beschränkte sich wie Regnault auf Temperaturen bis etwa 200°C .

Wiedemanns Resultate sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt:

Wiedemanns Werte für die spez. Wärme bei konstantem Druck.

Gasart	Wahre spez. Wärme pro Gramm bei			Wahre spez. Wärme pro Mol bei		
	0°	100°	200°	0°	100°	200°
Luft	0,2389	—	—	—	—	—
Wasserstoff . . .	0,341	—	—	6,874	—	—
Kohlenoxyd . . .	0,2426	—	—	6,793	—	—
Kohlensäure . . .	0,1952	0,2169	0,2387	8,589	9,544	10,50
Stickoxydul . . .	0,1983	0,2212	0,2442	8,741	9,750	10,76
Ammoniak	0,5009	0,5317	0,5629	8,547	9,073	9,605
Äthylen	0,3364	0,4189	0,5015	9,43	11,74	14,06

Versuche von
Holborn und
Austin.

In neuester Zeit ist dann von Holborn und Austin¹⁾ die Methode so abgeändert worden, daß die Anfangstemperatur des Gases bis 800°C gebracht und damit die spez. Wärme der Gase in einem viel weiteren Gebiete direkt beobachtet werden konnte.

Die Erwärmung der Gase nehmen Holborn und Austin in einem 8 mm weiten, mit Spänen gefüllten Nickelrohr vor, das elektrisch geheizt wird. Das Gas wird käuflichen Bomben entnommen, durch ein langes Trockenrohr geführt, tritt dann durch das Heizöhrchen in ein kurzes Verbindungsstück aus Porzellan, welches die Regnaultsche Korkverbindung vertritt, und danach in das silberne Kalorimeter, welches $1\frac{1}{2}$ l Wasser enthält. Kurz vor dem Eintritt in das Kalorimeter wird die

¹⁾ Sitzungsber. der Kgl. preufs. Akad. 1905, S. 175.

Gastemperatur mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement (nach Le Chatelier) gemessen, dessen 0,25 mm dicke Drähte durch dünne Quarzkapillaren isoliert sind. Die Lötstelle wird durch besondere Anordnung gegen Strahlung der Rohrwand und Wärmeableitung geschützt. Danach tritt das Gas (unter Atmosphärendruck) in einen Gummisack, der sich in einem Wasserbehälter befindet. Indem es den Gummisack aufbläst, verdrängt es das umgebende Wasser. Die verdrängte Menge wird gewogen.

Es wurde die mittlere spez. Wärme zwischen

20 und 440° C,

20 » 630° »

20 » 800° »

bestimmt. Für Luft, Sauerstoff mit 9% N₂ und Stickstoff wurden folgende Werte (pro Gramm) gefunden, denen die Regnaultschen Zahlen in Klammern beigelegt sind. Aus den beobachteten Werten für Sauerstoff mit 9% N₂ und für Stickstoff sind die Werte für reinen Sauerstoff berechnet.

Mittlere spez. Wärme zwischen ° C	N ₂	O ₂ mit 9% N ₂	O ₂ rein	Luft	Luft ber. aus N ₂ u. O ₂	Ergebnisse von Holborn und Austin.
10 u. 200°	(0,2438)	—	(0,2175)	(0,2375)	—	
20 u. 440°	0,2419	0,2255	0,2240	0,2366	0,2377	
20 u. 630°	0,2464	0,2314	0,2300	0,2429	0,2426	
20 u. 800°	0,2497	—	—	0,2430	—	

Holborn und Austin weisen darauf hin, daß ihre Zahlen bei Luft und Stickstoff mit Regnaults Angaben befriedigend stimmen, während beim Sauerstoff Regnaults Wert eine merkliche Abweichung zeigt. Holborn und Austin folgern an der Hand eigener Kontrollversuche, welche die spez. Wärme der Luft zwischen 20° und 250° C betreffen, daß Regnaults Zahl für die spez. Wärme von Sauerstoff auf 0,2206 erhöht werden muß, wenn die Zahl für Luft 0,2375 als richtig gesetzt wird.

Die (absolute) Genauigkeit ihrer Beobachtungen bewerten Holborn und Austin auf $\pm 1\%$ der gefundenen Werte. Die gefundene Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur überschreitet $\pm 1\%$ zu wenig, als daß die Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur aus den mitgeteilten Daten für die einfachen Gase abzuleiten wäre.

Halten wir das Resultat mit Stevens früher erwähntem Ergebnis zusammen, so kommen wir zu dem Schluss, daß die

spez. Wärme der permanenten Gase jedenfalls langsamer mit der Temperatur steigt, als es nach dem Ausdruck

$$4,76 + 0,00122 t$$

scheint, den Mallard und Le Chatelier für die mittlere spez. Wärme bei konstantem Volumen aus Versuchen mit dem Zerquetschungsmanometer berechnet haben. Dagegen ist Mallards und Le Chateliers ältere Annahme

$$4,8 + 0,0006 t,$$

die Langen akzeptiert und Schrebers Berechnung der Langenschen Daten nur wenig verändert hat, mit Holborns und Austins Ergebnisse in gutem Einklang.¹⁾

Holborn und
Austins
Werte für
Kohlensäure.

Für die Kohlensäure fanden Holborn und Austin, wie zu erwarten, eine wesentliche Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur. Ihre Ergebnisse (Regnaults Wert in Klammern) vereinigt folgende kleine Tabelle:

Spez. Wärme bei konst. Druck zwischen	Beobachtet	Berechnet
	spez. Wärme pro Gramm	
20 u. 200	(0,2168)	0,2173
20 u. 440	0,2306	0,2312
20 u. 630	0,2423	0,2410
20 u. 800	0,2486	0,2486

Die Berechnung ist nach der Formel

$$c_{(0,t)} = 0,2028 + 0,0000692 t - 0,0000000167 t^2$$

erfolgt, welche aus den Beobachtungen abgeleitet ist. Man erhält aus ihr die wahre spez. Wärme, bezogen auf das Gramm Kohlensäure und konstanten Druck, indem man mit t multipliziert und nach t differenziert. Dies liefert

$$c_{\text{wahr}} = 0,2028 + 0,0001384 t - 0,00000005 t^2.$$

Setzt man hier $t = -273$, so erhält man für die wahre spez. Wärme beim absoluten Nullpunkt

$$c = 0,1613.$$

Führen wir schliesslich statt des Gramms das Mol als Einheit ein, so erhalten wir

$$c_{(0,T)} = 7,097 + 0,003645 T - 0,000000735 T^2.$$

¹⁾ Nach Kalähnes Kritik von Stevens Versuchen (siehe später) ist der Anstieg der spez. Wärme bei den einfachen Gasen keinesfalls gröfser, sondern eher kleiner.

Versucht man den Zuwachs der mittleren spez. Wärme mit der Temperatur im Intervall von 200° bis 800° C durch einen linearen Ausdruck darzustellen, so findet man, daß das Zuwachsglied dem von Langen nach seinen Explosionsversuchen angegebenen Werte sich recht gut anschließt.

Holborn und Austin geben eine Vergleichstabelle der spez. Wärmen, indem sie eine der Formeln von Mallard und Le Chatelier für die spez. Wärme bei konstantem Volumen

$$c_v(0,t) = 6,3 + 0,0006 t - 0,00000118 t^2$$

und den Ausdruck von Langen

$$c_v(0,t) = 6,7 + 0,0026 t$$

benutzen, und daraus die wahren spez. Wärmen pro Gramm Kohlensäure bei konstantem Druck rechnen. Die nach ihrer eigenen Formel gefundenen Werte stehen daneben, ebenso diejenigen, auf die Regnaults und Wiedemanns Bestimmungen führen.

$^{\circ}$ C	Regnault	Wiedemann	Mallard und Le Chatelier	Langen	Holborn u. Austin
0	0,1870	0,1952	0,1880	0,1980	0,2028
100	0,2145	0,2169	0,2140	0,2100	0,2161
200	0,2396	0,2387	0,2390	0,2220	0,2285
400	—	—	0,2840	0,2450	0,2502
600	—	—	0,3230	0,2690	0,2678
800	—	—	0,3550	0,2920	0,2815

Berechnet man aus der angegebenen Fehlergrenze der Holborn-Austinschen Bestimmung die Sicherheit, welche die in dieser Tabelle für 600° und 800° angegebenen Zahlen besitzen, so findet man sie zu klein, um nähere Betrachtungen an die Abweichungen zu knüpfen, welche zwischen diesen Werten und den Daten sich zeigen, die daneben aufgeführt sind.

