

Die Versuche zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase bei hohen Temperaturen.

Von
A. Fliegner.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmen der Gase bei hohen Temperaturen sind bisher zwei Versuchsreihen durchgeführt worden, die eine von Mallard und Le Chatelier¹⁾, die andere von Berthelot und Vieille²⁾. Beide Gruppen von Beobachtern finden übereinstimmend bei ganz hohen Temperaturen eine Zunahme der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen. Sonst weichen aber die von ihnen schliesslich aufgestellten Formeln von einander ab, insofern die von Mallard und Le Chatelier die Zunahme schon bei $t = 0^\circ \text{C.}$ beginnen lässt, während die von Berthelot und Vieille die spezifische Wärme bis $t = 1600^\circ \text{C.}$ konstant ergibt. Das ist aber gerade das Gebiet, auf welchem man diese spezifischen Wärmen bei den technischen Anwendungen braucht, und es erscheint daher gerechtfertigt, zu prüfen, ob sich nicht vielleicht die beiden Versuchsreihen durch eine andere Auslegung, als sie von den Beobachtern selbst vorgenommen worden ist, unter sich und mit dem bei niedrigen Temperaturen anderweitig gefundenen Verhalten in bessere Uebereinstimmung bringen lassen.

Alle die hier zu besprechenden Versuche bei hohen Temperaturen waren insoweit gleichartig angeordnet, als bei allen in einem geschlossenen Gefässe ein brennbares Gasgemenge zur Entzündung gebracht wurde. Beobachtet wurde der höchste erreichte Druck.

¹⁾ Annales des mines, 1883, Sér. 8, t. 4, pag. 379—559. Auszüge in C. R. 1881. 93.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique, 1885, Sér. VI, t. IV, pag. 13—84. Auszüge in C. R. 1884. 98.

Aus ihm musste zuerst die höchste erreichte Temperatur bestimmt werden, und mit dieser und der bei der Verbrennung frei gewordenen Wärmemenge, der Wärmetönung, liess sich dann die mittlere spezifische Wärme bei konstantem Volumen, c_m , zwischen der Anfangs- und der höchsten Temperatur berechnen. Um verschiedene höchste Temperaturen erreichen zu können, wurden dem brennbaren Gemenge verdünnende Gase, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd, in verschiedener Menge und Zusammensetzung beigemischt. Dabei ergab sich für alle diese Beimengungen die Molekularwärme, d. i. das Produkt aus dem Molekulargewichte m mal der spezifischen Wärme c_m genügend genau gleich, und daher wurde nur diese gemeinschaftliche Molekularwärme berechnet.

Sonst unterscheiden sich aber die beiden Versuchsreihen durch die Art der Bestimmung des höchsten erreichten Druckes.

Mallard und Le Chatelier benutzten zur Beobachtung des Druckes ein schraubenförmig um seine Längenchse gewundenes Röhrenfeder-Manometer und liessen die ganze Druckänderung vom Beginne des chemischen Vorganges bis zur erfolgten vollständigen Wiederabkühlung auf einer sich gleichförmig drehenden Papiertrommel aufzeichnen. Die Röhrenfeder war durch ein kapilläres, am Boden einmündendes Bleirohr mit dem Gefässe verbunden und die ganze Verbindung mit Wasser angefüllt, das auch den Boden des Gefässes in einer dünnen Schicht bedeckte. Dadurch sind allerdings Widerstände für die Druckübertragung eingeschaltet, die aber, da die Druckkurve in ihrem Anfange stets Schwingungen zeigte, nur dämpfend wirken konnten, also jedenfalls nichts geschadet haben.

Als wirkliche Druckkurve nahmen nun die Beobachter die Kurve an, welche mitten zwischen den Schwingungen hindurchging und als ihren höchsten Punkt den genau unter dem ersten Wellenberge liegenden Punkt. Ausserdem wurde auch noch der aufsteigende Ast mit Rücksicht auf die Massenwirkungen des Manometers ausgeglichen.

Der so gefundene höchste Druck durfte aber nicht unmittelbar für die weitere Rechnung benutzt werden, vielmehr war noch eine Korrektur nötig wegen der Abkühlungsverluste während des chemischen Vorganges und der Druckzunahme. Dazu haben Mallard und Le Chatelier folgenden Weg eingeschlagen: Das Gefäss,

das sie benutzten, war ein Cylinder von 17 cm Durchmesser und Höhe, und die Entzündung wurde in seinem Mittelpunkte eingeleitet. Die Beobachter nehmen nun an, dass sich die Entzündung in Kugelschalen fortpflanzt, dass sie also den Mantel und die beiden Böden gleichzeitig erreicht. Ehe das geschehen ist, finde noch keine nennenswerte Wärmeabgabe an die Wandungen statt, nachher wachse diese aber ununterbrochen, weil immer grössere Teile der Wandungen von verbrannten heissen Gasen berührt werden. Um diesen Wärmeverlusten Rechnung zu tragen, verlängern Mallard und Le Chatelier die ausgeglichene Abkühlungskurve stetig nach rückwärts zu, und zwar während drei Vierteln der Zeit, die vom Beginne der Berührung der Flamme mit den Wandungen bis zur Vollendung der Verbrennung vergeht. Sie geben aber selbst zu, dass diese Korrektur einigermaßen willkürlich, also auch unsicher ist.

Die Bestimmung des höchsten wirklich erreichten Druckes und seine nachherige Vergrösserung werden um so genauer zu erwarten sein, je gleichmässiger die Schwingungen des Manometers vom Anfange an abnehmen und je rascher gleichzeitig die Verbrennung vollendet ist. In der ersten Richtung stellt sich der einzige Versuch, dessen aufgezeichnete Druckkurve Mallard und Le Chatelier vollständig, bis zu erfolgter Abkühlung auf die Anfangstemperatur, wiedergegeben haben, besonders günstig; er hatte Cyan als brennbaren Bestandteil. Allerdings geht die Verbrennung dabei nur mittelmässig rasch vor sich. Da aber die Kurve mit grosser Sicherheit nach rückwärts verlängert werden kann, so wären hieraus doch zuverlässigere Werte der Molekularwärme zu erwarten gewesen. Leider sind Versuche mit Cyan zu weiterer Rechnung nicht benutzt worden.

