

Mittheilungen.

245. Aug. Horstmann: Ueber die spec. Wärme der Gase und die wahre Wärmecapacität.

Die Correspondenz aus St. Petersburg vom 26. November 1869 enthält eine Notiz über eine Abhandlung von Mendelejeff, aus welcher hervorgeht, dass dieser Physiker die Ansicht von Clausius theilt: es sei „die Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme nur von der Temperatur und nicht von der Anordnung der Bestandtheile abhängig“ *), und auf die wahre Wärmecapacität oder absolute spec. Wärme habe folglich die Anordnung der Bestandtheile auch keinen Einfluss. Ich nehme daran Veranlassung, einige schon vor längerer Zeit niedergeschriebene Bemerkungen zu veröffentlichen, welche hauptsächlich dieselbe Ansicht einer widersprechenden Hypothese von Al. Naumann gegenüber vertheidigen sollen.

Die Clausius'sche Annahme ist die einfachstmögliche. Es ist darnach die mittlere lebendige Kraft eines Atoms in verschiedenen Körpern und verschiedenen Zuständen bei gleicher Temperatur ohne Rücksicht auf die Art der Bewegung gleich gross.

Die Naumann'sche Ansicht **) ruht zum Theil auf den Hypothesen über die Art der Wärmebewegung, durch welche die dynamische Gastheorie die wesentlichen Eigenschaften der permanenten Gase erklärt hat. Es hängt nach dieser Theorie bekanntlich der Druck, welchen das Gas ausübt, mit einer geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molecule zusammen, so dass die lebendige Kraft K dieser Bewegung durch die Gleichung bestimmt ist:

$$1) K = \frac{3}{2} p v \text{ ***),}$$

wo p den Druck und v das Volum des Gases bedeutet. K ist also, wie p , bei constantem v proportional der absoluten Temperatur T und man kann daher setzen:

$$2) AK = \mu T;$$

worin K das calorische Aequivalent der Arbeit ist; μ bedeutet dann den Theil der spec. Wärme, den Naumann Molecularbewegungswärme nennt. †)

Dehnt sich das Gas bei der Erwärmung aus, so wird zu äusserer

*) Abhandlungen über mech. Wärmetheorie I, 264.

**) Grundriss der Thermochemie, S. 40 ff.

***) Naumann l. c. S. 41.

†) Vergl. Clausius l. c. II, 257.

Arbeit die Wärmemenge verbraucht:

$$3) \lambda = \gamma' - \gamma = \frac{p}{T} v A;$$

(der Druck p wird um eine Strecke $\frac{v}{T}$ zurückgeschoben)

wenn γ' und γ die spec. Wärme bezogen auf das Volum resp. bei constantem Druck und constantem Volum bedeuten. Setzt man die Werthe von K und $p v$ aus 2) und 3) in 1) ein, so erhält man:

$$4) \mu = \frac{2}{3} \lambda;$$

es hat also μ wie λ einen für alle Gase gleich grossen Werth.

Wäre die geradlinig fortschreitende Bewegung die einzig vorhandene, so müsste $\gamma = \mu$ sein und folglich:

$$\frac{\mu}{\lambda} = \frac{\gamma}{\gamma' - \gamma} = \frac{2}{3};$$

woraus folgen würde:

$$5) \frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{5}{3} = 1,666 \dots$$

In der That ist $\frac{\gamma'}{\gamma}$ kleiner (für atm. Luft z. B. 1,41), und zwar um so mehr, je grösser, die Anzahl der Atome in dem Molecul ist. Es folgt daraus, dass noch andere Bewegungen in dem Molecul stattfinden, deren lebendige Kraft von der Atomzahl abhängt.

Diese Abhängigkeit muss nach unserer Annahme stattfinden. Wenn a die wahre Wärmecapacität eines Atoms ist, so ist für ein Molecul mit n Atomen $\gamma = na$; folglich nimmt, wenn μ kleiner als na ist,

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{na + \mu}{na} = 1 + \frac{\mu}{na}$$

mit wachsendem n ab. Die gesammte lebendige Kraft des Moleculs ist $\frac{T\gamma}{A}$. Davon die lebendige Kraft der geradlinigen Bewegung abgezogen, bleibt für die anderen Bewegungen

$$\frac{T}{A}(\gamma - \mu) = \frac{T}{A}(na - \mu),$$

welche Grösse mit n zunimmt.

