

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXVII. Jahrgang 1897.

München.

Verlag der k. Akademie.

1898.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Ueber die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur.

Von L. Sohncke.

(Eingelaufen 3. Juli.)

Diejenige Wärmemenge, welche der Masseneinheit einer Substanz zuzuführen ist, um ihre Temperatur um 1° zu steigern, ist für viele Substanzen zwar nahezu, für keine aber in aller Strenge konstant, sondern sie wächst fast allgemein mit der Temperatur. So ist z. B. nach H. E. Wiedemann die specifische Wärme C_p einiger Gase bei konstantem Druck durch folgende Formeln als Funktion der Temperatur t darstellbar:

Ammoniak $C_p = 0,5009 + 0,000310 \cdot t = 0,5009 \cdot (1 + 0,00062 \cdot t)$

Stickoxydul $0,1983 + 0,000230 \cdot t = 0,1983 \cdot (1 + 0,00116 \cdot t)$

Aethylen $0,3364 + 0,000825 \cdot t = 0,3364 \cdot (1 + 0,00245 \cdot t)$

Nach demselben Beobachter liegt der Temperaturkoeffizient für die Zunahme der specif. Wärme bei verschiedenen Dämpfen zwischen 0,001 und 0,0045.¹⁾ Die von Hirn beobachtete Zunahme der spec. Wärme einiger Flüssigkeiten lässt sich zwar allgemein nicht durch eine zweigliedrige Formel darstellen. Bildet man aber, des einfacheren Vergleichs wegen, für das Intervall von 0 bis 100° doch eine solche, so erhält man Temperaturkoeffizienten zwischen 0,001 und 0,003, nur der des

¹⁾ Wenn Herr Linde für Luft von hohem Druck und niedriger Temperatur eine Abnahme der spec. Wärme mit zunehmender Temperatur konstatirt, so hängt das wohl damit zusammen, dass solche Luft nicht mehr sehr fern von der Verflüssigung ist.

Alkohol ist 0,0086. Bei festen Körpern endlich ist mit geringen Ausnahmen (z. B. Kohlenstoff) der Temperaturkoeffizient nur von demselben Betrage oder kleiner als bei den anderen Aggregatzuständen. Denn nach Bède ist z. B.

für Zink	$C_p = 0,0865 + 0,000088 \cdot t = 0,0865 \cdot (1 + 0,00102 \cdot t)$
„ Eisen	$0,1053 + 0,000142 \cdot t = 0,1053 \cdot (1 + 0,00135 \cdot t)$
„ Zinn	$0,0500 + 0,000088 \cdot t = 0,0500 \cdot (1 + 0,00176 \cdot t)$

Von der zugeführten Wärme dient bekanntlich nur ein Theil zur unmittelbaren Temperatursteigerung, d. h. zur Erhöhung der molekularen Fortschritts- resp. Schwingungsenergie, während ein anderer Theil zur Leistung äusserer und innerer Arbeit verbraucht wird. Bei festen Körpern ist nun, wegen ihrer sehr geringen thermischen Ausdehnung, die äussere Arbeit ganz unerheblich, und auch bei Flüssigkeiten ist sie noch sehr klein. Bei den Gasen ist sie freilich erheblich, aber sie ist, wegen der sehr angenäherten Geltung des Gay-Lussac'schen Ausdehnungsgesetzes, für dasselbe Gas von merklich gleicher Grösse bei verschiedenen Temperaturen.

Also kann die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur im Wesentlichen nur daher rühren, dass die gelegentlich der Temperaturerhöhung um 1° zu leistende innere oder Disgregations-Arbeit nicht für alle Temperaturen denselben Werth hat, sich vielmehr im Allgemeinen steigert mit der Temperatur.

Die innere Arbeit besteht selbst wieder aus zwei Theilen: nämlich aus derjenigen Arbeit, welche bei der Ausdehnung gegen die gegenseitigen Anziehungen der Molekeln zu leisten ist (ich nenne sie äussere Disgregationsarbeit), und aus der Arbeit, welche zur Auflockerung der einzelnen Molekeln und zur Vermehrung der Atombewegungen innerhalb der Molekeln verbraucht wird (sie möge innere Disgregationsarbeit heissen).