Die Untersuchungen über den Einfluss, welchen der Druck auf die spez. Wärme bei konstantem Drucke übt, können hier übergangen werden. Es ist nach den Ergebnissen von Lussana¹⁾ und Amagat²⁾ sicher, daß der Einfluss des Druckes um so geringer ist, je mehr sich die Gase dem idealen Verhalten nähern.

Einfluss des
Druckes auf die
spez. Wärme
bei konst.
Druck.

¹⁾ Lussana, Fortschritte der Physik i. J. 1896, S. 345 und i. J. 1897, S. 331.

²⁾ Amagat. Compt. Rend. 122 (1896) 66 u. 121, vergl. auch Witkowsky, Fortschritte der Physik i. J. 1896, S. 343.

Wir finden deshalb bei den sog. permanenten Gasen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen sehr kleinen Druckeinfluss und bei den leicht koerziblen Gasen wird der Druckeinfluss verschwindend, sobald man jene höheren Temperaturen ins Auge faßt, bei denen die Gasreaktionen vornehmlich erfolgen.

Jolys Ver-
suche.

Die direkte Bestimmung der spez. Wärme der Gase bei konstantem Volumen ist bei niedriger Temperatur mit dem Dampfkalorimeter durch Joly¹⁾ vorgenommen worden. Das Prinzip der Methode ist das folgende: Man hängt einen Metallbehälter an einem feinen Metallfaden an die eine Wagschale einer empfindlichen Wage und bestimmt sein Gewicht. Der Behälter schwebt dabei frei in einem Hohlraum, durch welchen von einem Dampferzeuger in jedem gewünschten Augenblick ein rascher Dampfstrom geblasen werden kann. Sobald man das Gewicht festgestellt hat, läßt man den Dampf Zutreten. Indem der Dampf den kalten Behälter trifft, kondensiert er sich an ihm und erhitzt ihn durch seine Kondensationswärme auf die Dampftemperatur von 100° C. Dann findet weitere Dampfkondensation am Behälter nicht mehr statt, da der frei aufgehängte Behälter inmitten des dampferfüllten Raumes, dessen Wände vom Dampf dauernd auf 100° gehalten werden, keine Wärme verliert. Der Behälter wird also durch das Wasser, das sich an seiner Oberfläche niederschlägt, schwerer. Diese Gewichtszunahme erreicht rasch einen bleibenden Endwert, der leicht an der Wage bestimmt wird. Die Gewichtszunahme erlaubt unmittelbar einen Schluss auf die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um den Behälter von der Anfangstemperatur auf 100° C zu bringen, da die latente Dampfwärme des Wassers bekannt ist. Benutzt man den Behälter einmal leer und einmal im gasgefüllten Zustand, so liefert die Differenz der Gewichtszunahmen sofort die Wärmemenge, welche für die Erhitzung des eingeschlossenen Gases auf 100° erforderlich ist. Damit aber ergibt sich weiter die spez. Wärme des Gases zwischen der Anfangstemperatur und 100° bei konstantem Volumen.²⁾

Die Methode läßt sich sehr gut benutzen, um zu prüfen, wie weit die spez. Wärme bei konstantem Volumen von der

¹⁾ Joly. Phil. Trans. 182 (1892) 73.

²⁾ Untersucht wurden Luft, Kohlensäure, Wasserstoff. Kritik der Ergebnisse, siehe Wüllner Experimentalphysik, Bd. II, Leipzig 1896, S. 538.

Dichtigkeit des Gases abhängt. Es ist dazu nur erforderlich, dem Gase im Behälter einmal größeren und ein andermal kleineren Druck zu geben. Dagegen ist es mit dem Wasserdampfkalorimeter nicht möglich, die uns vornehmlich wichtigen Werte bei höheren Temperaturen zu ermitteln. Einen höher siedenden Stoff als Wasser zu benutzen, ist anscheinend nicht versucht worden.

Gehen wir zu den indirekten Methoden der Bestimmung der spez. Wärmen über, so sind zunächst die Messungen nach der Explosionsmethode für uns von Belang, deren Ergebnisse wir — zum Teil mit Erläuterung der Ausführung — bereits in den früheren Vorlesungen besprochen haben.

Indirekte.
Methoden:
Explosions-
versuche.

Historisch ist zu bemerken, daß die Messung der Explosionsdrucke bei Gasgemengen zuerst von Bunsen¹⁾ ausgeführt wurde. Er nahm die Explosion von gewöhnlichem Knallgas und Kohlenoxydknallgas in einseitig zugeschmolzenen Glasröhren von 1,7 cm Durchmesser und 8,15 cm Höhe vor, deren offenes Ende durch eine aufliegende Platte verschlossen wurde. Die Platte wurde nach einem für Messung von Explosionsdrucken in der Sprengtechnik lange bekannten Verfahren²⁾ belastet und die Maximallast bestimmt, bei der der Explosionsdruck die Platte eben noch zu heben vermochte. Aus dieser Last und der Öffnungsweite des Explosionsrohres berechnete sich der Druck der Explosion. Hätte ein Teil des Gases bereits erhebliche Mengen Wärme verloren, während die Explosion noch den anderen Teil durchlief, so wäre der Explosionsdruck zu niedrig herausgekommen. Um diese Gefahr zu vermeiden, zündete Bunsen das Gas längs des ganzen Rohres durch eine Funkenkette.

Bunsens
Versuche.

Die Bunsensche Bestimmung des Explosionsdruckes liefs sich durch Verbindung registrierender Druckmesser mit dem Explosionsgefäß vervollkommen. Die Aufzeichnung von Explosionsdrucken durch solche Apparate, welche man Indikatoren nennt, ist bei der Untersuchung von Gas- und anderen Explosionsmotoren heute sehr gebräuchlich.

Vervoll-
kommen-
des
Bunsen
sehen
Verfahrens.

Der Indikator besteht in einem Zylinder, der mit dem Explosionsraum verbunden wird. In dem Zylinder gleitet mit minimaler Reibung ein Kolben, der einen Schreibstift trägt. Der Schreibstift zeichnet die Kolbenbewegung auf rasch an seiner

Indikatoren.

¹⁾ Pogg, Ann. 131 (1867) S. 161.

²⁾ Guttmann, Explosivstoffe, Braunschweig 1895.

Spitze vorübergehendem Papiere auf. Der Kolben wird durch den Explosionsdruck unter der Gegenkraft einer geeichten Spiralfeder fortgeschoben. Man erhält auf diese Art auf dem Papiere die Kurve der statischen Drucke. Die Anwendung des Verfahrens auf solche Explosionen, welche man zur Bestimmung der spez. Wärmen anwendet, hat eine Schwierigkeit. Diese Explosionen müssen sehr rasch verlaufen, damit der Wärmeverlust der Gase vor beendeter Explosion möglichst klein ausfällt. Bei sehr raschen Druckänderungen aber gerät der Schreibstift des Indikators infolge der Trägheit der bewegten Massen in oszillatorische Zuckungen und beschreibt statt der einfachen Linie der statischen Drucke eine Wellenkurve, aus welcher die Drucklinie durch zeichnerische Behandlung gewonnen werden muß.

Stofsmessungen

Ein zweites Verfahren der Druckaufzeichnung gründet sich auf diese Stofswirkungen. Man läßt dabei den Stempel unter der Wirkung der Explosion ein Stückchen weit fortschleudern, während der mit dem Stempel verbundene Stift auf vorübergehendem Papier schreibt. Damit erhält man eine Wurfkurve. Aus dieser Kurve liest man zunächst die Weglängen des Stempels für gleiche Sekundenbruchteile ab. Die Differenzen der Weglängen ergeben die Beschleunigungen, welche der Stempel erfahren hat, und damit die Kräfte, denen er unterworfen war. Die größte Beschleunigung liefert die Kenntnis der Maximalkraft, welche die Explosion geübt hat. Der Quotient aus dieser Kraft, geteilt durch die Stempelfläche, auf die er wirkt, stellt den Maximaldruck der Explosion dar.

Von diesen Verfahren haben Mallard und Le Chatelier das erste, Vieille und Berthelot und Vieille das zweite benutzt.

Versuche von
Berthelot
und Vieille
und von Mal-
lard und Le
Chatelier.

