13. *Notiz über die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur;
von C. Dieterici.*

Die Frage nach der Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur ist Gegenstand einer grossen Zahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten gewesen ¹⁾, ohne dass sie indessen zu einem befriedigenden Abschluss gebracht ist. Das Bedürfniss, hierüber Klarheit zu gewinnen, ist aber unabweisbar und hat in neuerer Zeit die British Association veranlasst, eine Commission zur Lösung des Problems einzusetzen; auch wir in Deutschland dürfen ja wohl hoffen, dass die zuständige Anstalt dieselbe Frage einer gründlichen experimentellen Untersuchung unterziehen wird.

Ich erlaube mir im Folgenden einige Bemerkungen mitzutheilen, welche darauf abzielen, eine einfachere Darstellung der in Rede stehenden Fragen anzubahnen, als sie bisher üblich war.

Die bei sehr vielen Experimentaluntersuchungen angewendete Methode ist die der Mischung verschieden temperirten Wassers. Das Resultat eines solchen Versuches, oder einer Reihe von Versuchen ist dargestellt durch die Gleichung:

$$(1) \quad C_{hm} = a \cdot C_{nm},$$

worin C_{hm} und C_{nm} die mittleren specifischen Wärmen des Wassers bedeutet zwischen der hohen Temperatur und der der Mischung, bezüglich zwischen der niedrigen und der der Mischung und a der experimentell bestimmte Factor ist. Aus einer grösseren Zahl von Gleichungen derselben Art, in denen hmn und a verschiedene Werthe haben, sucht man dann C als Function der Temperatur t abzuleiten, indem man zwischen C und t eine Function ersten, zweiten oder dritten Grades mit empirisch zu bestimmenden Constanten ansetzt.

1) Eine vollständige Literaturübersicht findet sich in Winkelmann's Compendium.

Wir wissen nun, dass die in Gleichung (1) vorkommende spezifische Wärme nicht eine einfache physikalische Bedeutung hat, sondern dass sie zusammengesetzt ist aus der spezifischen Wärme c bei constantem Volumen und der Ausdehnungsarbeit δ , wenn wir mit diesem Ausdruck bezeichnen, die Arbeit, welche bei der Volumenänderung pro Grad Temperatursteigerung gegen die molecularen Kräfte geleistet wird. Demgemäss können wir der Energiegleichung (1) die Form

$$(1a) \quad c_{hm} + \delta_{hm} = a(c_{nm} + \delta_{nm})$$

geben.

Die Ausdehnungsarbeit δ kann nach den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie für je einen Grad bei jeder Temperatur berechnet werden.¹⁾ Es ist

$$(2) \quad \delta = c_p - c_v = - \frac{\vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)^2}{J \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)},$$

worin ϑ die absolute Temperatur, $\partial v / \partial \vartheta$ die Volumenänderung für 1 g Wasser pro Grad Celsius und $\partial v / \partial p$ die Volumenänderung bei einer Druckänderung, also die Compressibilität des Wassers bei der Temperatur ϑ bedeutet und J das mechanische Aequivalent der Wärme ist, also infolge der Division mit J der Ausdruck rechts in Calorien gemessen ist.

Führt man die in Gleichung (2) geforderte Berechnung mit Hülfe bekannter Daten²⁾ aus, so erhält man, wie das schon aus den von Clausius und Zeuner gegebenen Zahlen hervorgeht, folgende Abhängigkeit der Ausdehnungsarbeit δ von der Temperatur:

δ ist stets positiv, sehr klein bei 0° (0,0004 Cal. pro Gramm Wasser und Grad Celsius) völlig 0 bei 4°, wächst dann mit steigender Temperatur erst langsam, dann immer schneller, sodass bei 100° C. δ den beträchtlichen Werth von rund 0,12 Cal. erreicht. Es würde schon schwer sein diese Abhängigkeit des δ von der Temperatur durch eine Gleichung von der Form:

$$\delta = \delta_0 (1 + \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2 + \dots) = \varphi(t)$$

1) Vgl. Clausius, Mech. Wärmetheorie.

