

23. Friedr. Mohr: Ueber die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme.

(Eingegangen am 26. Nov. 1870; vorgelegt i. d. Sitzg. vom 28. Nov. v. Hrn. W.)

Durch die Moleculartheorie stösst jetzt die Chemie so dicht an die Physik, dass sich beide nicht trennen lassen. Ich wollte nun im Folgenden einen Fall erörtern, wodurch eine bisher vollkommen unerklärte Thatsache, nämlich die von Magnus entdeckte ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme, eine sehr schöne Deutung findet, und wobei es dennoch nicht nothwendig war, von der Zahl der Atome oder Molecüle in einem Gase etwas zu wissen. Diese Arbeit schliesst sich in sofern an die vorbergehende über die mathematische Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes an.

Der Druck, welchen ein Gas gegen eine Wand ausübt, den wir Spannung nennen und mit Quecksilberhöhen messen, ist die Summe der Anstösse, welche die wägbaren Theile des Gases gegen die Wand ausüben. Die vollkommene Elasticität des Gases bedingt, dass hierbei kein Theil der Bewegung in Wärme umgesetzt werde. Die Spannung des Gases bleibt immer dieselbe. Sie hängt von der Temperatur des Gases und der Natur des chemischen Elementes ab.

Bei gleicher Spannung enthalten die Gase sehr ungleiche Mengen wägbarer Substanz, und diese wird durch das specifische Gewicht des Gases ausgedrückt. Die absolute Summe der Bewegung des auf eine Wand anstossenden Gases besteht aus dem Product von dem Gewichte der wägbaren Substanz mit dem Quadrate der Geschwindigkeit. Sind nun die specifischen Gewichte oder Massen ungleich, so müssen nothwendig auch die Geschwindigkeiten ungleich sein, damit der gleiche Druck daraus hervorgehe.

Ist allgemein die Masse eines Gases m und seine Geschwindigkeit c , und eines andern Gases M und C , so ist wegen der gleichen Spannung

$$m c^2 = M C^2, \text{ woraus}$$

$$c^2 : C^2 = M : m \text{ oder}$$

$$c : C = \sqrt{M} : \sqrt{m}$$

d. h. bei gleichem Drucke verhalten sich die Geschwindigkeiten der Gasatome oder Molecüle umgekehrt, wie die Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte.

Nehmen wir das leichteste Gas, den Wasserstoff, als Einheit des specifischen Gewichtes, und weil es aus demselben Grunde die grösste Geschwindigkeit der Atome haben muss, und setzen wir diese Geschwindigkeit = 100, so erhalten wir die folgenden relativen Geschwindigkeiten der Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck:

Substanz.	A Spec. Gewicht.	\sqrt{A}	Relative Geschwind. Wasserstoff = 100. $\left(\frac{100}{\sqrt{A}}\right)$
Wasserstoff	1	1	100
Ammoniak	8,5	2,915	34,3
Wasser	9	3	33,3
Stickstoff	14	3,74	26,8
Kohlenoxyd	14	3,74	26,8
Luft	14,5	3,807	26,3
Sauerstoff	16	4	25
Schwefelwasserstoff .	17	4,13	24,2
Salzsäure	18,25	4,272	23,4
Kohlensäure	22	4,69	21,4
Chlor	38,5	5,958	16,7
Bromwasserstoff . . .	40,5	6,364	15,7
Jodwasserstoff . . .	64	8	12,5
Brom	80	8,94	11,2
Jod	127	11,269	8,87

Es fragt sich nun, ob wir irgend einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung haben. Die Fortpflanzung der Wärme durch Gase wird ausser durch die Strahlung auch durch die Berührung der Gase bewirkt. Das auf den warmen Körper aufstossende Theilchen empfängt von diesem einen Theil seiner Wärmebewegung und trägt sie durch Anstoss auf eine andere nicht so warme Wand über. Es ist also einleuchtend, dass diejenigen Gase, welche die grösste Geschwindigkeit haben, welche also auch die meisten Anstösse machen, die grösste Menge Wärme abführen. Damit stimmt im Allgemeinen die bekannte Erfahrung, dass der galvanische Leitungsdraht am schwierigsten im Wasserstoffgas glüht, weit leichter in Luft, Sauerstoff und Kohlensäure. Nun besitzen wir auch eine Reihe von Versuchen über die Erkaltungszeit verschiedener Gase von Magnus^{*)}. Die Erkaltungszeit steht offenbar im umgekehrten Verhältniss mit der Leitungsfähigkeit der Gase, denn je besser sie die Wärme leiten, desto rascher müssen die warmen Körper im Gas erkalten. Magnus machte den Versuch in der Art, dass er Luftströmungen möglichst ausschloss. Er brachte ein Thermometer in eine mit verschiedenen Gasen umgebene Glasröhre, setzte dann diese einer constanten Temperatur von 100° C. in siedendem Dampfe aus, und beobachtete mit der Uhr in welcher Zeit das Thermometer von 20° auf 80° und in einer zweiten Reihe von 20° auf 90° stieg. Hier geschah die Uebertragung der Wärme durch das zwischenliegende Gas. Seine Resultate waren folgende:

^{*)} Pogg. Ann. 112, 502.

