

§ 86. **Luftströmungen.** Bei der Ausdehnung durch Wärme muß das spezifische Gewicht eines Körpers abnehmen, da ja dieselbe Masse auf einen größeren Raum verteilt wird. Daraus folgt, daß z. B. in einer Stube die wärmere Luft stets nach oben strömen wird. Darauf beruht auch eine Art der Ventilation, indem in eine Öffnung an der Decke eine Flamme gestellt wird. Auf die ungleiche Erwärmung der Luft sind auch die Winde zurückzuführen, besonders die Passate. Am Äquator steigt die erwärmte Luft in die Höhe, und zu ihrem Ersatze strömt von den Polen her Luft dahin. Ebenso lassen sich die Winde erklären, die von der Küste nach der See und umgekehrt wehen.

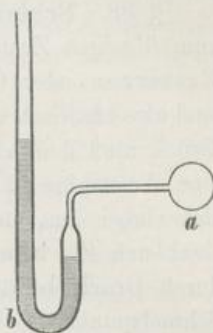


Fig. 57.

C. Anderung des Aggregatzustandes.

§ 87. **Druck und Wärme.** Bei genügender Wärmezufuhr wird die Vergrößerung der Intermolekularräume, die sich zunächst durch Ausdehnung der Körper kundgibt, so beträchtlich, daß ein höherer Aggregatzustand [§ 3] resultiert. Die Wärme repräsentiert also gewissermaßen eine zentrifugale Kraft: sie entfernt die Moleküle voneinander. Im Gegensatz dazu ist der Druck eine zentripetale Kraft: durch Kompression werden die Moleküle genähert. Er wirkt also in demselben Sinne wie die Kälte. Bei gleichem Druck erfolgt der Übergang in einen neuen Aggregatzustand stets bei derselben Temperatur. Wasser geht z. B. bei 100° (C) und 760 mm Barometerstand in Wasserdampf über. Man mag noch soviel Wärme zuführen, die Temperatur steigt nicht eher, als bis sämtliches Wasser in Dampf übergeführt ist. Früher sagte man, die zugeführte Wärme sei „latent“ geworden, da sie ja scheinbar verschwindet. Sie leistet aber eine bestimmte Arbeit, indem sie die Moleküle soweit voneinander entfernt, wie es eben für den luftförmigen Zustand charakteristisch ist. Man nennt sie heute Verdampfungswärme, und analog spricht man von Schmelzwärme. Umgekehrt wird beim Übergang von einem höheren zu einem niedrigeren Aggregatzustand Wärme frei, da für die verminderte potentielle Energie der Moleküle die kinetische größer wird. Druck muß nun den Übergang in einen höheren Aggregatzustand erschweren, weil er ja der Ausdehnung der Moleküle entgegenwirkt; d. h. es wird mehr Wärme dazu nötig sein, der Übergang erfolgt bei höherer Temperatur. Andererseits

begünstigt er natürlich den Übergang in einen niedrigeren Aggregatzustand.

§ 88. **Schmelzen und Erstarren.** Der Übergang vom festen zum flüssigen Zustande heißt Schmelzen, der umgekehrte Vorgang Erstarren oder Gefrieren. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sind also identisch und nur bezüglich des Ausgangspunktes verschieden. Druck muß den Schmelzpunkt erhöhen [§ 87], nur das Wasser bildet eine Ausnahme [§ 84]. Wenn es sich in Eis verwandelt, dehnt es sich dabei aus, und zwar mit einer enormen Gewalt. Umgekehrt zieht sich Eis beim Schmelzen zusammen, ein Prozeß, der offenbar durch Druck begünstigt werden muß, daher erniedrigt Druck den Schmelzpunkt des Eises. So kann man Eis unter hohem Druck beliebig formen (sog. Plastizität des Eises). Ferner beruht das Fließen der Gletscher darauf. Die Eismassen der Gletscher erfahren in engen Schluchten einen solchen Druck, daß trotz der großen Kälte eine Schmelzung stattfindet und der Gletscher fließt. Kommt er in breitere Bahnen, so gefrieren die Eismassen wieder (Regelation). Wichtig ist auch, daß der Schmelzpunkt von Legierungen meist tiefer ist als der der einzelnen Bestandteile.