Berthelot und Vieille¹⁾ führten ihre Versuche in Metallbomben verschiedener Größe (0,3 l, 1,5 l, 4 l) aus. Die Bomben waren mit einem Ansatzrohr versehen, in dem der gut eingeschliffene Kolben lief. Der Stift schrieb auf berulstes Papier, das auf einer Trommel an der schreibenden Spitze entlang glitt. Eine elektrisch angetriebene Stimmgabel zeichnete ihre Schwingungen auf dasselbe Papier, so daß der Vergleich der Linien die Beziehung von Kolbenweg und Zeit ergab. Während Bunsen sein Gemenge durch einen Funken zündete, der durch das ganze Explosionsgefäß schlug, zündeten Berthelot und Vieille die

¹⁾ Compt. Rend. 95 (1882) 1280, 96 (1883) 116, 1218, 1358. Ann. chim. phys. 4 (1885) 13.

Gasmasse nur an einem Ende. Mallard und Le Chatelier¹⁾ benutzten eine zylindrische Bombe von 3,86 l Inhalt, zündeten mit dem Funken in der Mitte der Gasmasse — was entschieden vorteilhafter war, als die von Berthelot und Vieille benutzte Zündungsart am Ende — und gewannen mit Hilfe ihres Druckschreibers die ganze Kurve der statischen Drucke von Beginn der Explosion bis zur Abkühlung der Bombe. Aus dieser Kurve konnten sie die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gasmasse bestimmen und danach dem beobachteten Höchstdruck eine Korrektur zufügen, die dem Umstande Rechnung trug, daß das Gas bereits während des Verbrennungsvorganges eine kleine Menge Wärme verliert, welche für die Drucksteigerung verloren geht. Das Vieillesche Verfahren erlaubt diese Korrektur nur indirekt und unvollkommener zu finden.

Später hat Clerk²⁾ einige Versuche mit einer zylindrischen Bombe, Funkenzündung am Boden und Druckaufzeichnung mit einem Dampfmaschinenindikator gemacht, die im Prinzip den Versuchen von Mallard und Le Chatelier analog waren.

Die vollkommenste Versuchsanordnung dieser Art hat Langen³⁾ benutzt.

Um die Wärmeabgabe während der Verbrennung und vor der Erreichung des Höchstdruckes so klein als möglich zu machen, verwendete Langen als Explosionsgefäß eine stählerne Hohlkugel von 34 l Inhalt, in welcher das Gas elektrisch in der Mitte gezündet wurde. War in diesem großen Gefäß der Wärmeverlust während der Verbrennung und damit die erforderliche

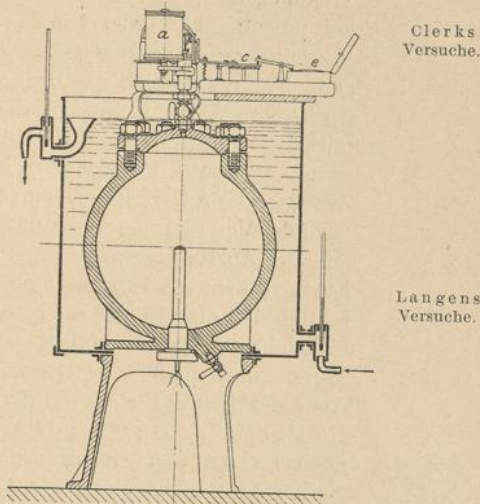


Fig. 6.

¹⁾ Ann. des Mines 4 (1884) 379.

²⁾ Dugald Clerk. The gas and oil engine, London 1897.

³⁾ Mitteilungen über Forschungsarbeiten aus dem Gebiete des Ingenieurwesens. Berlin 1903, Heft 8.

Haber, Thermodynamik.

Korrektur des Höchstdruckes auf der einen Seite kleiner als bei den früheren Beobachtern, so war auf der anderen Seite auch die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gase nach erfolgter Verbrennung geringer und die Korrektur darum leichter bestimmbar.

Die Abbildung 6 zeigt die Bombe, welche in einem wasserdurchflossenen Behälter ruht. Am unteren Ende ist ein Hahn angesetzt, durch den die Bombe evakuiert werden kann. Der Deckel der Bombe hat drei Öffnungen, von denen eine zum Einfüllen des Gases, die zweite zum Ansetzen eines offenen, zweischenkligen Quecksilbermanometers, die dritte zur Verbindung mit einem Indikator *a* diente, der von den üblichen Handelsformen dieses verbreiteten Instrumentes nicht wesentlich verschieden war. Sein Stift schrieb die statischen Drucke auf eine Trommel, die gleichmäßig, aber mit veränderlicher Geschwindigkeit umgetrieben wurde. Die in *c* und *e* angedeuteten elektrischen Kontakte waren so angeordnet, daß ein Druck auf einen Knopf genügte, um zugleich die Druckaufzeichnung und die Messung der Drehungsgeschwindigkeit der Trommel einzuleiten und unmittelbar anschließend die Funkenzündung zu bewirken. Das zuvor erwähnte Quecksilbermanometer diente lediglich dem Zwecke, den Anfangsdruck vor der Zündung und den Enddruck nach der Verbrennung und vollständigen Abkühlung zu ermitteln.

Die Ausführung von Druckmessungen mit diesem Apparat ist unverkennbar von größeren Schwierigkeiten frei. Die Korrektur für den Höchstdruck, die Langen angebracht hat, ist vielleicht verbesserungsfähig, weil die Wärmeableitung an die Wand, aber nicht die Wärmeabstrahlung berücksichtigt ist.¹⁾ Aber der Betrag der Korrektur, der schon bei Mallard und Le Chatelier nur wenige Prozente ausmacht, ist bei Langen noch kleiner, und eine Ungenauigkeit desselben macht für das Endergebnis nicht viel aus. Verläuft die Reaktion ohne merkliche Dissoziation, so ist die Berechnung der spez. Wärme aus solchen Versuchen mit Hilfe des Gasgesetzes ($pv = RT$) sicherlich der einfachste Weg, um sich über die spez. Wärmen bei hohen Temperaturen zu unterrichten.

Das Zerquetschungsmanometer.

Die andere Methode, deren wir in diesem Zusammenhang schon früher gedachten, besteht darin, die spez. Wärme der Gase mit Hilfe des Zerquetschungsmanometers zu bestimmen. Sie hat den Vorteil, daß man höhere Temperaturen anwenden kann, ohne Dissoziationen befürchten zu müssen.

¹⁾ Vergl. Nernst, Physikal. Zeitschr. (1904) 777.

Das Zerquetschungsmanometer wird durch folgende Figur verdeutlicht:¹⁾

In der geschlossenen Kammer *A* wird die frei hängende Sprengladung elektrisch gezündet (*b* stromzuführende Drähte). Der Explosionsdruck wirkt auf den Stahlzylinder *a*, der den Kupferzylinder *r* (8 mm Durchmesser, 13 mm Höhe) staucht. Die Schraube *d*, welche in der Bohrung des unteren Kopfstückes *B'* sitzt, dient als Widerlager. Aus der Größe der Stauchung schließt man auf den Druck der Pulvergase, nachdem man an Vergleichszylindern mit Hilfe der hydraulischen Presse das Verhältnis von Druck und Stauchung ermittelt hat. Es versteht sich, daß man in der chemischen Zusammensetzung des Kupfers wie in der mechanischen Behandlung der Stäbchen vor dem

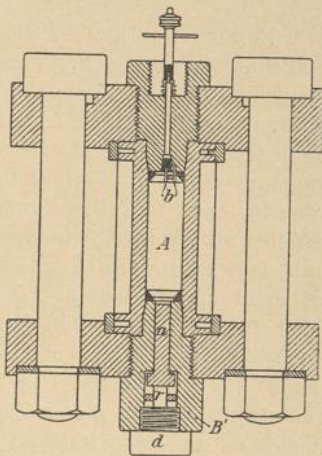


Fig. 7.

Versuch keinerlei Veränderung vornehmen darf, wenn die Vergleichswerte brauchbar sein sollen. Beachtet man dies, so zeigt sich, daß innerhalb gewisser Druckgrenzen die Stauchung ϵ (in mm) zum stauchenden Druck p (in kg) in der durch

$$p = a + b\epsilon$$

gegebenen Beziehung steht, wo a und b mit der hydraulischen Presse bestimmbare Konstanten sind.

Es ist nun aber nach theoretischen und experimentellen Darlegungen von Sarrau und Vieille²⁾ keineswegs zulässig, den Maximaldruck der Explosion P ohne weiteres gleich dem Drucke p zu setzen, der nach der eben gegebenen Stauchungsformel aus dem gemessenen Werte der Verkürzung (ϵ) und den zuvor ermittelten Konstanten a und b hervorgeht. Dieses Verfahren geht nur an, wenn die Explosion vergleichsweise langsam und die Trägheit des Druckstempels vergleichsweise klein ist.

Theorie des
Zerquetschungsmano-
meters.

¹⁾ Nach Heise: Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse. Berlin 1904.