Von Gemengen, die sehr rasch verbrennen, haben Mallard und Le Chatelier wenigstens die Anfänge einiger Druckkurven mit abgebildet. Bei allen erscheint der erste Wellenberg unverhältnismässig hoch, was auf einen anfangs bedeutend steileren Verlauf der Abkühlungskurve hindeutet. Doch lässt sich die Richtung dieses Stückes nicht mit Sicherheit feststellen. Daher wird schon die Bestimmung des wirklich erreichten höchsten Druckes unsicher, noch unsicherer natürlich die Rückwärtsverlängerung der Abkühlungskurve. Infolge dessen geht der Vorteil der Kürze dieser

Rückwärtsverlängerung nicht auszunutzen, und die gesuchte Korrektur bleibt recht unsicher.

Bei sehr langsam verbrennenden Gemengen, von denen nur der Anfang einer einzigen Druckkurve abgebildet ist, geht der höchste erreichte Druck mit grosser Sicherheit anzugeben, weil die Kurve so gut wie gar keine Wellen zeigt. Dagegen muss hier zur Bestimmung der Korrektur die Abkühlungskurve verhältnismässig weit nach rückwärts verlängert werden, und das bringt wieder Unsicherheiten in die Rechnung.

Aber auch die einfache Rückwärtsverlängerung der Abkühlungskurve erscheint durchaus nicht einwandfrei. Während des ganzen chemischen Vorganges wachsen die Temperaturen des Inhaltes und der Innenschicht der Wandungen des Gefässes ununterbrochen, nur die erste viel stärker als die letzte. Daher muss der Unterschied beider Temperaturen auch stetig wachsen. Ist der chemische Vorgang beendet, so beginnen sich die Gase sofort abzukühlen, während die Wandungen die von den Gasen abgegebene Wärme aufnehmen und sich zunächst noch weiter erwärmen. Während der Abkühlungsperiode wird also der Unterschied der den Wärmeaustausch beeinflussenden Temperaturen stetig kleiner. Man muss daher erwarten, dass am Ende der Verbrennungsperiode verhältnismässig mehr Wärme abgegeben wird als am Anfange der Abkühlungsperiode. Die Rückwärtsverlängerung sollte also steiler verlaufen als der Anfang der Abkühlungskurve, es lässt sich aber nicht von vorneherein angeben, um wieviel.

Der Gedanke liegt nahe, zur Beseitigung dieser Unsicherheiten den Wärmeverlust während der Verbrennung in ähnlicher Weise zu berechnen, wie den Wärmeaustausch zwischen dem Dampfe und den Wandungen der Dampfzylinder. Man müsste sich dabei auf die Entwicklungen stützen, die zuerst von Grashof¹⁾ durchgeführt, später von Kirsch²⁾ erweitert und unlängst von mir durch Berechnung der Temperatur der Innenschicht der Wand ergänzt worden sind³⁾. Neuerdings hat auch Nadal⁴⁾ eine umfangreiche,

¹⁾ Zeitschrift des Vereines deutscher Ing. 1884, S. 293.

²⁾ Die Bewegung der Wärme in den Cylinderwandungen der Dampfmaschinen, Leipzig, Arthur Felix.

³⁾ Schweiz. Bauztg. 1897, XXIX, S. 56.

⁴⁾ Annales des mines. 1898.

aber nicht ganz einwandfreie Untersuchung über diese Frage veröffentlicht.

Den Differentialgleichungen für diese Wärmebewegung genügen allgemein sowohl Exponentialreihen als auch Fourier'sche Reihen. Hier, wo kein periodischer Vorgang vorliegt, sollte man eigentlich Exponentialreihen anwenden; sie konvergieren aber nicht. Man muss also doch zu Fourier'schen Reihen greifen und kann das auch, wenn man zwischen je zwei kongruente Vorgänge: Verbrennung und Wiederabkühlung bis zur anfänglichen Temperatur, einen genügend langen Zeitraum einschaltet, während dessen der Inhalt des Gefässes unverändert die anfängliche Temperatur beibehält. Auf das einzige von Mállard und Le Chatelier vollständig mitgeteilte Beispiel angewendet, zeigte sich aber, dass die Reihe nur äusserst langsam konvergierte, so dass dieser Weg auch keine zuverlässigen Ergebnisse lieferte. Nur der äussere Wärmeleitkoeffizient zwischen den Gasen im Inneren des Gefässes und den Wandungen liess sich mit grösserer Sicherheit berechnen und ergab sich zu 0,0006 cm. gr. Skd. Aus Dampfkesselverhältnissen hatte ich diesen Wert für den Wärmeübergang von den Feuergasen an das Kesselblech a. o. O. zu rund 0,001 gefunden, also beinahe doppelt so gross, was namentlich als Folge der lebhaften wirbelnden Bewegung der Feuergase längs den Kesselwandungen anzusehen ist, während sich hier die Gase gegenüber den Wandungen in Ruhe befinden.

Wegen der Kleinheit des äusseren Wärmeleitkoeffizienten kann sich bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier die Temperatur der Innenschicht der Gefässwandungen und des Wassers am Boden nicht stark geändert haben, so dass die übergegangene Wärmemenge angenähert dem gleichzeitigen Ueberschusse der Temperatur über ihren anfänglichen Wert proportional gewesen sein muss. Es wäre daher vielleicht richtiger gewesen, nicht zuerst aus einem korrigierten höchsten Drucke die korrigierte höchste Temperatur und mit dieser und der ganzen Wärmetönung schliesslich die Molekularwärme zu berechnen, sondern von dem beobachteten höchsten Drucke unmittelbar auszugehen und dafür die Wärmetönung entsprechend zu verkleinern, und zwar ungefähr im Verhältnisse der ganzen von der Kurve des Temperaturüberschusses begrenzten Fläche zur Temperaturfläche während der Druckabnahme.

