

Die  
**Eis- und Kühlmaschinen**

und

deren Anwendung in der Industrie.

---

Für Theoretiker und Praktiker bearbeitet

von

**Alois Schwarz,**

Professor an der Landes-Oberrealschule in Mährisch-Osterau.

---

Mit 137 eingedruckten Figuren und 2 Tafeln.

---

**München und Leipzig.**

Druck und Verlag von R. Oldenbourg.

1888.



## Vorwort.

---

Bis vor wenigen Jahren war das Gebiet, welches im vorliegenden Buche behandelt erscheint, von derart geringem Umfange, daß es nur in größeren Werken der chemischen Technologie in kurzen Kapiteln besprochen wurde. Von einer speziellen Literatur dieses technischen Zweiges konnte kaum die Rede sein, und wenn man von dem kleinen, 1883 erschienenen Werkchen Behrend's, und den diesen Gegenstand sehr eingehend und erschöpfend behandelnden Kapiteln im I. Bande von Falsbender's »Mechanische Technologie der Bierbrauerei und Malzfabrikation« absieht, entbehrte die technische Litteratur bisher eines selbständigen größeren Werkes über die Erzeugung künstlicher Kälte und deren Anwendung in der Industrie. Die ungeahnte Entwicklung, welche dieser Zweig der Technologie im Laufe der letzten Jahre genommen, und welcher in den zahlreichen Abhandlungen und Arbeiten theoretischen wie praktischen Inhalts, die in den verschiedensten Fachzeitschriften veröffentlicht wurden, am deutlichsten zum Ausdruck gelangte, ließen die Publikation eines größeren Werkes über diesen Gegenstand als ein Bedürfnis erscheinen, welchem der Verfasser, seit Jahren mit diesem Zweige speziell beschäftigt, über mehrfachen von Seite der Praktiker ausgesprochenen Wunsch Rechnung tragen wollte. Das Buch, anfänglich in mäßigen Umfange gedacht, nahm während der Arbeit immer größere Dimensionen an, da, insbesondere im letzten Jahre, fast täglich Neuerungen auf diesem Gebiete bekannt wurden, welche, wenn der Charakter möglicher Vollständigkeit gewahrt werden sollte, stets beachtet werden mußten. Der Verfasser war

auch bemüht, noch während der Drucklegung und bis kurz vor Abschluss des Werkes alle bekannt gewordenen Neuerungen und einschlägigen theoretischen Arbeiten thunlichst zu berücksichtigen und glaubt in dieser Beziehung das Möglichste erreicht zu haben.

Was die Anordnung des Stoffes und den Inhalt des Werkes betrifft, so waren dieselben von vornherein mehr kompilatorischer Natur gedacht und auch in diesem Sinne ausgeführt. Der Verfasser wollte in diesem Werke allen Fachmännern, welche an diesem Gebiete Interesse haben, möglichst Vieles und Vollständiges bieten. Zunächst sollte dem Theoretiker eine Übersicht und Zusammenstellung aller jener wissenschaftlichen Arbeiten gegeben werden, welche in diesem so interessanten und wichtigen Kapitel der Wärmelehre von den hervorragendsten Gelehrten wie Linde, Zeuner, Pictet etc. veröffentlicht wurden, und deshalb mußten auch die wichtigsten Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie, welche die Grundlage dieser Arbeiten bilden und ohne welche ein Verständnis derselben unmöglich ist, gleichfalls in dem Werke Aufnahme finden. Weiteres sollten dem Maschinenbauer alle Konstruktionen von Kühlmaschinen vorgeführt werden, welche seit Anwendung der künstlichen Kühlung überhaupt zur Ausführung gelangten, und deren Zahl nach den veröffentlichten Patentschriften von Tag zu Tag wächst, damit ihm auf Grund der Übersicht über das Vorhandene und Bestehende allfällige Neuerungen oder Verbesserungen leichter möglich gemacht würden, ohne Gefahr zu laufen, bestehende Patentrechte zu verletzen. Endlich sollten für den Praktiker und Industriellen jene Systeme von Kühlmaschinen ausführlich dargestellt werden, welche sich in der Praxis bereits bewährt haben, und deren Einführung im Betriebe der verschiedenen Industrien empfohlen werden kann. Für das Bedürfnis der Praktiker wurde auch die Art der Anwendung künstlicher Kälte in den einzelnen Industriezweigen möglichst ausführlich behandelt, soweit die verhältnismäßig geringen Erfahrungen auf diesem Gebiete es möglich machten.

Inwiefern der Verfasser dieser dreifachen Aufgabe gerecht geworden, muß der freundlichen und nachsichtigen Erwägung aller drei Kreise der Leser überlassen werden. Ob es ihm ge-

lungen, ein brauchbares Buch zu schaffen und das Bedürfnis nach einem solchen vollkommen zu befriedigen, darüber mögen jene Berufenen urteilen, welchen ein solches Werk Bedürfnis gewesen ist, und in jedem Falle den guten Willen und den aufgewendeten Sammeleifer als bescheidenen Beitrag zu der umfassenden Literatur der technischen Produktion ansehen.

Schließlich fühlt sich der Verfasser verpflichtet, allen Fachgenossen und Konstrukteuren, welche ihm beim Sammeln des umfangreichen Materiales durch Daten, Mitteilungen und Zeichnungen freundliche Unterstützung angedeihen ließen und auf diese Weise die möglichste Vervollständigung des Werkes förderten, an dieser Stelle verbindlichst zu danken.

Mährisch-Ostrau, im Dezember 1887.

**Prof. Alois Schwarz.**



# Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Vorwort . . . . .	III
I. Einleitung. Die künstliche Kühlung . . . . .	1
II. Physikalische Grundsätze der Kälteerzeugung . . . . .	3
1. Kälteerzeugung durch Auflösung (Kältemischungen) . . . . .	5
2. Kälteerzeugung durch freiwillige Verdampfung . . . . .	18
3. Kälteerzeugung durch Expansion . . . . .	22
Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie:	
a) Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Kom- pression der Gase . . . . .	24
b) Kompression der Gase ohne Wärmeabgabe . . . . .	27
c) Berechnung der Endtemperatur eines ohne Wärmeabgabe kom- primierten Gases . . . . .	30
d) Berechnung der Arbeit bei der Kompression eines Gases ohne Wärmeabgabe . . . . .	33
e) Kreisprozefs an vollkommenen Gasen . . . . .	36
f) Umkehrung des Kreisprozesses, Carnots Lehrsatz . . . . .	41
III. Prinzipien u. Systeme der Kälteerzeugungsmaschinen . . . . .	46
Theoretische Ableitung des Kühleffekts nach Prof. Linde . . . . .	56
Arbeitsprozefs ausgeführter Eismaschinen nach Linde . . . . .	68
Wirkungsgrad der gebräuchlichen Eismaschinen nach Linde . . . . .	73
Anordnung der theoretisch vollkommenen Kaltdampfmaschine nach Zeuner . . . . .	94
Theorie der vollkommenen Kaltdampfmaschine . . . . .	100
Theorie der ausgeführten Kaltdampfmaschine . . . . .	107
Einfluß des schädlichen Raumes und der Cylinderwandungen . . . . .	113
Bemerkungen über die Berechnung neuer Maschinen . . . . .	117
Verhalten der Ammoniakdämpfe . . . . .	119
Berechnungen und Versuche Pictets . . . . .	136
Berechnungen an Windhausens Kaltluftmaschine . . . . .	152
IV. Praktische Anwendung der Kältemischungen . . . . .	160
Apparate zur Eisgewinnung mittels Kältemischungen . . . . .	166
V. Die Kaltluftmaschinen . . . . .	176
Kaltluftmaschine von Kirk . . . . .	177
do.           , Behrend . . . . .	179

	Seite
Kaltluftmaschinen von Windhausen . . . . .	181
Kaltluftmaschine von Windhausen & Laurie . . . . .	186
do.       › Bell-Coleman . . . . .	190
do.       › Menck & Hombrock . . . . .	196
Kaltluftmaschinen von Mignot und Giffard . . . . .	198
Kaltluftmaschine von Lightfoot . . . . .	200
do.       › Nehrlich . . . . .	202
do.       › Allen . . . . .	204
Haslam-Kaltluftmaschine . . . . .	207
Kaltluftmaschine von Burnham . . . . .	208
do.       › Klein . . . . .	209
Kaltluftapparat von Montgrand . . . . .	211
VI. Die Absorptionsmaschinen . . . . .	217
Carrés Eismaschinen . . . . .	218
Absorptionsmaschine von Vaafs & Littmann . . . . .	226
do.       › Kropff . . . . .	230
do.       › Schmidt . . . . .	231
do.       › Schulze . . . . .	234
do.       Patent Koch-Habermann . . . . .	235
do.       von Reece . . . . .	239
do.       › Mort & Nicolle . . . . .	241
do.       › Condict & Rose . . . . .	245
Kühler für Absorptionsmaschinen von Schmidt . . . . .	252
Absorptionsmaschine von du Motay & Rossi . . . . .	253
do.       › Rossi & Beckwith . . . . .	254
do.       › Stockmann . . . . .	254
do.       › Osenbrück . . . . .	255
VII. Die Vacuum-Eismaschinen . . . . .	260
Carrés Vacuum-Eismaschine . . . . .	261
Windhausens Vacuum-Eismaschine . . . . .	263
Windhausens Vacuum-Kühlmaschine . . . . .	268
Vacuum-Maschinen des Int. Vacuum-Eismaschinen-Vereins . . . . .	273
Vacuum-Eismaschine von Patten . . . . .	283
Absorptionsapparat von Egells . . . . .	286
Vacuum-Kühlmaschine von Nehrlich . . . . .	291
do.       › Welz . . . . .	292
do.       › Reese . . . . .	295
do.       › Harasson . . . . .	297
do.       › Csete . . . . .	299
do.       › Toselli . . . . .	301
VIII. Die Kaltdampf- oder Kompressionsmaschinen . . . . .	303
Äthereismaschine von Perkins . . . . .	303
do.       › Lawrence . . . . .	304
do.       › Carré . . . . .	305
do.       › Siebe . . . . .	306

	Seite
Äthereismaschine von Siddeley & Makay . . . . .	307
do.       › Tellier . . . . .	307
Ältere Kompressionsmaschine von Pictet . . . . .	310
Neuere Kompressionsmaschine von Pictet mit Pictet'scher Flüssigkeit	313
Kompressionsmaschine von Linde . . . . .	330
do.       › Osenbrück . . . . .	338
do.       › Neubecker . . . . .	343
do.       › Hartung-Wepner . . . . .	350
Kohlensäure-Kompressionsmaschinen . . . . .	354
do.       do.       von Windhausen . . . . .	356
do.       do.       › Raydt . . . . .	362
Kompressionsmaschine von de la Vergne & Mixer . . . . .	364
Kompressionspumpe von Richard Asche . . . . .	365
Kompressionsmaschine von Fixary . . . . .	366
Kompressionsverfahren der Refrigerating Comp. . . . .	369
Kompressionsvorrichtung von Rotten . . . . .	372
Kompressionsmaschinen mit Äthylamin und Chloräthyl . . . . .	375
do.       › Schwefelkohlenstoff . . . . .	375
Kompressionsmaschine von Young & Neilson . . . . .	377
do.       › Vincent . . . . .	378
Binary-System von Du Motay & Rossi . . . . .	378
Verfahren der Société anonyme 'le froid' . . . . .	379
Kompressions-Kühlmaschine von Vezin . . . . .	380
do.       › Flenfs . . . . .	383
Zerstäubungs-Refrigerator von Dr. Müller . . . . .	385
<b>IX. Verwendung der Kälteerzeugungsmaschinen . . . . .</b>	<b>388</b>
a) Die Eisfabrikation . . . . .	389
Eisfabrikation bei Luftexpansionsmaschinen . . . . .	390
do.       bei Vacuummaschinen . . . . .	391
Die Eisgeneratoren . . . . .	392
Klareisbereitung mittels kondensirten Wassers . . . . .	395
Linde's rotierender Eisgenerator . . . . .	397
Klareisapparat von Linde . . . . .	398
do.       › Osenbrück . . . . .	402
do.       › Oscar Kropff . . . . .	406
do.       › Richter . . . . .	407
do.       › Dr. Raydt . . . . .	407
do.       › Effertz . . . . .	409
do.       › Walther . . . . .	411
do.       › Fuglsang & Hiltershaus . . . . .	411
do.       › Hose . . . . .	413
do.       › O. F. Kropff . . . . .	414
Krystalleisbereitung nach Schwirkus . . . . .	415
Eisfabriks-Anlage . . . . .	416
b) Anwendung der künstlichen Kühlung in der Bierbrauerei . . . . .	418
Direkte Kühlung der Keller nach Windhausen . . . . .	420

	Seite
Luftkühlapparat nach Linde . . . . .	421
Kellerkühlung nach Jacobsen sen. . . . .	424
do.       › Jacobsen jun. . . . .	427
do.       › Schröter . . . . .	430
do.       › Fixary . . . . .	431
do.       mittels Rohrleitungen nach Linde . . . . .	432
do.       do.       do.       › Kropff . . . . .	433
do.       do.       do.       › Bender . . . . .	434
do.       do.       do.       › Mignon & Rouart . . . . .	436
Kellerkühlapparat nach Hermann Kropff . . . . .	437
do.       › A. Th. Müller . . . . .	438
Malztennenkühlung nach Linde. . . . .	439
do.       › Osenbrück . . . . .	442
Würzekühlung mittels gekühltem Süßwasser . . . . .	443
Gärbottichkühlung mittels gekühltem Süßwasser . . . . .	444
do.       nach Ueckermann . . . . .	446
do.       von Pieper & Otto . . . . .	447
do.       von Kalai, Herzberg & Kohn . . . . .	447
Vorteile der künstlichen Kühlung für Brauereien . . . . .	448
Disposition von Kühlanlagen in Brauereien . . . . .	449
c) Anwendung künstlicher Kälte in der Spiritus- & Zuckerfabrikation	452
Verfahren der Spiritus-Destillation von Pictet . . . . .	454
Verwendung künstlicher Kühlung beim Steffen'schen Ausscheide- verfahren . . . . .	456
d) Verwendung künstlicher Kälte in den verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie . . . . .	457
Kühlapparat für Stearingewinnung von Kind . . . . .	459
Anwendung künstlicher Kühlung in Kaliwerken . . . . .	460
Anwendung künstlicher Kälte bei Fundierungen . . . . .	462
e) Die Luftkühlung in Schlachthäusern und Fleischtransportschiffen	462
Kühlkammern in Schlachthäusern . . . . .	464
Schlachthaus-Kühlanlage von Osenbrück . . . . .	466
do.       von Linde . . . . .	468
do.       von Behrend . . . . .	469
Kühlung von Fleischtransportschiffen . . . . .	471
X. Rentabilitätsberechnung bei Verwendung von Kühl- maschinen . . . . .	473
XI. Beurteilung und Prüfung der verschiedenen Systeme von Kühlmaschinen . . . . .	480
Schröter's Beobachtungen . . . . .	481
Untersuchungen von Corsepius . . . . .	514
Berechnungen von Dr. Graetz . . . . .	525
Urteil von Prof. v. Helmholtz . . . . .	555