Bei idealen Gasen ist die erstere Disgregationsarbeit gleich Null, und auch bei den wirklichen Gasen ist sie unter den gewöhnlichen Bedingungen äusserst unerheblich, wie der be-

kannte Thomson-Joule'sche Versuch lehrt. Also kann die Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur bei den Gasen im Wesentlichen nur daher rühren, dass die Vermehrung der inneren Energie der einzelnen Molekeln bei höherer Temperatur einen grösseren Arbeitsaufwand beansprucht, oder dass die innere Disgregationsarbeit mit der Temperatur wächst, ein Schluss, den z. B. auch Hr. O. E. Meyer in seiner kinetischen Gastheorie II. Aufl. 1895 p. 134/135 bereits gezogen hat, und der auf Grund einfacher Vorstellungen über das Wesen der Molekularkräfte leicht verständlich wird, worauf aber hier nicht eingegangen werden soll.

Bedenkt man nun, dass die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur für die anderen Aggregatzustände von derselben Grössenordnung ist wie für die Gase, (der Temperaturkoeffizient für die Zunahme ist ja, wie ein Blick auf die obigen Zahlen lehrt, für Gase 0,001 bis 0,0025, für feste Körper durchschnittlich 0,001 bis 0,002, für Flüssigkeiten durchschnittlich 0,001 bis 0,003), so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, **dass**, wenigstens in hinreichender Ferne von einer Aggregatzustandsänderung, **die Aenderung der specif. Wärme mit der Temperatur überhaupt für alle Körper vornehmlich durch den Arbeitsaufwand zur Vermehrung der inneren Energie der Molekeln bedingt ist.**

Aus diesem Satze lässt sich eine einfache Folgerung ziehen und durch Beobachtungen prüfen. Wenn nämlich die Molekeln eines Körpers einatomig sind, so kann ihre innere Energie nicht vermehrt werden, d. h. die innere Disgregationsarbeit muss für sie $= 0$ sein (abgesehen höchstens von einem etwaigen geringen Betrage zur Erhöhung der Rotationsenergie). Nun ist bekanntlich die Molekel des Quecksilberdampfes einatomig. Macht man jetzt die Voraussetzung, dass das flüssige Quecksilber ebenfalls aus einatomigen Molekeln bestehe, so darf die specifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur nicht zunehmen. Und das ist es, was thatsächlich Herr Winkelmann schon 1876 beobachtet hat, und was seither noch durch zwei andere Beobachtungsreihen von H. Naccari

(1888) und von H. Milthaler 1889 bestätigt worden ist. (Vgl. z. B. Landolt-Börnsteins physik.-chem. Tabellen, 2. Aufl. 1894, p. 321.) Die spec. Wärme des Quecksilbees C_t erfährt sogar eine geringe Abnahme mit steigender Temperatur t , sie lässt sich nach H. Winkelmann durch die Formel darstellen:

$$C_t = 0,03336 - 0,0000069 \cdot t$$

Ferner ist der Cadmiumdampf einatomig. Macht man wieder die Voraussetzung, dass auch das feste Cadmium aus einatomigen Molekeln bestehe, so darf auch seine spec. Wärme mit steigender Temperatur nicht zunehmen. Und wirklich fand Herr L. Schütz (Wiedemanns Annal. 46. p. 184/185 1892), dass die spec. Wärme des Cadmiums zwischen -78° und $+20^{\circ}$ grösser war als zwischen $+20^{\circ}$ und $+100^{\circ}$. Indessen darf nicht verschwiegen werden, dass H. Naccari (Atti della R. Acc. di Torino 23, 1887) für die wahre spec. Wärme des Cadmiums ein solch aussergewöhnliches Verhalten nicht fand, sondern sie für das Intervall von Zimmertemperatur bis 320° durch die Formel darstellt $0,05461 + 433,4 \cdot 10^{-6} \cdot t$. Dieser Widerspruch fordert also zu neuen Beobachtungen auf. Endlich sei noch erwähnt, dass H. Schütz (l. c.) auch für Antimon ein entsprechendes Verhalten wie für Cadmium nachgewiesen hat, und dass schon 1886 die HH. Pebal und Jahn die spec. Wärme des Antimons von -76° bis 0° abnehmend und erst bei weiterer Temperatur zunehmend fanden. (Wiedemanns Annalen 27, 1886 p. 596.) Für dies Verhalten des Antimons steht die Erklärung noch aus.

