

Multiplikative Eigenschaften.

Von Professor Dr. M. TRAUTZ, Heidelberg.

Mitteilungen aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Nr. 4.¹⁾

(Vortrag vor der Chem. Gesellschaft Heidelberg, Juli 1928.)

(Eingeg. 27. November 1928.)

Inhalt: Die additive Mischungsregel; ihre molekulartheoretischen Gültigkeitsgrenzen. — Das multiplikative Massenwirkungsgesetz. — Im Rahmen dieser Gegenüberstellung Bericht über einige eigene Arbeiten! — Daltons Teildruckgesetz; Abweichungen davon. — Elektrische Differentialmethode zur C_v -Messung an Gasen. — Mischungsgesetz von Gasreibung und -wärmeleitung. — Übersicht über die additiven Flug- und multiplikativen Stößeigenschaften von Gasen.

A. 1. Der Chemiker gewinnt seine Stoffe durch Mischung. Der Physiker lehrt die Eigenschaften der Gemische messen und die ihrer Bestandteile. Der Physikochemiker sucht die meßbaren Eigenschaften der fertigen Mischungen mit denen der Bestandteile gesetzmäßig zu verknüpfen. Diese höchst allgemeine und wissenschaftlich wie technisch wichtige Aufgabe ist erst für bestimmte Klassen von Fällen gelöst. Der Anorganiker ist darauf angewiesen, wenn er seine Komplexsalze in Lösungen nachweisen und quantitativ bestimmen will; wer die Kunst der organischen Synthese freien Radikalen zuwendet, bedient sich der Zusammenhänge zwischen Konzentration und optischer Absorption. Ein Anderer bedarf der Kenntnis, wie weit natürliche Rotation sich in Mischungen additiv verhält. Dieser leitet Enzymgehalte aus den Eigenschaften von Mischungen ab; jenem nützen Additivitäten im Röntgenverhalten von Kristallen. Die quantitative Spektralanalyse zieht die quantitativen Schlüsse auf die Menge der Bestandteile aus dem Verhalten der Mischung: Die Mischungsgesetze der Eigenschaften sind der Mittelpunkt aller der Analyse, die auf Trennung der Stoffe verzichtet.

2. Wie das Verhalten einer Mischung, wie ihre Eigenschaftsgrößen von der Menge der Bestandteile abhängen, das spricht sich in der Form des Gesetzes aus, das beide verbindet. Wohl die wichtigsten Gegenpole solcher Formen sind die Mischungsregel auf der einen Seite, das Massenwirkungsgesetz auf der anderen. Additiv die eine, multiplikativ das andere.

Additiv nennen wir bekanntlich eine Eigenschaftsgröße, wenn wir sie für jeden Bestandteil einer Mischung mit seinem Anteil am ganzen Gemisch multiplizieren müssen, und die Summe dieser Produkte die Eigenschaftsgröße der Mischung angibt:

$$E_m = \sum E_a$$

Zweifelloos besteht eine alte Tradition aus methodischen Gründen, die Geltung der Mischungsregel allenthalben zu vermuten, am stärksten in der Chemie, wo man, von der additiven Analysenberechnung ausgehend, jede andere Gesetzmäßigkeit tunlichst an Additives anzugleichen sucht. Dort, wo das nicht gelingt, blieb die praktische Befahrenheit in der Benützung der betreffenden Gesetze auffallend lange im Rückstand. Das haben wir alle noch am Massenwirkungsgesetz, einer typisch multiplikativen Beziehung, in vergangenen Jahren oft im Praktikum erlebt. Multiplikativ ist dies Gesetz insofern, als darin die Anteile der Stoffe, ihre Konzentra-

tionen, zum gegenseitigen Produkt verbunden sind. Zudem sind sie noch mit der Geschwindigkeitskonstante, einer gegenseitigen Eigenschaftsgröße der reagierenden Stoffe, multipliziert. Wo überhaupt verschiedene Stoffe im homogenen System gegenseitige Eigenschaften ausüben, da multiplizieren sich diese miteinander.

Einseitige und gegenseitige, man könnte auch sagen individuelle und soziale, und demgemäß additive und multiplikative Eigenschaften, bei Molekularbetrachtung Flug- oder Stößeigenschaften, dieser Unterschied zieht sich durch die ganze Naturwissenschaft, soweit darin von Einzelkörpern die Rede ist, mögen diese Einzelkörper Organismen oder Molekeln, Stoffe oder Phasen sein.

3. Manche physikalische Eigenschaften sind in allen diesen vier Gruppen vorhanden, und da stets additiv. Die Masse z. B., oder wie der Chemiker sagt, das Gewicht, hängt von der Vergesellschaftung der Molekeln nicht ab. Es ist wohl die Eigenschaft, deren Additivität am bekanntesten ist. Von dieser Additivität der Gewichtsmengen macht die Naturwissenschaft, im besonderen die Chemie, tausendfach Gebrauch.

Das Gewicht steht als Faktor in einer Eigenschaftsgröße, wenn sie eine Kapazitätsgröße ist wie z. B. die Wärmekapazität. Für nebeneinandergestellte Körper braucht man z. B. nur ihre Wärmekapazitäten, ihre Wasserwerte zu addieren, so ist ihre Summe die Gesamtwärmekapazität. Die Eigenschaftsgröße des Systems ist dann die Summe der Eigenschaftsgrößen der Bestandteile.

Durchdringen sich die Körper aber molekular, so kann die Additivität z. B. der Wärmekapazität versagen. Bei Gasen freilich ist sie noch immer additiv, sofern nichts Chemisches in ihnen geschieht. Das gibt sich kund in der bekannten thermodynamisch wichtigen Unabhängigkeit ihrer spezifischen Wärme von der Verdünnung.

