

**8. Der Wert des Verhältnisses der beiden
spezifischen Wärmen für ein Gemisch zweier
Gase, insbesondere für ozonhaltigen Sauerstoff;¹⁾
von F. Richarz.**

Bei einer auf meine Veranlassung ausgeführten Untersuchung, auf die ich weiter unten zurückkommen werde, mußte die Frage erörtert werden, wie der Wert des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen eines Gasgemisches abhängt von den Werten für die beiden Einzelgase und dem Mischungsverhältnis. Die Antwort ergibt sich folgendermaßen:

Man betrachte ein Gemisch zweier miteinander nicht reagierender Gase; m' sei die Menge des einen und m'' die des anderen. Dann gilt für den Wärmeinhalt eines Gemisches der beiden die Mischungsregel, als auch für den Zuwachs des Wärmeinhaltes pro Grad Erwärmung, oder für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v des Gemisches in seiner Zusammensetzung aus den Werten c'_v und c''_v der beiden Bestandteile:

$$c_v = \frac{m' c'_v + m'' c''_v}{m' + m''}$$

oder bei Einführung des durch 100 dividierten Prozentgehaltes des einen Bestandteiles:

$$\mu = \frac{m''}{m' + m''}$$

wird:

$$(1) \quad c_v = c'_v + \mu(c''_v - c'_v)$$

Es seien ferner ε' , ε'' , ε die Dichtigkeiten der beiden Bestandteile bez. des Gemisches, alle bei gleichem Druck (1 Atmosphäre) und gleicher Temperatur gedacht. Dann gilt für die spezifischen Volumina oder für die reziproken Werte der

¹⁾ Vorläufige Mitteilung in dem Marburger Sitzungsber., Juli 1904, p. 57—61.

Dichtigkeiten, wenn noch die Gesamtvolumina vor der Mischung mit v' bez. v'' bezeichnet werden:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{v'}{m'} \quad \frac{1}{\varepsilon''} = \frac{v''}{m''}$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{v' + v''}{m' + m''} = \frac{m' \cdot \frac{1}{\varepsilon'} + m'' \cdot \frac{1}{\varepsilon''}}{m' + m''}$$

Für die spezifischen Volumina gilt also ebenfalls die Mischungsregel. Bei Einführung von μ wird:

$$(2) \quad \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon'} + \mu \left(\frac{1}{\varepsilon''} - \frac{1}{\varepsilon'} \right)$$

Hieraus würde sich μ als lineare Funktion von $1/\varepsilon$ ergeben; diese in (1) eingesetzt, würde auch für c_v eines Gemisches eine lineare Funktion von $1/\varepsilon$ ergeben, etwa gleich $a + b/\varepsilon$, und es wird also das Produkt εc_v eine lineare Funktion von ε selbst.

Jetzt sind wir vorbereitet, für $k = c_p/c_v$ eines Gemisches den gesuchten Schluß zu ziehen. Es ist allgemein, wenn R die Gaskonstante für die Masseneinheit, J das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet, nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$c_p - c_v = \frac{R}{J} = \frac{\text{Konstans}}{J \cdot \varepsilon}$$

wo der Wert der Konstante von der Beschaffenheit des Gases unabhängig ist. Es folgt also weiter:

$$c_v \cdot (k - 1) = \frac{\text{Konstans}}{J \cdot \varepsilon}$$

und

$$(3) \quad \frac{1}{k - 1} = \frac{J \cdot \varepsilon c_v}{\text{Konstans}}$$

Da nun aus den Gleichungen (1) und (2) folgte, daß εc_v eine lineare Funktion von ε selbst ist, ist jetzt ersichtlich, daß also auch für ein Gemisch zweier Gase:

$$\frac{1}{k - 1}$$

lineare Funktion von ε ist. Nennt man die Werte von k für die beiden Bestandteile k' und k'' , so wird mithin:

$$\frac{1}{k - 1} = \frac{1}{k' - 1} + \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon'' - \varepsilon'} \left(\frac{1}{k'' - 1} - \frac{1}{k' - 1} \right)$$

oder auch:

$$\frac{1}{k-1} = \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon'' - \varepsilon'} \cdot \frac{1}{k''-1} + \frac{\varepsilon'' - \varepsilon}{\varepsilon'' - \varepsilon'} \cdot \frac{1}{k'-1}.$$

Durch diese Gleichung ist k als Funktion von ε angegeben. Sie hätte umständlicher auch durch explizite Ausrechnung von εc_v als Funktion von ε und Einsetzen in (3) abgeleitet werden können. Wenn man will, kann man auch noch vermöge der Gleichung (2) jetzt k als Funktion vom Prozentgehalt μ ausdrücken.