Es waren erforderlich um das Thermometer zu erwärmen:

	in von 20—80° C.	von 20—90° C.
Wasserstoff . . .	1 Minute	1,41 Minuten.
Luft	3,5 „	5,23 „
Ammoniak	3,5 „	5,37 „
Kohlensäure . . .	4,25 „	6,37 „

Berechnen wir nun diese Resultate in der Art, dass wir die Leitungsfähigkeit des Wasserstoffs = 100 setzen, und die andern Gase als umgekehrte Werthe, indem wir 100, resp. 141, durch die Erwärmungszeiten dividiren, so ergeben sich folgende Zahlen:

Substanz.	Berechnete Geschwindigkeit		
	aus der Versuchsreihe 20—80° C.	aus der Versuchsreihe 20—90° C.	aus dem spec. Gewichte nach dem Verf.
Wasserstoff . .	$\frac{100}{1} = 100$	$\frac{141}{1,41} = 100$	100
Luft	$\frac{100}{3,5} = 28,5$	$\frac{141}{5,23} = 26,9$	26,72
Ammoniak . . .	$\frac{100}{3,5} = 28,5$	$\frac{141}{5,37} = 26,3$	34
Kohlensäure . .	$\frac{100}{4,25} = 23,5$	$\frac{141}{6,57} = 22,2$	21,4

Die Uebereinstimmung ist mehr wie zufällig, in Betracht dass die Messung der Erwärmungszeiten auch keine sehr scharfe ist und von Magnus nur in $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Minuten angegeben wird. Die in der obigen Tafel von Magnus aufgeführten Decimalen sind die von mir aus 3 und 4 Versuchen berechneten Mittelwerthe.

Wasserstoff, Luft und Kohlensäure stimmen ausgezeichnet. Für Luft berechnete Geschwindigkeit 26,72, aus Magnus Versuchen 26,9; für Kohlensäure berechnet 21,4, aus Magnus Versuchen 22,2. Die Uebereinstimmung geht im ersten Falle bis auf 0,18 Proc., im zweiten auf 0,8 Proc. Ammoniak stimmt weniger gut, im günstigsten Falle um 5,5 Proc. Ammoniak und Luft, deren specifische Gewichte sich wie 8,5 und 14,5 verhalten, haben bei Magnus gleiche Erwärmungszeiten. Wenn wir jedoch finden, dass in derselben Versuchsreihe mit Wasserstoff die Zahlen 1,5, 1,25 und 1,4 Minuten vorkommen, so erkennt man, dass kleine Abweichungen wohl zu übersehen sind. Die specifischen Gewichte von Wasserstoff und Kohlensäure verhalten sich wie 1 : 22, dagegen von Ammoniak und Luft wie 1 : 1,7. Nun kommt noch hinzu, dass vom specifischen Gewichte die Quadratwurzel gezogen wird, wodurch das Verhältniss noch mehr abgeschwächt wird. Die Differenz der Quadratwurzeln beträgt bei Wasserstoff und Kohlen-

säure 3,6904, dagegen bei Luft und Ammoniak nur 0,304, ist also im ersten Falle mehr wie 12mal so gross. Die grösste Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie findet also dort statt, wo die Wahrscheinlichkeit eines richtigen Resultates die grösste ist. Wir können also aus diesem Grunde die Magnus'schen Versuche als einen experimentellen Beweis für den Satz ansehen, dass sich bei den verschiedenen Gasen die wägbaren Theile bei gleichen Constanten mit Geschwindigkeiten bewegen, die im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte stehen, ohne dass wir einen Uebergang auf die Zahl der Atome oder Molecüle finden.

Hierher gehört auch die bekannte Erscheinung, dass derselbe galvanische Strom durch einen gleich dicken Platindraht geführt im kohlen sauren Gase Glühen erregt, im Wasserstoff aber noch nicht. Bunsen führt dieselbe Erscheinung in seinen gasometrischen Methoden (S. 265) für Kohlensäure und Sauerstoff an, wo der Platindraht immer zuerst in der Kohlensäure glühte und erklärt die Erscheinung dahin, dass die Kohlensäure unter dem gemeinschaftlichen Einfluss von Leitung und Strahlung ihre Wärme schwieriger abgibt, als Sauerstoffgas. An die Stelle dieser Erklärung setzen wir nun die bestimmtere, dass das kohlen saure Gas vermöge der geringeren Geschwindigkeit seiner Gasatome im Verhältniss zum Sauerstoff wie 21,4 zu 25 den Platindraht seltener berührt und ihm also weniger Wärme entzieht. Der Wasserstoff ist durch diese grosse Geschwindigkeit seiner Atome in den Ruf eines metallischen Körpers gekommen, und in der That haben auch Kalium und Natrium in ihrer Molecularbewegung, wie ich an einer andern Stelle nachgewiesen habe, eine grosse Aehnlichkeit mit Wasserstoff.