4. Daran läßt sich die übliche Erweiterung des Additivitätsbegriffs besonders einfach fassen: Meist interessiert ja nicht die Menge, sondern die Qualität der Stoffe. Deshalb betrachtet der Physiker an Stelle der Wärmekapazität gern den Quotienten $\frac{\text{Wärmekapazität}}{\text{Masse in Gramm}}$ = spezifische Wärme; der Chemiker wählt als Masseneinheit das Mol und definiert: $\frac{\text{Wärmekapazität}}{\text{Molzahl}} = \text{Molwärme}$.

Damit sind an Stelle der absoluten die spezifischen bzw. molaren Größen getreten, ein Vorgehen, das man bekanntlich auch anderweit übt. Die spezifische Wärme ist dann also die Wärmemenge in Cal., deren Zuführung die Temperatur eines Gramms Gas um 1°

¹⁾ 1. Mitt. Journ. prakt. Chem. 116, 205/228 [1927]. Die 2. und 3. Mitteilung s. Ann. d. Physik (4) 83, 457/497 [1927]; 86, 1/85 [1928].

steigert. Bei 1 Mol. statt 1 g haben wir die Molwärme. Am einfachsten als C_v ist sie definiert, wenn bei der Erwärmung das Gasvolumen konstant gehalten wird. Man erhält jetzt die mittlere Molwärme C_m aus der Wärmekapazität einer Mischung:

$$W_m = W_1 + W_2 + \dots \quad (1)$$

worin rechts die Summe der Kapazitäten der Bestandteile steht, wenn man alles durch die Gesamtmolzahl $m_1 + m_2 + \dots$ dividiert:

$$C_m = \frac{W_1 + W_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots} \quad (2)$$

Da die Molwärmen der Bestandteile C_1, C_2, \dots durch $\frac{W_1}{m_1}, \frac{W_2}{m_2}, \dots$ gegeben sind, so brauchen wir nur jeden

Summanden auf der rechten Seite von (2) mit dem zugehörigen $\frac{m_1}{m_1}$ bzw. $\frac{m_2}{m_2}$ usf. zu erweitern, und die Ab-

kürzungen C einzuführen, so erscheint die Mischungsregel, angewandt auf die Molwärme von Gasmischungen: Die Molwärme der Mischung ist die Summe der mit den Anteilfaktoren multiplizierten Molwärmen der Bestandteile. Und die Mischungsregel lautet allgemein: Die molare (bzw. die spezifische) Eigenschaftsgröße einer Mischung ist die Summe der molaren (bzw. spezifischen) Eigenschaftsgrößen der Bestandteile, deren jede mit dem relativen Gehalt der Mischung an ihm zu multiplizieren ist:

$$R_m = \frac{R_a \cdot a + R_b \cdot b + \dots}{a + b + \dots} \quad (3)$$

Nach dieser Mischungsregel, also einfach verallgemeinerter arithmetischer Mittelung gibt die Eigenschaftsgröße R_m im binären Mischungsdiagramm eine gerade Linie und im ternären eine Ebene.

5. Statt auf Mischungen kann man die Regel²⁾ ebenso auf Verbindungen beziehen. Dann sind R_m die molekulare Größe, R_a die atomaren Größen, die a, b , usf. die von der chemischen Formel angegebenen Atomzahlen in einem Mol., und im Nenner steht der Betrag 1, (entsprechend 1 Molgewicht). In dieser Form, als Verbindungsregel, ist die Mischungsregel dem Chemiker ebenfalls vertraut, der sie hundertfach bei Messung der Molrefraktion benützt.

6. Der Geltungsbereich der additiven Beziehung, des Summengesetzes bzw. der Mischungsregel ist leicht molekular zu begreifen: Additive Eigenschaften können nur solche sein, die man entweder durch die Kraftfelder anliegender anderer Atome und Molekeln gar nicht beeinflussen kann, und die man sich deshalb tief im Innern des Atoms oder der Molekel lokalisiert denkt: Kerneigenschaften und solche der innersten Schalen. Das sind z. B. Masseneigenschaften, radioaktive und ein großer Teil der Röntgeneigenschaften.

Wenn aber die Eigenschaft mindestens teilweise in den Außenbezirken von Atom oder Molekül lokalisiert ist, so kann sie bloß noch für ideal verdünnten Gaszustand, also hinreichend großen Abstand der Molekeln additiv sein: Eigenschaften freiliegender Gasmolekeln, Flugeigenschaften von Gasmolekeln. Damit ist der Geltungsbereich der so häufig überschätzten und dann oft mißbrauchten Mischungsregel gegeben.

B. Wir wollen jetzt einen kurzen Bericht über manche Arbeiten, die uns in den letzten Jahren beschäftigt haben und auch für die nächste Zukunft noch beschäftigen werden, in den Rahmen einer Gegenüber-

stellung der additiven und der multiplikativen Eigenschaften fassen. Denn die additiven sind gut bekannt und jedermann vertraut und spielen auch für uns die Rolle wichtiger Hilfsgrößen, z. B. die Molwärme C_v . Die multiplikativen sind methodisch durch die beiden Grundgedanken unseres Vorgehens, die Benützung der Begriffe Aktivierungsenergie und Stoßzahl als ein wohlabgeschlossenes Gebiet, man könnte sagen, als das Reich der chemischen Erscheinungen zu erkennen; anders gesagt, als das der Nahewirkungen im Gegensatz zu dem der fehlenden Wechselwirkung. Bei Gasen, wo ein gut zugängliches Übergangsgebiet existiert, hat das Versagen der Additivität ein Hinzunehmen multiplikativer Beziehungen im Gefolge, wodurch man wieder mit der Erfahrung in Einklang kommen kann. Statt der einfachen Summenreihe, mathematisch gesprochen, erscheint ein quadratisches Schema aller Zweierkombinationen, eine Matrix. Ein Beispiel dafür sind die Messungen über das Versagen des Dalton'schen Teildruckgesetzes. Wir haben hier bekanntlich ein Summengesetz: Gesamtdruck gleich Summe der Teildrucke. Es versagt, wie alle Gasgesetze, wenn die Verdünnung nicht unendlich ist. Wie diese Abweichungen von Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis abhängen, haben wir gemessen³⁾ und mit rechnerischen Ansätzen von Laars⁴⁾ verglichen. In erster, für die Praxis meist ausreichender Näherung kommt man mit seinen Formeln aus, doch stellen sie den Sachverhalt nicht innerhalb unserer Fehlergrenzen dar. Die Ausdrücke für die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz, einem typisch additiven, gewinnt man durch multiplikative Ansätze. Übrigens sind diese Dalton-Abweichungen von derselben Größenordnung wie die sonstigen Gasunvollkommenheiten und können etwa bei Analysen von Schwefeldioxyd-Wasserstoff-Mischungen gegen 1% Fehler bedingen, also ganz merklich sein, wenn man sie etwa vernachlässigen wollte.