²⁾ Comp. Rend 95 (1882) 26, 133, 181, ferner 102, (1886) 1054 u. 104 (1887) 1759.

Ist aber die Explosion sehr rasch und die Trägheit des Druckstempels merklich groß, so nähert sich der Maximaldruck P der Explosion dem Grenzwerte¹⁾

$$P = a + b \frac{\varepsilon}{2}.$$

Beispiele für
die Theorie des
Zerquetschungsma-
nometers.

Es kommt also darauf an, zu wissen, ob und welche Beschleunigungen der Prefsstempel erfährt, wenn man aus den Stauchungen den Maximaldruck der Explosion berechnen will. Sarrau und Vieille haben einige sehr belehrende Beispiele mitgeteilt, bei denen sie die Kenntnis dieser Beschleunigungen gewannen, indem sie den Prefsstempel mit einem Schreibstift versahen und ihn seine Bewegung auf einem rotierenden Papierstreifen aufzeichnen ließen. Dann maßen sie auf dem Papier mit dem Mikroskop die Wege aus, welche der Prefsstempel von Moment zu Moment zurückgelegt hatte. Einige ihrer numerischen Ergebnisse sind im folgenden angegeben. Unter A findet man Zahlen, die sich auf ein französisches Armeepulver (genannt »C«) beziehen. Das Verhältnis des Pulvergewichts zum Volumen der Bombe war 0,650. (Diese Zahl heißt die »Ladedichte.« Sie bezeichnet kg pro Liter). Die Zeiten t sind viel-

¹⁾ Ist u der Weg des Stempels, du/dt seine Geschwindigkeit und m seine Masse, so ist

$$P - p = m \frac{d^2 u}{dt^2}$$

und

$$(P - p) du = m \cdot \frac{d^2 u}{dt^2} \cdot du.$$

Nun ist aber die Summe aller beschleunigenden Kräfte von $u=0$ bis $u=\varepsilon$ gleich Null, also

$$\int_0^\varepsilon m \frac{d^2 u}{dt^2} \cdot du = 0$$

und folglich auch da p gleich $a + b\varepsilon$ ist:

$$\int_0^\varepsilon (P - p) du = \int_0^\varepsilon (P - a - b\varepsilon) du = 0$$

Setzt man mit Sarrau und Vieille P konstant, so ergibt die Integration

$$P = a + \frac{b}{2} \varepsilon.$$

Diese Grenzformel gilt also, wenn die Explosion in unmeßbar kurzer Zeit den Maximaldruck P erreicht, und wenn dieser Druck für die immerhin ja sehr kurze Dauer der Stempelbewegung, die nur wenige Millimeter beträgt, sich erhält.

fache der willkürlich als Einheit gewählten Zeit von 0,000317 sek. Die Geschwindigkeit des Stempels v ist in Metern, die den Prefsstempel beschleunigende Kraft $K^1)$ ist in kg gegeben. Weiter steht unter p der nach der Formel $a + b\varepsilon$ berechnete Druck. Die Summe von p und K stellt den Gesamtdruck P der Explosion dar, der, wie man sieht, bei dem Armeepulver dem einfachen Falle entspricht, daß der Explosionsdruck gleich $a + b\varepsilon$ ist, weil er langsam zu einem Maximum wächst, ohne jemals eine merkliche Stempelbeschleunigung herbeizuführen.

Unter B stehen gleichartige Messungen an Schiefswolle; die Ladedichte war 0,2. Als Zeiteinheit ist hier 0,0003242 sek.²⁾ genommen. Hier stellt sich, wie man sieht, der Maximaldruck so gut wie momentan her und die Beschleunigung des Stempels spielt eine außerordentliche Rolle. Die Explosion schiebt den Stempel nicht, sondern wirft ihn gegen den Kupferzylinder, und die lebendige Kraft dieser Wurfbewegung ruft eine Deformation des Zylinders hervor, die auf der hydraulischen Presse durch einen dem Explosionsdruck gleichen Druck niemals zu erreichen wäre.

A.					B.				
t	v	K	p	P	t	v	K	p	P
1	0,29	+20,6	541	561	1	0,96	+1607	480	2087
2	0,92	+9,3	696	705	2	2,37	+1013	1099	2112
3	1,69	-1,8	1033		3	3,27	+384	1775	2159
4	2,43	-4,6	1445		4	3,61	-454	2337	1903
9	4,31	-2,4	2750		5	3,20	-1083	2844	1761
12	4,66	-1,2	2936		6	2,25	-1537	3219	1682
16	4,89	-0,6	3136		7	0,89	-1537	3219	1682
19	5,04	-0,6	3232						

von p nicht
merklich ver-
schieden

Die Verwertung der zerquetschungsmanometrischen Daten zur Berechnung der spez. Wärmen setzt danach voraus, daß man über die Explosionsart des Sprengstoffes unterrichtet ist.

¹⁾ K ist nach den Grundsätzen der Mechanik

$$K = m \frac{d^2 u}{dt^2},$$

wo m die Masse, u der Weg und t die Zeit ist. Aus den Diagrammen des Prefsstempelweges wurde $\frac{d^2 u}{dt^2}$ graphisch abgeleitet, wie früher im Texte erläutert; m , d. h. die Masse des Stempels, war 60 g.

²⁾ Der Stempel war 3,601 kg schwer, doch wurden mit 60 g schwerem Stempel gleiche Resultate erreicht.

Außer den früher erwähnten Rechnungen von Mallard und Le Chatelier scheint kein weiterer Versuch auf diesem Wege unternommen zu sein, obwohl die Benutzung des Stauchapparates in der Sprengstoffindustrie alltäglich und die Möglichkeit, aus den Angaben des Apparates Werte der spez. Wärme bei hohen Temperaturen zu gewinnen, sehr nahe gelegen ist. Zu beachten ist übrigens bei diesen Versuchen, daß unter den hohen Drucken im Stauchapparat unvollständige Verbrennungen manche überraschende chemische Besonderheit zeigen.¹⁾

Das Verhältnis
der spez.
Wärmen.

Wir kommen nun zu der Bestimmung des Verhältnisses κ der wahren spez. Wärmen bei konstantem Druck (c_p) und konstantem Volumen (c_v). Aus der Kenntnis dieses Verhältnisses erhält man die wahre spez. Wärme bei konstantem Volumen pro Mol gemäß

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v},$$

also

$$c_v = \frac{R}{\kappa - 1}.$$

Die wahre spez. Wärme pro Mol bei konstantem Drucke ist

$$c_p = \frac{\kappa \cdot R}{\kappa - 1}.$$

Die Bestimmung des Verhältnisses κ der wahren spez. Wärmen bei konstantem Drucke und konstantem Volumen beruht auf den Erscheinungen bei der adiabatischen Gasexpansion. Besitzt ein Gas den Druck p beim Volumen v , so wird es nach einer adiabatischen Änderung den Druck p_1 und das Volumen v_1 haben, die durch die Beziehung

$$p v^\kappa = p_1 v_1^\kappa$$

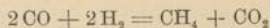
verbunden sind. Führen wir statt des Volumens v den Wert $1/v$, also die Konzentration, oder, wie man in diesem Zusammenhang zu sagen pflegt, die Dichtigkeit (d) ein, so erhält man

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{d_1}{d} \right)^\kappa.$$

Verfahren nach
Clement und
Desormes.

Nach einem im Prinzip zuerst von Clément und Desormes angegebenen Verfahren erzeugt man eine adiabatische Expansion in einem Ballon mit Gas, dessen Inhalt die gleiche

¹⁾ Sarrau und Vieille, Compt. Rend. 105 (1887) 1223 finden die Reaktion



bei hohen Drucken und Temperaturen sehr begünstigt.

