

75. Friedr. Mohr: Das Dulong-Petit'sche Gesetz bei Gasen.

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Unter diesem Gesetze versteht man die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht. Beide werden auf dem Wege des Versuchs ganz unabhängig von einander bestimmt; die spezifische Wärme durch bekannte calorimetrische Operationen, das Atomgewicht aus Analysen. Das allgemeine Resultat, welches sich bei Vergleichung beider Grössen ergeben hat, besteht darin, dass bei einfachen Körpern das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme nahezu dieselbe Zahl ist, oder dass Atomgewicht und spezifische Wärme reziproke Werthe sind nach der Formel $At. \times \text{Spec. W.} = \text{Constante}$. Die Ausnahmen oder Abweichungen von diesem Satze sind bekannt. Gleichwohl sind der Uebereinstimmungen so viele, dass nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Sache nicht auf einem blossen Zufall beruhen kann. Eines der schönsten Beispiele bietet das Lithium, welches bei dem kleinen Atomgewicht 7 die hohe spezifische Wärme 0,9408, die höchste bekannte, ausser Wasser, zeigt, wodurch die Atomwärme sich auf 6,59 stellt, während sie bei Kalium 6,47, bei Natrium 6,75 ist. Wenn Kalium und Lithium, deren spezifische Gewichte nicht weit auseinander liegen, sich in der spezifischen Wärme wie 6:1 verhalten, so muss dem wohl ein natürliches Verhältniss zu Grunde liegen.

Unter Wärme verstehen wir jene bekannte Molekularbewegung, die durch das Gefühl angezeigt und durch das Thermometer gemessen wird. Bei festen und flüssigen Körpern ist sie eine nach den Gesetzen des Pendels um einen Gleichgewichtspunkt der Cohäsion vor sich gehende Molekularbewegung der kleinsten Theilchen. Bei Gasen müssen wir die Elastizität nicht im Zusammenhange der Theile, sondern in der Substanz des Atoms selbst suchen, und deswegen schreiben wir den Atomen des Gases eine geradlinige, gleichförmige und nicht nach den Gesetzen des Pendels vor sich gehende Bewegung zu. Die Grösse der lebendigen Kraft wird durch das Produkt aus der Masse und dem Quadrat der Geschwindigkeit, mc^2 , ausgedrückt. Unter Gleichheit der Temperatur ist nicht eine gleiche Anzahl Schwingungen zu verstehen, sondern jener Zustand, wo zwei berührende Körper sich nichts mehr von der Wärmebewegung mittheilen können, wo also die beiden Grössen mc^2 und MC^2 einander gleich sind. Die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung ist Uebertragung einer lebendigen Kraft durch Anstoss, und die gleiche Temperatur die wechselseitige Uebertragung gleicher Mengen lebendiger Kraft. Bei den Gasen haben wir davon die deutlichste Anschauung, weil jedes Gas durch seinen Druck sich als eine Bewegung zu erkennen giebt.

Wenn zwei Gase verschiedener Natur eine gleiche Spannung zeigen,

so zeigt die Erfahrung, dass sie verschiedene spezifische Gewichte haben. Wenn beispielsweise eine Scheidewand zwischen Sauerstoff und Wasserstoff gleich gedrückt wird, sich also nicht verschiebt, so ist das Sauerstoffgas 16 mal so schwer als das Wasserstoffgas. Gleicher Druck ist aber nichts anderes, als eine gleiche Summe lebendiger Kraft, die durch Anprall auf die Wand sich äussert. Das ist in diesem Falle nur möglich, wenn die Wasserstofftheilchen sich 4 mal so schnell bewegen, als die Sauerstofftheilchen, denn nur dann ist $1 \times 4^2 = 16 \times 1^2$. Nun stehen aber bei den Gasen die spezifischen Gewichte, oder die absoluten Gewichte gleicher Volumina, in einem sehr einfachen Verhältniss zum Atomgewicht, so dass gleiche Volumina entweder gleiche Zahl Molecüle, oder die doppelte oder die 4fache Menge derselben enthalten, wie wir aus Analysen schliessen zu können glauben. Es ist also auch die in gleichen Volumen der Gase als Wärme enthaltene lebendige Kraft in einer einfachen Beziehung zum Atomgewicht.