Eine Nachrechnung der Versuche in dieser Richtung ist aber nicht möglich, da die Angaben dazu nicht ausreichen. Auch würde die Rechnung nur dann gelten, wenn die Gase keine kondensierbaren Bestandteile, also keinen Wasserdampf enthalten, da der äussere Leitungskoeffizient während einer Kondensation einen bedeutend grösseren Wert annimmt.

Ob die von Mallard und Le Chatelier vorgenommene Korrektur genügend genau ist, geht hiernach nicht von vorneherein zu entscheiden. Das lässt sich vielmehr erst bei der Besprechung der Versuchsergebnisse selbst beurteilen.

Berthelot und Vieille haben bei ihren Versuchen einen etwas anderen Weg eingeschlagen. Sie liessen nicht den ganzen Verlauf der Druckänderung bis zur wieder eingetretenen Temperaturausgleichung aufzeichnen, sondern begnügten sich mit der unmittelbaren Bestimmung nur des höchsten erreichten Druckes. Dazu war an ihren Gefässen ein kleiner Kolben angeordnet, der durch die Zunahme des inneren Druckes während der Verbrennung mit wachsender Beschleunigung auswärts vorgeschoben wurde, wobei er seinen Weg in Funktion der Zeit auf einer rotierenden Papier-trommel aufzeichnete. Aus der erhaltenen Kurve liess sich die grösste erreichte Beschleunigung und aus dieser dann mit dem auch bekannten Gewichte und Querschnitte des Kolbens der Wert des grössten erreichten inneren Druckes berechnen. Reibungswiderstände bei der Bewegung des Kolbens sind nicht berücksichtigt, so dass der Druck in Wirklichkeit etwas grösser gewesen sein muss, als der auf diese Weise berechnete.

Als Gefässe haben Berthelot und Vieille drei verschiedene Hohlkugeln benutzt, von 300, 1500 und 4000 cm³ Inhalt. Bei gleichartigem Gasgemenge ergaben die grösseren Gefässe stets einen grösseren höchsten Druck, weil bei diesen die Oberfläche gegenüber dem Inhalte kleiner ist und daher die Wärmeverluste während der Verbrennung auch verhältnismässig kleiner ausfallen. Die Beobachter nehmen nun an, dass beim grössten Gefässe die Oberfläche schon genügend klein sei, um die Wärmeverluste dabei ganz vernachlässigen und den beobachteten Druck als den richtigen ansehen zu dürfen. Nun ist aber das Verhältnis der Oberfläche dividiert durch den Inhalt, in cm, für die drei Gefässe in der obigen Reihenfolge: 0,720, 0,423 und 0,305, und da scheint es

doch fraglich, ob bei 0,305 die Wärmeverluste wirklich ganz vernachlässigt werden dürfen. Leider sind keine Versuche vorhanden, bei denen das gleiche Gasgemenge nacheinander in allen drei Gefässen untersucht worden wäre; aus einer solchen Versuchsreihe hätte sich eher entscheiden lassen, ob die Annahme von Berthelot und Vieille genügend genau ist. Ist das nicht der Fall, so würden die beobachteten Pressungen zu klein sein. Es ist übrigens auch nur eine kleinere Anzahl von Gemengen in zweien der Gefässe untersucht worden, um das Verhältnis der erreichten Pressungen bestimmen zu können. Mit dem Mittelwerte dieser Verhältnisse sind dann auch die übrigen in nur einem der kleineren Gefässe beobachteten Pressungen auf das grosse Gefäss umgerechnet worden.

Dieses Verhältnis hat sich nun, wie aus der Zusammenstellung auf Seite 33 ihrer Veröffentlichung ersichtlich ist, für alle untersuchten Gemenge, ausser H + O, ziemlich gleich gross ergeben. Da aber die verschiedenen Gemenge verschieden rasch verbrannten, so wird man annehmen müssen, dass in den verglichenen Gefässen die verhältnismässigen Wärmeverluste während der Verbrennung stets angenähert gleich gross waren. Andernfalls hätten sie sich beim kleineren Gefässe und bei langsamer Verbrennung stärker fühlbar machen und den Verhältniswert verkleinern müssen. Es scheint also doch, dass die Annahme, im grössten Gefässe dürften die Wärmeverluste vernachlässigt werden, zu weit geht. Unterstützt wird diese Auffassung noch durch eine Vergleichung mit den Versuchen von Mallard und Le Chatelier. Bei ihrem Gefässe betrug das Verhältnis der Oberfläche durch den Inhalt, auch in cm, 0,353, also nur wenig mehr, als beim grössten Gefässe von Berthelot und Vieille. Und da sich, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgehen wird, die Wärmeverluste dort noch bedeutend fühlbar machen, so muss man das auch hier erwarten.

Da Berthelot und Vieille bei ihren Versuchen sehr hohe Temperaturen erreicht haben, so mussten sie auf Dissociationen gefasst sein. Ob und wieviel dissociiert ist, lässt sich aber nicht feststellen, und daher wird die Berechnung der Temperatur unsicher. Die Beobachter helfen sich so, dass sie für die Temperatur zwei Grenzwerte bestimmen und das Mittel aus beiden als den wahrscheinlichsten Wert ansehen. Die eine Grenze entspricht gar

keiner, die andere vollständiger Dissociation. Bei reversibelen Vorgängen, bei denen durch die Dissociation wieder die ursprünglichen Bestandteile hergestellt werden, können sie die zweite Grenze angenähert noch etwas enger ziehen. Immerhin bleibt aber die Bestimmung der höchsten Temperatur unsicher, so dass die vorhin besprochenen Annäherungen doch als zulässig erscheinen.