Die Mischungsgesetze der Eigenschaften haben nicht bloß praktisches Interesse, sondern aus ihrer Form leiten sich Schlüsse ab auf das Wirken der Molekularkräfte, etwa auf die Lebensdauer von Zweierstoßpaaren usf. In der Tat haben wir solche auf diesem Wege aus den Abweichungen vom Daltongesetz ermittelt⁵⁾.

Greifen wir bei diesem Anlaß nochmals auf die Begründung der Geltungsgrenzen der Mischungsregel (MR.) bei Eigenschaften idealer Gase zurück und sehen wir zu, wo sie bei den von uns untersuchten Eigenschaften besteht, wo sie versagt, und was dann an ihre Stelle tritt.

1. Für die Molwärmen idealer Gase gilt die MR. ganz genau.

2. Für die Reibung und Wärmeleitung idealer Gase versagt sie ganz und gar.

3. Geltung bei Reaktionsgeschwindigkeit oder Gleichgewicht von Gasen anzunehmen, diskutiert man gar nicht.

C. Anlässlich Punkt 1 sei kurz über unsere Messung von C_v mit der elektrischen Differentialmethode berichtet⁶⁾. Mehr als zwei Jahrzehnte liegt der Beginn der Arbeiten zurück, die das Ziel hatten, die spezifische Wärme der verschiedensten Gase, bei konstantem Vo-

³⁾ O. Emert, Inaug.-Diss. Heidelberg 1926. M. Trautz und O. Emert, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 150, 277—303 [1926].

⁴⁾ Die Zustandsgleichung, von J. J. van Laar. (Voß 1924.)

⁵⁾ M. Gürsching, Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

⁶⁾ Ausführlich s. M. Trautz, Ann. d. Physik 83, 457 ff. [1927]. M. und O. Trautz, ebenda 86, 1 ff. [1928].

²⁾ M. Trautz, Lehrbuch d. Chemie II, S. 230 [1922].

lumen, also eine Eigenschaftsgröße genau zu bestimmen, die bisher zu den schwerst zugänglichen gehört hat. Dabei bedürfte ihrer Kenntnis der Praktiker, der Gaschemiker wie der Wärmeingenieur in der Industrie nicht minder dringend wie der Atomphysiker und der Spektraltheoretiker. Wollen wir nämlich Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten weiter erforschen, so müssen wir auch ihre Berechenbarkeit im Rahmen der Thermodynamik fördern. Da spielt die spezifische bzw. die Molwärme eine höchst wichtige und sehr unbequeme Rolle:

„Die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht chemischer Vorgänge mit Gasen sind nur dort und dann hinreichend berechenbar, wenn man über die spezifischen Wärmen der Gase theoretisch und experimentell weiterreichende Kenntnisse hat, als das heute bei den meisten Gasen der Fall ist.

Bei fast jedem Fortschritt in der Thermodynamik und Kinetik der Gase, soweit er empirischer Natur ist, bedarf man genauer Kenntnis der spezifischen Wärmen. Diese Notwendigkeit reicht bis in die Aufgaben der heutigen Atomdynamik hinein. Die Quantentheorie hat hier zuverlässige Tatsachen nötig.

Alle wärmetechnischen Berechnungen für chemische Vorgänge mit Gasen sind an die Kenntnis der spezifischen Wärmen auch in solchen Temperaturgebieten und an solchen Gasen gebunden, wo man die spezifischen Wärmen nicht messen kann, sondern nur theoretisch zu ermitteln vermag. Damit eine solche Theorie ausreichend sicher arbeitet, muß sie im meßbaren Gebiet ausreichend scharf prüfbar sein und sich auch auf solche Molekeln genähert anwenden lassen, von denen man nur die chemischen Formeln anschreiben kann. Beides ist nur möglich, wenn die Messungen im Meßbarkeitsbereich sicher und sehr genau sind“).

2. Daß man hier aber in der Tat bisher erst recht Unbefriedigendes weiß, zeigt ein Blick in die großen Tabellenwerke und Handbücher. Nur auf Promille unsichere Zahlen stehen da bloß für ganz wenige permanente Gase, sowie für hochgedrückte Dämpfe. Die Arbeiten der P. T. R., die von Knoblauch, Jakob, Mollier, Eucken u. a. sind hier mit Bewunderung zu nennen. Bei vielen anderen Zahlen hat man mit Prozenten, oft mit 5–10% an Unsicherheit zu rechnen. Nicht ohne Nachdenklichkeit betrachtet man gar die Angaben über den Diäthyläther, die zwischen den Zahlen 23 und 83 schwanken. Keine C_v -Meßmethode findet man, die gerade die hochmolekularen Dämpfe umspannt und die gewünschte Beziehung zwischen chemischer Formel und Zahlwert der spezifischen Wärme erkennen läßt.

3. Schlagen wir den theoretischen Abschnitt aus Schrödingers Meisterhand im Handbuch der Physik nach, so bringt er uns zuerst klar durch alle Pfade des theoretischen Labyrinths, führt aber zuletzt selbst für den einfachsten Fall, den des Wasserstoffs, drei angepaßte Gewichte ein und illustriert damit, daß auch die schärfste Theorie hier noch nicht genug und auch nur der Größenordnung nach voraussagen konnte; es sei hinzugefügt, es ist im allgemeinen viel zu wenig und unsicher, um Messungen entbehren zu können. Und daran ist der Mangel an guten und zahlreichen Beobachtungsdaten schuld.

