Zur Wärmelehre

Autor(en): **Mann, F.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Thurgauischen Naturforschenden Gesellschaft**

Band (Jahr): **2 (1858-63)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-593938

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

ZUR WÆRMELEHRE.

Von
Prof. **Fried. Mann.**

(Berechnung derjenigen mechanischen Arbeit, welche zur Zerlegung einer chemischen Verbindung erforderlich ist.)

1) Es seien A und B die Atome zweier Grundstoffe. Das Gewicht von A sei gleich p_1, das von B gleich p_2, während m_1 und m_2 die entsprechenden Massen sein mögen. Der Wärmezustand sei der Art, dass A mit einer Geschwindigkeit $= v_1$ und B mit einer solchen $= v_2$ schwingt. Soll nun die Schwingungsgeschwindigkeit von A auf v_3, die von B auf v_4 gebracht werden, so muss hiedurch die lebendige Kraft von A um $m_1 v_3^2 - m_1 v_1^2$, die von B um $m_2 v_4^2 - m_2 v_2^2$ wachsen. Die mechanischen Arbeiten, die zu diesem Behufe verrichtet werden müssen, seien beziehungsweise P_1 und P_2: dann ist nach dem Gesetze der lebendigen Kräfte

$$P_1 = P_2,$$

wenn $m_1 v_3^2 - m_1 v_1^2 = m_2 v_4^2 - m_2 v_2^2$ vorausgesetzt wird.

Da nun die lebendige Kraft des schwingenden Atoms ein Maass für die Temperatur ist, und die mechanische Arbeit, die zur Hervorrufung einer bestimmten lebendigen Kraft erforderlich, nach den Anschauungen der Undulations-Theorie „Wärmemenge" heisst: so haben wir den Satz:

Um je ein Atom der verschiedensten Grundstoffe in der Temperatur um gleichviel zu erhöhen, ist eine und dieselbe Wärmemenge erforderlich.

Diese ganze Entwickelung beruht offenbar auf der Voraussetzung, dass bei Grundstoffen das *einzelne Atom* das Schwingende sei.

10741
126 J 66

2) Bezeichnet w die Wärmemenge, die nöthig ist, um A in der Temperatur um einen Grad zu erhöhen, so ist dieses w auch zugleich die Quantität von Wärme, die bei B für den nämlichen Zweck ausreicht. Ist $p_1 = \frac{1}{a_1}$ der Gewichtseinheit, $p_2 = \frac{1}{a_2}$ derselben, und bezeichnen wir die spezifischen Wärmen derjenigen Stoffe, die beziehungsweise aus Atomen von der Beschaffenheit von A und B zusammengesetzt sind, durch s_1 und s_2, so haben wir:

$$s_1 = w \,.\, a_1 \text{ und } s_2 = w \,.\, a_2,$$

also

$$s_1 : s_2 = a_1 : a_2. \qquad (1)$$

Es ist aber auch:

$$a_1 \,.\, p_1 = 1 \text{ und } a_2 \,.\, p_2 = 1,$$

mithin

$$p_2 : p_1 = a_1 : a_2. \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich aber:

$$s_1 : s_2 = p_2 : p_1 \text{ oder: } s_1 p_1 = s_2 p_2. \text{ D. h.}$$

Die Atomgewichte der Grundstoffe verhalten sich umgekehrt wie die spezifischen Wärmen derselben; oder

Das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht hat für alle Grundstoffe den nämlichen Werth.