Ich wende mich jetzt zur Besprechung der Versuchsergebnisse und schicke zu diesem Zwecke tabellarische Zusammenstellungen der von den beiden Beobachterpaaren gefundenen Werte voraus. Tabelle I enthält die Versuche von Mallard und Le Chatelier. In ihrer ersten Spalte bezeichnen die beiden ersten Summanden das brennbare Gemenge, die folgenden, eingeklammerten, die Art der Beimengungen. Die zweite Spalte giebt die erreichte höchste Temperatur in Graden Celsius, die dritte die mittlere Molekulärwärme mc_m zwischen 0°C . und dieser Endtemperatur. Tabelle II, welche die Versuche von Berthelot und Vieille darstellt, ist wesentlich gleich angeordnet, nur ist das anfängliche Gemenge ohne Klammer angegeben, weil der zur Verbrennung nötige Sauerstoff nicht immer als Element darin enthalten war, sondern auch durch Zersetzung einmal von NO_2 , ein anderes mal von N_2O_2 verfügbar gemacht wurde. Im übrigen habe ich die dortige Zahlenbezeichnung beibehalten und nur Az durch N ersetzt. Dagegen musste ich noch eine vierte mit τ überschriebene Spalte hinzufügen, auf deren Bedeutung ich aber erst später eingehen kann.

Tabelle I.

Gemenge	$t^\circ \text{C}$.	mc_m
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{H} + \text{N})$	1280	5,5
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{N} + \text{O})$	1300	5,8
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{H} + \text{N})$	1470	5,3
$\text{Cl} + \text{H} + (\text{H})$	1500	6,1
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{N} + \text{O})$	1510	5,3
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{N} + \text{O})$	1540	5,8
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{H} + \text{N})$	1580	5,5
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + (\text{O} + \text{N})$	1660	6,77
$\text{CO} + \text{O} + (\text{N} + \text{O})$	1670	6,7
$\text{Cl} + \text{H} + (\text{H})$	1690	5,76
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{N} + \text{O})$	1720	6,0
$\text{H}_2 + \text{O} + (\text{N} + \text{O})$	1770	6,0
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + (\text{O} + \text{N})$	1870	6,82
$\text{CO} + \text{O} + (\text{O})$	1920	7,1

Gemenge	t° C.	mc _m
CO + O + (N + O)	1920	7,0
H ₂ + O + (N + O)	1930	5,5
H ₂ + O + (N + O)	1950	5,7
H ₂ + O + (H + N)	1950	5,7
H ₂ + O + (N + O)	1960	5,6
H ₂ + O + (O)	1970	5,7
CO + O + (CO)	1980	7,0
CO + O + (N + O)	1980	6,7
H ₂ + O + (N + O)	2000	5,3
H ₂ + O + (N + O)	2040	5,6
CH ₄ + 2O ₂ + (N + O)	2150	6,85
H ₂ + O + (O)	2430	6,26
H ₂ + O + (O)	2460	6,20
H ₂ + O + (H)	2460	6,0
H ₂ + O + (H)	2800	7,06
H ₂ + O + (O)	2830	6,8

Tabelle II.

Gemenge	t° C.	mc _m	τ
C ₄ N ₂ + O ₄	4394	9,60	1,05
C ₄ N ₂ + 2NO ₂	4309	9,85	
C ₄ N ₂ + O ₄ + 1 ¹ / ₂ N ¹)	4024	8,39	3,20
C ₄ N ₂ + 2N ₂ O ₂	3993	8,43	
C ₄ N ₂ + O ₄ + 2N ₂	3191	7,93	10,35
C ₄ N ₂ + O ₄ + 3N ₂			23,63
C ₄ N ₂ + O ₄ + 7 ⁹ / ₂₁ N ₂	2810	6,67	
C ₄ N ₂ + O ₄ + 4N ₂			29,78

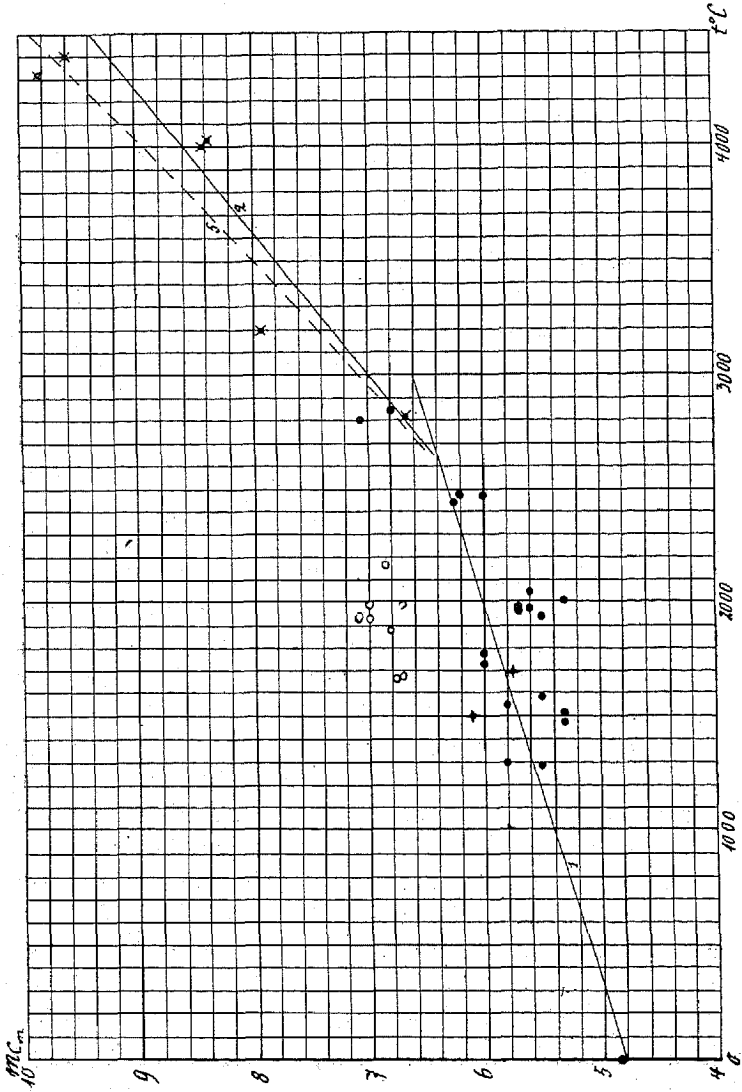
Um den Verlauf der mittleren Molekularwärme anschaulicher machen zu können, habe ich noch in einer Figur die Werte von mc_m in Funktion der erreichten höchsten Temperatur aufgetragen. Dabei entsprechen die ausgefüllten Punkte, die kleinen Kreischen und die stehenden Kreuzchen den Versuchen von Mallard und Le Chatelier, während die liegenden Kreuzchen die Versuche von Berthelot und Vieille darstellen. Hinzugefügt ist noch die Molekularwärme des Wasserstoffes für $t = 0$ mit 4,85²⁾.