Temperatur aber einen höheren Druck P_a als die Außenluft (oder ein zweiter mit dem ersten durch ein Hahnrohr verbundener Behälter) hat. Man öffnet dazu einfach einen Hahn, so daß rascher Druckausgleich stattfindet, indem ein Teil des Gases unter Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre (oder gegen das Gas im zweiten Ballon) ausgestoßen wird. Nach erfolgtem Druckausgleich schließt man den Hahn und wartet ab, bis der Versuchsbehälter wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hat. Man beobachtet dann den in ihm herrschenden Enddruck P_e . Da Anfangs- und Endtemperatur übereinstimmen, so verhalten sich die Dichtigkeiten des Gases im Ballon zu Anfang und Ende wie die Drucke

$$d_1 : d = P_a : P_e.$$

Die dem Enddrucke P_e entsprechende Dichtigkeit bestand aber bereits am Ende des Expansionsvorganges, als der Hahn geschlossen wurde, da nachher weder die eingesperrte Gasmasse noch das Volumen, in dem sie eingesperrt war, und folglich auch die Masse in der Volumeneinheit (d. i. die Dichte) nicht mehr geändert wurde. Der Druck vor dem Expansionsvorgang war P_a . Der Druck beim Schlusse des Hahnes heiße B . Dann ergibt sich α aus

$$\frac{P_a}{B} = \left(\frac{P_a}{P_e} \right)^\alpha$$

oder

$$\alpha = \frac{\log P_a - \log B}{\log P_a - \log P_e}.$$

Genau genommen setzt die Methode voraus, daß man den Hahn nur für eine unendlich kurze Zeit öffnet und während derselben den Druckausgleich mit der Atmosphäre (oder dem Hilfsballon) erreicht. Öffnet man aber praktisch für eine äußerst kurze Zeit, so ist nicht sicher, ob der Druckausgleich erfolgt ist, denn die Druckänderung beim Öffnen des Hahnes bewirkt im ersten Augenblick Druckoszillationen. Öffnet man eine nennenswerte Zeit, so findet eine merkliche Wärmeabgabe seitens der Wände an das Gas bereits während der Hahnöffnung statt, so daß die Drucksteigerung nach dem Hahnschluss zu klein ausfällt.

Die Schwierigkeit beim Verfahren von Clément und Desormes.

Cazin¹⁾ hat eine besondere Untersuchung darüber angestellt, wie lange man warten muß, damit die Druckoszillationen gerade

Cazins Versuche.

¹⁾ Cazin, Ann. Chim. Phys. III 66, (1862) 243, vergl. auch IV 20 (1870) 243.

abgelaufen sind. Er hat dann den Hahnschluss vorgenommen, sobald die Oszillationen eben abgeklungen waren. Auf diese Weise fand er folgende Werte:

Gasart	Luft	O ₂	N ₂	H ₂	CO	NH ₃	CO ₂	N ₂ O	SO ₂	C ₂ H ₄	Äther
κ	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,328	1,291	1,285	1,262	1,257	1,079

Alle Werte gelten für gewöhnliche Temperatur. Die Gase besaßen zum Teil nicht die wünschenswerte Reinheit. Besonders ist der Äthylenwert aus diesem Grunde unsicher.

Es ist klar, daß die Wärmezufuhr von der Wand her um so gefährlicher wird, je kleiner man den Ballon wählt. Denn um so ungünstiger ist das Verhältnis der Oberfläche zur Gasmasse. Cazin hat dem Rechnung getragen, indem er Gefäße von 30 l und 60 l Inhalt benutzte.

Röntgens
Versuche.

Nach einer kritischen Erörterung seiner Ergebnisse durch Röntgen¹⁾ ist indessen anzunehmen, daß er die Öffnungszeit des Hahnes zu lang gewählt und zu kleine Enddrucke gemessen hat. Röntgen hat die Methode erheblich vervollkommenet, indem er einen 70 l fassenden Behälter mit sehr feinem Druckmesser verwendete. Er bestimmte sowohl den Anfangsdruck *Pa*, als den Druck *B* nach einer kurzen Hahnöffnung und schließlich den Enddruck *Pe*. Für die bei geöffnetem Hahn von der Ballonwand an das Gas erfolgende Wärmezufuhr brachte er eine besondere Korrektur an. Den Einfluß der Druckoszillationen vermied er durch die Anordnung seines Druckmessers. Er fand aus dieser Art sehr genaue Werte für:

Gasart	κ
Luft	1,4053
Kohlensäure	1,3052

bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Wasserstoff erhöhte die größere Wärmeleitfähigkeit dieses Gases die Wärmezufuhr von der Wand ins Gasinnere in störender Weise.

Maneuviere
Versuche.

Maneuvier²⁾ hat zum Teil gemeinsam mit Fournier ein etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen. Er komprimiert durch den raschen Stoß eines Stempels das in einem rund 50 l fassenden Behälter eingeschlossene Gas. Die Volumänderung ist aus der Oberfläche und dem Wege des Kolbens leicht

¹⁾ Poggend. Ann. 148 (1873) 580.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (7) 6, 1895, S. 321, daselbst S. 377 Tabelle aller für κ bei früheren Arbeiten gefundenen Werte.

zu entnehmen. Die Druckänderung, die bei einer isothermen Kompression vom selben Umfang eintreten würde, läßt sich leicht berechnen. Die faktisch eintretende Druckänderung wird manometrisch gemessen, indem im Augenblicke der beendeten Kompression für äußerst kurze Zeit die Verbindung mit einem Flüssigkeitsmanometer hergestellt wird, auf dessen Gegenseite ein variabler Druck gelegt werden kann. Man wiederholt diesen Versuch so oft und ändert den Druck auf der Hinterseite des Manometers so lange, bis man findet, daß das Manometer den Ausschlag Null gibt. Wählt man bei demselben Gas bald kleinere bald größere Volumen- und dementsprechend Druckänderungen, so ergibt sich eine Kurve, aus deren Verlauf man das Verhältnis adiabatischer zu isothermer Druckänderung für den Grenzfall einer verschwindend kleinen Volumenänderung ableiten kann. Dieses Verhältnis stellt nach der Theorie den Wert κ dar:

$$\frac{d_p \text{ (adiab.)}}{d_p \text{ (isoth.)}} = \kappa.$$

Maneuvrier und Fournier¹⁾ finden so:

Gasart	Luft	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₂
κ	1,395	1,298	1,380	1,26

Eine andere Art der Benutzung des adiabatischen Vorganges zur Bestimmung von κ verdankt man Lummer und Pringsheim.²⁾ Sie beruht auf der Auswertung von T_1 , T_2 , p_1 und p_2 in der adiabatischen Gleichung: Lummer und Pringsheims Versuche

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

die eine Umformung des früher gegebenen Ausdruckes darstellt. Lummer und Pringsheim füllen einen 90 l fassenden Behälter mit Gas von bekannter Temperatur und einem bekannten Druck, der den atmosphärischen Druck übertrifft. Durch eine weite Öffnung lassen sie im passenden Augenblick den Überdruck abblasen. Während die älteren Methoden sehr empfindlich gegen eine zu lange Öffnungszeit des Hahnes sind, besteht bei dem Lummer und Pringsheimschen Verfahren der große Vorteil, daß man den Hahn, solange man will, offen lassen kann. Der vollständige Druckausgleich mit der Atmosphäre ist also sicher und der Enddruck der atmosphärische. Alles Gewicht

¹⁾ Compt. Rend. 123 (1896) 228 u. 124 (1897) 184.

²⁾ Lummer und Pringsheim, Wied. Ann. 64 (1898) S. 582.

fällt aber jetzt darauf, die bei der Ausdehnung des Gases in seinem Innern auftretende Abkühlung rasch genug zu bestimmen; um ihren Wert ohne Trübung durch Wärmezufuß von der Gefäßwand her zu finden. Lummer und Pringsheim lösen diese Aufgabe, indem sie einen Platindraht von der alleräußersten Feinheit im Gasinnern anordnen und die Änderung seines elektrischen Widerstandes als Temperaturanzeige benutzen. Makower¹⁾ hat dieses Hilfsmittel ein wenig modifiziert und benutzt, um das Verhältnis der spez. Wärmen bei Wasserdampf dicht oberhalb 100° zu bestimmen, wobei er sich eines nur 9,3 l fassenden Behälters bediente, nachdem er ermittelt hatte, daß schon bei dieser Ballongröße der Einfluß der Wärmezufuhr von den Wänden gering war. Sein Wert ist den Daten von Lummer und Pringsheim zugefügt.

	Temp. °C
Luft	1,4026
Sauerstoff ²⁾ . . .	1,3977
Kohlensäure . . .	1,2995
Wasserstoff . . .	1,4084
Wasserdampf . . .	1,305 ± 0,002 ca. 105°

Die Zahlen von Lummer und Pringsheim sind als besonders verläßlich anerkannt.

Versuche von
Müller.