Dass $\frac{T\mu}{A}$ constant sein kann, während die gesammte lebendige Kraft von n abhängt, lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, dass jene Grösse als die lebendige Kraft des Schwerpunktes des Moleculs betrachtet werden kann. Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes ist aber gleich einem Mittelwerth aus den Geschwindigkeitscomponenten der Atome nach der Richtung der Bewegung des Schwerpunktes und hängt deshalb nicht von der Anzahl der Atome ab. Sie wird im Durchschnitt allein von der Temperatur bestimmt.

Naumann glaubt nun, dass nicht γ , sondern die Differenz $\gamma - \mu$ proportional mit der Atomzahl zu setzen sei. Er sucht die Berechtigung zu dieser Annahme in der Thatsache, dass für eine Anzahl Gase der Quotient $\frac{\gamma - \mu}{n} = a$, (die Atombewegungswärme) nahezu constant ist. Nach Naumann ist also die lebendige Kraft eines Moleculs bei der Temperatur T gleich $\frac{T}{A} (\mu + na)$; die lebendige Kraft eines Atoms wird in zwei Theile zerlegt, entsprechend einer Zerlegung seiner Geschwindigkeit in eine Componente gleich gross und gleich gerichtet mit der Geschwindigkeit des Schwerpunktes, und eine zweite, welche die Bewegung des Atoms innerhalb des Moleculs gegen den Schwerpunkt bestimmt. Beide Theile sollen, unabhängig von einander, proportional der Temperatur sein. Es wäre nun eine solche Unabhängigkeit schon für die Geschwindigkeiten schwer zu begreifen; für die lebendige Kraft ist aber die Zerlegung in dieser Weise gar nicht zulässig. Ist nämlich S die Geschwindigkeit des Schwerpunktes und V diejenige des Atoms in dem Molecule, so ist die gesammte lebendige Kraft des Atoms nicht gleich $\frac{1}{2} m (V^2 + S^2)$. Um deren wirkliche Grösse zu finden, müssen wir V zerlegen in eine Componente ($= v$) nach der Richtung von S und eine darauf senkrechte ($= u$), so dass $V^2 = u^2 + v^2$ ist. Die lebendige Kraft ist dann:

$$\frac{1}{2} m [(u + S)^2 + v^2] = \frac{1}{2} m (V^2 + S^2 + 2uS).$$

Sie ist um die Grösse $2uS$ grösser als der erstere Ausdruck und diese Grösse verschwindet nur unter speciellen Voraussetzungen, die zu machen wir nicht berechtigt sind.

Diesen Umstand vernachlässigt Naumann und dadurch gelangt er zu einem sonderbaren Resultat, welches, wenn richtig, allerdings für die Thermochemie von grosser Wichtigkeit wäre. Nach Obigem ist nämlich die Wärmemenge, welche in einem Molecule von n Atomen bei der Temperatur T enthalten ist, gleich $T(\mu + na)$. Spaltet sich dieses Molecule z. B. in zwei mit je $\frac{n}{2}$ Atomen, so enthalten diese jetzt eine Wärmemenge gleich

$$T(\mu + \frac{n}{2} a) + T(\mu + \frac{n}{2} a) = T(2\mu + na).$$

Bei der Vermehrung der Moleculzahl ist, unabhängig von den chemischen Vorgängen, die Wärmemenge μ absorbirt worden.*)

Diese Folgerung fällt, da die Voraussetzung, auf der sie ruht, nicht richtig ist.

An einen weiteren Einwand theoretischer Natur will ich hier

*) Naumann l. c. S. 93.

nur erinnern. Clausius leitete die Annahme, dass der Wärmeinhalt eines Körpers nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig sei, aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ab, indem er voraussetzte, dass „die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, proportional ist der absoluten Temperatur, bei welcher die Aenderung geschieht. *)