Mallard und Le Chatelier haben für die Abhängigkeit der von ihnen berechneten Molekularwärmen von der Temperatur im Laufe der Zeit verschiedene empirische Formeln aufgestellt. In

¹⁾ Im Original steht hier $1\frac{1}{2}N_2$, während auf Seite 46 und sonst richtig $1\frac{1}{2}N$ angegeben ist. Dagegen muss es auf Seite 46 unter No. 35 heißen $2N_2$ statt $2N$.

²⁾ Nach „Handbuch der Physik“ II, 2, Seite 387.

der ersten, kürzeren Mitteilung über ihre Versuche in den Comptes rendus, 1881, Bd. 93, S. 1014, wählen sie zunächst einen quadrat-



ischen Ausdruck, der aber für mc_m viel zu grosse Werte ergibt. Daher sind sie in ihrer Hauptveröffentlichung in den Annales des mines zu der linearen Formel

$$mc_m = 4,8 + 0,0006 t \quad (1)$$

übergangen, die weit bessere Uebereinstimmung zeigt. Die Gerade ist in der Figur eingetragen und mit 1 bezeichnet. Hieraus würde sich die wahre spezifische Wärme bei konstantem Volumen, $mc_v = dQ/dt$, zu

$$mc_v = 4,8 + 0,0012 t \quad (1^*)$$

ergeben.

Diese ganze Interpolation erscheint aber durchaus nicht einwandfrei.

Fasst man zunächst alle Versuche von Mallard und Le Chatelier zusammen und legt allen auch gleiches Gewicht bei, so bedecken sie eine so grosse Fläche, dass kaum eine bestimmte Kurve angedeutet erscheint. Höchstens könnte man versucht sein, eine Gerade durchzulegen, etwa von $t = 1000^\circ$ mit $mc_m = 5$ bis $t = 3000^\circ$ mit $mc_m = 7$, die aber nicht durch den Anfangspunkt $t = 0$, $mc_m = 4,85$ hindurchgehen würde. Um das zu erreichen, haben, wie es scheint, Mallard und Le Chatelier die Gerade etwas verschoben und flacher geneigt.

Sie ergibt für $t = 200^\circ$ C. $mc_m = 4,92$ und $mc_v = 5,04$, das sind 2,5 und 5,0 % mehr, als bei $t = 0^\circ$ C. Nun folgt aber aus den bekannten Versuchen von Regnault und von E. Wiedemann, dass bis $t = 200^\circ$ eine Aenderung der spezifischen Wärme der Gase nicht nachgewiesen werden kann. Bei so niedrigen Temperaturen lässt sich aber verhältnismässig genauer arbeiten, so dass Fehler von einigen Prozenten ausgeschlossen erscheinen. Daher kann die Gerade der Gleichg. (1) unmöglich das richtige Gesetz der Aenderung von mc_m darstellen. Die andere, steilere Gerade wäre dagegen in dieser Beziehung denkbar, man müsste nur annehmen, dass c_m bis etwa $t = 800^\circ$ C. konstant bleibt, oder, dass es sich nach einer hyperbolischen Kurve ändert, die diese Gerade und eine nahe unter dem Anfangspunkte liegende Horizontale zu Asymptoten hat.

Diese Interpolation würde aber auch voraussetzen, dass allen Versuchen das gleiche Gewicht beigelegt werden darf. Das halte ich jedoch nicht für zulässig. Um diese Behauptung beweisen zu können, habe ich in der Figur die Versuche nach der Art des brennbaren Bestandtheiles unterschieden. Dabei beziehen sich die ausgefüllten Punkte auf die Versuche, bei denen H und O verbrannten,

unter Hinzufügung wechselnder Mengen von H, O oder N, oder auch von mehreren dieser Gase. Die beiden stehenden Kreuzchen wurden bei Vereinigung von Cl und H in überschüssigem H gefunden. Endlich die kleinen Kreischen stellen die Versuche dar, bei denen CO oder CH_4 in überschüssigem O oder CO, oder in O und N verbrannten.

Die Figur zeigt nun unverkennbar, dass die Versuche, bei denen der brennbare Bestandteil Kohlenstoff enthielt, stets einen bedeutend grösseren Wert für die Molekularwärme ergeben haben, als die übrigen Versuche mit gleicher höchster Temperatur. Mallard und Le Chatelier fügen ihrer Veröffentlichung in den Annales des mines auf Tafel XVII, Fig. 3, auch eine ähnliche Darstellung bei. Sie bezeichnen aber alle Punkte gleich und nehmen die vertikalen Koordinaten verhältnismässig kleiner, so dass dieser Unterschied nicht so deutlich hervortritt. Er scheint ihnen in der That auch entgangen zu sein. Doch stimmen die Versuche mit Kohlenstoff unter sich so gut überein, ebenso aber auch die übrigen unter sich und ist gleichzeitig der Unterschied zwischen beiden Gruppen so gross, dass es sich dabei nicht um zufällige Beobachtungsfehler handeln kann. Es muss also in den Versuchen selbst oder in der Art ihrer Verwertung ein Grund für diese Verschiedenheit vorhanden sein.