§ 89. **Lösungen.** Zur Überführung eines festen Körpers in den flüssigen Zustand ist, wie gezeigt wurde, Arbeit nötig. Diese kann von außen durch Zufuhr von Wärme geleistet werden. Ein fester Körper kann sich aber auch spontan in einer Flüssigkeit auflösen, dann entzieht er die dazu nötige Wärme seiner Umgebung; es entsteht somit Abkühlung. Darauf beruhen u. a. die Kältemischungen. Bringt man z. B. gestoßenes Eis und Kochsalz zusammen, so verändern beide ihren Aggregatzustand, es entsteht eine Flüssigkeit von geringerer Temperatur. Bei manchen Lösungen findet allerdings eine Temperaturerhöhung statt; dann handelt es sich aber um chemische Verbindungen, z. B. beim Auflösen von Natrium in Wasser.

Ebenso wie Legierungen einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, ist auch der Gefrierpunkt einer Lösung erniedrigt. Meerwasser gefriert z. B. bei -2° . Die Gefrierpunkts- (bzw. Schmelzpunkts-) Erniedrigung (gewöhnlich mit Δ bezeichnet) ist nun erfahrungsgemäß proportional der Menge der gelösten Substanz, umgekehrt proportional der Menge des Lösungsmittels. Diejenige Gefrierpunktserniedrigung nun, die 1 Gramm Substanz in 100 Gramm Lösungsmittel bewirkt, heißt nach **RAOULT** reduzierte Gefrierpunktserniedrigung.

Die reduzierten Gefrierpunktserniedrigungen, die zwei Substanzen in einem und demselben Lösungsmittel unter sonst gleichen Verhältnissen be-

dingen, sind umgekehrt proportional den Molekulargewichten beider Substanzen. $t:t' = m':m$. (RAOULT'sches Gesetz.) Anders ausgedrückt: Das Produkt aus Molekulargewicht (m) eines gelösten Stoffes und der reduzierten Gefrierpunktserniedrigung (t) ist eine nur von der Natur des Lösungsmittels, nicht der gelösten Substanz, abhängige Konstante (k) und dient daher zur Bestimmung des Molekulargewichts. Letzteres ergibt sich ja ohne weiteres aus der Formel $mt = k$, wenn eben t und k bekannt sind. Für Wasser ist z. B. $k = 18,7$, für Benzol 49. Bedingen c Gramm Substanz in 100 Gramm Lösungsmittel gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung A , so ist $\frac{mA}{c} = k$, da $t = \frac{A}{c}$ ist.

Durch die Gefrierpunktserniedrigung A kann man aber auch die Anzahl der gelösten Moleküle, d. h. die molekulare Konzentration einer Lösung bestimmen. Denn es ist $\frac{c}{m} = \frac{A}{k}$. Da nämlich das Gewicht einer Substanz gleich dem Produkt aus der Anzahl ihrer Moleküle und dem Molekulargewicht ist, folgt daraus, daß die Zahl ihrer Moleküle dem Quotienten aus dem Gewicht der Masse und dem Molekulargewicht $\frac{c}{m}$ entspricht. $\frac{c}{m}$ ist also hier die Zahl der gelösten Moleküle in 100 Gramm Lösungsmittel. Aus der molekularen Konzentration kann man aber wieder den osmotischen Druck der Lösung berechnen [§ 44]. — Die Lehre von den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung wird auch Kryoskopie¹ genannt und findet gegenwärtig u. a. in der Medizin ausgedehnte Anwendung.

§ 90. **Sieden.** Wird durch Erwärmung eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so heißt das Sieden. Die Temperatur, bei der dies geschieht, wird Siedepunkt genannt. Derselbe ist bei gleichbleibendem Druck für dieselbe Substanz konstant; gewöhnlich wird er für 760 mm Barometerstand angegeben. Vermehrter Druck muß den Siedepunkt erhöhen, verminderter Druck ihn erniedrigen [§ 87]. In der Tat siedet z. B. Wasser auf dem Montblanc schon bei 84° und unter der Luftpumpe bei noch viel niedrigerer Temperatur. Diese Abhängigkeit vom Druck geht noch deutlicher hervor, wenn man als Siedepunkt die Temperatur definiert, bei der die Spannung des gebildeten Dampfes den auf der Flüssigkeit lastenden (Atmosphären-) Druck überwindet. Man kann also den Siedepunkt erhöhen, wenn man eine Flüssigkeit in einem fest verschlossenen Gefäße erhitzt; denn dann kann der Dampf nicht entweichen und vermehrt so den Druck. Darauf beruht der Papin'sche Topf. Das Sieden des Wassers wird dadurch begünstigt, daß beim Erwärmen eingeschlossene Luft und Kohlensäurebläschen ausgetrieben werden, und so gewissermaßen den molekularen Zusammenhang lockern. Durch wiederholtes Auskochen kann ganz luftfreies Wasser über den Siedepunkt erhitzt werden, ohne zu verdampfen. Man spricht dann von Siedeverzug