3) Das Resultat obiger Entwickelung wird durch die Erfahrung bestätigt, indem man bekanntlich nahezu 40 erhält, so oft man die chemische Aequivalentzahl eines Grundstoffes mit der spezifischen Wärme des nämlichen Grundstoffes multiplizirt*). Auf empirischem Wege ist bekanntlich auch dargethan worden, dass das Gesetz: „die specifischen Wärmen verhalten sich umgekehrt wie die chemischen Aequivalentzahlen“ auch für alle chemischen Verbindungen von übereinstimmender chemischer Constitution gilt. Die Zahl, welche herauskommt, wenn man bei chemischen *Verbindungen* die

*) Die chemische Aequivalentzahl des Sauerstoffs als 100 vorausgesetzt.

spezifische Wärme mit der Aequivalentzahl multiplizirt, ist jedoch durchgehends *grösser als 40.* (Dieses Product ist z. B. bei Metalloxyden, bei denen auf 1 Aequivalent Metall 1 Aequivalent Sauerstoff kommt, nahezu 79 u. s. w.) So ist z. B.

Aequivalentzahl des Sauerstoffs mal spez. Wärme des Sauerstoffs = 40;

dagegen

Aequivalentzahl des Zinkoxyds mal spez. Wärme desselben = 70.

Hieraus ergibt sich, dass einer chemischen Verbindung **eine grössere** *spezifische Wärme zukommt, als einem Grundstoff zukommen würde, dessen Atome einzeln eben so schwer wären wie diejenigen der chemischen Verbindung.*

Worin hat dies seinen Grund?

Der Umstand, dass ein Zinkoxydatom schwerer ist als ein Zinkatom, kann die verschiedene Grösse des Wärmebedarfs *nicht* herbeiführen. Denn auch ein Quecksilberatom ist ja z. B. bedeutend schwerer als ein Zinkatom, und doch ist die Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur eines Atoms um einen Grad erforderlich ist, für Zink genau dieselbe wie für Quecksilber. Wäre jedes Zinkoxydatom eine starre Verbindung aus 1 Atom Zink und 1 Atom Sauerstoff, schwänge dieses Zinkoxyd als starres Ganze und hätte es bei diesem Schwingen des Gesammtatoms sein Bewenden, so müsste die gleiche Wärmemenge ausreichen, um 1 Atom Zinkoxyd in der Temperatur um 1 Grad zu erhöhen, wie um 1 Atom irgend eines Grundstoffes um 1 Grad zu erhöhen.

Da dem nun aber der Erfahrung gemäss *nicht* so ist, sondern ein Zinkoxydatom mehr Wärme braucht als ein Zinkatom, um in der Temperatur um gleichviel erhöht zu werden, so folgt daraus, dass die einfachen Atome innerhalb des Gesammtatoms gleichfalls Schwingungen ausführen, dass mithin jede Zufuhr an Wärme nur *theilweise* zur Erhöhung der Schwingungsenergie des Gesammtatoms verwendet wird, während der

andere Theil dazu dient, die Schwingungsgeschwindigkeit (die Eigenbewegung) der einfachen Atome zu steigern. Bei fortgesetzter Wärmezufuhr werden letztere (die Schwingungen der einfachen Atome) zuletzt dermassen überwuchern, dass von einer Zusammengehörigkeit der einfachen Atome keine Rede mehr sein kann, das dynamische Band mithin, welches die verschiedenen Grundstoffatome zusammenhielt, als zerrissen betrachtet werden muss. *Dann ist es der Wärme gelungen, die chemische Verbindung in ihre Bestandtheile zu zerlegen.*

4) Es sei k die chemische Aequivalentzahl einer unmittelbaren chemischen Verbindung aus den Bestandtheilen A und B. Um k Gewichtseinheiten dieser Verbindung auf die (vom absoluten Nullpunkt an gezählte) Temperatur t zu erheben, muss ihr eine gewisse Wärmemenge W beigebracht werden. Diese Wärmemenge besteht aber aus zwei Bestandtheilen, von denen der eine (w_1) die Schwingungsgeschwindigkeit des Gesammtatoms, der andere (w_2) diejenige der einfachen Atome unterhält und steigert. Es ist somit $w_2 = W - w_1$.

Bezeichnen wir die spezifische Wärme der chemischen Verbindung durch s, so ist

$$s \,.\, k = c,$$

wobei c ein von der chemischen Constitution abhängiger Coefficient ist*), also $s = \frac{c}{k}$, folglich $W = \frac{c}{k} \,.\, k \,.\, t = c \,.\, t$.