Nun sind sämtliche Versuche in wesentlich der gleichen Weise angestellt. Aus einigen gelegentlichen Bemerkungen von Mallard und Le Chatelier scheint auch hervorzugehen, dass sie chemische Analysen der Verbrennungsprodukte vorgenommen haben, um festzustellen, ob alle brennbaren Bestandteile wirklich richtig verbrannt sind und welche Wärmemenge frei geworden ist. Hier kann also die Ursache der Verschiedenheit jedenfalls nicht liegen.

Zur Berechnung der Molekularwärme der Gase aus Versuchen mit Verbrennung von Kohlenstoff muss die Molekularwärme der Kohlensäure bekannt sein. Diese ist auch von Mallard und Le Chatelier durch Vorversuche bestimmt worden. Die Beobachter haben daraus verschiedene Formeln hergeleitet, die nach einer Zusammenstellung auf Seite 526 für die mittlere Molekularwärme zwischen 0° und 2000° C. übereinstimmend 13,6 ergeben. Berthelot und Vieille haben bei ihren Versuchen die gleiche Grösse ebenfalls bestimmt, finden dafür aber 19,1. Hier liegt also jedenfalls

noch eine bedeutende Unsicherheit vor. Wenn der Wert 13,6 zu klein ist, so sind es voraussichtlich auch die Werte für tiefere Temperaturen, und dann musste sich die Molekularwärme der Gase zu gross ergeben. Doch möchte ich diesen Punkt nicht zu stark betonen. Die folgenden Betrachtungen werden nämlich zeigen, dass Mallard und Le Chatelier aus ihren übrigen Versuchen die Molekularwärme der Gase wahrscheinlich immer zu gross gefunden haben. Daher ist bei der Kohlensäure auch eher dieser Fehler zu erwarten, und der Grund dafür, dass die mit ihr bestimmten Molekularwärmen der Gase zu gross ausgefallen sind, wird an anderer Stelle gesucht werden müssen.

Nun haben die gleichen Beobachter im gleichen Bande der Annales des mines auch eine Versuchsreihe über die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Verbrennung in Gasgemengen veröffentlicht. Aus einer Zusammenstellung auf Seite 375 geht hervor, dass sich die Flamme in dem Gemenge $\text{CO} + \text{O}$ mit nur 2 m Geschwindigkeit fortpflanzt. Verdünnende Beimengungen verlangsamten die Fortpflanzung, was auch durch die Versuche von Berthelot und Vieille bestätigt wird. Auch Methan mit Luft verbrennt sehr langsam; es wurde eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von nur 0,62 m beobachtet. Wo CO oder CH_4 den verbrennenden Körper bilden, steigt daher der Druck verhältnismässig langsam, wie auch die einzige hierher gehörige Kurve zeigt, deren Anfang Mallard und Le Chatelier in Fig. 8 auf Taf. XV abgebildet haben. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass in diesem Falle die Korrektur des unmittelbar beobachteten höchsten Druckes recht unsicher wird, weil die Rückwärtsverlängerung der Abkühlungskurve jedenfalls steiler gerichtet sein sollte als der Anfang der Kurve selbst. Verlängert man stetig nach rückwärts, so muss sich hier, bei der grossen Länge der nötigen Strecke, der korrigierte Druck bedeutend zu klein ergeben, und das hat dann einen zu grossen Wert der berechneten Molekularwärme zur Folge. Namentlich diesem Umstande dürfte die Ausnahmestellung der Versuche mit Kohlenstoff zuzuschreiben sein. Leider ist keiner genügend ausführlich mitgeteilt, um ihn daraufhin genauer nachrechnen zu können.

Mag nun der Grund richtig sein oder nicht, jedenfalls wird man bei der Bestimmung des Verlaufes der Molekularwärme die

Versuche, bei denen die brennbaren Gase Kohlenstoff enthielten, ausscheiden müssen und nur die übrigen, besser unter sich stimmenden berücksichtigen dürfen. Diese lassen dann aber auch entschieden eine Gesetzmässigkeit erkennen.

Ständen nur diese Punkte zur Verfügung, wäre namentlich der Punkt für $t = 0$ unbekannt, so würde man die ganze Punktgruppe von $t = 1280^\circ$ bis etwas über 2000° unbedingt durch eine horizontale Gerade in der Höhe von $mc_m = 5,63$ ersetzen. Die übrigen Punkte deuten dagegen ebenso sicher auf eine starke Zunahme der Molekularwärme bei höherer Temperatur. Ein solcher Verlauf lässt sich aber mit der Unveränderlichkeit zwischen 0° und 200° mit dem dortigen kleineren Werte von 4,85 nicht in Einklang bringen. Man müsste nämlich in der Lücke zwischen 200° und 1280° eine mit einem Wendepunkte ansteigende Kurve einschalten; das wäre aber ein mindestens sehr unwahrscheinlicher Verlauf. Diese Schwierigkeit würde sofort verschwinden, wenn auch alle diese Werte etwas zu gross ausgefallen wären. Dabei handelt es sich um einen Unterschied von $5,63 - 4,85 = 0,78$, oder reichlich 16 % des kleineren Wertes. Der Mittelwert aller Versuche mit Kohlenstoff ist dagegen 6,86, das ist $6,86 - 5,63 = 1,23$ oder über 22 % mehr als der Mittelwert aus den übrigen Versuchen für t bis 2040° . Wenn nun unter den Versuchen derselben Beobachter Abweichungen von über 22 % vorkommen, so ist es zunächst durchaus nicht als unwahrscheinlich oder gar als unmöglich zu bezeichnen, dass gegenüber den Ergebnissen anderweitiger Beobachter Unterschiede von reichlich 16 % auftreten. Es fragt sich nur, ob sich für den Sinn dieser Abweichung eine wahrscheinliche Erklärung finden lässt.