¹ κρύος Kälte, σκοπέω beobachten.

oder Überhitzung; die Verdampfung erfolgt hier plötzlich, explosionsartig. Andererseits können Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäßen, die vor Berührung geschützt sind, auch unterkühlt, d. h. bis unter den Gefrierpunkt abgekühlt werden. Sind Salze im Wasser gelöst, so wird im allgemeinen der Siedepunkt erhöht; dies und die Erniedrigung des Gefrierpunktes kann man so deuten, daß die Salzmoleküle bei Lösungen die freie Beweglichkeit der Moleküle des Lösungsmittels behindern. Jedenfalls ist die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung ebenso wie der osmotische Druck nicht von der Art, sondern von der Zahl der Moleküle abhängig [cf. § 44 u. 89].

§ 91. **Leidenfrost's Phänomen.** Kommt Flüssigkeit mit sehr heißen Metallen in Berührung, so bildet sich um sie eine Dampfhülle, die ein eigentliches Sieden verhindert. Ebenso ist die Erscheinung zu erklären, daß man die Hand in geschmolzenes Eisen stecken kann, ohne sich zu verbrennen; auch manche Gottesgerichte des Mittelalters gehören hierher. Sehr schön zeigt sich das Phänomen, wenn man eine kleine Flüssigkeitsmenge auf eine sehr heiße Unterlage von Metall bringt. Es bildet sich dann ein flachgedrückter Tropfen, der hin und her springt; er ruht gewissermaßen auf einem elastischen Polster, nämlich der Dampfhülle. Erst bei genügender Abkühlung, wenn die Spannung des Dampfes so klein geworden ist, daß er das Gewicht des Tropfens nicht mehr aushält, verpufft derselbe.

§ 92. **Verdunsten.** Das Verdunsten verhält sich zum Sieden wie die Auflösung eines Körpers zum Schmelzen. Beim Verdunsten wird also nicht durch Zufuhr von Wärme der Übergang in den luftförmigen Zustand bewirkt, sondern dieser erfolgt spontan. Und zwar kann man sich vorstellen, daß an den Grenzschichten von Flüssigkeiten die Moleküle bei ihren Schwingungen in die benachbarten Luftschichten gelangen und nicht mehr zurückkehren. Bei jeder Verdunstung wird eine bestimmte Arbeit geleistet, um den äußeren Luftdruck sowie die Kohäsion zwischen den einzelnen Flüssigkeitsteilchen zu überwinden. Da die hierzu nötige Energie nicht von außen (durch Erhitzen) zugeführt wird, so wird sie dem Körper selbst entzogen, dessen Temperatur infolgedessen sinkt. Hierauf beruhen die sogenannten Eismaschinen. Bei der von CARRE wird z. B. in einem Metallgefäße *A* eine Auflösung von Ammoniak in Wasser solange erhitzt, bis die Ammoniakdämpfe aus *A* nach einem damit verbundenen kleineren Zylinder *B* getrieben sind, wo sie wegen des größeren Druckes verflüssigt werden [§ 87]. Nun wird *A* energisch abgekühlt, und da kaltes Wasser Ammoniakdämpfe begierig absorbiert, findet in *B* eine rasche Verdunstung und somit Kälteerzeugung statt,

wodurch man Wasser zum Gefrieren bringen kann. Auf der Verdunstungskälte beruht z. B. auch die wohltätige Wirkung des Schweißes.