## I. Einleitung.

---

### Die künstliche Kühlung.

Obgleich das Bedürfnis, zu bestimmten Zwecken niedrige Temperaturen zu erzielen, ein seit undenklicher Zeit bestehendes und allgemeines ist, waren die Mittel zur Erreichung dieses Zweckes bis vor nicht zu langer Zeit höchst primitive. Während man stets bestrebt war, zur Erzeugung höherer Temperaturen immer sinnreichere und zweckmäßsigere Apparate zu konstruieren, bediente man sich für die Zwecke der Abkühlung lange Zeit fast ausschließlich der natürlichen Kälte, welche in dem Eise aufgespeichert ist, und begnügte sich damit, Vorräte von Eis während des Winters zu sammeln und für die wärmere Jahreszeit aufzubewahren. Wenn auch die Bedeutung des Eises in hygienischer Beziehung stets anerkannt war, nachdem es für die Krankenpflege immer ein unentbehrliches Hilfsmittel gewesen, war es doch früher nicht in dem hohen Grade ein Lebensbedürfnis geworden, wie dies jetzt der Fall ist. Ebenso war die Verwendung des Eises in der Industrie früher ganz unbekannt, und benötigten höchstens Physiker und Chemiker zu ihren Arbeiten niedriger Temperaturen, die sie sich für ihre Zwecke leicht herstellen konnten. In den letzten Jahrzehnten hat sich infolge der Entwicklung einzelner Industriezweige, besonders aber der Bierbrauerei und einiger chemischer Fabriken, ein derartiges Bedürfnis nach niedrigen Temperaturen ergeben, das diese Industriezweige ohne Anwendung von Kälte gar nicht mehr bestehen konnten. Ursprünglich wurde auch dieses Bedürfnis durch Aufspeicherung und Conservierung des im Winter gewonnenen Eises hinreichend gedeckt; nachdem aber in den gemäßigten Erdstrichen von Zeit

zu Zeit doch Winter eintraten, in welchen die Eisbildung eine ungenügende war, oder wo es gar nicht zur Eisbildung kam, nachdem ferner solche Industriezweige, welche Kälte benötigen, sich auch in wärmeren Klimaten, wo natürliches Eis überhaupt nicht zu beschaffen war, einbürgerten, mußte man darauf bedacht sein, sich von den Zufällen der klimatischen Verhältnisse unabhängig zu machen. Anfänglich suchte man die Anomalien des Klimas dadurch auszugleichen, daß man Eis aus nördlichen oder hoch gelegenen Gegenden zu gewinnen trachtete und nach den Verbrauchsorten transportierte, was auch noch gegenwärtig in eisarmen Wintern häufig geschieht, wo entweder Eis aus Scandinavien oder aus den Alpen nach allen Teilen von Deutschland und Österreich, freilich mit ungeheuren Kosten, versendet wird. Es bildete sich zeitweise sogar eine eigene Industrie bezüglich der Gewinnung und Verfrachtung des Eises aus, indem man ganze Schiffsladungen von Eis aus Norwegen nach England brachte, und eine amerikanische Gesellschaft sogar Eis aus den nördlichen Meeren nicht nur nach allen Teilen von Nordamerika, sondern auch bis nach Brasilien und sogar nach Ostindien verschiffte.

In den letzten Jahrzehnten hatte jedoch die Brauerei eine derartige Entwicklung genommen, daß sie auf eine solch unsichere Art der Eisversorgung sich nicht beschränken konnte, da nach der seither allgemein üblichen Fabrikationsmethode der Untergärung das Bier monatelang bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkte aufbewahrt und gelagert werden muß; es war daher eine unabweisliche Aufgabe der Technik, für eine künstliche Methode der Kühlung vorzusorgen. Anfänglich beschränkte man sich auf die Konstruktion von Maschinen zur Darstellung von künstlichem Eis, wobei man die seit Jahrzehnten durch Versuche erprobten physikalischen und chemischen Vorgänge erfolgreich benutzte. Als man sich aber immer mehr von den Vorteilen der künstlichen Kühlung überzeugt hatte, ging man bald weiter und konstruierte Apparate, mit welchen man nicht mehr Eis auf künstlichem Wege erzeugte, sondern die erzielten niedrigen Temperaturen direkt zur Kühlung der Luft in den abzukühlenden Räumen und der zu kühlenden Flüssigkeiten verwendete. Diese Methode der Abkühlung entwickelte sich, dank der unermüdlichen Thätigkeit genialer Konstrukteure, immer mehr, und es ist gegen-

wärtig diese Art der Kühlung zu einer Vollkommenheit gediehen, welche nicht nur, wie selbstverständlich, in ihrer Anwendung und ihrem Erfolge die natürliche Kühlung überragt, sondern bereits auch billiger ist, als die Kühlung mittels natürlichen Eises, so daß wohl die Zeit nicht mehr fern sein dürfte, wo alle Industrien, welche niedrige Temperaturen anwenden müssen, wie z. B. die Bierbrauerei, die Spiritus- und Zuckerfabrikation, zahlreiche chemische Industriezweige, wie die Erzeugung von Kunstbutter, Paraffin, Leim, Farben etc., die größeren Schlächtereien und Fleischexporteure für ihre Anlagen ebenso eine Kühlmaschine notwendig haben werden, wie eine Dampfmaschine, welche doch für jeden größeren Industriebetrieb bereits lange unentbehrlich geworden ist. Über die verschiedenen Mittel zur Erzeugung künstlicher Kälte, über die Art ihrer Verwendung und ihre Vorteile gegenüber der Kühlung mittels natürlichen Eises sollen die folgenden Kapitel ausführliche Mitteilungen geben.

---

## II. Physikalische Grundsätze der Kälteerzeugung.

Jede künstliche Abkühlung eines Körpers setzt die Absorption, die Bindung einer gewissen Wärmemenge durch einen physikalischen Vorgang voraus. Man kennt hauptsächlich zwei Vorgänge, welche mit Wärmeabsorption verbunden sind; der eine beruht in der Veränderung des Aggregatzustandes und zwar bei Übergang aus dem festen in den flüssigen oder aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand. Bei diesen Veränderungen wird jedesmal ein gewisses Wärmequantum, die sogenannte latente Wärme, gebunden und der Umgebung entzogen. Der zweite beruht in der Ausdehnung des Volumens gasförmiger Körper, wozu gleichfalls Wärmemengen erforderlich sind, also gebunden werden müssen.

Man kann demnach auf drei Arten Kälte erzeugen:

1. Durch Verflüssigen eines festen Körpers mittels Auflösung in einer Flüssigkeit (z. B. bei Salzen), oder durch Vermischen mit einem anderen festen Körper (Schnee), durch die sog. Kältemischungen — Kälteerzeugung durch Auflösung.

2. Durch Überführung eines flüssigen, leicht flüchtigen Körpers (Äther, Ammoniak) in einen gasförmigen — Kälteerzeugung durch Verdampfung.

3. Durch Ausdehnung komprimierter Gase — Kälteerzeugung durch Expansion.

Die Kälteerzeugung durch chemische Reaktionen, d. i. durch Bildung von Verbindungen innerhalb einer Flüssigkeit, deren Lösung mehr Wärme absorbiert, als die angewendeten Bestandteile, ist ein weiterer ähnlicher Vorgang, jedoch mit zu unbedeutendem Erfolge, als dafs er für praktische Zwecke in Betracht kommen könnte. Ebenso wenig kann die Abkühlung von Körpern durch Wärmestrahlung, wie sie z. B. in heißen Ländern vereinzelt zur Eisgewinnung aus Wasser verwendet wird, oder

wie sie von Meidinger behufs Gewinnung von Eis unter Benutzung der in der Höhe von 4000 m über der Erde herrschenden Temperatur von  $-10^{\circ}$  mittels eines an einem Seile geführten Luftballons vorgeschlagen wurde, für die Bedürfnisse der Praxis Berücksichtigung finden.

### 1. Kälteerzeugung durch Auflösung (Kältemischungen).

Die Abkühlung von Wasser durch Auflösung gewisser Salze ist eine bereits lange gekannte Erscheinung; dieselbe wurde schon im Jahre 1550 von einem römischen Arzte, Blasius Villafranca beobachtet, welcher beim Auflösen von Salpeter in Wasser eine Temperaturverminderung der Lösung konstatierte. Die erste Kältemischung wurde 1607 von Latinus Tancredus hergestellt, welche durch Mischen von Schnee und Salpeter tiefe Temperaturen erzeugte. Ebenso berichtet Leonhardi (1791), daß man Mischungen von Eis mit Kochsalz, Salmiak oder Salpetersäure als Abkühlungsmittel in der Chemie, der Heilkunst und der Kochkunst verwenden könne. Im 18. Jahrhunderte wurde eine Mischung von Schnee und verdünnter Schwefelsäure benutzt, um Quecksilber gefrieren zu machen; Brugnatelli verwendete zu dem gleichen Zwecke ein Gemisch von Schnee mit Weingeist oder Äther.

Im Jahre 1824 gelang es Decourmanche, Malepert und Boutigny, angeregt durch eine Preisausschreibung der »Société d'Encouragement« in Paris, mittels eines Gemisches von 5 kg Glaubersalz und 4 kg verdünnter Schwefelsäure 0,9 kg Eis herzustellen, welche Methode von Filhol und Fumet verbessert wurde. In England wurden gleichzeitig zu ähnlichem Zwecke Gemische aus Chlorkalium, Salmiak, Salpeter und Wasser verwendet. Solche Versuche wurden im Laufe der letzten Jahrzehnte mit verschiedenen Salzgemischen wiederholt, bis durch die umfassenden Versuche von Thomson, Rüdorff, Meidinger, Berthelot, Pfaundler und Tollinger die theoretischen Grundlagen zur Beurteilung der Wirkungsweise von Kältemischungen geschaffen wurden.

Die wichtigsten Versuche über die Wärmeentwicklung verschiedener Stoffe in Wasser wurden von Thomson angestellt. Nach diesen Versuchen wird beim Lösen von gasförmigen oder flüssigen Säuren Wärme frei, ebenso beim Lösen gewisser Salze, wie z. B. von wasserfreiem geschmolzenen Chlorcalcium oder

wasserfreiem phosphorsauren Natrium; es bilden sich nämlich in diesen Fällen chemische Verbindungen der betreffenden Körper mit dem Wasser und wird hierbei Wärme entwickelt, und zwar häufig in so hohem Grade, daß z. B. beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser letzteres zum Sieden gebracht werden kann. Löst man dagegen krystallisierte Salze im Wasser auf, so findet eine bedeutende Temperaturerniedrigung statt; in diesem Falle äußert das Wasser keine chemische Wirkung mehr auf die Verbindung; wird ein fester Körper ohne Eintritt einer chemischen Reaktion in den flüssigen Zustand überführt, so bindet er immer eine gewisse Wärmemenge, deren Größe von der Natur des Körpers abhängig ist. Führt man dem Gefäße, in welchem die Lösung erfolgt, keine Wärme von außen zu, so muß die zur Lösung erforderliche Wärmemenge der Flüssigkeit selbst entnommen werden, und es findet deshalb notwendigerweise eine Erniedrigung der Temperatur statt.

In der nebenstehenden Tabelle ist nach den Versuchen von Thomson angegeben, wie viel Wärmeeinheiten (Calorien) je ein Molekül der verschiedenen gasförmigen, flüssigen und festen Körper beim Lösen in der daneben angeführten Anzahl von Wassermolekülen entwickelt, und zwar bedeuten die positiven Wärmeeinheiten eine Entwicklung von Wärme oder Erhöhung der Temperatur, die negativen eine Bindung von Wärme oder Abkühlung der Lösung. (Unter einer Wärmeeinheit oder Calorie versteht man in der Wärmelehre bekanntlich jene Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 kg reines Wasser um die Temperatur von 1 ° C. zu erhöhen.)

Diejenige Wärmemenge, welche demnach zur Verflüssigung des Salzes bei seiner Lösung verbraucht wird, ist die Lösungswärme; wie die nachstehende Tabelle von Thomson zeigt, kann diese Lösungswärme negativ oder positiv sein, also es kann Temperaturerniedrigung oder Erhöhung eintreten, da die Lösungsvorgänge nicht immer einfach sind und häufig chemische Prozesse nebenhergehen, welche ebenfalls Wärme verbrauchen oder erzeugen.

Löst man in  $p$  g Wasser von  $t^{\circ}$  1 g Salz von derselben Temperatur und steigt oder sinkt dabei die Temperatur um  $\vartheta$  Grade, so erhält man durch Multiplikation von  $\vartheta$  mit dem Wasserwert der Lösung und des Gefäßes die Lösungswärme des Salzes, welche aber nur für diese Temperatur  $t$  und die angewendete Menge  $p$

des Lösungsmittels gilt und bald positiv, bald negativ sein kann. Die Lösungswärme ist also die Energiedifferenz zwischen Lösungsmittel und festem Körper einerseits, und der entstandenen Lösung andererseits.

Tabelle der Lösungswärme nach Thomson.