Alle bisher beschriebenen Verfahren benutzen eine einmalige adiabatische Veränderung. Um mit der Messung der dabei eintretenden Änderung zurecht zu kommen, ehe der Wärmezufuß von der Wand den adiabatisch geschaffenen Zustand verändert, bedarf es großer Ballons und Gasmassen. Um darüber hinwegzukommen, hat Afsman³⁾ vorgeschlagen, eine rasche periodische Veränderung von adiabatischem Verlaufe zu studieren. Müller⁴⁾ hat auf Veranlassung von O. E. Meyer eine große Anzahl von Bestimmungen nach Afsman's Prinzip ausgeführt. Er verwendet ein U-Rohr von ca. 4 cm Durchmesser, welches vorerst an beiden Enden offen ist und etwas Quecksilber enthält. Wird dieses Rohr in der Ebene des U rasch geneigt und wieder aufgerichtet, so gerät das Quecksilber in Schwingungen, deren Dauer Müller mit einer elektrischen Registriervorrichtung auf Tausendstel-Sekunden mißt. Sie dauern in seinem Falle einzeln rund 1/2 sek.

¹⁾ Phil. Magas. (6) 5 (1903) S. 233.

²⁾ Käuflich aus einer Bombe, wohl ca. 9% N₂ enthaltend.

³⁾ Pogg. Ann. 85 (1852) 1.

⁴⁾ Wied Ann. 18 (1883) 95.

Nach etwa 50 Schwingungen kommt das Quecksilber zur Ruhe. Setzt man nun auf jeden Schenkel eine (etwas über 1 l haltende) Glaskugel, in der sich ein Gas befindet, dicht auf, so findet man bei Wiederholung des Versuches die Dauer der Quecksilberschwingungen kleiner. Ursache dafür ist die abwechselnde Zusammenpressung und Ausdehnung der Gase in den Kugeln. Der Unterschied macht bei Müllers Anordnung rund 0,1 sek. aus. Aus diesem (auf Tausendstel-Sekunden genau gemessenen Unterschied) läßt sich das Verhältnis der spez. Wärmen berechnen, wenn die Volumenänderungen adiabatisch verlaufen. Ob dies in der Tat genau der Fall ist, muß bezweifelt werden. Doch scheinen die Resultate brauchbar zu sein, wenn sie auch diejenigen von Röntgen und von Lummer und Pringsheim an Genauigkeit sicher nicht erreichen.

Alle Versuche wurden zwischen etwa 0° und 50° ausgeführt. Eine Abhängigkeit von der Temperatur bei Kohlensäure (untersucht von 9,6° bis 33,4°) und Ammoniak (untersucht von 10,7 bis 30,1), die von einer sehr scharfen Methode hätte gezeigt werden müssen, fand sich nicht. Bei einigen Dämpfen, die am Schlufs der folgenden Tabelle stehen, wurde sie beobachtet. Dort trat auch Abhängigkeit des Wertes κ vom Druck auf. Folgendes waren die Ergebnisse:

Gasart	Temperatur- grenzen ° C	κ	Gasart	Temperatur- grenzen ° C	κ
Luft	10 bis 22	1,405	CH ₃ Cl	16 bis 17	1,199
O ₂	16 „ 21	1,402	CHCl ₃	23 „ 39	1,110
CO ₂	9,6 „ 33,4	1,265	CH ₂ Cl ₂	24 „ 42	1,12
HCl	18 „ 41	1,398	C ₂ H ₄	15 „ 30	1,243
HBr	10 „ 38	1,365	CH ₃ COH	23	1,146 (?)
SO ₂	16 „ 34	1,256	CH ₃ CCl ₃	44	1,04
H ₂ S	10 „ 40	1,276	C ₂ H ₅ Cl	21 bis 30	1,126
CS ₂	21 „ 40	1,189	C ₂ H ₄ Cl ₂	42	1,086
NH ₃	17 „ 30	1,262	CH ₃ OCH ₃	6 bis 30	1,113
CH ₄	19 „ 30	1,316	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	22 „ 45	1,029

Die schnellsten adiabatischen Änderungen ruft der Durchgang des Schalls in Gasen hervor. Die Beobachtung der Schallgeschwindigkeit in Gasen ist zudem bei niedrigen wie bei hohen Temperaturen durchführbar. Sie also ist weiterer Anwendung fähig und zudem wohl bequemer in der Durchführung als die bisher besprochenen Methoden zur Bestimmung von κ .

Schall-
geschwindig-
keit in Gasen.

Nach der Theorie ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit γ einer longitudinalen Welle von der Elastizität e und der Dichte d des schwingenden Mediums abhängig nach

$$\gamma^2 = \frac{e}{d}.$$

Newton setzte die Elastizität gleich dem Druck p . La Place zeigte, daß bei adiabatischem Verlauf der Zusammendrückungen und Expansionen die Elastizität durch das Produkt $p\kappa$ dargestellt wird.

Ersetzt man die Dichtigkeit d bei der Versuchstemperatur und dem Versuchsdrucke durch die Dichtigkeit bei 0° (273 abs.) und beim Normaldrucke p_0 von 760 mm Quecksilber, so ist

$$d = d_0 \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{p_0}$$

und

$$\gamma^2 = \kappa \frac{T}{d_0} \cdot \frac{p_0}{273}.$$

Hier hängt d_0 nur von der chemischen Natur des untersuchten Gases ab, $p_0/273$ ist für alle Gase eine gleiche Konstante und lediglich die Werte von κ und T werden durch die Versuchsbedingungen bestimmt. Kennt man κ , so gewinnt man aus der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit die Kenntnis der Temperatur. Ein Apparat zur Messung der Schallgeschwindigkeit stellt dann ein akustisches Thermometer dar. Kennt man T , so entnimmt man der Messung der Schallgeschwindigkeit die Kenntnis von κ . Die Formel gilt zunächst nur für Ausbreitung des Schalls im unbegrenzten Gasraum. In Röhren ruft die Reibung des Gases an der Gefäßwand und der Wärmeaustausch des Gases bei den Kompressionen und Dilatationen mit der Gefäßwand Störungen hervor, deren Theorie Helmholtz und Kirchhoff entwickelt haben. Die Beobachtung hat im Einklang mit der Theorie gezeigt, daß diese Störungen um so kleiner werden, je weiter die Röhren und höher die Schwingungszahlen der benutzten Töne werden. Dies gilt besonders, wenn die Verdünnung der Gase nicht zu stark ist. Röhren von 3 cm Durchmesser zeigen nur unmerkliche Abweichungen von den Erscheinungen im freien Gasraum.¹⁾

¹⁾ Literatur und neue Versuche siehe bei Sturm [Drudes Ann. 14 (1904) 823], vgl. ferner Violle's Bericht über die Schallgeschwindigkeit [Rapports présentées au congrès international de Physique. Paris 1900. Bd. I, S. 228.]

Dulong¹⁾ vermochte zuerst aus den akustischen Erscheinungen brauchbare Werte für κ abzuleiten. Er benutzte einen älteren Gedanken, indem er die Tonhöhen bestimmte, die eine Pfeife gab, wenn sie in verschiedenen Gasen angeblasen wurde. Die Schwingungszahlen der erhaltenen Töne sind den Schallgeschwindigkeiten proportional. Aus der Kenntnis der Temperatur und der auf 0° und 760 mm bezogenen Gasdichte kann man danach alsbald κ , bezogen auf Luft als Vergleichsgas, berechnen. Den Wert von κ für Luft entnimmt Dulong den direkten Messungen über die Schallgeschwindigkeit in freier Luft. Nach demselben Prinzip hat Masson²⁾ eine größere Anzahl von Werten bestimmt. Sie sind später in Zusammenstellung mit denen von Wüllner angegeben.

Dulong's
Versuche.

Die Benutzung der Pfeifentöne zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit ist immer mit einer kleinen vom Einfluß des Mundstückes herrührenden Unsicherheit behaftet.

Sie ist deshalb allgemein zugunsten der Methode von Kundt³⁾ verlassen worden, welche direkt die Messung der Wellenlängen mit dem Maßstabe gestattet. Kundt erzeugt stehende Schallwellen in einem Rohre, welches ein wenig eines feines Staubes enthält. Der Staub sammelt sich in dem »Wellenrohre« an den Schwingungsknoten, die je $\frac{1}{2}$ Wellenlänge voneinander absteht. Ist λ die halbe Wellenlänge und x die Anzahl der halben Schwingungen, die der Ton sekundlich macht, so ist

Kundt's Ver-
fahren.

$$\gamma = \lambda x$$

und folglich

$$\lambda^2 = \kappa \frac{T}{d_0} \cdot \frac{p_0}{273} \cdot \frac{1}{x^2}$$

Kundt vergleicht nun stets die Wellenlänge in einem Gase mit der in Luft von gewöhnlicher Temperatur bei Benutzung desselben Tongebers, also bei gleicher Schwingungszahl x .