Die Bestimmung von k für ozonhaltigen Sauerstoff und die Frage, wie aus ihr der Wert von k für reines Ozon berechnet werden könne, war es, wodurch die vorstehende theoretische Überlegung veranlaßt wurde. Direkt bestimmbar war jedesmal nur der Wert von k für ein Gemisch von Sauerstoff mit einem gewissen Prozentgehalt an Ozon. Diese Bestimmung hat Hr. A. Jacobs¹⁾ ausgeführt. Die Methode war diejenige der Kundtschen Staubfiguren. Diese wurden unmittelbar hintereinander von demselben Ton in derselben Röhre erzeugt, wenn diese einmal mit reinem Sauerstoff, sodann mit ozonisiertem gefüllt war. Aus dem Verhältnis der gemessenen Wellenlängen, dem der Dichtigkeiten, und dem als bekannt angenommenen Werte von k für reinen Sauerstoff folgte dann derjenige für den ozonhaltigen. Durch dieses Verfahren relativer und schnell einander folgender Messungen wurde man unabhängig von Änderungen des Luftdruckes und der Temperatur²⁾, welche ja die Schallgeschwindigkeit beider Gase in demselben Verhältnis beeinflussten.³⁾ In bezug auf alle experimentellen Einzelheiten werde auf die Inauguraldissertation des Hrn. A. Jacobs verwiesen; erwähnt werde hier nur, daß die beste Konstanz der erregenden Tonhöhe mit folgendermaßen konstruierten Pfeifchen erzielt wurde. Zwei vorne spitz ausgezogene offene Glasröhren waren mit ihren Mündungen unter stumpfem Winkel vermittelt Messingdrähten so gegeneinander befestigt, daß ein

1) Artur Jacobs, Das Verhältnis k der beiden spezifischen Wärmen c_p/c_v von Ozon. Inauguraldissertation Marburg 1904.

2) Der Referent für die Beiblätter zu den Annalen (29. p. 951. 1905) hat dies übersehen.

3) Vgl. Kohlrausch, Lehrbuch p. 231, Formel 2, 1905.

durch die eine, längere, geblasener Luftstrom stehende Wellen in der anderen, nur einige Zentimeter langen, kürzeren erzeugte. Der Anblasestrom wurde von einem Blasebalg geliefert. Als Wert von k für reinen Sauerstoff wurde nach Lummer und Pringsheim¹⁾ 1,396 angenommen.

Der Gehalt an Ozon stieg im günstigsten Falle bis auf 8 Proz. Aus den direkt ermittelten Werten von k für den ozonhaltigen Sauerstoff wurde derjenige für reines Ozon extrapoliert unter Benutzung des oben abgeleiteten Resultates, daß $1/k - 1$ eine lineare Funktion der Dichtigkeit ϵ des Gemisches ist. Auf diese Weise wurde für reines Ozon der Wert $k = 1,29$ berechnet. Die Extrapolation würde natürlich bedeutend sicherer werden, wenn man mit höheren Ozongehalten arbeitete. Solche könnte man jetzt ja erreichen, indem man vermittelst flüssiger Luft sich zuerst flüssiges Ozon herstellt und dieses alsdann verdampfen läßt. Bei der Unzulänglichkeit der zur Verfügung stehenden Mittel können solche Versuche jedoch im hiesigen Institut nicht ausgeführt werden.

Marburg i. H., Physikal. Institut der Univ., im Jan. 1906.

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, British Association 1894.

(Eingegangen 16. Januar 1906.)