Die spezifische Wärme ist aber diejenige Menge Wärme, welche im Stande ist, ein gleiches Gewicht eines Körpers um ein gleiches Temperaturintervall zu erhöhen. Nimmt ein Körper in seinen kleinsten Theilchen eine grössere oder raschere Bewegung an, als ein anderer, so bedarf er auch bei gleichem Gewicht einer grösseren Menge Wärme, um auf dieselbe Temperatur zu kommen. Da nun alle Gase sich durch dieselbe Menge Wärme um eine gleiche Grösse ausdehnen, wenn der Druck unverändert bleibt (Gay-Lussac's Regel), oder um eine gleiche Grösse Druck zunehmen, wenn das Volum unverändert bleibt (Mariotte's Gesetz), so folgt daraus, dass die Wärmemenge für gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleiche ist, oder, mit anderen Worten, dass die spezifische Wärme für gleiche Volumina verschiedener Gase, die man auch relative nennt, dieselbe Grösse ist. Da nun ferner gleiche Volumina Gase auch gleiche Atome vorstellen, so ist die spezifische Wärme für die Atomgewichte der Gase eine gleiche Grösse, wie nach dem Dulong'schen Satz für die festen Elemente. Wir sind deshalb auch veranlasst zu glauben, dass die Geschwindigkeiten der kleinsten Theilchen eines festen Körpers demselben Gesetze folgen wie bei den Gasen. Bei letzteren ist Druck und Temperatur gleich, wenn die Geschwindigkeiten der Atome sich umgekehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln ihrer spezifischen Gewichte. Sei die Geschwindigkeit des Wasserstoffatoms c und des Sauerstoffs C , so ist bei gleichem Druck und Temperatur $Hc^2 = OC^2$, also

$$\frac{c^2}{C^2} = \frac{O}{H} \text{ und } \frac{c}{C} = \sqrt{\frac{O}{H}}$$

Nun stellt aber H und O das spezifische Gewicht der Gase oder das absolute Gewicht der Atome vor, folglich ist der obige Satz richtig.

So wie wir das Dulong'sche Gesetz von den festen Körpern auf die Gase übertragen haben, so können wir auch das Bewegungsgesetz der Gase auf die festen Körper übertragen. Wir wählen zwei recht differente Stoffe: Blei mit dem spezifischen Gewicht 11,445 und Magnesium mit 1,743. Es sei y die Geschwindigkeit eines Magnesiumatoms und x dieselbe bei Blei.

Die Atomgewichte sind $Mg = 12$ und $Pb = 103,5$. Es findet gleiche Temperatur statt, wenn

$$Mg y^2 = Pb x^2 \text{ ist; also}$$

$$\frac{y^2}{x^2} = \frac{Pb}{Mg}; \quad \frac{y}{x} = \sqrt{\frac{Pb}{Mg}} = \sqrt{8,625} = 2,9368,$$

d. h. wenn sich das Magnesiumatom 2,9368 mal so schnell bewegt, als das Bleiatom, so enthalten 103,5 Theile Blei ebenso viel lebendige Kraft in Gestalt von Wärme, als 12 Theile Magnesium; und zur Erwärmung um gleich viel Grade brauchen beide Atomgewichte gleich viel Wärme. Das Bewegungsgesetz der Gase findet also auch bei festen Elementen statt, wie das Dulong'sche für beide gilt.

Es führt uns diese Betrachtung noch einen Schritt weiter, indem sie andeutet, dass bei den festen Körpern die einzelnen Atome gegeneinander in dieser Wärmebewegung sind, und nicht gruppenweise zusammengelegte gleichzeitig dieselbe Bewegung haben. Es ist ferner aus Gründen der mechanischen Theorie der Affinität wahrscheinlich, man könnte sagen gewiss, dass bei chemischen Verbindungen die zusammengelegten Atome der beiden Elemente gleichzeitig und nicht einzeln und getrennt schwingen, denn nur unter dieser Annahme kann man das Austreten von Wärme bei dem Act der Verbindung erklären. Wenn nun die spezifische Wärme der Verbindung nicht in demselben Verhältniss abnimmt, wie das Atomgewicht zunimmt, so müssen die Produkte beider immer grösser werden. Das zeigt auch die Zusammenstellung von Kopp (Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 290). Die Atomwärme der meisten Elemente ist 6,3 bis 6,5; vieler Schwefelverbindungen 11 bis 13; vieler Chloride 16 bis 18,6; der mit 7 At. Wasser krystallisirten Vitriole und ihrer Doppelsalze mit 6 Aq. 100 bis 106, des Chromalauns und gemeinen Alauns 323 und 352. Es nimmt also die spezifische Wärme nicht in demselben Verhältniss ab, als die Atomgewichte zunehmen. Dass aber überhaupt die spezifischen Wärmen der Verbindungen abnehmen, hat darin seinen Grund, dass die verbundenen Elemente nicht mehr dieselbe Geschwindigkeit annehmen können, wie im freien Zustande, weil sie mit anderen gemeinschaftlich zu schwingen genöthigt sind.