4. a) Woran liegt die Schwierigkeit der C_v -Messung? Nun, es gibt keine Wärmeisolatoren!. Elektrizität isoliert man mit den bekannten Mitteln. Aber die allgegenwärtige Wärme wandert frei als Strahlungs-, Leitungs- oder Strömungswärme. Also kann, weil die zugeführte

Wärmemenge immer auf die Dauer wegfällt, C_v -Messung nur mit Benützung kurzer Versuchsdauer möglich sein.

b) Zweitens muß man die Gase in Gefäße mit festen oder flüssigen Wänden einschließen. Werden diese aber bei der Wärmezufuhr mit erwärmt, so nehmen sie das Hundert- oder Mehrhundertfache an Wärme auf als das Gas darin, denn seine und ihre spezifische Wärme ist etwa gleich, das Gefäßgewicht aber im genannten Verhältnis größer als das des Gasinhalts. Damit wird es unmöglich, die Wärmemenge, die zur gemessenen Temperatursteigerung gehört, hinreichend genau zu bestimmen.

c) Eine dritte Erschwerung hängt ebenfalls mit der geringen Dichte der Gase zusammen. Sie käme auch bei kleiner Wärmekapazität des Gefäßes zustande und bedingt, daß trotz der schlechten Wärmeleitung der Gase doch eine vorzügliche Temperaturleitung besteht: Temperaturleitung ist bekanntlich als $\frac{\text{Wärmeleitung}}{\text{spez. Volumenwärme}}$ definiert, d. h. schon eine kleine, aus dem Gas abwandernde Wärmemenge läßt seine Temperatur bereits auf die der wärmeempfangenden Umgebung absinken.

5. Wie kann man trotz dieser ungünstigen und unumgänglichen Bedingungen, die uns die Wärmeeigenschaften der Gase auferlegt haben, die Gasmolwärme für gewöhnliche Temperaturen sicherer und genauer messen als auf jedem anderen Weg?

Führen wir einer bestimmten bekannten Menge eines Gases oder Gasgemisches eine bekannte Wärmemenge z. B. elektrisch zu und messen die Temperatursteigerung; dann liefert der Quotient

$$\frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Gasmasse in Mol} \times \text{Temperatursteigerung}}$$

die Molwärme. Sehen wir zu, wie das in praxi vor sich geht.

Von der Wärmemenge verlangt man sonst, daß sie das ganze Gas gleichförmig erwärmt. Tut sie das wirklich, so gibt man aber mehr Wärme an das Gefäß als an das Gas; und gleiches gilt vom Thermometerkörper, denn das Gas hat eine zu kleine Masse im Verhältnis zu den festen Körpern. Die Temperatursteigerung, die doch gerade gemessen werden soll, wird durch Wärmeabfluß nach allen Seiten gestört, und verteilt sich deshalb im Gas ungleich.

Den Gaszustand des Meßgutes, der bisher allen Methoden im Wege stand, wandten wir zu unserem Vorteil, indem wir 1. das Gas zu seinem eigenen Isolator machen; seine vorher störende schlechte Wärmeleitung tritt damit in unseren Dienst. Wir heizen das Gas nur im Zentrum. 2. machen wir das Gas zu seinem eigenen manometrischen Thermometer, denn Rechnung zeigt, daß die Drucksteigerung in ungleichförmig beheiztem Gas dieselbe ist, wie sie gleiche Heizwärme bei gleichförmiger Verteilung erzeugt. Wir messen Drucke. 3. Wir verwenden das Gas nur zu Relativmessungen im Vergleich mit der bekannten Molarwärme anderer Gase, nämlich der von Edelgasen, für die C_v gleich $3R/2$ ist. Das geschieht mit einem Differentialverfahren. Wir messen also jetzt Druckdifferenzen bzw. bringen die auftretenden Druckdifferenzen durch Verkleinerung der zu schwach erwärmten, d. h. zu großen Gasmenge auf der einen Seite des Differentialmanometers auf Null herab.

6. Man vereinigt je zwei Differentialversuche zu einem Doppelversuch in folgender Weise:

a) In einer Flasche sind bestimmte Luftvolumina über Öl absperrbar. Sie heiße die Ölflasche und bezieht

?) M. Trautz, Ann. d. Physik l. c.

bei jedem Versuch eine genau reproduzierbare Heizwärme aus einem kleinen Lamellenheizkörper. An ihm steigt dabei ein Gaswölkchen hoch. Der Gasraum steht durch ein Differentialmanometer, eine Drucklibelle, mit dem Gasraum der zweiten, der Meßflasche konstanten Volumens, in Verbindung. Auch diese erhält eine genau reproduzierbare Heizwärme bei jedem Versuch.

b) Beim ersten Versuch enthält sie Luft. Man stuft die Ölmenge in der gegenüberliegenden Ölflasche dabei so lange, bis bei gleichzeitiger Beheizung beider Flaschen, die $\frac{1}{7}$ Sekunde dauert, das Differentialmanometer in Ruhe bleibt. Das ist der Normierungsversuch. Hier stehen die Luftmengen in beiden Flaschen im Verhältnis der Heizwärmen.

c) Beim zweiten Versuch enthält die Meßflasche ein Meßgas von anderer Wärmekapazität, als sie die Luft, das Normiergas, gehabt hatte. Daher ändert man jetzt die Ölfüllung der Ölflasche, d. h. die Luftmenge in ihr so lange ab, bis bei gleichzeitiger Beheizung mit den vorhin benutzten Wärmemengen das Manometer in Ruhe bleibt. Das ist der Meßversuch. Hier stehen die Wärmekapazitäten von Luft (in der Ölflasche) und Meßgas (in der Meßflasche) im Verhältnis der Heizwärme.

d) Beide Versuche zusammen heißen der Doppelversuch. Da gleiche Volumina verschiedener Gase (in der Meßflasche) gleiche Molzahlen sind, so stehen im Doppelversuch die Luftvolumina in der Ölflasche im Verhältnis der Molarwärmen C_v der beiden Gase in der Meßflasche:

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{V}{V_0} \quad (4).$$

Die Indices 0 beziehen sich auf Normiergas C_{v_0} und Normiervolumen V_0 .