Stoff	Formel und Molekulargewicht	Wassermenge in Molekülen	Wärmeentwicklung in Wärmeinheiten	
			für 1 Molek. des Stoffs	für 1 kg des Stoffs
<b>Gase:</b>				
Kohlendioxyd . . .	$\text{CO}_2 = 44$	1500	+ 5800	+ 133,6
Schwefeldioxyd . . .	$\text{SO}_2 = 64$	250	+ 7690	+ 120,1
Ammoniak . . . . .	$\text{NH}_3 = 17$	200	+ 8435	+ 496,2
Chlorwasserstoff . . .	$\text{HCl} = 36,5$	300	+ 17310	+ 474,2
<b>Flüssige Säuren:</b>				
Schwefeldioxyd (kondensiert) . . . . .	$\text{SO}_2 = 64$	300	+ 1500	—
Schwefeltrioxyd . . .	$\text{SO}_3 = 80$	1600	+ 39170	—
Schwefelsäure . . . . .	$\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$	1600	+ 17850	—
do. wasserhaltig	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1600	+ 11580	—
do. do.	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 99\text{H}_2\text{O}$	1600	+ 1000	—
Salpetersäure . . . . .	$\text{HNO}_3 = 63$	320	+ 7580	—
do. wasserhaltig	$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	320	+ 1830	—
Chlorwasserstoffsäure wasserhaltig . . . . .	$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	+ 11680	—
do. . . . .	$\text{HCl} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$	100	+ 115	—
<b>Salze:</b>				
Chlornatrium . . . . .	$\text{NaCl} = 58,5$	200	— 1180	— 20,2
Chlorkalium . . . . .	$\text{KCl} = 74,5$	200	— 4440	— 59,6
Chlorammonium . . . . .	$\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5$	200	— 3880	— 72,5
Chlorsaures Kalium . . . . .	$\text{KClO}_3 = 122,5$	400	— 10040	— 81,9
Salpetersaur. Natrium	$\text{NaNO}_3 = 85$	200	— 5060	— 59,5
Salpetersaures Kalium	$\text{KNO}_3 = 101$	200	— 8520	— 84,4
Salpeters. Ammonium	$\text{NH}_4\text{NO}_3 = 80$	200	— 6320	— 79,0
Schwefelsaur. Natrium (krystallisiert) . . . . .	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 322$ }	50	— 17460	— 54,2
Schwefelsaur. Kalium		$\text{K}_2\text{SO}_4 = 174$	200	— 18550
Schwefels. Ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 132$	400	— 6380	— 48,3
Essigsaures Natrium . . . . .	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 136$	200	— 2330	— 17,6
Kohlensaures Natrium (krystallisiert) . . . . .	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 286$	400	— 4810	— 35,3
		800	— 16490	— 57,6

Die Lösungswärmen können mit der Temperatur sich ändern, ja sogar das Zeichen wechseln. Die Menge des Lösungsmittels hat ebenfalls einen Einfluss, für welchen kein eigentliches Gesetz aufgefunden werden konnte. Man kann daher die Lösungswärme nur durch empirische Formeln in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration darstellen.

Als Beispiel soll die Lösungswärme des salpetersauren Ammoniums benutzt werden, über welches Salz Tollinger eine ausführlichere Untersuchung angestellt hat.

Nach seinen Messungen ist die absorbierte Wärmemenge beim Lösen von einem Molekül (80 g) obigen Salzes in  $m$  Molekülen Wasser bei  $t^{\circ}$  ausdrückbar durch die empirische Gleichung:

$$W_{mt} = \frac{25342 + 7091 m}{9 + m} - \frac{39,6 m - 48}{20 + m} t.$$

In Gewichtsteile umgerechnet, erhält man für 1 g Salz in  $p$  g Wasser die absorbierte Wärmemenge:

$$W_{pt} = \frac{71,28 + 88,64 p}{2,03 + p} - \frac{0,495 p - 0,135}{4,5 + p} t.$$

Sieht man von dem Einflusse der Temperatur, welcher nicht bedeutend ist, ab, so kann man sich des ersten Teils obigen Ausdruckes bedienen, um mit Zuhilfenahme der spezifischen Wärmen der entstandenen Lösung die erreichbaren Temperaturerniedrigungen zu berechnen, welche aber natürlich nur so weit zur wirklichen Erscheinung gelangen können, als nicht etwa der Sättigungspunkt oder der Gefrierpunkt der Lösung erreicht wird. Wird der Temperaturerniedrigung durch Erreichung der Sättigungstemperatur eine Grenze gesetzt, so bleibt ein Teil Salz ungelöst; wird dagegen der Gefrierpunkt erreicht, so wird der Kälteüberschuss zur Eisbildung Anlaß geben. Sobald nun aber die so entstandene Mischung aus Lösung und Salz oder Lösung und Eis benutzt wird, um einen wärmeren Körper abzukühlen, wird die im vorhandenen Salze oder Eise bestehende Kältequelle verfügbar und es kann also eine gewisse Anzahl von Wärmeeinheiten, dem abzukühlenden Körper entzogen werden, bis Alles zusammen eine gewisse Endtemperatur erreicht hat. Das vorteilhafteste Mischungsverhältnis ist nun jenes, welches für die Temperatur, auf welche abgekühlt werden soll, eine eben gesättigte Lösung gibt. Es ist daher jenes Mischungsverhältnis, 1 Teil Salz auf

1,31 Teile Wasser, welches das Minimum der Temperatur  $-17,5^{\circ}$  gibt, nicht für alle Zwecke das günstigste. Die folgende von Tollinger berechnete Tabelle gibt darüber näheren Aufschluß.

## Kältemischung aus salpetersaurem Ammonium mit Wasser.

Mischt man 1 g Salz mit	So werden ab- sorbiert an Wärmeeinh.	Die Tempera- tur d. Lösung sinkt (höch- stens) um	Die Lösung ist gesättigt bei $\vartheta =$	Abkühlungswert der Lösung per Gramm für die Endtemperatur $\vartheta$ oder $\tau$ , wenn die Anfangstem- peratur der Materialien gleich			
				$20^{\circ}$	$15^{\circ}$	$10^{\circ}$	$5^{\circ}$
0,75 g Wasser	49,7	$44,7^{\circ}$ C.	$+ 5^{\circ}$ C.	30,0	38,0	44,1	49,7
0,85 „	51,0	42,2	0	26,8	32,9	38,9	45,0
0,90 „	51,6	41,3	- 2	24,1	30,3	36,6	42,8
0,94 „	52,1	40,3	- 4	21,1	27,5	34,0	40,5
0,99 „	52,9	39,3	- 6	17,8	24,5	31,2	37,9
1,04 „	53,3	38,3	- 8	14,4	21,3	28,3	35,3
1,09 „	53,9	37,4	- 10	10,6	17,8	25,1	32,3
1,14 „	54,5	36,4	- 12	6,7	14,1	21,6	29,1
1,20 „	55,1	35,5	- 14	2,3	10,1	17,9	25,7
1,26 „	55,7	34,6	- 16	—	5,7	13,8	21,9
1,31 „	56,2	33,9	- 17,5	—	2,3	10,6	18,9
			Die Lösung gefriert bei:				
1,49 „	57,6	31,5	$\tau = -16^{\circ}$ C.	—	0,9	10,1	19,3
1,80 „	60,3	28,3	- 14	—	—	9,1	19,8
2,20 „	63,0	26,0	- 12	—	—	9,7	21,8
2,76 „	66,0	22,1	- 10	—	—	6,5	21,4
3,61 „	69,1	18,1	- 8	—	—	0,4	19,4
5,03 „	73,3	14,0	- 6	—	—	—	15,8
7,82 „	77,7	9,7	- 4	—	—	—	5,4
16,57 „	82,8	5,0	- 2	—	—	—	—
22,50 „	84,2	3,7	- 1,5	—	—	—	—
45,00 „	86,3	1,9	- 0,8	—	—	—	—

Man wolle beispielsweise einen Körper auf  $-10^{\circ}$  abkühlen; dies ist möglich mit allen Mischungen zwischen den Verhältnissen 1 Teil Salz zu 1,09 Teilen Wasser und 1 Teil Salz zu 2,76 Teilen Wasser. Aber das erstere Mischungsverhältnis ist das günstigste, denn es gestattet, wie wir aus der Kolumne der »Abkühlungswerte« ersehen, noch 10,6 Wärmeeinheiten zu absorbieren, bis die Temperatur auf  $-10^{\circ}$  gestiegen ist, wenn auch die Anfangstemperatur von Salz und Wasser  $+20^{\circ}$  betragen sollte. Das Mischungsverhältnis 1 : 2,76 dagegen erreicht die Temperatur  $-10^{\circ}$

nicht mehr, wenn die Anfangstemperatur merklich über  $+ 10^{\circ}$  gelegen ist und hat geringeren Abkühlungswert. Die Tabelle ist demnach in folgender Weise zu gebrauchen: Man sucht zuerst in der vierten Kolonne von oben herab die Temperatur auf, bis zu welcher abgekühlt werden soll und entnimmt aus der ersten Kolonne das zugehörige Mischungsverhältnis. Die absoluten Mengen von Salz und Wasser berechnet man aus dem Abkühlungswert, den man aus einer der letzten Kolonnen mit Rücksicht auf die Anfangstemperatur der Materialien entnimmt. Der Wasserwert des abzukühlenden Körpers, multipliziert mit der beabsichtigten Temperaturerniedrigung, gibt die Anzahl der zu absorbierenden Wärmeeinheiten; dividiert man diese durch den aus der Tafel entnommenen Abkühlungswert per Gramm Salz, so erhält man die theoretische Menge des anzuwendenden Gewichtes Salz. Bei praktischen Anwendungen wird man sowohl die Temperatur etwas tiefer, als auch die Masse des Gemisches etwas größer wählen, um die Kälteverluste nach aufsen zu kompensieren.

Z. B.: Es soll 1 kg Wasser von  $20^{\circ}$  in Eis verwandelt werden. Wir wollen deshalb die Kältemischung etwa auf eine Endtemperatur von  $-2^{\circ}$  einrichten, haben also laut Tabelle das Mischungsverhältnis 1 Teil Salz auf 0,9 Teile Wasser zu wählen. Um 1 kg Wasser von  $20^{\circ}$  auf  $0^{\circ}$  zu bringen, sind 20 000 Calorien erforderlich, zur Eisbildung weitere 80 000, also zusammen 100 000 Calorien. Die aus 1 g Salz bereitete Mischung hat den Abkühlungswert  $= 24,1$ , also sind  $\frac{100\,000}{24,1} = 4150$  g Salz und  $0,9 \times 4150 = 3735$  g Wasser erforderlich. Wäre die Anfangstemperatur  $10^{\circ}$ , so wären nur 2460 g Salz erforderlich.

Lösungswärmen von Salzen sind bisher insbesondere von Graham, Person, Favre und Silbermann, Berthelot, J. Thomsen, Winkelmann, Favre und Valson, Neumayr bestimmt worden.

Eine der Lösungswärme analoge Größe ist die Schmelzwärme, d. i. diejenige Wärme, welche zum Schmelzen eines Körpers verbraucht wird. Es genügt, um einen Körper zu schmelzen, durchaus nicht, ihn bis zum Schmelzpunkt zu erwärmen, es muß noch überdies Wärme zugeführt werden; hört während des Schmelzens die Wärmezufuhr auf, so verbleibt der Körper im teilweise geschmolzenen Zustande, wobei dann der

geschmolzene und ungeschmolzene Teil dieselbe Temperatur, nämlich die des Schmelzpunktes besitzen. Erst nachdem so viel Wärme zugeführt wurde, daß der ganze Körper geschmolzen ist, bringt weitere Zufuhr wieder Temperaturerhöhung hervor. Ähnlich verhalten sich die Körper auch beim Erstarren. Durch diese Erscheinungen wurde auch der Begriff der Wärmeeinheit zuerst bestimmt und wurde ursprünglich jene Wärmemenge als Einheit festgesetzt, welche zum Schmelzen von 1 kg Eis erforderlich ist. Gegenwärtig basiert die Wärmeeinheit auf der Temperaturerhöhung des Wassers und gilt als Wärmeeinheit oder Calorie jene Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  erwärmt.

### Kältemischungen.

Auf der Bildung negativer Lösungswärme beruhen nun die Kältemischungen, d. h. Gemenge von Körpern, durch welche die Temperatur des entstandenen Gemisches erheblich erniedrigt wird. Es gibt vier Gruppen derselben: 1. Mischungen von Wasser und Salzen, 2. von Schnee oder Eis mit Säuren, 3. von Schnee mit Salzen und 4. von Salzen mit Säuren. Bei der ersten Gruppe kommt die Lösungswärme des Salzes im Wasser, bei der zweiten die des Eises in der Säure, bei der dritten die Lösungswärme des Eises und des Salzes in der entstehenden Salzlösung zur Wirkung. Bei der vierten wird meist durch Zersetzung des angewendeten Salzes das Krystallwasser verflüchtigt.

Bei allen Kältemischungen kommen zwei Hauptfragen in Betracht; die erste richtet sich nach dem erreichbaren Minimum der Temperatur, die zweite nach der absorbierbaren Wärmemenge. Bezüglich der ersten Frage ist zu bemerken, daß die Temperatur einer Lösung keinesfalls unter den Gefrierpunkt gebracht werden kann, da letztere in diesem Momente unter Ausscheidung von Eis und Salz zu erstarren beginnt; bei dieser Temperatur muß der Lösungsprozess und damit auch die Wärmeabsorption jedenfalls eine Grenze finden. Dieser Umstand wurde von Rüdorff in Untersuchung gezogen und hat derselbe die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Lösung von Salzen bestimmt. Bei Auflösung von je 1 g Salz in 100 g Wasser erhält man folgende Erniedrigungsquotienten:

Salmiak . . . . .	— 0,653 °	Chlorcalcium + 6 H <sub>2</sub> O . . .	— 0,227 °
Kochsalz (bis 15 %c) . . .	— 0,600 °	Chlornatrium + 2 H <sub>2</sub> O . . .	— 0,341 °
Chlorkalium . . . . .	— 0,443 °	Chlorwasserstoff + 6 H <sub>2</sub> O . . .	— 0,251 °
Salpetersaures Ammonium	— 0,384 °	Schwefelsäure + 9 H <sub>2</sub> O . . .	— 0,129 °
Natronsalpeter . . . . .	— 0,370 °	2 Mol. Salpetersäure + 9 H <sub>2</sub> O	— 0,230 °
Kalisalpeter . . . . .	— 0,267 °	Essigsaur. Natrium + 5 H <sub>2</sub> O	— 0,202 °
Schwefelsaures Kalium . . .	— 0,201 °	Schwefelsaures	
Schwefelsaures Natrium . . .	— 0,297 °	Magnesium + 7 H <sub>2</sub> O . . .	— 0,072 °
Schwefelsaures Ammonium	— 0,269 °		

Es ist damit wohl nicht erwiesen, daß die Mischung das Temperaturminimum bis zum Gefrierpunkte der Lösung erreichen müsse, denn dies hängt noch davon ab, ob die Wärmeabsorption hinreicht, die Mischung so weit abzukühlen, und dies ist wieder von der Anfangstemperatur der Mischungsbestandteile abhängig. Es kann also auf diese Weise aus dem Gefrierpunkte der gesättigten Lösung nur eine untere unüberschreitbare Grenze abgeleitet, nicht aber die in einem gegebenen Falle wirklich erreichbare Minimaltemperatur berechnet werden. Wohl aber ist es möglich, durch direkte Versuche auszumitteln, wie weit sich die Temperatur von irgend einer Anfangstemperatur an erniedrigen lasse.