Alle diese Versuche sind mit Gemengen angestellt, die ziemlich rasch verbrennen, so dass die aufgezeichneten Druckkurven, so weit solche mitgeteilt sind, eine besonders hohe erste Welle zeigen, der gegenüber eine zu niedrige Schätzung des wirklich erreichten Druckes nicht ausgeschlossen ist.

Bei den meisten dieser Versuche, nämlich bei allen durch ausgefüllte Kreischen dargestellten, wurde Wasserstoffgas als brennbarer Bestandteil benutzt. Und da ist es sehr wahrscheinlich, dass sich ein Teil des entstandenen Wasserdampfes an den ganz kalten Wandungen des Gefässes und namentlich in der am Boden be-

findlichen Wassermenge niedergeschlagen hat. Durch eine solche Kondensation verschwindet aber ein Teil des elastisch flüssigen Inhaltes des Gefäßes, und dadurch wird der höchste erreichte Druck verkleinert.

Die beiden Versuche endlich, die mit stehenden Kreuzchen bezeichnet sind, werden von Mallard und Le Chatelier selbst als weniger zuverlässig erklärt. Sie sind mit einem Gemenge von Chlor und Wasserstoff angestellt, und es zeigte sich, wie die Beobachter auf Seite 508 ihrer Veröffentlichung angeben, dass Chlor schon beim Einfüllen von dem am Boden des Gefäßes befindlichen Wasser rasch absorbiert wurde, so dass die Bestimmung der eingefüllten Menge Schwierigkeiten bot. Es ist nun nicht ausgeschlossen, dass bei der Drucksteigerung während des chemischen Vorganges noch weitere Chlormengen absorbiert wurden. Dadurch musste sich aber der höchste Druck ebenfalls zu klein ergeben.

Hiernach erscheint es berechtigt, anzunehmen, dass die ganze zweite Punktreihe auch noch zu hoch liegt.

Schon Zeuner hat die Zuverlässigkeit der von Mallard und Le Chatelier angestellten Versuche bezweifelt und will sie nicht als Beweis für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme der Gase gelten lassen¹⁾. Ich möchte noch weiter gehen. Ich möchte die gegenseitige Lage der Punkte in den Vordergrund stellen, aber nicht ihre absolute Höhenlage. Und da die zweite Gruppe bis etwas über 2000° C. entschieden auf eine horizontale Gerade hindeutet, während sich die erste auch ganz gut durch eine solche ersetzen lässt, da ferner triftige Gründe für die Annahme vorhanden sind, dass die gefundenen Molekularwärmen zu gross ausfallen mussten, so möchte ich die Ergebnisse der Versuche von Mallard und Le Chatelier sogar geradezu als einen Beweis dafür ansehen, dass sich die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen bis etwa 2000° C. **nicht** merklich ändert.

Die zweite Versuchsreihe, die von Berthelot und Vieille, ist bedeutend weniger umfangreich, indem sie nur sechs Versuche enthält, und sie beschränkt sich auch auf sehr hohe Temperaturen, die zwischen 2810 und 4394° C. liegen. Die Beobachter haben ihre Versuche durch die lineare Formel

¹⁾ Technische Thermodynamik, Bd. I, S. 141.

$$mc_m = 4,75 + 0,0016 (t - 1600) \quad (2)$$

dargestellt. Sie fügen hinzu, man könne diesen Zusammenhang so deuten, das die spezifische Wärme bis 1600° C. konstant sei. Wahrscheinlich wachse sie aber ununterbrochen, nur zwischen 0° und 200° so langsam, dass diese Zunahme den dortigen Beobachtern entgangen sei. Dann würde die Formel (2) besser durch eine andere zu ersetzen sein, die gegen die niedrigen Temperaturen asymptotisch verläuft¹⁾. In Ermangelung von Versuchen für Zwischentemperaturen haben sie sich aber mit der einfachen Formel (2) begnügt.

Aus dieser Gleichg. (2) für die mittlere Molekularwärme leiten sie dann für die wahre Molekularwärme das Gesetz

$$mc_v = 4,75 + 0,0032 (t - 1600) \quad (2^*)$$

ab. Dieses wäre aber nur dann richtig, wenn die Gleichung (2) bis $t = 0$ hinunter gelten würde. Folgt dagegen die mittlere Molekularwärme dem Gesetze:

$$\left. \begin{array}{l} 0 < t < t' : mc_m = a = \text{const.}, \\ t > t' : mc_m = a + b(t - t'), \end{array} \right\} \quad (3)$$

so wird zwar die wahre Molekularwärme auch für

$$0 < t < t' : mc_v = a = \text{const.}, \quad (4)$$

für höhere Temperaturen muss sie dagegen aus der ganzen zwischen 0 und t mitzuteilenden Wärmemenge Q berechnet werden. Diese ist mit mc_v :

$$Q = \int_0^{t'} a dt + \int_{t'}^t mc_v dt = at' + \int_0^{t-t'} mc_v d(t-t'),$$

während sie mit mc_m wird:

$$Q = mc_m t = at + b(t - t')t = at + bt'(t - t') + b(t - t')^2.$$

Setzt man beide Werte von Q einander gleich, so folgt:

$$\int_0^{t-t'} mc_v d(t-t') = a(t-t') + bt'(t-t') + b(t-t')^2,$$

und hieraus ergibt sich endlich für

$$t > t' : mc_v = a + bt' + 2b(t - t'). \quad (4^*)$$

Das Änderungsgesetz der Gleichung (3) für die mittlere Molekular-

¹⁾ Seite 71 ihrer Veröffentlichung.

wärme würde also erfordern, dass die wahre Molekularwärme bei $t = t'$ sprungweise von a auf $a + bt'$ ansteigt. Ein solcher Verlauf ist aber kaum wahrscheinlich. Das von Berthelot und Vieille angenommene Aenderungsgesetz von mc_m kann daher auch kaum richtig sein.