Die meisten Schriftsteller über physikalische Chemie nehmen an, dass die absolute (von -273° C. an gerechnete) Temperatur der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional sei. Es lässt sich aber nachweisen, dass ausser der Wärmebewegung in jedem Gase eine weit grössere Menge einer andern lebendigen Kraft vorhanden ist, die nicht Wärme ist, welche die Flüchtigkeit, Vergasbarkeit, Schmelzbarkeit und andere Qualitäten des Körpers bedingt, und welche ich chemische Bewegung genannt habe.

Beweis. 2 Liter Wasserstoffgas wiegen 0,17878 Grm. und 1 Liter Sauerstoff wiegt 1,43028 Grm. Ihre mittlere specifische Wärme beträgt 0,2371 gegen Wasser als Einheit. Bei 0° besitzen beide Gase 273° absolute Temperatur. Die Summe der darin enthaltenen Wärme beträgt also $273 \cdot 1,60906 \cdot 0,2371 = 104,13$ Wärmeeinheiten. Verbrennt man die 3 Liter oder 1,60906 Grm. Knallgas, so entwickeln sie, weil 1 Grm. Wasserstoff oder 9 Grm. Knallgas 34462 Wärmeeinheiten ausgeben, $\frac{34462 \cdot 1,60906}{9} = 6161,2$ W.-E.

Die Summe dieser Wärme muss nun vorher in dem Knallgas in irgend einer Form vorhanden gewesen sein, weil eine Bewegung nicht aus Nichts entstehen kann. Auch sind die Zeiten vorbei, wo man bei solchen Vorkommnissen sagte, die Wärme ist eine Folge der chemischen Verbindung. Wir messen jetzt die Wärme und finden ihren Austritt jedesmal mit dem Verluste gewisser Eigenschaften, Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit etc. in enger Verbindung. Statt des permanenten Knallgases haben wir flüssiges Wasser. Die chemische Verbindung ist nur die Bedingung, aber nicht die Ursache der Wärmeerzeugung. Aus den 3 Liter Knallgas sind 6057,07 Wärmeeinheiten mehr ausgetreten, als in Gestalt der Wärme darin vorhanden waren. Es muss also eine Form der Bewegung, welche vorher nicht Wärme war, durch den Act der Verbindung und die gleichzeitige Umwandlung der Eigenschaften der Bestandtheile in gemeine Wärme umgesetzt worden sein. Es resultirte daraus der Körper Wasser, der aber selbst noch eine gewisse Menge Wärme und Affinität enthält, wie aus seinem Schmelz- und Siedepunkte hervorgeht. Die einfachsten chemischen Vorgänge werden unverständlich bleiben, wenn man nicht nach dem Gesetze der Erhaltung der Kraft zugiebt, dass jede Bewegung, also auch Wärme, nicht entstehen, sondern nur durch Umwandlung einer bereits vorhandenen anderen Bewegung auftreten kann. Wir schwärmen mit der Chemie ins Weite der Thatsachen und können nicht erklären, warum Zinkoxyd schwerer, schmelzbar ist als Zink.

Wenn 1 Grm. gelber Phosphor bei seiner Verbindung mit Sauerstoff 883 Wärmeeinheiten mehr ausgiebt, als 1 Grm. rother Phosphor, dabei aber gleich viel Sauerstoff verbraucht wird und gleich viel Phosphorsäure entsteht, so können diese 883 Wärmeeinheiten nur in den verschiedenen Eigenschaften des Phosphors gelegen haben, und zwar in seiner Schmelzbarkeit bei 44° C. gegen 250° C., in seinem geringeren specifischen Gewicht von 1,826 gegen 2,100, in seiner grösseren Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Diese 883 Wärmeeinheiten würden allein das eine Gramm Phosphor bei seiner specifischen Wärme von 0,202 (Kopp, Ann. Chem. Pharm. 3 Suppl. S. 291) um $\frac{883}{0,202}$ d. h. um 4371° C. erhöht haben. Man hat sich deshalb vor der Erklärung chemischer Vorgänge mit dem Gedanken vertraut zu machen, dass in den chemischen Stoffen Bewegungen eigener Art von ungeheurer Grösse vorhanden sind, die nicht Wärme sind, aber durch den chemischen Vorgang in Wärme umgesetzt werden und als Verbrennungswärme austreten. Die permanente Gasform der einfachen Gase gehört ebenfalls hierhin; sie ist nicht Wärme, wird aber dazu bei der Verbrennung.