Ferner ist $w_1 = 40 \,.\, t$; denn wäre das Gesammtatom ein starres Ganze, so dass nur *seine* Schwingungen, nicht aber die der einfachen Atome in Betracht kämen, so müsste ja $s.k = 40$ sein. Wir haben somit:

$$w_2 = t \,.\, (c - 40).$$

Geben wir nun dem t die spezielle Bedeutung der Zersetzungstemperatur, d. h. derjenigen Temperatur, bei welcher

*) Dieser Coefficient ist für Verbindungen, bei denen auf 1 Aequivalent des metallischen Grundstoffes 1 Aequivalent Sauerstoff kommt = 70; bei Oxyden, bei denen auf 2 Aequiv. des metallischen Grundstoffs 3 Aequiv. Sauerstoff gehen = 169 u. s. w.

in Folge der *alleinigen* Einwirkung der Wärme die chemische Verbindung sich in ihre Bestandtheile auflöst, so bedeutet w_2 diejenige Wärmemenge, die lediglich auf die Schwingungen der einfachen Atome verwendet werden muss, um eine Trennung herbeizuführen. Und multipliziren wir dann diese Wärmemenge w_2 mit dem mechanischen Aequivalent der Wärme (das durch q bezeichnet sein mag), so haben wir offenbar diejenige mechanische Arbeit, die rein zum Zwecke der Zerlegung verrichtet werden muss, wenn eine der chemischen Aequivalentzahl k gleiche Anzahl von Gewichtseinheiten der Verbindung vorliegt. Diese mechanische Arbeit, die jedenfalls ein genaues Maass für die Festigkeit der chemischen Verbindung ist, lässt sich somit durch den Ausdruck:

$$(c - 40) \,.\, t \,.\, q$$

darstellen.

5) Es sei C eine chemische Verbindung aus m Aequivalenten des Grundstoffes A und n Aequivalenten des Grundstoffes B. Ist C *verbrennlich* und besteht das Verbrennungsprodukt von C aus dem Verbrennungsprodukt von A und demjenigen von B, so lassen sich im Verbrennungsprozess von C offenbar folgende Vorgänge unterscheiden:

a) Zerlegung von C in m Aequiv. von A und n Aequiv. von B;

b) Verbrennung der m Aequiv. von A;

c) Verbrennung der n Aequiv. von B.

Bestimmt man nun die Wärmemengen m_1 und m_2, die beziehungsweise beim Verbrennen von m Aequiv. von A und n Aequiv. von B sich entwickeln, und vergleicht die Summe $m_1 + m_2$ mit derjenigen Wärmemenge m_3, welche durch das Verbrennen von C entsteht, so wird man finden, dass m_3 *kleiner* ist als $m_1 + m_2$ *). Diese Thatsache berechtigt uns aber offenbar zu dem Schlusse, dass $m_1 + m_2 - m_3$ diejenige Quantität an Wärme sein müsse, welche zur Trennung der

*) Siehe die Arbeiten von *Favre* und *Silbermann*.

Verbindung von C in m Aequiv. von A und n Aequiv. von B in Anspruch genommen werden musste.

Nun können wir für die Verbindung C die zu ihrer Trennung erforderliche mechanische Arbeit zweimal ausdrücken und gelangen so zu der Gleichung:

$$(c - 40) \,.\, t \,.\, q = (m_1 + m_2 - m_3) \,.\, q,$$

woraus folgt:

$$t = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{c - 40}.$$

Auf diese Weise lässt sich für C die Temperatur berechnen, bei welcher Trennung in A und B hätte erfolgen müssen, wenn die Affinität aus dem Spiele geblieben und die Wärme die allein wirkende Kraft gewesen wäre.

Bekanntlich sind z. B. Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff etc. chemische Verbindungen, welche die an C gestellten Bedingungen erfüllen.