Von Rüdorff ist diese durch Lösung verschiedener Salze erreichbare Temperaturerniedrigung bestimmt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden, wobei zu bemerken ist, daß die mit einem Sternchen bezeichneten Salze zu so billigen Preisen im Handel zu haben sind, daß man sie in der Praxis auch wirklich zur Herstellung von Kälteflüssigkeiten verwenden kann.

(Siehe Tabelle S. 13.)

Als Beispiel der zweiten Gruppe von Kältemischungen ist die aus Schnee und Schwefelsäure sehr instruktiv. Mischt man Wasser mit Schwefelsäure, so entsteht Wärme. Mischt man Schnee mit Schwefelsäure, so wird durch die Verflüssigung des Schnees Wärme absorbiert, durch die Verdünnung der Säure Wärme entwickelt. Pfaundler hat in einer ausführlichen Untersuchung über diese Kältemischungen folgendes gezeigt:

1. Bei einer Mischung von 1 Gewichtsteil Schwefelsäure-Monohydrat mit 2,015 Teilen Schnee heben sich beide Wirkungen gegenseitig auf, es ergibt sich also keine Temperaturänderung; bei weniger Schnee entsteht Wärme, bei mehr Schnee Kälte.

Name des Salzes	löslich in 100 Teilen Wasser	gemischt mit 100 Teilen Wasser	Temperatur-Erniedrigung		
			von	bis	um
*Alaun, krystallisiert . . . . .	10	14	+ 10,8°	+ 9,4°	1,4
*Kochsalz . . . . .	35,8	36	12,6	10,1	2,5
*Kaliumsulfat . . . . .	9,9	12	14,7	11,7	3,0
Phosphorsaures Natron . . . . .	9,0	14	10,8	7,1	3,7
*Schwefelsaures Ammon . . . . .	72,3	75	13,2	6,8	6,4
*Glaubersalz, krystallisiert . . . . .	16,8	20	12,5	5,7	6,8
*Bittersalz . . . . .	80	85	11,1	3,1	8,0
*Soda . . . . .	30	40	10,7	1,6	9,1
*Kalisalpeter . . . . .	15,5	16	13,2	3,0	10,2
*Chlorkalium . . . . .	28,6	30	13,2	0,6	12,6
*Kohlensaures Ammon . . . . .	25	30	15,3	3,2	12,1
Essigsäures Natron, krystallisiert	80	85	10,7	— 4,7	15,4
*Salmiak . . . . .	28,2	30	13,3	5,1	18,4
*Natronsalpeter . . . . .	69	75	13,2	5,3	18,5
*Unterschwefligsaures Natron . . . . .	98	110	10,7	8,0	18,7
Jodkalium . . . . .	120	140	10,8	11,7	22,5
*Chlorcalcium . . . . .	200	250	10,8	12,4	23,2
*Salpetersaures Ammon . . . . .	55	60	13,6	13,6	27,2
Schwefelcyanammon . . . . .	150	133	13,2	18,0	31,2
Schwefelcyankalium . . . . .	130	150	10,8	23,7	34,5

2. Die vorteilhafteste Konzentration der Säure zu Kältemischungen ist jene von 66,19 % an Monohydrat, entsprechend der Formel  $H_2SO_4 + 2,874 H_2O$ .

3. Wenn Säure und Schnee bei 0° gemischt werden, so trägt die tiefste erreichbare Temperatur — 37°. Dieselbe wird durch Mischen von 1 Teil Säure von 66,19 % mit 1,097 Teilen Schnee erhalten. In der Praxis erreicht man jedoch statt dieses berechneten Minimums nur etwa — 33°.

Beim Mischen von 150 kg einer 65,3 proz. Schwefelsäure von 0° (entsprechend 98 kg  $H_2SO_4$ ) erhält man folgende Resultate:

Schnee	Temperatur $t$ der entstandenen Mischung	Endtemperatur $\tau$ , wenn aller Schnee gelöst ist	Abkühlungswerte der Mischung
189 kg	— 36°	— 30,2°	2500 Calorien
378 „	— 30	— 12,4	20000 „
720 „	— 24	— 5,5	46000 „
1962 „	— 16	— 2,1	145000 „

Um einen Körper auf  $\tau^{\circ}$  abzukühlen, ist es am vorteilhaftesten, aus dem erwähnten Schwefelsäurehydrat mit Schnee eine solche Mischung zu machen, daß sie, nachdem aller Schnee geschmolzen ist, die Erstarrungstemperatur  $\tau^{\circ}$  besitzt. Sie hat dann anfangs die tiefere Temperatur  $t^{\circ}$ ; bis diese von  $t^{\circ}$  auf  $\tau^{\circ}$  steigt, muß verhältnismäßig viel Wärme von der Mischung aufgenommen werden; von  $\tau^{\circ}$  an genügt viel weniger Wärme, welche die Mischung absorbieren muß, um von  $t^{\circ}$  auf  $\tau^{\circ}$  zu steigen, als den Abkühlungswert für die Temperatur  $\tau$ .

Mischt man 1 Mol. (116 kg) krystallisiertes Schwefelsäurehydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit 17 Mol. (306 kg) Schnee bei  $0^{\circ}$ , so erhält man:

Schmelzwärme des $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . .	—	3680 Cal.
Schmelzwärme von 17 $\text{H}_2\text{O}$ = 17 $\times$ 1440	—	24480 „
Verbindungswärme beider . . . . .	+	9800 „
also eine Wärmebindung von		18360 Cal.

Um die Temperaturabnahme zu finden, muß man diese Wärmemenge dividieren durch die Wärmekapazität der Mischung, d. h. durch das Produkt des Gewichts der Mischung und seiner spezifischen Wärme (0,813), also  $\frac{18360}{422 \times 0,813} = -53,6^{\circ}$ . Geht man durch vorherige Abkühlung der Bestandteile von einer niedrigeren Anfangstemperatur aus, so findet man nach Berthelot, daß die absorbierte Wärme sich um ungefähr 0,09 für jeden Grad der Temperatur unter  $0^{\circ}$  vermehrt. Geht man z. B. von  $-20^{\circ}$  aus, so würde die Temperaturänderung  $-62^{\circ}$  betragen, als Endtemperatur somit  $-82^{\circ}$  erhalten werden.

Wird dieses Hydrat im flüssigen Zustande angewandt, so erhält man bei  $0^{\circ}$  in gleicher Weise eine Wärmeabsorption von nur 14310 Cal. (die latente Schmelzwärme des Eises zu 79,4 gerechnet) und eine Temperatur von  $-42^{\circ}$ , bei  $-20^{\circ}$  eine Erniedrigung von  $5^{\circ}$ , also eine Endtemperatur von  $-70^{\circ}$ . Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit 18 Mol. Schnee gibt dagegen eine Absorption von nur 8050 Cal. und eine Temperatur von  $-23,7^{\circ}$ . 3 Teile Schnee und 1 Teil Schwefelsäure, vorher mit 0,2 ihres Gewichts Wassers verdünnt, geben  $-32,5^{\circ}$ ; sind die Bestandteile vorher auf  $-7^{\circ}$  abgekühlt, so wird man  $-51^{\circ}$  erhalten.

Bei dieser Kältemischung ist die erreichbare Minimaltemperatur nicht durch die Gefrier- oder Sättigungstemperatur begrenzt, da ja Säure zwischen 36 und 73 % überhaupt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Hier ist es vielmehr die Menge der absorbierten Wärme, welche die Grenze bedingt. Daraus folgt, daß man durch eine Wiederholung der Operation auf noch tiefere Temperaturen kommen könne. Mittels einer ersten Mischung kühlt man nämlich die Materialien für eine zweite Mischung auf eine niedrigere Anfangstemperatur ab, die Mischung dieser dient zur Abkühlung der Materialien einer nächsten Mischung u. s. f. Man erreicht so ziemlich tiefe Temperaturen, für welche eine untere Grenze theoretisch nicht angegeben werden kann. In der Praxis verhindern die Wärmezufüsse während der Operation die Erreichung tieferer Temperaturen als etwa  $-50^{\circ}$ .

Nicht uninteressant ist es, daß man auch in einer Operation sehr tiefe Temperaturen erreichen kann, wenn man die Säure von 66,2 % von oben nach unten durch eine hohe Schneesäule sickern läßt. Die ersten Säuremengen schmelzen einen Teil des Schnees, kühlen ihn dabei ab und werden so zu einer Lösung verdünnt, deren Erstarrungstemperatur gleich der erreichten Abkühlungstemperatur ist. Die nachfolgenden Säuremengen finden vorgekühlten Schnee, lösen davon, die Temperatur sinkt noch tiefer, die Säure kann sich daher weniger weit verdünnen, weil der tieferen Gefriertemperatur eine konzentriertere Mischung entspricht. Erst in den unteren Schichten, wo die Temperatur weniger tief, verdünnt sich die Säure weiter und fließt am Fuße der Schneesäule mit einer Temperatur von etwas unter  $0^{\circ}$  ab. Auf diese Weise wird die Säure aufs vollkommenste ausgenutzt und wenn man noch die oben aufzugießende Säure durch die abfließende vorkühlt, so kann man bis zu  $-60^{\circ}$  gelangen.

Auch mit Schnee und Salpetersäure, Schnee und Salzsäure, sind Kältemischungen herzustellen.

Nach einer Beobachtung von Moritz tritt ferner beim Mischen von Schnee und Alkohol eine so bedeutende Temperaturerniedrigung ein, daß dieses Gemisch gleichfalls zur Herstellung von Kältemischungen geeignet sein dürfte. 73 g Schnee und 77 g absoluter Alkohol von  $+4^{\circ}\text{C}$ . ergaben beim Zusammenmischen eine Temperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$ . Gewöhnlicher Brennspiritus von Zimmertemperatur ( $17,5^{\circ}\text{C}$ .) mit Schnee gemischt ergab noch eine Tem-

peratur von  $-20^{\circ}$  C. Ein Hauptvorteil dieser Mischung wäre jedenfalls das Fehlen jedes Salzes und jeder Säure.

Die dritte Gruppe von Kältemischungen umfasst jene aus Schnee und Salzen. Bezüglich der Minimaltemperatur gilt für diese Kältemischungen dasselbe Gesetz wie für jene der ersten Gruppe, und man kann auf diese Weise Kältemischungen mit einer konstanten Temperatur gleich der Minimaltemperatur erhalten, weshalb diese Mischungen besonders bequem sind. Wenn man ein leicht in Wasser lösliches Salz mit Eis oder Schnee innig vermischt, so findet eine Auflösung des Salzes in dem aus dem Eis entstehenden Schmelzwasser statt, die Lösung hat aber eine sehr niedrige Temperatur und teilt dieselbe der ganzen Mischung mit. Die durch Mischen von Schnee mit Salz erzielte Temperaturerniedrigung kann, wie bei der Lösung des Salzes in Wasser, nie unter dem Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken, da sich sonst sofort Eis bilden und hierdurch die Temperatur bis zum Gefrierpunkt wieder erhöhen würde. Andererseits wird man durch Mischen von Schnee mit einem Salz aber auch genau den Gefrierpunkt der Lösung erhalten, wie Rüdorff durch Versuche nachgewiesen hat.

Rüdorff erhielt nämlich beim Mischen von 100 Teilen Schnee mit verschiedenen Salzen, beide von  $-1^{\circ}$ , folgende in der Tabelle zusammengestellte Temperaturen.

Salze	Mit 100 Teilen Schnee gemengt	Temperatur der Mischung	Gefrierpunkt der gesättig- ten Lösung
Schwefelsaures Kalium . . . . .	10	$-1,9^{\circ}$	$-1,9^{\circ}$
Kohlensaures Natrium, krystallisiert	20	$-2,0$	$-2,0$
Salpetersaures Kalium . . . . .	13	$-2,85$	$-2,85$
Chlorkalium . . . . .	30	$-10,9$	$-10,85$
Chlorammonium . . . . .	25	$-15,4$	$-15,4$
Salpetersaures Ammonium . . . . .	45	$-16,75$	$-16,75$
Salpetersaures Natrium . . . . .	50	$-17,75$	$-17,75$
Chlornatrium . . . . .	33	$-21,3$	$-21,3$
Phosphorsaures Natrium . . . . .	—	—	$-0,45$
Schwefelsaures Natrium . . . . .	—	—	$-1,15$

Lässt man eine gesättigte Salzlösung unter Umrühren gefrieren, so erhält man einen Brei von Salz und Eis; die Temperatur der Mischung bleibt so lange genau dieselbe, bis die ganze

Lösung fest geworden ist. Entfernt man nun diesen Krystallbrei aus der Kältemischung, so erhält sich die Temperatur, bis die Masse fast völlig wieder verflüssigt ist. Durch abwechselndes Einstellen in eine Kältemischung und Wiederentfernen derselben kann man so mit einer verhältnismäßig geringen Menge einer gesättigten Salzlösung stundenlang eine völlig konstante Temperatur erhalten.

Die größtmögliche Kälte wird man demnach durch Mischen von Schnee und Salz in den Gewichtsverhältnissen erhalten, in welchen sie bei der zu erzeugenden Temperatur eine gesättigte Lösung bilden. Ein Überfluß von Salz oder Schnee muß mit abgekühlt werden, wodurch das Temperaturminimum abgekürzt wird; doch schadet ein Überfluß von Salzen weniger wegen der geringeren spezifischen Wärme derselben.