Das war das Prinzip der Messungen.

7. a) Weil auch die Luft in der Ölflasche je verschiedenen Zustand z. B. Temperatur haben kann und wird, so tritt zu $\frac{V}{V_0}$ der Faktor $\frac{C_0}{C_0}$, fast gleich 1, das Verhältnis der Molwärmen der Luft in der Ölflasche in beiden Teilen des Doppelversuchs.

b) Weil die Gase unvollkommen, so tritt das Verhältnis der wahren Dichten $\frac{D}{D_0}$

c) und das der wahren Druckkoeffizienten $\frac{\gamma_0}{\gamma}$ hinzu, von Meß- und Normalgas, unter den Bedingungen, worunter sie abgeschlossen wurden. Auch diese Faktoren, nahe gleich 1, sind aus Zustandsgleichungen berechenbar.

d) Weil in manchen Fällen auch die Volumina von Meß- und Normiergas nicht gleich genommen werden können, so tritt dafür $\frac{V_0}{V}$, ebenfalls nahe 1, hinzu, und man hat:

$$\frac{C_v}{C_{v_0}} = \frac{V}{V_0} \cdot \left[\frac{C_0}{C_0} \cdot \frac{D}{D_0} \cdot \frac{V_0}{V} \cdot \frac{\gamma_0}{\gamma} \right] \quad (5).$$

Soweit ist alles äußerst einfach.

8. a) Die Tatsache räumlich-zeitlich ungleichförmiger Beheizung ist aber jetzt zu berücksichtigen. Sie hat den Zweck und die Wirkung, den größten Teil des Gases, den Gasmantel, als Isoliermittel für einen kleinen, unmittelbar geheizten Teil, das Wölkchen, anzustellen und dabei auch die Druck übertragende Gassäule im Verbindungsrohr zum Manometer möglichst wenig an der Erwärmung teilnehmen zu lassen. An Hand des Gasgesetzes $pV = nRT$ ist leicht abzuleiten, daß ungleichförmige Beheizung ebenso wirkt wie gleichförmige, was Druckzuwuchs anlangt. Bei un-

vollkommenen Gasen gehen nur die Differenzen von der Unvollkommenheitsverschiedenheit von Mantel und Wölkchen zwischen Meß- und Normiergas ins Ergebnis ein und fallen daher in die Fehler.

b) Weiter zeigt sich, daß die Bezugstemperatur der gemessenen C_v die des Gasmantels ist, die sich ja genau messen läßt; nicht die des Wölkchens, dessen Temperaturzuwuchs in die Größenordnung einiger Grade fällt.

c) Die Reproduzierbarkeit beträgt 0,4‰.

d) Daß die chemische Definiertheit der benutzten Gase und also ihre Analyse ebenfalls der 0,4‰ C_v -Meßgenauigkeit entsprechen muß, versteht sich und hat zur Ausbildung besonders genauer Analysenverfahren geführt, die das leisten⁸⁾.

9. a) Wenn man auch die Genauigkeit einer Methode auf 0,4‰ treiben und sie also so stark beanspruchen will, und das ist wegen der außerordentlichen Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen wünschenswert, dann muß man die Kritik der Fehlermöglichkeiten ins Extrem treiben. Damit kommen wir jetzt zu den Abweichungen von jenen Prinzipien, die als erfüllt der Berechnung der C_v -Messungen zugrunde lagen, und die wir in den letzten Jahren sorgfältig durchgeprüft haben.

b) Zunächst die Reproduzierbarkeit der zugeführten Heizwärme zwischen Normier- und Meßversuch in jeder Flasche. Sie stammt vom Öffnungsstromstoß eines Transformators, der nach $1\frac{1}{2}$ Sekunde sein Maximum hat und nach $\frac{1}{7}$ Sekunde zu Ende ist. Er speist Öl- und Meßflasche gleichzeitig. Alle Strombelastungsverschiedenheiten zwischen beiden, ob sie vom Heizkörper oder seiner Gashülle kommen, wirken bei Parallelschaltung umgekehrt wie bei Serienschaltung und lassen sich daher durch C_v -Messungen bei beiden Schaltungen ausscheiden. Wäre der Temperaturkoeffizient des Heizkörperwiderstandes Null, so bliebe die Kühlwirkungsverschiedenheit der stets verschiedenen Gase — Normier- und Meßgas — an ihm ohne Einfluß auf die ihn durchfließenden elektrischen Ströme und also auch auf ihre Energiebelastung. Deshalb haben wir die anfangs benutzten Pt-Bändchen zuerst durch Pt-Ag- und heute durch Pd-Ag-Bändchen ersetzt. Weil ihr Widerstand fast nicht mehr von der Temperatur abhängt, so erübrigt sich jetzt auch Parallel- und Serienmessung. Verschiedene Kühlwirkung ändert jetzt offenbar Merkwürdiges überhaupt nicht mehr am Energiezufluß.

c) Die Reproduzierbarkeit der dem Gas zugute kommenden Heizwärme ist damit aber noch nicht gesichert. Denn die ihm zugeflossene Heizwärme kann:

1. im Heizkörper hinterbleiben: Wärmerest;
2. in seine Zuleitungen abfließen: Fußverlust;
3. an die Wände strahlen: Strahlungsverlust;
4. aus dem Gasmantel in die Druck übertragenden Rohrwände abfließen: Rohrverlust;
5. in die Flaschenwände: Wandverlust.

a) Mißt man während Stromstoß und Abkühlung der Heizfolien ihre Länge durch Photographie auf rotierende Trommel⁹⁾, so läßt sich daraus ihr Zeit-Temperatur-Verlauf ableiten, für verschiedene Stromstärken und in verschiedenen Gasen.