Damit folgt, wenn der Index L auf Luft hinweist,

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_{2(L)}} = \frac{\kappa}{\kappa_{(L)}} \cdot \frac{T}{T_{(L)}} \cdot \frac{d_{0(L)}}{d_0}$$

Durch Verwendung hoher Töne macht man die Wandstörungen bedeutungslos und erhält auf einer mälsigen Strecke eine größere Zahl von Knotenpunkten, deren mittlerer Abstand sehr genau bestimmbar ist.

¹⁾ Dulong, Pogg. Ann. 16 (1829), 438, Ann. Chim. Phys. 41, 113.

²⁾ Masson, Ann. chim. phys. 53 (1853), 277.

³⁾ Pogg. Annalen. 135, 337 u. 527 (1868).

Wüllners
Versuche.

Wüllner¹⁾ hat nach dieser Staubfigurenmethode bei 100° und bei 0° eine Reihe von Werten bestimmt, die nach seiner eigenen Zusammenstellung neben denen von Dulong und Masson aufgeführt seien.

Gasart	Dulong	Masson	Wüllner	
			0°	100°
Luft	1,405	1,405	1,40526	1,40513
Sauerstoff	1,402	1,405	—	—
Stickstoff	—	1,405	—	—
Wasserstoff	1,394	1,405	—	—
Kohlenoxyd	1,410	1,413	1,4032	1,3970
Kohlensäure	1,326	1,277	1,3113	1,2843
Stickoxydul	1,331	1,270	1,3106	1,2745
Ammoniak	—	1,304	1,3172	1,2791
Äthylen	1,228	1,260	1,2455	1,1889
Stickoxyd	—	1,394	—	—
Grubengas	—	1,319	—	—
Schwefeldioxyd	—	1,248	—	—
Chlorwasserstoff	—	1,392	—	—
Schwefelwasserstoff	—	1,258	—	—

Bei den Wüllnerschen Zahlen ist die vierte und vollends die fünfte Dezimale unsicher.

Capsticks
Versuche.

Eine große Anzahl analoger Bestimmungen nach der Staubfigurenmethode hat Capstick²⁾ ausgeführt. Er fand:

Gasart	Formel	κ	Gasart	Formel	κ
Methan	CH ₄	1,313	Äthylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,137
Chlormethyl	CH ₃ Cl	1,279	Äthylen	C ₂ H ₄	1,134
Brommethyl	CH ₃ Br	1,274	Vinylbromid	C ₂ H ₃ Br	1,264
Jodmethyl	CH ₃ J	1,286	Allylchlorid	C ₃ H ₅ Cl	1,198
Äthan	C ₂ H ₆	1,182	Allylbromid	C ₃ H ₅ Br	1,137
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	1,187	Ameisensäure-		
Bromäthyl	C ₂ H ₅ Br	1,188	äthylester	HCOO ₂ CH ₃	1,145
Propan	C ₃ H ₈	1,130	Essigsäureme-		
n. Propylchlorid	C ₃ H ₇ Cl	1,126	thylester	CH ₃ COOCH ₃	1,124
iso Propylchlorid	C ₃ H ₇ Cl	1,127	Schwefelwasserstoff	SH ₂	1,137
iso Propylbromid	C ₃ H ₇ Br	1,131	Kohlensäure	CO ₂	1,340
Methylenchlorid	C ₂ H ₂ Cl ₂	1,219	Schwefelkohlen-		
Chloroform	CHCl ₃	1,154	stoff	CS ₂	1,308
Kohlenstofftetra-			Siliciumtetra-		
chlorid	CCl ₄	1,130	chlorid	CCl ₄	1,129

¹⁾ Wied. Ann. 4 (1878) 321; berichtigte Angaben in Wüllner Handb. der Physik. 5. Aufl. Bd. 2 S. 553.

²⁾ London Phil. Trans. 185 (1894) 34 und Trans. Royal. Soc. Lon. 57 (1895) 323.

Die Staubfigurenmethode gestattet die Messung der Wellenlänge noch bei mehreren hundert Graden.

Staubfiguren
bei hoher
Temperatur.

Kundt und Warburg¹⁾ haben das Verfahren in einer berühmten Untersuchung verwendet, um gegen 300° die Gröfse α für Quecksilberdampf zu ermitteln. Die Versuchsanordnung versteht sich leicht an der Hand der Figur 8. Strecker²⁾ hat sie später benutzt, um das Verhältnis der spez. Wärmen für Joddampf, Bromdampf, Chlorgas und eine Reihe von Verbindungen

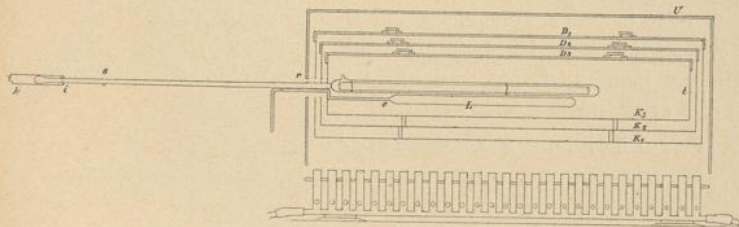


Fig. 8.

dieser Stoffe zu ermitteln. Man erkennt ein beidseitig geschlossenes, ca. 1 m langes Glasrohr (das »tönende« Rohr), welches bei *s* (30 cm von seinem linken Ende) festgeklemmt ist. Sein rechtes Ende ist mit einem 3 cm weiten geschlossenen Glasrohr (»Wellenrohr«) fest verbunden, in dem das untersuchte Gas nebst etwas Kieselsäurestaub sich befindet. In diesem Wellenrohr befindet sich ein zweites beidseitig offenes Rohr, in welchem die Wellenfiguren sich ausbilden, die in dem äußeren Rohre wegen störender Glasschwingungen sich nicht befriedigend herstellen. Das linke Ende des tönenden Rohres ragt bei *i* in ein an der anderen Seite zugestöpseltes langes Glasrohr (Vergleichsrohr) hinein, in dem sich Luft und etwas Lycopodiumpulver befindet. Der Heizapparat, in dem das Versuchsrohr sich befindet, stellt ein großes, durch eine Reihe von Bunsenbrennern erwärmtes Luftbad dar, zu dessen Konstruktion drei ineinander gesetzte Metallrinnen K_1, K_2, K_3 mit Deckeln D_1, D_2, D_3 verwendet sind. Durch die Endwände bei *r* und *t* werden Thermometer eingeführt. Neben dem Wellenrohre (in der Figur darunter) befindet sich das Gefäß *L* eines Luftthermometers mit dünnem Stil *e*. Das tönende Rohr wird rechts von *s* mit einem feuchten

¹⁾ Pogg. Ann. 157 (1875) 353.

²⁾ Wied. Ann. 13 (1881) 20, 17 (1882) 85.

Tuch gerieben, so daß ein hoher Longitudinalton entsteht, der die Luft im Vergleichsrohre und das Gas im Wellenrohre in stehende Schwingungen versetzt, deren Wellenlängen an der Anordnung des Lycopodiumsamen bzw. der Kieselsäure erkannt werden. Die Kenntnis von κ für die Luft bei gewöhnlicher Temperatur entnehmen Kundt und Warburg wie Strecker den früher erwähnten Versuchen Röntgens. Bei der Ausführung bereitet die genaue Messung der Wellenlängen im Versuchsrohre häufig einige Schwierigkeit. Zu berücksichtigen ist, daß das Glas des Versuchsrohres sich beim Abkühlen kontrahiert, wodurch die Knotenpunkte des Kieselsäurestaubes, deren Abstand man mißt, etwas näher und die Wellen mithin etwas kürzer erscheinen.

Streckers
Versuche.

Strecker fand folgende Werte¹⁾:

Chlor	Brom	Jod	Chlorjod	Bromjod	Chlorwas- serstoff	Bromwas- serstoff	Jodwas- serstoff
1,323	1,293	1,294	1,317	1,33	1,394	1,431	1,397

Akustische
Methode der
Messung
von κ .

Bei hohen Temperaturen, wo das Glas nicht mehr verwendbar ist, muß man mangels eines durchsichtigen Rohrmaterials — Quarz dürfte bei den großen Dimensionen schwer in passenden Formen zugänglich sein — darauf verzichten, die Knotenabstände sichtbar und damit am Komparator meßbar zu machen. Die akustische Beobachtung der Wellenlänge ist indessen, wenigstens für Luft, in neuerer Zeit zweimal bis fast 1000° C durchgeführt worden.

In beiden Fällen wurden Anordnungen benutzt, deren Prinzip Quincke angegeben hat.