Aus der Löslichkeit der Salze bei verschiedenen Temperaturen und dem Einfluß derselben auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungswassers läßt sich das durch Mischen von Schnee mit Salz erreichbare Temperaturminimum oder der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung berechnen. Bezeichnet man mit  $P$  die Anzahl der Gramme Salz, welche bei der Temperatur  $t$  in 100 g Wasser löslich sind, mit  $a$  den Löslichkeitscoefficienten, d. h. die Menge Salz, welche bei Zu- und Abnahme der Temperatur um  $1^\circ$  mehr oder weniger löslich ist, mit  $b$  den Gefrierpunkts-Erniedrigungsquotienten, mit  $t'$  die Anzahl der Grade unter der Temperatur  $t$ , bei welcher  $P$  Gramm Salz löslich sind, mit  $T$  den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, so ist  $T = t - t'$  und  $t' = \frac{t - bP}{1 - ab}$ . Für salpetersaures Natrium ist z. B.  $P = 79,75$  bei  $0^\circ$ ,

$a = 1,825$ ,  $b = -0,370$ ; demnach  $t' = \frac{0 - (-0,370 \times 79,75)}{1 - (1,825 \times -0,370)} = 17,8$  und  $T = -17,8^\circ$ , während die direkte Beobachtung  $17,75^\circ$  gibt. Für Chlornatrium (unter  $9^\circ$  als  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) würde  $P = 66,18$  bei  $-15^\circ$ ;  $a = 0,392$  und  $b = -0,341$ ,  $T$  also  $= -21,6^\circ$  sein, gefunden  $-21,3^\circ$ .

Die Versuche von Hanamann und Guthrie stimmen hiermit im wesentlichen überein. Letzterer fand unter anderem, daß 72 Teile schwefelsaures Ammonium mit 100 Teilen Schnee ein Gemisch von  $-1,75^\circ$  geben; folgende kleine Tabelle enthält seine Versuchsergebnisse mit Salzgemischen:

Salze	Erstarrungstemperatur			Temperatur der Eismischung
	einzeln		gemischt	
(a)            (b)	(a)	(b)	(a + b)	(a + b)
$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	- 2,6	- 17,5	- 17	- 16,8
$\text{KCl} + \text{NaCl}$	- 11,4	- 22	- 21	- 21,8
$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$	- 14,4	- 15	- 17	- 18
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	- 0,8	- 6	- 4,3	- 5,8
$\text{BaCl}_2 + \text{SrCl}_2$	- 8	- 17	- 18	- 16,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	- 17	- 0,7	- 7	- 16
$2\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	- 2,6	- 0,7	- 5	
$2\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$	- 17,5	- 1,2	- 5	
$\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$	- 1,2	- 22	- 12,5	

Bei einigen Salzgemischen erhält man demnach eine Temperatur, die fast gleich ist der des am meisten abkühlenden Bestandteils, bei einigen ist sie niedriger, bei anderen höher. Die Erstarrungstemperatur stimmt hier nicht völlig mit der Temperatur überein, welche die Salze als Eismischung geben.

Die vierte Gruppe der Kältemischungen endlich umfasst die Mischungen aus Salzen und Säuren. Die gebräuchlichste ist jene aus Glaubersalz und Salzsäure. Ihre Wirksamkeit beruht darauf, daß durch teilweise Zersetzung des Glaubersalzes,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , durch die Salzsäure,  $\text{HCl}$ , Kochsalz gebildet und Krystallwasser in Freiheit gesetzt wird. Die Verflüssigung desselben führt die Wärmeabsorption herbei. Die schließliche Wärmewirkung ist daher die resultierende Wirkung mehrerer Prozesse. Die gewöhnliche Vorschrift lautet, 8 Teile Glaubersalz mit 5 Teilen Salzsäure zu mischen, wodurch die Temperatur von  $+10^\circ$  bis  $-17^\circ$  erniedrigt werden kann. Außer Glaubersalz wird auch phosphorsaures Natrium, und statt der Salzsäure auch Salpetersäure angewendet.

## 2. Kälteerzeugung durch freiwillige Verdampfung (Verdunstung).

Flüssigkeiten, welche die Fähigkeit besitzen, Dämpfe zu bilden, bedürfen zu ihrem Übergange in den Dampf- oder Gaszustand bedeutender Wärmemengen (Verflüchtigungswärme), welche notwendig sind, um sie in Gasform zu erhalten. Die Verflüchtigungswärme wird von dem Thermometer nicht angezeigt und führt aus diesem Grunde den Namen der gebundenen oder latenten Wärme, zur Unterscheidung von der auf das Thermometer einwirkenden,

die Temperatur bedingenden, oder sogenannten freien Wärme. Die gebundene Wärme verschiedener Flüssigkeiten ist übrigens sehr ungleich; die des Wassers z. B. bei der Verdunstungstemperatur von  $34^{\circ}$  beträgt 583 Wärmeeinheiten, die eines gleichen Gewichtes Äther bei derselben Temperatur (dem Siedepunkte des Äthers) nur 90 Wärmeeinheiten.

Beim Vorgange der Verdunstung sind die Flüssigkeiten genötigt, ihren Bedarf an Verflüchtigungswärme zunächst aus ihrem eigenen Vorrat von freier Wärme zu schöpfen; infolge dessen sinkt ihre Temperatur. Da jedoch einem jeden Körper, dessen Temperatur niedriger ist, als diejenige seiner Umgebung, Wärme von außen zufließt, und da dieser Zufluss um so lebhafter erfolgt, ein je größerer Temperaturunterschied sich zeigt, so kann die erwähnte Abkühlung nicht bis ins Unbegrenzte fortschreiten. Es muß vielmehr schließlichs immer ein Gleichgewichtszustand eintreten, sobald bei einer gewissen Temperaturerniedrigung der durch Fortdauer der Dampfbildung herbeigeführte Verlust an freier Wärme gleichzeitig durch Wärmezufuhr von außen wieder ausgeglichen wird

Der Eintritt wie die Tiefe des niedrigsten Temperaturpunktes einer verdunstenden Flüssigkeit ist mehr oder weniger von äußeren Einflüssen abhängig. Ersterer wird aber in allen Fällen dadurch beschleunigt, daß bei sinkender Verdunstungstemperatur die Spannkraft des gebildeten Dampfes und mit dieser wieder die Dichtigkeit des letzteren und seine Verdunstungsmenge abnimmt. Der Raum z. B. von 1 cbm, welcher bei  $34^{\circ}$  sich mit 37,25 g gesättigten Wasserdampfes erfüllen kann, vermag davon bei  $0^{\circ}$  nur 4,76 g, bei  $-10^{\circ}$  sogar nur 2,29 g aufzunehmen. Es ist hienach vollkommen einleuchtend, daß von  $-10^{\circ}$  an gerechnet, im übrigen unter gleichen Umständen die Verdunstung viel langsamer fortschreitet, folglich der Wärmezufuß von außen sich mehr geltend macht, als von  $+34^{\circ}$  an gerechnet.

Ähnlich ist es bei anderen Flüssigkeiten; so jedoch, daß allgemein gesprochen, diejenige am raschesten verdunstet, welche bei einer gegebenen Verdunstungstemperatur das größte Spannungsmaximum besitzt, oder was dasselbe sagt: deren Siedepunkt am niedrigsten liegt. So erhält man bei freiwilliger Verdampfung des Äthers im Raume von 1 cbm bei  $34^{\circ}$  3759 g, bei  $0^{\circ}$  1515 g, bei  $-10^{\circ}$  immer noch 654 g Dampf, während das Wasser bei

dieser niedrigen Temperatur nur 2,29 g liefert. Die weit geringere latente Wärme des Ätherdampfes wird, wie man sieht, durch das ungleich größere Gewicht der unter sonst gleichen Bedingungen verdunstenden Masse reichlich aufgehoben. So versteht man leicht die allgemein bekannte stark abkühlende Wirkung des verdunstenden Äthers.

Auffallender noch in dieser Hinsicht zeigen sich flüssige schweflige Säure und flüssiges Ammoniak, deren Siedepunkte bzw. bei  $-10^{\circ}$  und  $-33^{\circ}$  liegen.

Die Stärke der Abkühlung einer verdunstenden Flüssigkeit wird wesentlich dadurch gefördert, daß man den Wärmezufuß von außen möglichst zu hindern sucht. Dies geschieht bekanntlich durch die Benutzung schlecht leitender Umhüllungen. Andererseits sucht man solche Einflüsse zu beseitigen, welche die Schnelligkeit der Verdunstung stören. Dahin gehört zunächst Entfernung des äußeren Luftdruckes, denn die Luft setzt, wenn auch nicht der Bildung, wohl aber der schnellen Ausbreitung des von irgend welcher Flüssigkeit aufsteigenden Dampfes ein mechanisches Hindernis entgegen; so kommt es, daß ein gegebener Raum, zu dessen vollständiger Ausfüllung mit gesättigtem Dampfe mehrere Minuten nicht ausreichen würden, sich nach Entfernung der Luft augenblicklich sättigt. Zur Wegschaffung der Luft gebraucht man in den meisten Fällen eine gute Luftpumpe. Die Luftpumpe allein als Beförderungsmittel der Verdunstung würde jedoch meistens nicht hinreichen, weil ihre Wirksamkeit nicht groß genug ist, um auch die Dämpfe mit derselben Schnelligkeit, mit der sie in luftleeren Räumen erzeugt werden, weiter fortzuschaffen. Die Verdunstung wird aber ganz unterbrochen, sobald der vorhandene Raum sich mit Dämpfen von derjenigen Temperatur, bei welcher die Verdunstung vor sich geht, angefüllt hat. In sehr befriedigender Weise erreicht man den Zweck einer raschen Entfernung der im leeren Raume von einer verdunstenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe durch die Absorption derselben, wie beispielsweise derjenigen der Wasserdämpfe durch konzentrierte Schwefelsäure.

Für den Prozeß der Kältebildung durch Verdunstung bieten sich vorzugsweise solche Flüssigkeiten, die technisch erst hergestellt werden müssen und einen erheblichen Werth besitzen. Es handelt sich daher bei der Kälteerzeugung im großen ganz

wesentlich um Zurückführung der entfernten Dämpfe in ihren ursprünglichen Zustand, d. h. in wieder verdampfbare Flüssigkeit, so daß der gegebene Stoff stets von Neuem verwendbar ist und sich nur in einem Kreislaufe befindet. Diese Zurückführung kann nach zwei in Form und Wirkung bedeutend verschiedenen Verfahrensweisen, der Kompression und der Absorption, erfolgen.

In nachfolgender Tabelle sind die Siedepunkte und die latenten Verdampfungswärmen einiger zu dieser Art von Kälteerzeugung verwendbaren Flüssigkeiten, sowie deren spezifische Wärme in gasförmigem Zustande bei konstantem Druck (nach Regnault) zusammengestellt.

	Siedepunkt	Latente Wärme	Spezifische Wärme der Dämpfe
Wasser . . . . .	+ 100	536 Cal.	0,4805
Alkohol . . . . .	+ 78,2	214	—
Schwefelkohlenstoff . . . . .	+ 46	83,5	0,1569
Äther . . . . .	+ 35	90	0,4797
Chloräthyl . . . . .	+ 10	92	—
Schwefligsäureanhydrid . . . . .	— 10	94,5	0,1544
Methyläther . . . . .	— 21	?	?
Ammoniak . . . . .	— 40	234 (?)	0,5084
Kohlensäureanhydrid . . . . .	— 78	?	0,2169

Die Verdunstungskälte erhält man, ähnlich wie bei den Kältemischungen, durch Division der latenten Verdunstungswärme durch die spezifische Wärme des Dampfes. Für Äther erhält man so  $— 90 : 0,4797 = — 188^{\circ}$ , für Schwefelkohlenstoff  $— 83,5 : 0,1569 = — 532^{\circ}$ , für flüssiges Schwefligsäureanhydrid  $— 94,5 : 0,1544 = — 612^{\circ}$ ; für flüssiges Ammoniak gibt Berthelot  $— 460^{\circ}$  an, woraus sich die latente Verdunstungswärme desselben zu  $— 460 \times 0,5084 = — 234$  Cal. ergeben würde. (Die Lösungswärme des flüssigen Ammoniaks wäre dann nach Thomsen  $496 — 234 = 262$  Cal.). Durch Verdunstung kann man somit theoretisch weit niedrigere Temperaturen erreichen, als durch die besprochenen Kältemischungen; in der That hat man beim Verdunsten des flüssigen Schwefligsäureanhydrids  $— 76$ , des flüssigen Kohlensäureanhydrids selbst  $— 98^{\circ}$  beobachtet.

Aus den vorhin zusammengestellten Siedepunkten der Flüssigkeiten ergibt sich, daß Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloräthyl nur im Vacuum die zur Eisbildung erforder-

derlichen niedrigen Temperaturen beim Verdunsten geben, während durch Schwefligsäureanhydrid, Methyläther, Ammoniak und Kohlensäureanhydrid auch beim Verdunsten an der Luft hinreichende Temperaturerniedrigungen erhalten werden; praktische Gründe machen jedoch hier wie dort die Wiederverdichtung der gebildeten Gase notwendig.

Sowohl das Vacuum auf der einen Seite wie die Wiedergewinnung der Substanzen auf der anderen, kann, wie erwähnt, erreicht werden durch Absorption der gebildeten Gase mittels entsprechender Lösungsmittel oder durch Kompression derselben mittels Pumpen. Man unterscheidet hiernach bei Anwendung der Verdunstung zur Kälteerzeugung Maschinen mit Absorption und solche mit Kompression, deren Prinzipien und Konstruktionen in den späteren Kapiteln ausführlich erörtert werden.

### 3. Kälteerzeugung durch Expansion.

Die Gase folgen bei den Veränderungen ihres Volumens durch Kompression oder Expansion dem bekannten experimentell nachgewiesenen Mariotte'schen Gesetze, welches lautet: Das Volumen einer gegebenen Gasmenge verhält sich umgekehrt wie der Druck, dem sie ausgesetzt ist, oder in eine Formel ausgedrückt,

$$V : v = p : P,$$

wobei  $V$  das Volumen einer gegebenen Luftmenge unter dem Drucke  $P$ ,  $v$  aber das Volumen derselben Luftmenge unter dem Drucke  $p$  bezeichnet.