Mit diesem Gesetz über die wirksame Kraft der Wärme, für welches eine sehr grosse Wahrscheinlichkeit spricht, steht und fällt jene Ansicht über die in dem Körper wirklich vorhandene Wärmemenge. Ich werde auf diesen Punkt bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Zu Gunsten der Naumann'schen Hypothese spricht nun, dass sich die aus der Beobachtung berechneten Werthe der spec. Wärme der Gase bei constantem Volum besser durch die Formel mit zwei Constanten $\gamma = \mu + na$, ausdrücken lassen, als durch die andere $\gamma = na$, welche der Clausius'schen Ansicht entspricht.**) Es lässt sich aber dieser Umstand noch in anderer Weise erklären. Die spec. Wärme der Gase, für constantes Volum berechnet, wird gewöhnlich als die wahre Wärmecapacität betrachtet, weil nach den bekannten Versuchen von Thomson und Joule, soweit das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz erfüllt ist, bei der Ausdehnung eines Gases keine inneren Kräfte Widerstand leisten. Bei jenen Versuchen kommen aber nur Kräfte zwischen den Moleculen in Betracht. Keineswegs wird durch das Experiment darüber entschieden, ob bei der Erwärmung eines Gases innerhalb der Molecule gegen die Kräfte zwischen den Atomen Arbeit zu leisten ist oder nicht. Wäre diese intramoleculare Arbeit nicht Null, so würde γ um die zu derselben verbrauchte Wärmemenge n grösser sein als die wahre Wärmecapacität. Es wäre $\gamma = n + na$ auch durch eine Formel mit zwei Constanten auszudrücken, von welchen freilich die eine nicht für alle Gase gleich gross sein müsste.

Man sieht, dass sich auf diese Weise alle die Differenzen weg-schaffen lassen, welche Naumann der Clausius'schen Anschauung entgegenhält.***)

Dass nun überhaupt bei der Erwärmung innerhalb der Molecule Arbeit geleistet wird, unterliegt wohl keinem Zweifel. Es wächst die Kraft der Wärme mit der Temperatur, und muss deshalb der Gleichgewichtszustand ein anderer werden. Die Zersetzung der Verbindungen durch die Wärme ist das schliessliche Resultat dieser Arbeit, und bei den einfachen Gasen erkennen wir ihre Wirkung in einer gestei-

*) Clausius l. c. I, S. 250 u. 264 ff.

**) Naumann Ann. Chem. u. Pharm. 142, S. 281 f.

***) Ann. Chem. Pharm. 142 u. 281.

gerten Verbindungsfähigkeit bei höherer Temperatur. Der Zusammenhalt der bestehenden Molecule wird in beiden Fällen durch die Arbeit der Wärme gelockert. Es fragt sich also nur, ob auf geringere Temperaturintervalle diese Arbeit beträchtlich genug ist, um die specifische Wärme wesentlich zu modificiren. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass bei einigen nicht permanenten Gasen, der Kohlensäure z. B., schon die Veränderlichkeit der spec. Wärme mit der Temperatur darauf hindeutet, dass ausser der wahren Wärmecapacität noch andere Wärmemengen verbraucht werden. Diese werden nicht allein zur Arbeit gegen jene Kräfte verwendet, welche die Abweichungen vom Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze bedingen. Denn diese Abweichungen verschwinden mit abnehmendem Druck und steigender Temperatur. Es muß daher eine merkbare Wärmemenge, welche mit steigender Temperatur gröfser wird, zu intramolecularer Arbeit verwendet werden.

Zu demselben Schluß führt die Thatsache, daß sich für den Wasserstoff aus seinen festen Verbindungen eine Atomwärme berechnet (2,3 nach Kopp), welche noch kleiner ist als die für gasförmigen Wasserstoff (2,411). Die erstere enthält sicher noch Wärme, die in Arbeit verwandelt wird und darum nothwendig auch die letztere.

Die Gleichheit der auf das Volum bezogenen spec. Wärme für die einfachen Gase würde allerdings der Wahrscheinlichkeit unserer Ansicht Eintrag thun*), wenn die daraus zu folgernde Gleichheit der inneren Arbeit als zufällig betrachtet werden könnte. Allein das Dulong-Petit'sche Gesetz bei festen Körpern, für welche sicher die innere Arbeit nicht Null ist, beweist, dass jene Gleichheit der innern Arbeit eine gesetzmässige sein kann.

Die scheinbare Ueberlegenheit der Naumann'schen Hypothese gegenüber der Ansicht von Clausius, bei der Prüfung durch die beobachteten spec. Wärmen fällt nach dem Vorstehenden nicht in's Gewicht gegen die theoretischen Gründe, welche der letzteren den Vorzug geben. Der Wärmehalt eines Körpers ist unabhängig von der Anordnung seiner Bestandtheile.

*) Naumann, Grundrifs S. 40.

Der Bericht über die General-Versammlung vom 11. December erscheint in dem nächsten Hefte.

Nächste Sitzung: 27. December.