Ist ein einseitig geschlossenes Rohr von stehenden Schallwellen erfüllt, so liegt am geschlossenen Rohrende ein Schwingungsbauch. Eine Viertelwellenlänge davon entfernt befindet sich ein erster Knotenpunkt, abermals eine Viertelwellenlänge weiter ein neuer Schwingungsbauch und so fort. Ein Hörrohr, das man

¹⁾ Streckers Wert für Chlor ist fast genau identisch mit dem Werte, den Martini [Phil. Mag. (5) 39 (1895), 143 und Beiblätter Wied. Ann. (1881) 565] bei 0° gleichzeitig und nach einer anderen Methode gefunden hat. Dieser Wert war $\kappa = 1,327$. Martinis Methode bestand darin, die Rohrlängen zu bestimmen, bei denen mit Gasen gefüllte Röhren in Resonanz stehen. Diese Rohrlängen verhalten sich wie die Schallgeschwindigkeiten in den Gasen. Die Versuche wurden auch auf CO₂ und N₂O ausgedehnt (Beibl. Wied. Ann. I. c.).

in dem Versuchsrohr fortschiebt, erlaubt, diesen Wechsel von Bäuchen und Knoten zu erkennen. Diese Verhältnisse benutzt Quincke bei seinem akustischen Thermometer.

Quinckes akustisches Thermometer¹⁾ besteht aus zwei geraden Rohren, der weiteren Interferenzröhre und dem engeren Hörrohr. Das Interferenzrohr von 40—150 cm Länge und 1—5 cm Durchmesser ist am einen Ende geschlossen. In dasselbe wird das aus Glas, Metall oder Ton bestehende Hörrohr eingeschoben, das 1—2 m Länge, 4—6 mm lichte Weite und 0,75 bis 1,5 mm Wandstärke hat. Das Hörrohr ist beidseitig offen. Sein eines Ende ist durch einen Kautschukschlauch von 1,2 m Länge, 5 mm innerem Durchmesser und 2 mm Wandstärke mit dem Ohr des Beobachters durch Einstecken in den äußeren Gehörgang fest verbunden. Man stellt das offene Ende des Resonatorkastens einer Stimmgabel vor der Mündung des Interferenzrohres auf, schiebt das Hörrohr so tief als möglich darein ein, legt neben das Hörrohr eine Millimeterteilung und zieht das Hörrohr allmählich heraus. Minima und Maxima wechseln, so oft man um eine Viertelwellenlänge fortrückt. Man findet also auf diese Art den Abstand zweier Knotenpunkte, den Kundt und Warburg an den Staubfiguren mit dem Auge bestimmen, mit dem Ohr.

Quinckes
akustisches
Thermometer.

Bei gewöhnlicher Temperatur liefert die Methode gute Werte. Bei hoher Temperatur wird die Beobachtung schwierig.

Stevens findet auf diese Art für Luft

bei	0°	100°	950° C
z	1,4006	1,3993	1,34 ± 0,01

Das Verhältnis der Zahlen für 0° und 100° ist sicherer als diese Zahlen selbst. Sie sind auf vier Stellen angegeben, um die Abnahme von 0,1%, welche z von 0° bis 100° zeigt, zum Ausdruck zu bringen. Nach Kalähne²⁾ ist Stevens Temperaturmessung bei 950° um etwa 27° C falsch und z darum um 0,03 zu klein ausgefallen.

Es ist ein erheblicher Mifsstand beim akustischen Thermometer, dafs man einen länger anhaltenden Stimmgabelton braucht. Einen solchen gibt aber nur eine ziemlich langsam schwingende Gabel. Mit der langsamen Schwingung aber werden namentlich

¹⁾ Wied. Ann. 63 (1897) 66.

²⁾ Drudes Annalen 11 (1903) S. 231.

bei hoher Temperatur die Wellen sehr lang, und es ist dann erforderlich, sehr lange und sehr genau auf derselben Temperatur befindliche Interferenzröhren anzuwenden, was Schwierigkeiten bereitet. Zur Erläuterung sei angeführt, daß, entsprechend den angewandten Tönen, Kundt und Warburg im Quecksilberdampf für die halbe Wellenlänge 2 cm, Wüllner in Luft 6,5 cm, Stevens in Luft bei 950° aber rund 60 cm fanden.

Kalähnes
Versuche.

Kalähne¹⁾ hat sich danach der ebenfalls auf Quincke zurückgehenden, von Seebeck²⁾ und Low³⁾ ausgebildeten »Resonanzmethode« bedient. Das Prinzip derselben ist das folgende.

In einer geraden, beidseitig offenen Röhre ist ein Stempel verschiebbar, der den Rohrquerschnitt nahezu ausfüllt und so eine Luftsäule von variabler Länge abschließt, die von der Mündung des Rohres bis zum Stempel reicht. Die Membran eines vor der Öffnung des Rohres aufgestellten Telefons macht, durch einen intermittierenden Strom bewegt, etwa 1000 Schwingungen in der Sekunde, die in das Versuchsrohr eintreten und die Luftsäule in demselben in stehende Schwingungen versetzen. Bei bestimmter Lage des Stempels, die jedesmal um eine halbe Wellenlänge verschieden ist, erhält man scharf ausgeprägte Maxima des Mitschwingens, die man am besten in der Art beobachtet, daß man von einer nahe der Rohrmündung gelegenen Öffnung einen Schlauch zum Gehörgang des Beobachters führt. Man setzt in diesen Schlauch zweckmäßig eine Quinckesche Interferenzröhre, welche den Grundton und die tieferen Obertöne auslöscht und nur einen hohen Oberton übrig läßt, dessen Maxima besonders scharf bestimmbar sind.

Auch diese Anordnung ist nach Kalähnes Erfahrungen um so schwieriger zu handhaben, je höher die Temperatur ist. Bis 450° C fand Kalähne bei Luft keine nachweisbare Änderung von λ mit der Temperatur. Bei höherer Temperatur findet er wie Stevens, daß λ kleiner wird, doch in schwächerem Maße als Stevens ermittelt hat. Denn λ sinkt nach ihm bei 900° nicht auf 1,34, sondern nur auf 1,39, d. h. es nimmt nur um 0,6 bis 0,7% seines Wertes bei gewöhnlicher Temperatur ab.

¹⁾ Drudes Annalen 11 (1903) S. 231.

²⁾ Seebeck, Pogg. Ann. 139 (1870) 104.

³⁾ Low, Wied. Ann. 52 (1894) 641.

Zur Erläuterung der Anwendungen, welche das Verfahren gefunden hat, seien noch die Werte angeführt, die Webster Low, welcher die Methode in etwas anderer Art und nur bei gewöhnlicher Temperatur benutzte, für verschiedene Gase fand:

Gasart	K
Luft	1,3968
CO ₂	1,2914
Ätherdampf .	1,0244
(Wasserstoff .	1,3604)

Die Wasserstoffzahl ist ungenau.

Die zuletzt besprochenen akustischen Formen sind nicht nur schwierig in der Handhabung, sondern auch beschränkt in der Anwendung, da sie offene Röhren benutzen, die bei hoher Temperatur schwer mit anderen Gasen als Luft gefüllt zu halten sind. Ein Fortschritt läßt sich von der erst angekündigten Methode von Thiesen und Steinwehr¹⁾ hoffen, bei welcher die Anzahl der sekundlichen Impulse bestimmt wird, die erforderlich sind, um einen geschlossenen, mit dem Versuchsgase gefüllten Behälter bei gegebener Temperatur zum Ansprechen zu bringen.

Die vorstehende Übersicht umfaßt nicht alle Arbeiten experimenteller Natur auf diesem Gebiet, doch wird sie ein vollständiges Bild von den Methoden gewähren, welche zur Bestimmung der spez. Wärmen verfügbar sind.

Sichtlich ist alles, was hohe Temperaturen angeht, auf diesem Gebiete noch im Flusse. Der zwanzigjährige Stillstand, welcher nach den Explosionsversuchen Mallards und Le Chateliers bzw. Berthelots und Vieilles in der Bestimmung der spez. Wärme der Gase bei hoher Temperatur eingetreten ist, ist erst in den letzten Jahren, wie die Arbeiten von Langen, Stevens und Kalähne, Holborn und Austin und von Thiesen und Steinwehr lehren, einem regeren Interesse gewichen.

Wir haben am Ende der vierten Vorlesung die Möglichkeit beleuchtet aus Gleichgewichtsmessungen die spez. Wärmen für hohe Temperaturen abzuleiten. Die von Holborn und Austin erweiterte Regnaultsche Methode und die Bestimmung von Explosionsdrucken dürften mit jenem chemischen Wege zusammen am meisten Aussicht bieten, genaue Werte zu finden.

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenkunde 23 (1903) 114 und 24 (1904) 133.