Dieses Fundamentalgesetz gilt jedoch nicht für alle Gase mit gleicher Strenge, und es wurde durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, daß einige Gase, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff u. s. w. sich bis zu einem Druck von 100 Atmosphären wie Luft verhalten, daß Sumpfgas und schwerer Kohlenwasserstoff bei 100 Atmosphären etwas stärker komprimiert wurden als Luft, während solche Gase, welche bei relativ geringem Drucke schon tropfbar flüssig werden, wie Schwefeldioxyd, Kohlensäure, Ammoniak u. s. w., dagegen merklich stärker komprimierbar sind als Luft.

Bei der Kompression von Gasen ist jedoch noch ein anderes wichtiges Moment zu berücksichtigen, nämlich die Bildung von

Wärme, und diese Erscheinung ist bezüglich der Verwendung der Gase zum Zwecke der Kälteerzeugung von größter Wichtigkeit.

Wird ein Gas zusammengedrückt, so setzt sich die aufgewendete mechanische Arbeit in dessen Masse in Wärme um und erhöht die Temperatur. Werden gleiche Volume verschiedener Gase von gleichem Anfangsdruck um einen gleichen Raumteil komprimiert, so erhöht das Gas von geringer Volumwärme seine Temperatur mehr als das von großer Volumwärme und zwar in potenziertes Weise, da erstens seine Teile bei gleicher Wärmeaufnahme schon eine höhere Temperatur annehmen und da zweitens das wärmere Gas größere Spannung besitzt, der Zusammendrückung somit größeren Widerstand entgegensetzt, weshalb mehr Wärme entwickelt wird. Von gleicher Anfangstemperatur und Pressung ausgehend um gleichen Raumteil komprimiert, erlangen verschiedene Gase nicht nur ungleiche Temperatur, sondern auch ungleichen Druck. In welcher Weise die atmosphärische Luft von mittlerem Druck ihre Temperatur steigert, wenn sie bei einer Anfangstemperatur von  $20^{\circ}\text{C}$ . komprimiert wird, ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Druck in Atmosphären:	1	2	3	4
Temperatur:	20	85	130	163 Grade.

Läßt man ein komprimiertes heißes Gas sich wieder ausdehnen und zwar unter stets vollem Druck, so setzt sich die Wärme in äußere Arbeit um, es findet Abkühlung in demselben Maße statt, wie bei der Zusammendrückung Temperatursteigerung. Wird ein komprimiertes heißes Gas abgekühlt und dann erst expandiert, so erniedrigt sich seine Temperatur unter die anfängliche und es können sehr tiefe Kältegrade erreicht werden. Beispielsweise gibt die Luft von 2, 3, 4 Atmosphären, auf  $30^{\circ}\text{C}$ . abgekühlt, bei der Ausdehnung auf eine Atmosphäre die Temperaturen  $25, 53, 70^{\circ}\text{C}$ . unter Null. Es wird vorausgesetzt, daß die Luft wie der Dampf in einer Maschine nach außen arbeitet; strömt sie in einen leeren Raum, so erleidet die Temperatur der ganzen Masse keine Veränderung, indem die bei der anfänglichen Expansion verloren gehende Wärme durch den Anprall der Teile an die Gefäßwandung wieder erzeugt wird; schiebt die Luft einen geringeren Druck zurück als ihrer eigenen Spannung entspricht, wenn sie z. B. in einem Gefäße stark verdichtet in die äußere

Atmosphäre ausströmt, so ist ihre Abkühlung minder stark als oben angegeben. Auf diesen Grundsätzen beruht die Anwendung der Luft zur Kälteerzeugung und Eisbereitung.

Diese Grundsätze, welche sich auch auf Dämpfe flüchtiger Flüssigkeiten anwenden lassen, bedürfen zu ihrer Erläuterung, speziell in ihrer Anwendung zur Berechnung der mit Kühlmaschinen erzielbaren Effekte einiger physikalischer Gesetze, besonders aus der mechanischen Wärmetheorie, welche nachstehend erörtert werden sollen.

Als Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie wurde von J. R. Mayer ausgesprochen, daß, wie überhaupt zwischen Ursache und Wirkung ein bestimmtes Größenverhältnis besteht, so auch bei der Produktion von Wärme durch mechanische Mittel stets ein unveränderliches Größenverhältnis zwischen der erzeugten Wärme und der zu diesem Zwecke konsumierten mechanischen Arbeit bestehen müsse; dies ist das mechanische Äquivalent der Wärme, welches von Mayer selbst, später genauer von andern Forschern nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde, und zwar ergaben diese Versuche, daß eine Wärmeinheit (Calorie) das thermische Äquivalent eines Arbeitsaufwandes von 424,9 Arbeitseinheiten (Kilogramm-Metern) ist. (Ein Kilogramm-Meter ist bekanntlich jene mechanische Leistung, welche im Stande ist, 1 kg 1 m hoch zu heben).

Für gasförmige Körper kann das mechanische Wärmeäquivalent durch Kompression oder auch durch Expansion derselben berechnet werden. Die nachstehenden darauf bezüglichen Ausführungen und Berechnungen sind dem Lehrbuche der Physik von Müller (bearbeitet von Pfaundler) entnommen.

#### a) Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Kompression der Gase.

Drückt man ein gemessenes Gasquantum auf ein kleineres Volum zusammen, so wird dabei Arbeit aufgewendet und Wärme erzeugt. Berechnet man diese Arbeit und bestimmt die daraus entstandene Wärmemenge, so erhält man die Daten zur Berechnung des Wärmeäquivalents.

In der cylindrischen Röhre  $AB$ , Fig. 1, sei ein Gasquantum durch den Kolben  $K$  luftdicht abgeschlossen. Wird die Temperatur des Gases konstant erhalten, so steigt der Druck beim

Hineinschieben des Kolbens nach dem Mariotte'schen Gesetze. Trägt man die Volumina als Abscissenwerte, die Drucke als Ordinaten auf, so erhält man die Kurve  $y_1 y_{10}$ , welche eine gleichseitige Hyperbel ist und als isothermische Kurve der Gase bezeichnet wird. Es betrage nun der Flächeninhalt des Kolbens  $a$  Quadratmeter; der Druck per Quadratmeter in Kilogramm (welcher erhalten wird, indem man den Druck in Atmosphären mit 10334 multipliziert), sei für die Kolbenstellung in  $v_{10} = p$ . Es lastet also auf der ganzen Kolbenfläche bei  $v_{10}$  ein Druck  $= ap$  Kilogramm. Würde nun dieser Druck konstant

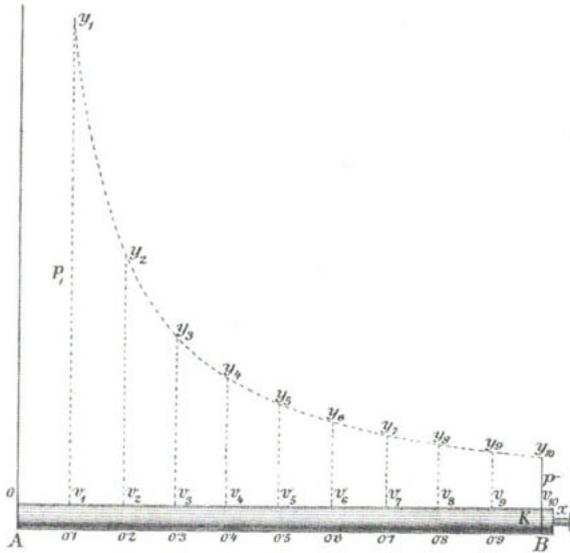


Fig. 1.

bleiben, während der Kolben um die Strecke von  $s$  Met. verschoben wird, so wäre die vom Kolben geleistete Arbeit  $= sap$ . Da nun  $sa =$  dem Produkt aus Cylinderhöhe mit Querschnitt gleich der Volumsverminderung des Gases  $v - v'$  ist, so würde die Größe der geleisteten Arbeit durch das Produkt  $(v - v')p$  ausgedrückt sein. Weil aber der Druck sich ändert, so muß für  $p$  der mittlere Druck während der Kompression gesetzt werden. Die angestellte Betrachtung, welche leicht verallgemeinert werden kann, führt also zu dem Satze: Wird ein Gas (oder überhaupt eine elastische Flüssigkeit) komprimiert, so ist die dabei geleistete Arbeit gleich



ein Quantum Luft mit gemessener Spannung ausdehnen läßt und die dabei auftretende Temperaturniedrigung bestimmt.

b) Kompression der Gase ohne Wärmeabgabe, potenziertes Mariotte'sches Gesetz, adiabatische Kurve.

Bei der Aufstellung des Mariotte'schen Gesetzes wurde die gegenseitige Abhängigkeit von Druck und Volum unter der Annahme untersucht, daß bei den Änderungen dieser Größen die Temperatur konstant erhalten werde. Komprimiert man ein

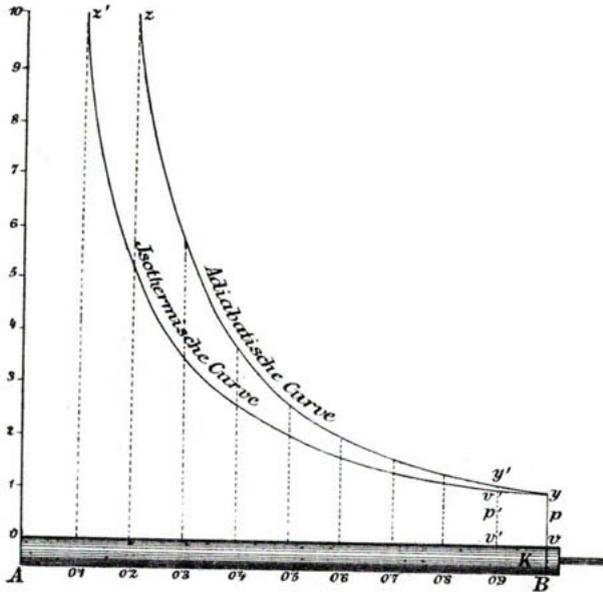


Fig. 2.

Gas, so steigt seine Temperatur, weil die aufgewendete Arbeit in Wärme umgesetzt wird. So lange diese Wärme nicht an die Umgebung abgeführt, also die ursprüngliche Temperatur nicht wieder hergestellt ist, gilt daher das Mariotte'sche Gesetz nicht, sondern der Druck muß begreiflicherweise höher sein, als er nach diesem Gesetze sich ergäbe. Es soll nun untersucht werden, nach welchem andern Gesetze Druck und Volumen sich verhalten, wenn keine Wärme zu- oder abgeführt wird. Man denkt sich also die Wände des Kompressionsgefäßes für Wärme ganz

isoliert oder undurchgängig (adiabatisch.) Es stelle  $AB$ , Fig. 2, die am linkseitigen Ende verschlossene, am rechtseitigen Ende einen luftdichten Kolben  $K$  enthaltende Röhre vor, in welcher die Luft komprimiert wird. Die Volumina und Drucke seien wiederum auf dem Koordinatensystem aufgetragen. Die Kurve  $yz$  ist dann die bekannte isothermische Kurve, welche das Mariotte'sche Gesetz  $vp = v'p'$  darstellt.

Die obere rascher ansteigende Kurve  $yz'$  dagegen stellt dann die Drucke dar, welche zu Stande kommen, wenn man die durch die Kompression erzeugte Wärme nicht austreten läßt. Jeder Punkt dieser Kurve entspricht also nicht nur einem anderen Volumen, sondern auch einer andern Temperatur. Wir wollen beispielsweise versuchen, eine beliebige Ordinate dieser Kurve, z. B. jene für  $v' = \frac{9}{10}v$  zu berechnen.

Nehmen wir also den konkreten Fall an, die Röhre enthalte bei  $0^\circ \text{C}$ . und einer Atmosphäre Druck 1 kg Luft und werde auf  $\frac{9}{10}$  ihres Anfangsvolums komprimiert.

Denken wir uns zunächst die Kompression nach dem Mariotte'schen Gesetze ausgeführt und die entstandene Wärme abgeleitet. Die dabei aufgewendete Arbeit ist nach der früheren Berechnung:

$$L = \frac{10334}{1,293} \cdot 2,3026 \log \frac{10}{9} = 10334 \cdot 1,7808 \cdot 0,045757 = 842,0556 \text{ kg},$$

die entstandene Wärme beträgt daher:

$$Q = \frac{L}{J} = \frac{842,0556}{424} = 1,985988 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Nun denken wir uns diese Wärme der komprimierten Luft wieder zugeführt, es steigt dann ihre Temperatur um  $\tau$  Grade, und es ist:

$$\tau = \frac{Q}{c_v^1)} = \frac{1,985988}{0,1684} = 11,793^\circ.$$

Hierdurch steigt ihr Druck, welcher früher schon von  $p = 10334$  auf  $p' = 10334 \cdot \frac{10}{9} = 11482$  gestiegen war, neuerdings um den

$$\text{Betrag von } p' \cdot \frac{\tau}{T} = 11482 \cdot \frac{11,793}{272,6} = 11482 \cdot 0,04326 = 496,711,$$

so daß er nun  $p'' = 11482 + 496,711 = 11978,711$  beträgt.

<sup>1)</sup>  $c_v = 0,1684$  ist die spez. Wärme der Luft bei konstantem Volum.