β) In etwa $\frac{1}{50}$ Sekunde steigt die Heizkörpertemperatur um rund 80° bei den höchsten benutzten Stromstärken und fällt dann recht nahe nach Newtons Abkühlungsformel in 2 bis 4 Sekunden auf unmerkbar kleine Beträge. So berechnet sich mit vollkommener Zuverlässigkeit, daß der Wärmerest zur Ablesezeit des Manometers längst Null ist. Diese Ablesezeit liegt bei wasserstoffähnlichen Gasen früher, bei schweren Gasen später nach dem Stromstoß und ist auch bereits am Ausschlagstypus des DM leicht zu beurteilen.

γ) Aus den Kurven läßt sich weiter die Wärmeableitung in den Heizkörperfuß berechnen. Bei nur zwei Füßen und hinreichend langer Folie aus Pt-Ag bleibt auch dieser Fuß-

⁸⁾ S. Inaug.-Diss. Heidelberg von E. Leonhardt, 1926. H. Scheuermann, 1927. K. Kipphan, 1929.

⁹⁾ Inaug.-Diss. von A. Zürn, Heidelberg 1929.

verlust unter 0,4 ‰; zieht man größere Zahl der Zuleitungen vor, so ist er auf 0,4 ‰ genau ermittelbar. Für Pd-Ag müssen wir die nötigen Zahlen noch bestimmen; sie liegen noch günstiger als bei Pt-Ag.

d) Endlich liefern die Kurven auch den Strahlungsverlust, wenn man, was hier zulässig ist, den Heizkörper als grauen Strahler und das T^s-Gesetz von L u m m e r als für ihn gültig ansieht. Man findet, daß im ungünstigen Fall einige Promille Fehler entstehen können, wie viele, das hängt nicht nur von der Verschiedenheit der Emission in Normier- und Meßgas ab, sondern auch noch von der der Absorption im Gasmantel, die den Strahlungsfehler herauskompensieren kann. Man könnte sie z. B. mit dem alten Leslie'schen Heißwasserwürfel untersuchen. Aber man hat das nicht nötig, weil der Strahlungsfehler von den 5. Potenzen der Temperaturen, diese aber von den 2. Potenzen der Stromstärken abhängen. Deshalb fällt der Strahlungsfehler mit sinkender Strombelastung der Heizkörper steil ab. Extrapoliert man also die C_v-Werte, die man bei immer kleineren Stromstärken fand, auf Stromstärke Null, was graphisch und wegen der wenigen Promille auch immer hinreichend genau zu machen ist, so ist der ganze Strahlungsfehler, Emission und Absorption ausgeschieden. Dazu aber müssen die C_v-Werte bereits mit allen anderen Korrekturen versehen sein, und das sind allgemein nur die folgenden zwei: Rohrverlust und Wandverlust.

e) Bei Entstehung des Wölkchens nämlich wird sein Gasmantel fast adiabatisch komprimiert. Er nimmt dabei den Bruchteil $\frac{R}{C_p}$ der gesamten Heizenergie auf und erwärmt sich also ein wenig. Die Wärme, die er erhält, bei Luft $\frac{2}{7}$ der ganzen, bei schwereren Gasen entsprechend weniger, verteilt sich auf die sehr große Gasmenge und erwärmt sie im Laufe von rund 2 bis 3 Sekunden in maximo um einige Tausendstel Grade. In den Röhren zum Manometer fließt diese Kompressionswärme, wie Berechnung der Wärmeleitung zeigt, jeweils bis zur Zeit der Manometerablesung ab. In den Röhren geht die Kompression somit praktisch isotherm. Ihr Volumen ist aber im Verhältnis zum ganzen Mantelvolumen so klein, daß äußerstenfalls die Fehlergrenze eben überschritten wird, was also eine kleine, völlig ausreichend genaue Korrektur auf Rohrverlust bedingt.

f) Interessanter, größer und fruchtbarer ist die einzige überhaupt wesentliche Korrektur, die auf Wandverlust. Sie läßt sich experimentell dadurch sehr sicher und genau ermitteln, daß man die adiabatische Kompression ohne Wölkchen, einfach durch Einblasen bestimmter Gasmengen, vornimmt. Dann ist wieder R/C_p von der gesamten Drucksteigerung der Bruchteil, der von der Kompressionswärme herrührt und deshalb verlorengehen muß. Man kann, indem man Normier- und Meßgas gleichzeitig so behandelt und ein Differentialmanometer dazwischenlegt, die Verschiedenheit des Temperaturrückgangs in beiden Flaschen am Manometer zeitlich verfolgen und mit den Voraussagen der Wärmeleitungsberechnung vergleichen. Solche Versuche, gewissermaßen Zeitmessungen an dem alten Clément-Desormes-Versuch, sind für so winzige Kompressionen (10 ccm auf 80 l) offenbar noch nie gemacht worden. Sie erwiesen sich als erstaunlich genau reproduzierbar — 1 cmm Änderung an einem eingestoßenen Volumen von 200 cmm auf 80 l gab noch genau reproduzierbare Wirkung! — und trugen damit eine erwünschte, kaum erhoffte Frucht: man bestimmt nämlich damit die Temperaturleitfähigkeit der Gase, und zwar sogar die wahre für bestimmte Temperaturpunkte, nicht die mittlere für große Intervalle. Diese Größe hat man sonst immer nur indirekt aus der Wärmeleitung berechnet, und von Temperaturkoeffizienten dieser Größe, der uns hier zufällt, hat man bis heute sehr wenig Zuverlässiges gewußt.

So liefert die skizzierte Methode gleichzeitig die Korrektur für den Wandverlust bei den C_v-Messungen, dessen wir zu ihrer ganz genauen Auswertung praktisch bedürfen, wie auch zugleich die wahre Temperaturleitfähigkeit der betreffenden Gase und ihren Temperaturkoeffizienten.