§ 93. **Gesättigter und ungesättigter Dampf.** Läßt man in einer genügend langen, mit Quecksilber gefüllten Röhre, die unten in ein weites Gefäß mit Quecksilber eintaucht, z. B. eine bestimmte Menge Äther aufsteigen, so wird dieser in dem TORRICELLI'schen Vakuum verdampfen. Durch die Spannung (Druck) des gebildeten Ätherdampfes wird die ursprünglich 760 mm hohe Quecksilbersäule nach abwärts gedrängt; ihre Höhe ist somit ein Maß für die Spannkraft des Dampfes. Die Verdampfung des Äthers hört aber bald auf, wenn nämlich die entstandenen Ätherdämpfe einen genügend großen Gegendruck auf den noch flüssigen Äther ausüben. Man sagt dann, der Raum über der Quecksilbersäule ist mit Ätherdampf gesättigt, oder auch kurz, der Ätherdampf ist gesättigt. Ein gesättigter Dampf ist demnach ein solcher, der aus der Flüssigkeit, aus der er entstanden ist, nichts mehr aufnehmen kann. Sobald dieser Zustand erreicht ist, nimmt die Quecksilbersäule eine konstante Höhe an. Wird nämlich der Raum, in dem der flüssige und dampfförmige Äther ist, vergrößert, so verdampft noch ein Teil der Flüssigkeit, bis der vergrößerte Raum wieder gesättigt ist; wird er verkleinert, so wird ein Teil des Dampfes kondensiert. Stets aber bleibt die Spannung die gleiche, was eben aus der gleichbleibenden Höhe der Quecksilbersäule hervorgeht. Die Spannung eines gesättigten Dampfes ist also vom Volumen unabhängig und zugleich ein Maximum (für die betreffende Temperatur). Einen größeren Druck durch Verkleinerung des Volumens zu erzielen, ist eben unmöglich, weil dann sofort ein Teil des Dampfes verflüssigt wird. Dagegen wird eine Erhöhung des Druckes herbeigeführt durch Erhitzen, indem dann neue Flüssigkeit verdampft, und zwar steigt der Druck gesättigter Dämpfe bei Temperaturerhöhung mehr an, als das GAY-LUSSAC'sche Gesetz besagt. Auch die Sättigungsmenge steigt mit der Temperatur. — Wird nun der Raum über der Quecksilbersäule so sehr vergrößert, daß schließlich aller Äther verdampft, so wird der Raum ungesättigt, oder, wie man gewöhnlich sagt, der Ätherdampf in jenem Raum ist ungesättigt. Charakteristisch für den ungesättigten Dampf ist also, daß er nicht mehr mit seiner Mutterflüssigkeit in Verbindung ist, die gewissermaßen das Magazin darstellt, aus dem das Sättigungsbedürfnis bei Volumsschwankungen befriedigt werden kann. Man kann nun auch ungesättigten Dampf dadurch erhalten, daß man gesättigten so lange erhitzt, bis alle Flüssigkeit verdampft ist. Aus diesem Entstehungsmodus ist der Name

überhitzter Dampf, der identisch mit ungesättigtem Dampfe ist, verständlich. Umgekehrt kann man aus ungesättigtem Dampfe auch auf zwei Wegen gesättigten herstellen, nämlich durch Druck und durch Abkühlung. Ein ungesättigter Dampf verhält sich wie ein vollkommenes Gas, gehorcht also den Gesetzen von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC [§ 82].

§ 94. **Dampfdichte.** Unter Dampfdichte (oder spezifischem Gewicht der Dämpfe) versteht man gewöhnlich das Gewicht einer Dampfmenge, bezogen auf ein gleich großes Volumen atmosphärischer Luft bei demselben Drucke und derselben Temperatur. Diese Größe ist deshalb wichtig, weil man daraus die Molekulargewichte chemischer Verbindungen berechnen kann.

Nach dem Gesetz von AVOGARDO sind in gleichen Volumina aller Gase gleichviele Moleküle enthalten. Die spezifischen Gewichte gleicher Gasvolumina sind daher (wenn Temperatur und Druck gleich sind) proportional den Molekulargewichten. Bezeichnet M_x das Molekulargewicht der untersuchten Substanz, M_h das des Wasserstoffs, und ist das spezifische Gewicht der ersteren bezogen auf Luft $= s$, das des Wasserstoffs $= 0,069$, so ist

$$M_x : M_h = s : 0,069.$$

Da nun $M_h = 2$ ist, so ergibt sich

$$M_x = \frac{2s}{0,069} = s \cdot 28,8.$$

Sehr gebräuchlich ist z. B. die Methode von HOFMANN, bei der die zu untersuchende Substanz in das Vakuum einer Barometerröhre gebracht und dort verdampft wird, indem man zwischen Barometerröhre und einen Mantel Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit leitet. So erhält man das Volumen, dessen Gewicht für Luft unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand einen bestimmten Wert hat. Das Gewicht des Dampfes ist identisch mit dem der verdampften Substanz.