Wollte man für die wahre Molekularwärme auf das einfache Gesetz kommen, dass für

$$\left. \begin{array}{l} 0 < t < t' : \quad mc_v = a = \text{const.}, \\ t > t' : \quad mc_v = a + 2b(t - t') \end{array} \right\} \quad (5)$$

ist, so müsste die mittlere Molekularwärme gesetzt werden für:

$$\left. \begin{array}{l} 0 < t < t' : \quad mc_m = a = \text{const.}, \\ t > t' : \quad mc_m = a + bt \left(1 - \frac{t'}{t}\right)^2 \end{array} \right\} \quad (5^a)$$

Für höhere Temperaturen müsste man also eine Hyperbel annehmen, die bei $t = t'$ mit einer horizontalen Tangente beginnt. Die Versuche von Berthelot und Vieille werden dabei ganz gut wiedergegeben, wenn man, wie dort, $a = 4,75$ setzt und $b = 0,00214$ und $t' = 1200^\circ \text{C.}$ annimmt. Ein Stück dieser Hyperbel ist in der Figur gestrichelt eingezeichnet und mit 5 bezeichnet, während die nahe darunter liegende, voll ausgezogene geneigte Gerade 2 der Gleichung (2) entspricht.

Diese Interpolation setzt allerdings voraus, dass alle benutzten Versuche das gleiche Gewicht besitzen. Das ist aber schwerlich der Fall.

Schon die Figur zeigt, dass von den sechs überhaupt nur vorhandenen Versuchen zweimal je zwei Punkte sehr nahe zusammenfallen. Denkt man je die zwei nahen Punkte durch einen einzigen mittleren ersetzt, so bilden die jetzt noch vorhandenen vier Punkte fast genau ein schräg stehendes Parallelogramm. Die beiden Linien der Gleichungen (2) und (5^a) entsprechen angenähert seiner längeren Diagonale. Da aber seine beiden rechten Endpunkte eigentlich doppelt zählen, so könnte man ihnen auch das doppelte Gewicht beilegen und eine Linie annehmen, die näher an diesen Punkten liegt und mehr in der Richtung der steileren Seite des Parallelogrammes verläuft. Diese Linie würde erst bei einer höheren Temperatur als vorhin in die Horizontale a übergehen.

Unterstützt wird eine derartige Auffassung noch durch eine andere Ueberlegung. Alle sechs Versuche sind mit Cyan und gerade so viel Sauerstoff angestellt, dass beim chemischen Prozess Stickstoff und Kohlenoxyd entstehen mussten. Niedrigere Temperaturen sind durch Beimengung nur von überschüssigem Stickstoffe erreicht. Um den Einfluss solcher Beimengungen zu zeigen, habe ich in die letzte Spalte der Tabelle II noch, soweit sie auf Seite 41—45 der Veröffentlichung angegeben sind, die Zeiten τ in Tausendsteln von Sekunden aufgenommen, die zwischen der Einleitung der Entzündung und der Erreichung des höchsten Druckes verstrichen waren. Zur besseren Uebersicht habe ich die Werte von τ auch für einige Mischungen hinzugefügt, aus denen die Molekularwärme nicht berechnet worden ist. Alle diese Versuche sind mit dem kleinen Gefässe von 300 cm^3 angestellt.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass die Verbrennung durch die Beimengungen stark verlangsamt wird. Je mehr Beimengungen vorhanden sind, desto mehr Wärme muss daher während des chemischen Vorganges an die Wandungen verloren gehen, desto mehr also der erreichte höchste Druck erniedrigt werden. Da das bei der Umrechnung des Druckes auf das grösste Gefäss nicht berücksichtigt worden ist, so müssen die Molekularwärmen namentlich bei niedrigeren Temperaturen zu gross gefunden worden sein. Es erscheint daher durchaus zulässig, den Verlauf der Versuche von Berthelot und Vieille durch eine Linie darzustellen, die nicht schon bei 1600° oder gar 1200° , sondern erst bei etwa 2000° zu steigen beginnt, wodurch diese Versuche mit denen von Mallard und Le Chatelier, so wie ich sie glaube auslegen zu müssen, in befriedigende Uebereinstimmung gebracht werden würden. Zur Herleitung einer Formel für den aufsteigenden Teil der Linie sind aber die verfügbaren Punkte doch nicht zuverlässig genug.

Das Schlussergebnis der vorstehenden Entwicklungen würde also sein, dass bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier ziemlich bedeutende Fehlerquellen mit im Spiele gewesen sein müssen, die alle mehr oder weniger zu grosse Werte der Molekularwärmen zur Folge gehabt haben. Hält man sich mehr an den wesentlichen Verlauf der gefundenen Punktreihen und sucht diesen mit den sicheren Werten bei ganz niedrigen Temperaturen in Einklang zu bringen, so muss man annehmen, dass sich die Mole-

kularwärme der Gase bis gegen 2000°C . nicht merkbar ändert. Die Versuche von Berthelot und Vieille gestatten für dieses Gebiet keine Schlüsse, weil sie nur bei höheren Temperaturen an gestellt sind. Dagegen deuten beide Versuchsreihen mit Sicherheit darauf hin, dass die Molekularwärme bei Temperaturen über rund 2000°C . mit der Temperatur rasch wächst. So hohe Temperaturen kommen aber bei den technischen Anwendungen, namentlich den Wärmekraftmaschinen mit innerer Verbrennung, nicht vor, und man darf also bei diesen die spezifische Wärme der Gase unbedingt als konstant einführen.

Eine etwaige Abhängigkeit der Molekularwärme der Gase von ihrer Dichte lässt sich aus keiner der beiden Versuchsreihen nachweisen, weil die Dichten bei den einzelnen Versuchen viel zu wenig verschieden waren.

Zürich, Dezember 1898.