Damit sind wir hier am Ziel. Die rücksichtslose Durchprüfung unserer C_v-Methode hat erwiesen, daß ihrer Reproduzierbarkeit auf 0,4 ‰ eine Genauigkeit von 0,4 ‰ zur Seite gestellt werden kann.

10. Das ist für thermische Größen so ungewohnt, daß man nach Nutzen und Verwendbarkeit so genauer Zahlen gefragt hat, obschon man entsprechende Fragen gegenüber etwa den optischen Präzisionsmessungen nicht erwarten möchte. Und dennoch liegt selbst ein praktischer Nutzen heute schon auf der Hand. Braucht man doch — wegen der Additivität von C_v — nur ein Gas bekannter Molwärme, etwa N₂, mit einem hochmolekularen Dampf in bekannter Menge, sagen wir 1%, zu versetzen, um jetzt auf mindestens 4% genau das C_v dieses Dampfes zu erfahren. Das war früher ganz unmöglich. Heute sind dagegen Tausende von Stoffen solcher Messung zugänglich geworden. Das Ergebnis wird um so genauer, als C_v für hochmolekulare Stoffe zum Vorteil dieses Mischgasverfahrens sehr groß wird und dadurch den Fehlereinfluß fast in selben Verhältnis verringert. Eine weitere Verringerung, die von der Ähnlichkeit solcher Mischungen mit Luft herrührt, ist auch merklich, fällt aber weniger ins Gewicht.

Da hat also die Mischungsregel, das Additivitätsgesetz, ein weites, praktisch und theoretisch wichtiges Anwendungsfeld gefunden.

D. 1. Und dennoch dies vollkommene Versagen der Additivität für Reibung und Wärmeleitung von idealen Gasen?

Es ist bekannt, daß die wissenschaftliche Erforschung des Gaszustandes hier schon vor 30 Jahren ins Stocken gekommen war und seither noch keinen abschließenden Fortschritt erzielte. Der Energieaustausch zwischen Molekeln und Elektronen trat in den Vordergrund des Interesses. Dabei harrt die Praxis, die des Wärmeingenieurs nicht minder wie die des Gaskatalytikers, dringend auf Erweiterung unserer Kenntnisse über Reibungs-, Wärmeleitungs- und Diffusionseigenschaften von Gasen. Und man hat sie auch ebenso nötig zum Verständnis der Grundvorgänge bei den Gasreaktionen.

2. Strömt nicht allzu verdünntes Gas langsam durch ein enges Rohr, so verhält es sich so, als schoben sich zylindrische Schichten aneinander vorbei, der zentrale Faden am raschesten, die folgenden langsamer. Die an der Wand liegende Schicht ruht. Das Gas reibt nur in sich: Innere Reibung. Aus der Durchströmungsgeschwindigkeit bei stationären Verhältnissen, die dem bekannten Poiseuilleschen Gesetz gehorcht, leitet man die Reibungskonstante η ab, die nicht vom Gasdruck, wohl aber von Stoff und Temperatur abhängt.

3. Was die Deutung anlangt¹⁰⁾, so ist folgendes sicher: die Molekeln der zentralen Schicht übertragen Bewegungsgröße mv auf die peripheren durch Stöße. Praktisch kommen fast nur Stöße zu zweien vor, und wir beschränken uns auf ihre Betrachtung. Die Gastheorie gibt unter den allgemeinsten Voraussetzungen für ein reines Gas:

$$\eta = \frac{\varphi}{q \cdot 2 \cdot A} \cdot \sqrt{3} \cdot R \cdot T \cdot M \quad (6)$$

wo A die Loschmidtsche Zahl, q der Querschnitt der harten, kugelförmigen Molekel, M das Molgewicht ist.

4. a) Mißt man die Reibung von Gasgemischen¹¹⁾, so hat man an Stelle der geraden Linie im Mischungsdiagramm, die der Mischungsregel entspräche, Kurven, bald konkav, bald konvex. Zu ihrer

¹⁰⁾ M. Trautz, Ann. d. Physik (4) 82, 227–239 [1927].

¹¹⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg von W. Weizel, 1925; A. Natherath, 1926; F. W. Stauf, 1927; P. B. Baumann, 1928; K. Kipphan u. H. Binkole, 1929. Ebenda auch die weitere Literatur.

Deutung wurde für binäres Gasgemisch folgende einfache Überlegung angestellt:

b) Einheitliches Gas überträgt „gerichtete Bewegung“, d. h. eben „reißt“ durch gleichzeitige Stöße von Molekeln der Art 1 gegen solche der Art 1. Mischt man ihm Gas 2 bei, so stößt jetzt nicht nur außerdem auch 2 gegen 2, sondern auch (entsprechend den Mendelschen Vererbungsregeln) in doppeltem Maß 1 gegen 2, weil auch die Stöße 2 gegen 1 mitzuzählen sind. Diese drei Arten von Stoßprozessen spielen sich aber gleichzeitig im Gas ab, und zwar wegen der Verdünntheit des Gases so, daß sie sich nicht beeinflussen, hier ein Paar 1-1, dort ein Paar 2-2, wieder anderswo ein Paar 1-2 bzw. 2-1. Insofern also müssen auch die durch diese Stöße bedingten Eigenschaften sich addieren. Es sind gewissermaßen drei Nebenreaktionen. Weil jede durch Zweierstoß zustande kommt, so sind sie alle drei bimolekular und müssen daher das Produkt zweier Konzentrationen enthalten. Und in dieser Hinsicht sind sie typisch multiplikativ. Das äußert sich auch darin, wie die Molekelquerschnitte eingehen. Man kann die Stöße nämlich einfach abzählen, wenn man eine Schicht ins Auge faßt, die sich senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle erstreckt und von solcher Dicke, wie sie einer mittleren Weglänge der beteiligten Molekeln entspricht.

c) Die Molekelquerschnitte nennen wir q und mitteln sie einfach nach $q = q_1x + q_2(1-x)$. Es bedeutet darin x den Molenbruch der einen Komponente. Da an jedem Teilreibungsprozeß je zwei Molekeln beteiligt sind, und jede mit ihrer Treff-Fläche, also mit q sich beteiligt, so geht die zweite Potenz von dem betreffenden q in jeden Summanden ein. Deshalb also beteiligt sich die erste Teilreibungsreaktion, die der Reibungskonstante η_{11} entspricht, zu dem Bruchteil $\left(\frac{q_{11}}{q}\right)^2$, die letzte entsprechend mit $\left(\frac{q_{22}}{q}\right)^2$ und die ungleichteilige Teilreibung η_{12} mit $\left(\frac{q_{12}}{q}\right)^2$, worin q_{12} einen mittleren Querschnitt einer Molekel 1 und einer Molekel 2 bedeutet. Diese Mittelung kann man je nach der anzunehmenden Molekelgestalt verschieden machen.