2) Landolt-Börnstein'sche Tabellen, 2. Aufl.

darzustellen. Nun tritt in Gleichung (1a) zu dieser Function noch eine zweite uns unbekannte Function der Temperatur

$$c = f(t)$$

hinzu und aus den Mischungen suchen wir die Summe beider als Function der Temperatur

$$C = F(t) = f(t) + \varphi(t)$$

zu ermitteln. Es ist wohl anzunehmen, dass diese Function $C = F(t)$ nur schwer sich durch eine mässige Zahl von Gliedern in Form

$$C = C_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$$

wird ausdrücken lassen; es müsste sonst der unregelmässige Verlauf von δ gerade durch einen entsprechenden von c ausgeglichen werden. Das ist kaum anzunehmen.

Eine Vereinfachung der Berechnung kann man nur dadurch erzielen, dass man in der Mischungsgleichung (1a) die Ausdehnungsarbeiten δ gesondert nach der Gleichung (2) berechnet und somit aus den Mischungsversuchen die Grösse c also die specifische Wärme bei constantem Volumen zu erschliessen strebt.

Es kann zunächst scheinen, als ob durch diese Berechnungsart eine grössere Unsicherheit herbeigeführt wird, denn die Ausdehnungsarbeiten können wir nach den bisher vorliegenden Daten über die Compressibilität des Wassers wohl kaum genauer als auf 1—2 Proc. sicher annehmen. Indessen sind die Ausdehnungsarbeiten stets wesentlich kleiner als die in c enthaltenen Energiemengen, sie betragen bei den vorliegenden Mischungsversuchen selten 5—6 Proc. dieser und daher genügt es, sie mit mässiger Genauigkeit zu kennen. Jedenfalls wird dadurch nicht ein Fehler begangen von der Grösse des Fehlers, der, wie es scheint, bei sehr vielen Mischungen durch Vernachlässigung der Reibungswärme beim Umrühren der Mischung begangen ist.

Ich habe nach der Gleichung (1a) eine grosse Zahl der Mischungsversuche von Baumgartner-Pfaundler, Münchenhausen-Wüllner, Velten, und der ausserordentlich exacten neuesten von Lüdin¹⁾ berechnet, unterdrücke aber das Zahlen-

1) Lüdin, Inaug. Diss. Zürich 1895.

material und theile nur einige allgemeiner interessante Ergebnisse mit.

Bei allen Mischungen, deren Versuchsergebnisse durch die Gleichung

$$c_{nm} + \delta_{nm} = a(c_{nm} + \delta_{nm})$$

dargestellt ist, ist stets δ_{nm} wesentlich grösser als $a \cdot \delta_{nm}$ d. h. bei jedem Mischungsversuch wird ein beträchtlicher Theil der Energie, welche als Ausdehnungsarbeit latent in dem heissen Wasser enthalten war, in thermometrisch wahrnehmbare Wärme umgesetzt.

Gleichzeitig geht eine erhebliche Volumencontraction vor sich: die Summe der Volumina des heissen und des kalten Wassers ist stets grösser als das Volumen der resultirenden Mischung.

Stellt man die specifische Wärme bei constantem Volumen c als Function der Temperatur dar, so erhält man eine Curve deren Gleichung gegeben ist durch

$$(3) \quad c_t = c_0(1 - \alpha \cdot t - \beta \cdot t^2)$$

worin

$$\alpha = 0,00062 \quad \beta = 0,0000042 \quad c_0 = 0,9996 \quad (c_p)_{0_0} = 1$$

ist. Die Zahlen für α und β beanspruchen nur eine sehr geringe Sicherheit, sie dienen hier nur dazu, eine Anschauung über die Grössenordnung zu geben. Die Berechnung ist so geführt, dass möglichst viele der angeführten Mischungsversuche und auch die Bestimmungen über das mechanische Wärmeäquivalent von Rowland, Griffith und mir mit ihr in verhältnissmässig guter Uebereinstimmung sind. Die specifische Wärme des Wassers bei constantem Druck und bei 0° ist gleich Eins gesetzt.