§ 95. **Hygrometrie.** Für viele Zwecke ist es nötig, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu kennen, d. h. ihre Sättigung mit Wasserdampf. Man unterscheidet hierbei absolute Feuchtigkeit, d. h. die wirklich vorhandene Menge Wasserdampf in einem bestimmten Volumen, und relative, d. h. das Verhältnis der vorhandenen Wasserdampfmenge zu der, welche bei vollkommener Sättigung vorhanden wäre. Wärmere Luft braucht mehr Feuchtigkeit zur Sättigung als kalte; daher entstehen bei Abkühlung der Luft schließlich Niederschläge.

Der einfachste Feuchtigkeitsmesser, das Haarhygrometer¹ von SAUSSURE, beruht darauf, daß entfettetes Frauenhaar die Eigenschaft

¹ *ὕγρός* feucht.

hat, sich durch Feuchtigkeit auszudehnen. Diese Bewegung wird hier auf einen Zeiger übertragen, der vor einer Skala spielt.

Das DANIELL'sche Hygrometer benutzt den Taupunkt, d. i. diejenige Temperatur, bei der die Luft gerade mit Wasserdampf gesättigt ist; kühlt sich die Luft weiter ab, so schlägt sich der Dampf als Tau nieder.

Die Kugel *a* (Fig. 58) ist an der Außenseite vergoldet und halb mit Äther gefüllt; auch enthält sie ein kleines Thermometer. Sie geht über in die Röhre *b c*, die auf der anderen Seite ebenfalls mit einer Kugel *d* endigt, welche mit einem Musselinlappchen *e* umhüllt ist. Der ganze Apparat ist luftleer. Tropft man auf *e* Äther, so entsteht durch dessen Verdunstung Kälte, wodurch die Ätherdämpfe in *d* verflüssigt werden. Dies hat wieder zur Folge, daß der Äther in *a* verdampft und dadurch die Kugel *a* abkühlt. Wird die Abkühlung so stark, daß die Außenluft ihren Wasserdampf nicht mehr binden kann, so beschlägt sich *a* mit einem feinen Tau. Die Temperatur, bei der dies geschieht, wird am Thermometer in *a* abgelesen, und in einer Tabelle nachgesehen, welche maximale Sättigungsmenge ihr entspricht. So findet man die absolute Feuchtigkeit, aus der wieder leicht die relative zu berechnen ist.

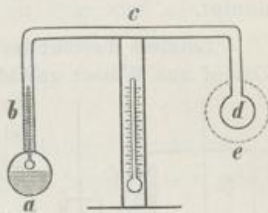


Fig. 58.

Sehr einfach findet man den absoluten Feuchtigkeitsgehalt auch, wenn man ein bestimmtes Volumen Luft durch eine Röhre mit Chlorcalcium leitet, dessen Gewichtszunahme dann direkt den Wassergehalt der Luft angibt.

§ 96. **Kondensation; kritischer Punkt.** Wie Flüssigkeiten in Dämpfe übergehen können, so ist auch der umgekehrte Vorgang möglich. Man spricht dann von Kondensation¹ oder Verflüssigung. Nach den angeführten Prinzipien ist klar, daß hierzu entweder Druck oder Kälte oder, noch besser, beides erforderlich ist. Früher unterschied man die sogenannten permanenten oder inkoörziblen Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Luft, bei denen die Kondensation nicht gelang, von den coörziblen. Heute können dieselben aber auch verflüssigt werden, seitdem man weiß, daß dazu der Druck selbst von Hunderten von Atmosphären nicht allein imstande ist, sondern daß diese Verwandlung stets unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten kritischen Temperatur, geschehen muß. Dieselbe ist z. B. für Kohlensäure 31°. Man kann nun Dämpfe von Gasen scharf trennen, indem man sie als luftförmige Körper definiert, die sich unterhalb ihres kritischen Punktes befinden, also durch Druck allein kondensierbar sind.

¹ *condenso* verdichten.