Dieser Wert ist aber nur ein angenäherter, denn es ist klar, daß wenn die Wärme nicht entweichen kann, der höhere Druck schon während der Kompression zur Geltung kommt und die Arbeit erhöht. Die erhöhte Arbeit bringt aber wieder mehr Wärme und diese höhere Temperatur, also auch höheren Druck hervor. Um also dem wahren Enddrucke näher zu kommen, werden wir zunächst noch die Arbeit  $l$  berechnen, welche wegen der Druckerhöhung um 496,711 dazu kommt. Da diese Druckerhöhung nur am Schlusse = 496,711, am Anfange = 0 beträgt, so nehmen wir  $\frac{1}{2} \cdot 496,711$  multipliziert mit der Volumsverminderung  $\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{1,293}$  als die entsprechende Arbeit  $l$ . Diese beträgt demnach:

$$l = \frac{496,711}{2} \cdot \frac{1}{12,93} = 19,208 \text{ kgm.}$$

Die ihr entsprechende Wärme beträgt:

$$q = \frac{l}{424} = \frac{19,208}{424} = 0,045302 \text{ Cal.},$$

mithin der genauere Werth der ganzen entwickelten Wärme:

$$Q' = Q + q = 1,985988 + 0,045302 = 2,031290 \text{ Cal.}$$

Dieser entspricht der genauere Wert der Temperaturerhöhung:

$$\tau' = \frac{Q'}{c_v} = \frac{2,031290}{0,1684} = 12,062^\circ.$$

Rechnet man mittels  $\tau'$  einen noch genaueren Wert für  $p''$ , so findet man:

$$p''' = 11482 + 11482 \cdot \frac{12,062}{272,6} = 11482 + 508,0785 = 11990,$$

den daraus berechneten genaueren Wert von  $l$ :

$$l' = \frac{508,0785}{2} \cdot \frac{1}{12,93} = 19,650 \text{ kgm,}$$

den entsprechenden verbesserten Wert für  $q$ :

$$q' = \frac{l'}{J} = \frac{19,650}{424} = 0,04634 \text{ Cal.},$$

also den neuerdings verbesserten Wert der totalen Wärmemenge

$$Q'' = 1,985988 + 0,04634 = 2,03233,$$

daraus erhalten wir dann einen neuerdings verbesserten Wert der Temperatursteigerung:

$$\tau'' = \frac{Q''}{c_v} = \frac{2,03233}{0,1684} = 12,069^\circ,$$

welcher nunmehr so wenig von dem früheren differiert, daß eine weitere Fortsetzung der Annäherungsrechnung unnötig erscheint.

Der berechnete Enddruck 11990, den wir uns nach dem angenommenen Malsstabe über dem Abscissenpunkte  $v' = 0,9$  als Ordinate  $v'v''$  aufgetragen denken, wäre nun selbst wiederum als Ausgangspunkt einer ähnlichen Rechnung zu benutzen, um so nach und nach die späteren Ordinaten der Kurve  $yz'$  zu berechnen.

Poisson hat nun gezeigt, daß diese Kurve durch die Gleichung:

$$pv^k = p'v'^k \text{ oder } \frac{p'}{p} = \left(\frac{v}{v'}\right)^k \dots \dots \dots (1)$$

dargestellt wird, in welcher  $p$  und  $v$ , sowie  $p'$  und  $v'$  zwei Paare zusammengehöriger Werte des Druckes und Volumens, der Exponent  $k$  nichts anderes als das Verhältnis  $\frac{c_p^1}{c_v}$  bedeuten. Man kann diese Gleichung in Worten aussprechen: Die Drucke sind den  $k^{\text{ten}}$  Potenzen der Volumina verkehrt proportional.

Dieses wichtige Gesetz wird auch das potenzierte Mariotte'sche Gesetz genannt.

Mit Hilfe desselben können wir unser obiges Beispiel viel schneller berechnen. Wir haben

$$\log p' = \log p + k \log \frac{v}{v'}$$

$$\log p' = \log 10334 + 1,41 \log \frac{10}{9} = 4,014268 + 0,064517 = 4,078785$$

$$p' = 11990 \text{ wie oben.}$$

### c) Berechnung der Endtemperatur eines ohne Wärmeabgabe komprimierten Gases.

Es sei gegeben die Anfangstemperatur  $T = 272,6 + t$  und das Volumen  $v$  eines vollkommenen Gases. Es soll die Tem-

<sup>1)</sup>  $c_p = 0,2375$  ist die spez. Wärme der Luft bei konstantem Druck,  $c_v = 0,1684$  jene bei konstantem Volum.

peratur  $T'$  berechnet werden, welche bei der Kompression auf das Volum  $v'$  eintritt, wenn keine Wärme austreten kann.

Diese Aufgabe, welche wir im vorigen Absatze in einem Beispiele durch ein Annäherungsverfahren gelöst haben, ist ebenfalls schneller mittels des potenzierten Mariotte'schen Gesetzes zu lösen.

Multipliziert man beide Seiten der Gleichung

$$\frac{p'}{p} = \left(\frac{v}{v'}\right)^k$$

mit  $\frac{v}{v'}$ , so kommt zunächst

$$\frac{p'v'}{pv} = \frac{v'}{v} \left(\frac{v}{v'}\right)^k = \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1}$$

Nach Mariotte's Gesetz ist nun

$$p'v' = RT' \quad \text{und} \quad pv = RT,$$

$$\frac{p'v'}{pv} = \frac{T'}{T}$$

mithin:

$$\frac{T'}{T} = \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1} \dots \dots \dots (1)$$

woraus folgt:

$$T' = T \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1} = T \left(\frac{v}{v'}\right)^{0,41}$$

In Worten: Die absoluten Temperaturen sind den  $(k-1)$ ten Potenzen der Volumina verkehrt proportional.

Bei dem im vorigen Absatze berechneten Beispiele war  $\frac{v}{v'} = \frac{10}{9}$ ,  $T = 0^\circ \text{ C.} = 272,6$  absoluter Temperatur.

Man findet daher:

$$\log T' = \log 272,6 + 0,41 \log \frac{10}{9} = 2,435526 + 0,018760 = 2,454286$$

$$T' = 284,6^\circ.$$

Die Temperaturerhöhung  $\tau = T' - T$  beträgt also  $284,6 - 272,6 = 12,0^\circ$ , wie wir auch durch das Näherungsverfahren erhalten haben.

Statt des Anfangs- und Endvolumens  $v$  und  $v'$  kann aber auch der Anfangs- und Enddruck gegeben sein, so daß die Aufgabe lautet:

Ein vollkommenes Gas von der Temperatur  $T$  wird vom Anfangsdruck  $p$  bis zum Enddruck  $p'$  komprimiert, welches ist die schließliche Temperatur  $T'$ , wenn keine Wärme entweichen kann?

Aus

$$\left(\frac{v}{v'}\right)^k = \frac{p'}{p}$$

folgt:

$$\frac{v}{v'} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}},$$

multipliziert man beiderseits mit  $\frac{p}{p'}$ , so kommt:

$$\frac{vp}{v'p'} = \frac{p}{p'} \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}-1} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{1-\frac{1}{k}} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

und wenn man wieder  $vp = RT$ ,  $v'p' = RT'$  substituiert:

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}} \dots \dots \dots (2)$$

mithin:

$$T' = T \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = T \left(\frac{p'}{p}\right)^{0,2907}$$

In Worten: Die absoluten Temperaturen sind den  $\left(\frac{k-1}{k}\right)^{\text{ten}}$  Potenzen der Drucke direkt proportional.

Wir brauchen wohl nicht erst darauf aufmerksam zu machen, daß die Gleichungen 1 und 2 dieses, sowie die Gleichung 1 des vorigen Absatzes nicht bloß für Kompression, sondern auch für Ausdehnung eines vollkommenen Gases gelten, wenn dieselbe in der Weise vor sich geht, daß keine Wärme zu- oder abgeführt wird und der äußere Druck immer unendlich nahe gleich dem inneren Gegendrucke bleibt.

Man sagt von einem Gase, welches man sich in dieser Weise komprimiert oder ausgedehnt denkt, es werde adiabatisch komprimiert oder ausgedehnt, oder es bewege sich auf einer adiabatischen Kurve.

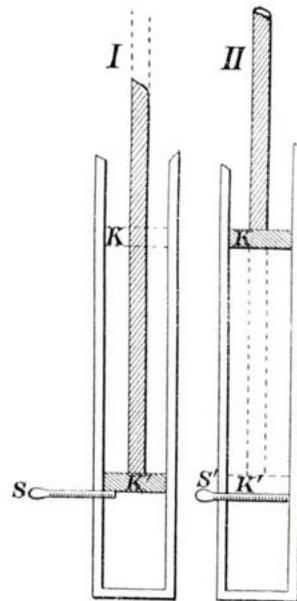
d) Berechnung der Arbeit bei der Kompression eines Gases ohne Wärmeabgabe.

Die Ergebnisse der vorstehenden Ableitung setzen uns nun in die Lage, die Arbeit zu berechnen, welche verbraucht wird, um ein vollkommenes Gas zu komprimieren, welches von allem Wärmeverkehr von außen abgesperrt ist. Auf dieselbe Weise erhalten wir auch die Arbeit, welche das Gas leistet, indem es sich adiabatisch ausdehnt.

Es ist zunächst leicht einzusehen, daß alle zur Kompression aufgewendete Arbeit ausschließlich in Wärme verwandelt und kein Bruchteil zu anderen Wirkungen verbraucht wird. Wir können dieses etwa folgendermaßen zeigen:

Fig. 3 stelle das Schema eines Apparates vor, der aus einer Röhre besteht, in der ein Kolben  $K$  luftdicht auf- und abbewegt werden kann. Außerdem sei ein seitlicher Schieber  $S$  vorhanden, der, wenn er in die Lage  $S'$  gebracht wird, das unterhalb befindliche Volum  $v'$  luftdicht abschließt. Der Kolben habe eine Anfangsstellung  $K$ , die darunter befindliche Luft betrage 1 kg, habe das Volum  $v$ , den Druck  $p$  und die absolute Temperatur  $T$ . Bei offenem Schieber  $S$  sei dieser Kolben in die Lage  $K'$  gebracht und dann der Schieber in die Lage  $S'$  verschoben worden. Nun hat die Luft das Volum  $v'$ , den Druck  $p'$  und die Temperatur  $T'$ . Jetzt denken wir uns der Luft so viel Wärme  $Q$  entzogen, daß ihre Temperatur nur mehr  $T$ , wie anfangs, beträgt.

Inzwischen ziehen wir den Kolben in die Lage  $K$  zurück, so daß zwischen dem Schieber und dem Kolben ein Vacuum hergestellt ist. Öffnen wir nun wieder den Schieber  $S'$ , so dehnt sich die komprimierte Luft ohne Arbeitsleistung aus, sie erleidet dabei keine Temperaturerniedrigung, hat also die Anfangstemperatur  $T$ , das Anfangsvolum  $v$  und den Anfangsdruck  $p$ , befindet sich also



[Fig 3.]

überhaupt ganz im Anfangszustande, von dem wir ausgegangen sind. Diesen Vorgang können wir beliebig oft wiederholen und würden dabei jedesmal ein Arbeitsquantum  $L$  in ein Wärmequantum  $Q$  überführen. Wir sind daher sicher, daß die aufgewendete Arbeit ganz und ausschließlich in Wärme verwandelt ist, da die Luft schließlicly immer wieder in denselben Zustand zurückkehrt, also keinerlei Wirkung in ihr zurückgeblieben ist.

Nach dem Satze von der Äquivalenz von Arbeit und Wärme ist daher

$$L = \frac{Q}{A}, \text{ wo } A = \frac{1}{424} \text{ ist.}$$

$Q$  ist aber die durch Kompression entstandene Wärme, durch deren Abfuhr das Kilogramm Luft von  $T'$  auf  $T$  gesunken ist, während das Volum  $v'$  konstant blieb. Ist  $c_v$  die Wärmekapazität bei konstantem Volum, so ist mithin

$$Q = c_v (T' - T),$$

also die gesuchte Arbeit

$$L = \frac{c_v}{A} (T' - T) \dots \dots \dots (1)$$

Diese Arbeit ist also der Temperaturdifferenz proportional. Wollen wir dieselbe durch die Volumina ausdrücken, so brauchen wir nur zu berücksichtigen, daß nach Gleichung 1 des vorigen Absatzes:

$$T = T' \left( \frac{v'}{v} \right)^{k-1}$$

Man erhält daher:

$$\left. \begin{aligned} L &= \frac{c_v}{A} \left[ T' - T \left( \frac{v'}{v} \right)^{k-1} \right] = \frac{c_v}{A} T' \left[ 1 - \left( \frac{v'}{v} \right)^{k-1} \right] \\ &\text{oder} = \frac{c_v}{AR} p' v' \left[ 1 - \left( \frac{v'}{v} \right)^{k-1} \right] \\ &\text{oder} = \frac{p' v'}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{v'}{v} \right)^{k-1} \right] \end{aligned} \right\} \dots \dots (2)$$

Will man statt dessen das Verhältnis der Drucke einführen, so setzt man nach Gleichung 2 Absatz c

$$T = T' \left( \frac{p}{p'} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

und erhält dann:

$$L = \frac{c_v}{A} \left[ T' - T \left( \frac{p}{p'} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] = \frac{c_v}{A} T \left[ 1 - \left( \frac{p}{p'} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \left. \begin{array}{l} \text{oder} = \frac{c_v}{AR} p' v' \left[ 1 - \left( \frac{p}{p'} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \\ \text{oder} = \frac{p' v'}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{p}{p'} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \end{array} \right\} \dots (3)$$

Wir wollen zur Erläuterung noch ein Zahlenbeispiel beifügen.

Wie weit muß Luft von 0° und 760 mm Druck zusammengedrückt werden, damit ihre Spannung sich verdoppelt? Wie weit erwärmt sie sich dabei? Wie viel Arbeit ist dazu erforderlich, wenn ihre Masse 1 kg beträgt?