Damit hat man die Endformel, das Mischungs- oder Massenwirkungsgesetz der inneren Reibung und der Wärmeleitung der Gase¹²⁾ in der Hand:

$$\eta_m = \eta_{11} \cdot \left(\frac{q_{11}}{q_m}\right)^2 \cdot x^2 + 2\eta_{12} \cdot \left(\frac{q_{12}}{q_m}\right)^2 \cdot x \cdot (1-x) + \eta_{22} \left(\frac{q_{22}}{q_m}\right)^2 \cdot (1-x)^2 \quad (7)$$

d) Jeder Zweierstoßprozeß ist eine bimolekulare Reaktion und deshalb dem Produkt der beteiligten Molekelkonzentrationen proportional. Daher die Faktoren x^2 , $x(1-x)$, $(1-x)^2$. Die Faktoren $(q_{11})^2$ usw. rühren von den Produkten der am Stoß beteiligten Molekelquerschnitte her. Wäre einer davon gleich Null, so kämen diese Stöße nicht vor. Unter η_{11} und η_{22} sind die an den reinen Komponenten gemessenen Reibungskonstanten, unter η_{12} die der „ungleichteiligen“ Teilreibung zu verstehen. Diese kann man nie für sich allein beobachten, weil natürlich in einer Mischung zweier verschiedener Gase die gleichzeitigen Stöße nie verhindert werden können. Man kann $\eta_{12} \left(\frac{q_{12}}{q}\right)^2$ empirisch aus einem Punkt der gemessenen Kurve bestimmen. Die vielen Hunderte von Messungen, die wir heute haben, bestätigen die quadratische Mischungsgleichung recht genau.

¹²⁾ M. Trautz, l. c.

e) Wäre sie übrigens etwas anders geschrieben, sie sähe formal nicht so unbekannt aus. Gleicht sie doch in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen ganz dem kinetischen Massenwirkungsgesetz für Zweier-Reaktionen. Sie ist multiplikativ wie dieses, denn sie enthält die Produkte je zweier Konzentrationen in jedem Glied.

E. Deshalb nennen wir auch die Gasreibung, die nichts anderes ist als eine primitive Gasreaktion, mit Recht eine multiplikative Eigenschaft, denn ihr molekulares Wesen liegt im gegenseitigen Stoß zweier Teilchen und hängt deshalb von ihren Gegenseitigkeitseigenschaften ab. Für Wärmeleitung und Diffusion, für Dampfdrucke und für alle ganz chemischen Vorgänge gilt Analoges.

a) Allgemein nennen wir also eine Eigenschaft eines homogenen Systems multiplikativ, wenn ihre Zahlwerte für zwei oder mehrere Komponenten, seien sie gemischt oder chemisch verbunden, miteinander multipliziert werden müssen, um die Eigenschaft des Gemisches, der Verbindung oder des Stoßpaares wie hier anzugeben.

Bei allen diesen Prozessen, bei allen multiplikativen, man könnte auch sagen chemischen Verwandtschaftseigenschaften, ist die Ermöglichung des einzelnen Molekularprozesses an die Aufwendung einer Aktivierungswärme, einer Anregungsenergie gebunden.

Damit zerfallen alle die Gaseigenschaften, die wir mit der Zusammensetzung von Mischungen oder Verbindungen verknüpfen wollen, in die beiden extremen Gruppen:

Flugeigenschaften	Stoßeigenschaften
1. Potenz der Molzahl	Stoßzahl (Produkt aus zwei oder mehr Molzahlen)
Mischungsregel	Massenwirkungsgesetz
Additives Gesetz	Multiplikatives Gesetz
Einer-Eigenschaften	Zweier- und Mehrer-Eigenschaften

Als Beispiele davon haben wir untersucht — teils Meßmethoden entwickelt und kritisiert, teils auch die Form der Mischungs- oder Temperaturgesetze aufgeklärt —:

C _v -Methode (Mischgas-Verfahren)	Misch-Gesetz	Daltongesetzabweichungen (T, p-Gesetz) Gas-Reibung. Methoden-Kritik T-Gesetz Gaswärmeleitung. Methoden-Kritik T-Gesetz Erweiterung der Methoden. T-Gesetz Deutung der Mehrer-Reaktionen Aktivierung: Gas-Reaktionsgeschwindigkeit
---	--------------	---

b) Wir zogen Gase vor, weil die Lebensgeschichte eines Gasmoleküls sich hinreichend scharf scheidet in Abschnitte, wo es fliegt, und solche, wo es stößt, weil man hier überhaupt mit Individuen rechnen kann, ohne den Tatsachen Gewalt anzutun, weil man weniger Annahmen und Ungenauigkeiten in Kauf nehmen muß als anderswo.

Für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeiten schulden wir mannigfachen Dank:

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg, dem V. D. I., der I. G. Farbenindustrie A.-G., der Zellstoff-Fabrik Mannheim-Waldhof, der Firma Grünzweig & Hartmann, Ludwigshafen, der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. und anderen Freunden und Gönnern, die uns die wirtschaftlichen Schwierigkeiten überwinden halfen und nicht genannt sein wollen. Besonderen Dank meinen treuen Mitarbeitern für unermüdliches Wirken und hilfreiche Tat. [A. 228.]