Nach Gleichung (3) nimmt die specifische Wärme c_v bei constantem Volumen stetig ab aber nicht einfach linear, sondern es wächst die Abnahme mit steigender Temperatur. Die Curve, welche c_v als Function von t nach Gleichung (3) darstellt, ist in dem beistehenden Diagramm wiedergegeben.

Denkt man sich zu dieser Curve die nach der theoretischen Gleichung (2) berechnete Curve der Ausdehnungsarbeiten δ , deren Verlauf oben geschildert ist und welche ebenfalls in dem Diagramm gezeichnet ist, hinzuaddirt, so

muss aus dieser Superposition für c_p folgender Curvenverlauf resultiren:

Bei den Temperaturen 0° bis 4° wirken die Abnahmen von c_v und δ in gleichem Sinne und von 4° bis 30° übertrifft die Abnahme von c_v die Zunahme von δ , folglich muss c_p im Intervall 0° bis 30° abnehmen; dann muss eine Temperatur kommen, bei der die durch c_v bedingte Abnahme gleich der durch δ verursachten Zunahme ist. Diese Temperatur ist die-

jenige, bei welcher c_p ein Minimum hat, dasselbe ist zuerst von Rowland bei etwa 30°C . beobachtet. Unsere Berechnung ist so geführt, dass, wie das beistehende Diagramm¹⁾ zeigt, das Minimum für c_p bei derselben Temperatur liegt. Das Auftreten des Minimums wird somit aus dem Zusammenwirken der Abnahme von c_v und der Zunahme von δ verständlich.

1) In dem kleinen Maassstabe der Zeichnung kommt der Curvenverlauf zwischen 0° und 4° nicht deutlich genug zum Ausdruck. Bei 4° ist $\delta = 0$, $c_p = c_v$; bei 0° ist $\delta = 0,0004$, $c_p = 1$, $c_v = 0,9996$.

Im weiteren Verlaufe überwiegt dann die Zunahme von δ , und daher nimmt c_p zu; indessen ist zu beachten, dass nach Gleichung (3) auch die Abnahme von c_v

$$\frac{dc_v}{dt} = -c_0(\alpha + 2\beta t)$$

mit steigender Temperatur wächst; hat β einen beträchtlichen Werth, so kann es eintreten, dass die Abnahme von c_v noch vor 100° C. noch einmal gleich der Zunahme von δ wird, daher also c_p ein Maximum erhält. Mehrere der Mischungsversuche von Velten und Lüdén deuten auf das Eintreten dieses Falles bei etwa 90° C. hin; wenn ich diese Versuche hier nicht berücksichtigt habe, so geschah es, weil mir die experimentelle Grundlage noch nicht sicher genug erscheint. Indessen ist es leicht den Coefficienten β dementsprechend zu wählen, ohne doch die Uebereinstimmung mit den Beobachtungen in den niedrigeren Temperaturen zu stören.

Hieraus geht hervor — und das zu betonen ist der hier verfolgte Zweck — dass man die Berechnung und die Darstellung einfacher gestaltet, wenn man die Abhängigkeit des c_v von der Temperatur aus den Versuchen berechnet; vermuthlich genügt eine Gleichung mit nur zwei Gliedern zur analytischen Darstellung.

Die Thatsache, dass c_v mit der Temperatur abnimmt, kann für eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten von Bedeutung werden; indessen ist hierauf noch nicht näher einzugehen. Bemerkt sei nur, dass auch c_v noch nicht die „wahre Wärmecapacität“ darstellt, sondern noch einen Betrag von Disgregationsarbeit enthalten kann.

Es ist selbstverständlich, dass die hier vorgeschlagene Berechnungsart nicht die Versuchsunsicherheiten verringern kann. Da letztere bisher noch zu grosse sind, so ist auch von genauen Zahlenangaben abgesehen. Es ist zu wünschen, dass exacte Beobachtungen hier Wandel schaffen mögen.

Hannover, December. 1895.