Hiermit ist die Zahl der chemisch einfachen Körper erschöpft, deren specifische Wärme man als sinkend mit steigender Temperatur kennt oder vermuthet.

Während die obigen Ueberlegungen es ohne Weiteres begreiflich machen, dass bei Körpern mit einatomigen Molekeln eine Zunahme der spec. Wärme mit steigender Temperatur nicht stattfindet, so bleibt noch zu erklären, warum im Gegentheil eine Abnahme eintritt. Auch hiervon kann man sich im Allgemeinen Rechenschaft geben. Die gelegentlich der Tem-

peraturerhöhung um 1° zu leistende innere Arbeit besteht im vorliegenden Falle lediglich in der Ueberwindung der gegenseitigen Anziehungen der Molekeln (resp. in der Vermehrung der potentiellen Energie der Molekeln bei ihren vergrößerten Schwingungsbewegungen, vgl. Richarz Ueb. d. Ges. v. Dulong u. Petit Wiedemanns Annalen 48. 1893. p. 709/10), welcher Antheil vorher als äussere Disgregationsarbeit bezeichnet wurde. Nun sind bei höherer Temperatur, wegen der eingetretenen Volumvergrößerung, die Molekelschwerpunkte weiter auseinander gerückt als zuvor (oder anders ausgedrückt: es befinden sich weniger Molekeln innerhalb der Wirkungssphäre der einzelnen). In Folge dessen wirken die Molekeln mit geringeren Kräften aufeinander. Daher ist jetzt diese Disgregationsarbeit geringer als zuvor. Dieselbe Ursache ist offenbar bedingend für die Abnahme des Widerstandes gegen Formänderung (oder des Starrheitsmodulus) sowie des Youngschen Elasticitätsmodulus mit wachsender Temperatur; endlich auch für die Zunahme des thermischen Ausdehnungskoefficienten der festen Körper mit der Temperatur.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass bereits H. Heilborn (Zeitschr. f. physikal. Chemie. 1891. 7. p. 85) für das Quecksilber die Abnahme der spec. Wärme mit steigender Temperatur aus allgemeinen theoretischen Betrachtungen in Verbindung mit einer von Bosscha gegebenen Formel für die Ausdehnung des Quecksilbers abgeleitet hat. Doch sind seine Erwägungen mit den oben angestellten trotz gewisser Berührungspunkte nicht identisch.

Gegenwärtig sind es drei verschiedene physikalische Eigenschaften des Quecksilbers, welche sich auf die Einatomigkeit seiner Molekeln zurückführen lassen:

1. Der Zahlwerth des Verhältnisses C_p/C_v der beiden specifischen Wärmen des Quecksilberdampfes, der von Kundt und Warburg bekanntlich $= 1,67$, übereinstimmend mit der Theorie, ermittelt wurde.

2. Die Thatsache, dass C_v im Dampfzustand nur halb so gross ist als im festen, theoretisch abgeleitet von H. Boltzmann und von H. Richarz (a. a. O. p. 716).

3. Die Thatsache, dass C_p des flüssigen Quecksilbers mit steigender Temperatur abnimmt statt, wie bei fast allen anderen Substanzen, zu wachsen.

Es ist zu erwarten, dass die Untersuchung der Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur noch weitere Aufschlüsse auch über die Natur mehratomiger Molekeln zu liefern vermag.