Nach Absatz c Gleichung 1 haben wir:

$$\frac{p}{p'} = \left( \frac{v'}{v} \right)^k$$

also:

$$\frac{1}{2} = \left( \frac{v'}{v} \right)^{1,41}$$

$$\frac{v'}{v} = \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{1,41}} = \left( \frac{1}{2} \right)^{0,709}$$

$$\log \frac{v'}{v} = 0,709 \log \frac{1}{2} = -0,709 \cdot 0,30103 = 0,78657 - 1$$

$$\frac{v'}{v} = 0,6118.$$

Man sieht also, daß bei der adiabatischen Kompression eine Volumverminderung auf 0,6118 genügt, um den Druck zu verdoppeln, während nach der isothermischen Kompression, d. i. nach dem Mariotte'schen Gesetze, die Volumverminderung bis auf 0,5 gehen muß. Um die Temperaturerhöhung zu finden, setzen wir nach Gleichung 2 Absatz c

$$T' = T \left( \frac{p'}{p} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 272,6 \cdot 2^{0,2907}$$

$$\log T' = \log 272,6 + 0,2907 \log 2 = 2,523035$$

$$T' = 333,45 \text{ } ^\circ,$$

also in Celsiusgraden:

$$t = 333,45 - 272,6 = 60,85 \text{ } ^\circ.$$

Die nötige Arbeit finden wir nach der eben entwickelten Gleichung 1

$$L = \frac{c_v}{A} (T' - T) = 0,1685 \cdot 424 \cdot 60,85$$

$$L = 4347,367 \text{ m}\cdot\text{kg.}$$

Die erzeugte Wärme erhielt man durch Weglassung des Faktors 424:

$$Q = 10,253 \text{ Cal.}$$

### e) Kreisprozefs an vollkommenen Gasen.

Man nennt jede Reihe von Zustandsänderungen eines Körpers, welche denselben am Schlusse genau in den Anfangszustand zurückbringen, einen Kreisprozefs. Unter diesen Kreisprozessen unterscheidet man zwei Arten, umkehrbare und nicht umkehrbare. Ein Beispiel eines nicht umkehrbaren Kreisprozesses haben wir im vorigen Absatz kennen gelernt. Es wurde daselbst Luft kom-

primiert, die erzeugte Wärme abgegeben und dann dehnte sich die Luft ohne Arbeitsleistung, weil ohne Gegendruck, wieder auf das ursprüngliche Volum aus. Da es nun nicht möglich ist, Luft ohne äußeren Gegendruck zusammenzupressen, so können wir die Reihenfolge dieser Veränderungen nicht umkehren. Soll ein derartiger Kreisprozefs umkehrbar sein, so dürfen Druck und Ge-

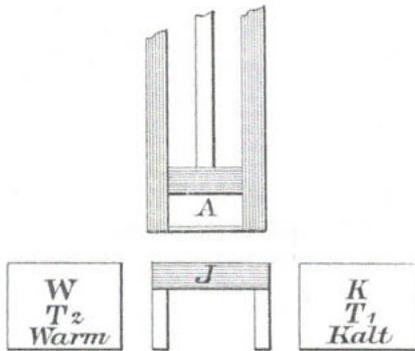


Fig. 4.

gendruck nur unendlich wenig von einander verschieden sein. Einen solchen umkehrbaren Prozefs wollen wir nun kennen lernen und bedienen uns zum leichteren Verständnis des beistehenden Schemas, Fig. 4, aus Maxwell's Theorie der Wärme.

Es stelle A einen Cylinder mit beweglichem Kolben vor. Sowohl die Kolbensubstanz wie die Seitenwände seien für die Wärme undurchdringlich, was wir durch die Schraffierung, welche absolut schlechte Wärmeleiter vorstellen möge, andeuten wollen. Der Boden des Cylinders dagegen sei vollkommen leitend und so dünn, daß er selbst keine in Betracht kommende Wärmemenge aufzunehmen vermag. Der Cylinder enthalte ein vollkommenes

Gas, als welches wir die Luft gelten lassen wollen. Unterhalb befinden sich drei Körper, von denen der eine  $W$  stets auf einer hohen Temperatur  $T_2$ , der andere  $K$  auf einer niedrigen Temperatur  $T_1$  erhalten werde. Diese beiden Körper seien ferner vollkommene Wärmeleiter und von so großem Wasserwerte, daß alle vorkommenden Wärmezu- und Abfuhen ihre Temperaturen nicht merklich zu verändern vermögen. Zwischen beiden stehe der Körper  $J$ , welcher ein vollkommener Isolator für Wärme sein soll, so daß, wenn  $A$  auf  $J$  gestellt wird, das in  $A$  eingeschlossene Gas vollkommen vor Wärmezu- oder Abfuhr gesichert ist.

Nun denken wir uns einen Kreisprozess in vier Phasen folgendermaßen durchgeführt:

#### Erste Phase.

Der Anfangszustand der Luft sei gegeben durch Volum  $= v_1$ , Druck  $= p_1$ , Temperatur  $= T_1$ . Der Cylinder werde auf  $J$  gesetzt und dann die Luft adiabatisch komprimiert, bis sie das Volum  $v_2$  und den Druck  $p_2$  angenommen hat. Dabei steige ihre Temperatur auf  $T_2$ . Sie hat also jetzt den Zustand:  $v_2, p_2, T_2$ .

#### Zweite Phase.

Wir setzen den Cylinder auf den warmen Körper  $W$  und entlasten allmählich den Kolben, so daß die Luft sich ausdehnen kann. Diese Ausdehnung würde die Luft abkühlen, wenn nicht sofort so viel Wärme aus  $W$  nach  $A$  eindringen würde, als nötig ist, um die Temperatur  $T_2$  auf konstanter Höhe zu erhalten, so daß also die Ausdehnung isothermisch erfolgt. Wir bekommen so einen Zustand, der ausgedrückt ist durch:  $v_3, p_3, T_2$ .

#### Dritte Phase.

Der Cylinder wird wieder auf  $J$  gestellt und dann der Kolben noch weiter entlastet, so daß sich die Luft adiabatisch ausdehnen muß. Dabei wird natürlich ihre Temperatur erniedrigt. Wir setzen diese Ausdehnung so lange fort, bis die Temperatur auf  $T_1$  gesunken ist. Endzustand ist also:  $v_4, p_4, T_1$ .

#### Vierte Phase.

Der Cylinder wird auf den kalten Körper  $K$  gesetzt, und nun die Luft bei konstanter Temperatur  $T_1$ , also isothermisch bis auf

das Anfangsvolum  $v_1$ , also auch auf den Anfangsdruck  $p_1$  komprimiert. Die frei gewordene Wärme wird vom Körper  $K$  aufgenommen. Wir haben also Endzustand gleich Anfangszustand:  $v_1, p_1, T_1$ .

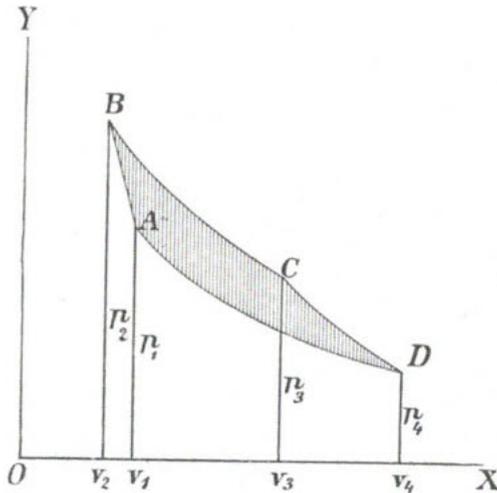


Fig. 5.

Während der ersten Phase bewegt sich der Zustand der Luft längs der isothermischen Kurve  $DA$  zum Ausgangspunkt zurück; dabei wird die Arbeit gleich der Fläche  $v_1 AD v_1$  verbraucht, und gleichzeitig geht ein Wärmequantum  $Q_1$  von der Luft in den kalten Körper  $K$  über.

Die Summe der während des ganzen Kreisprozesses geleisteten Arbeiten ist also

$$= v_2 BC v_3 + v_3 CD v_4 - v_1 AD v_1 = v_2 BCD v_1,$$

Diesen Prozess können wir auf einem Koordinatensystem, wie Fig. 5 zeigt, darstellen. Die Abszisse  $O v_1 = v_1$  stelle das Anfangsvolum, die Ordinate  $p_1$  den Anfangsdruck, der Punkt  $A$  also den Anfangszustand vor. Wird nun adiabatisch komprimiert, so wandert der den Zustand darstellende Punkt von  $A$  längs einer adiabatischen Kurve  $AB$  bis  $B$ , welchem das Volum  $O v_2 = v_2$  und der Druck  $p_2$  entspricht. Die dabei verbrauchte Arbeit ist offenbar durch den Flächeninhalt des Stückes  $v_2 BA v_1$  gegeben.

Während der zweiten Phase bewegt sich nun der Zustand der Luft längs der isothermischen Kurve  $BC$ , es wird eine Arbeit gleich der Fläche  $v_2 BC v_3$  geleistet, d. h. von der Luft auf den Kolben übertragen, und es geht gleichzeitig ein Wärmequantum  $Q_2$  von dem warmen Körper  $W$  auf die Luft über.

Während der dritten Phase bewegt sich die Luft auf der adiabatischen Kurve  $CD$ , es wird neuerdings eine Arbeit gleich der Fläche  $v_3 CD v_4$  geleistet.

Endlich während der vierten Phase bewegt sich Luft längs der isothermischen Kurve  $DA$  zum Ausgangspunkt zurück; dabei wird die Arbeit gleich der Fläche  $v_1 AD v_1$  verbraucht, und gleichzeitig geht ein Wärmequantum  $Q_1$  von der Luft in den kalten Körper  $K$  über.

Die Summe der während des ganzen Kreisprozesses geleisteten Arbeiten ist also

Die Summe der im ganzen verbrauchten Arbeiten ist also

$$= v_2 BA v_1 + v_1 AD v_2 = v_2 BAD v_1$$

Der Überschufs der geleisteten Arbeit beträgt daher die Fläche  $ABCD$ , welche durch Schattierung hervorgehoben ist.

Man pflegt geleistete Arbeit positiv, verbrauchte negativ zu rechnen. Es ist also das Resultat dieses Kreisprozesses ein Überschufs positiver Arbeit  $L$ , vorgestellt durch die Gröfse der Fläche  $ABCD$ , welche von zwei adiabatischen und zwei isothermischen Kurven begrenzt ist. Außerdem ist einmal ein Wärmequantum  $Q_2$  bei der höheren Temperatur  $T_2$  der Luft zugeführt und einmal ein Wärmequantum  $Q_1$  bei der niedern Temperatur  $T_1$  der Luft entzogen worden.

$Q_2 - Q_1$  ist somit das verschwundene Wärmequantum, welches, da sonst keinerlei Änderung oder Wirkung in der Luftmasse zurückgeblieben ist, nur dazu verbraucht worden sein kann, um die erwähnte positive Arbeit  $L$  hervorzubringen; die gewonnene Arbeit  $L$  ist daher mit der Wärmemenge  $Q_2 - Q_1$  äquivalent.

Es gilt also die Gleichung:

$$AL = Q_2 - Q_1 \dots \dots \dots (1)$$

$$L = \frac{Q_2 - Q_1}{A}$$

wo  $A$  wiederum  $= \frac{1}{J} = \frac{1}{424}$  ist.

Bezüglich des Zusammenhangs zwischen den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  und den Wärmemengen  $Q_1$  und  $Q_2$  läfst sich noch folgende wichtige Beziehung ableiten: Nach Gleichung 2 des Absatzes c gelten die Gleichungen:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_3}{T_1}$$

folglich:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_1}$$

also auf

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{p_1}{p_1}$$

Die Wärmemenge  $Q_1$ , welche frei wird, wenn man ein Gas bei konstanter Temperatur  $T_1$  aus der Spannung  $p_1$  in die Spannung  $p_2$  bringt, ist gegeben durch:

$$Q_1 = 2,3026 ART_1 \log \frac{p_1}{p_2}$$

Ebenso ist die Wärmemenge  $Q_2$ , welche der Überführung bei konstanter Temperatur  $T_2$  aus der Spannung  $p_3$  in die Spannung  $p_2$  entspricht, ausgedrückt durch:

$$Q_2 = 2,3026 ART_2 \log \frac{p_3}{p_2}$$

Da nun:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_3}{p_2},$$

so folgt:

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2$$

Es ist dann ferner:

$$\left. \begin{aligned} (Q_2 - Q_1) : Q_1 &= (T_2 - T_1) : T_1, \text{ also } Q_2 - Q_1 = \frac{Q_1}{T_1} (T_2 - T_1) \\ (Q_2 - Q_1) : Q_2 &= (T_2 - T_1) : T_2, \text{ also } Q_2 - Q_1 = \frac{Q_2}{T_2} (T_2 - T_1) \end{aligned} \right\} \quad 2)$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung 1, so erhalten wir für die Arbeit

$$\left. \begin{aligned} L &= \frac{Q_1}{AT_1} (T_2 - T_1) \\ L &= \frac{Q_2}{AT_2} (T_2 - T_1) \end{aligned} \right\} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Diese wichtigen Gleichungen sagen also, dafs bei dem besprochenen Kreisprozesse die gewonnene Arbeit erstens proportional der Differenz der Temperaturen ist, bei welchen die Zu- und Ableitung der Wärme erfolgte, zweitens, dafs sie proportional ist dem Verhältnisse zwischen der zu- oder abgeführten Wärme und derjenigen absoluten Temperatur, bei welcher die Zu- oder Abführung erfolgte.

Soll also überhaupt ein Wärmequantum in Arbeit verwandelt werden, so mufs gleichzeitig ein anderes Wärmequantum aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergeführt werden. Ohne vorhandenes Temperaturgefälle ist also eine Arbeitserzeugung aus Wärme nicht möglich.

## f) Umkehrung des Kreisprozesses, Carnot's Lehrsatz.

Der im vorigen Absatze betrachtete Kreisprozess ist insbesondere dadurch charakterisiert, daß sowohl der Druck oberhalb und unterhalb des Kolbens als auch die Temperatur oberhalb und unterhalb des Bodens von  $A$  stets einander gleich oder genauer ausgedrückt, zwar nicht vollständig gleich, aber nur um ein beliebig Kleines voneinander verschieden sind.

So wenig es in der Praxis möglich ist, eine gewöhnliche Maschine ohne alle Reibung herzustellen, weshalb immer ein Überschufs von Arbeit erforderlich ist, um sie in Bewegung zu erhalten, so wenig wäre es möglich, eine calorische Maschine wirklich herzustellen, welche genau nach dem Schema des betrachteten Kreisprozesses arbeiten würde. Diese technische Unvollkommenheit braucht uns aber nicht zu hindern, die theoretischen Folgerungen zu ziehen, die sich aus der Annahme einer solchen calorischen Maschine ergeben.

Die erste Folgerung ist nun die, daß sich der Gang einer solchen Maschine umkehren lassen muß. Wir beginnen damit, den Cylinder  $A$ , Fig. 4, welcher Luft von  $T_1$  Grad, vom Volum  $v_1$ , und dem Drucke  $p_1$  enthält, auf den kalten Körper  $K$  zu setzen. Hierauf ziehen wir den Kolben empor. Die Luft würde sich dabei, weil arbeitleistend, unter  $T_1$  abkühlen, wenn nicht fortwährend aus  $K$  Wärme einströmte, welche die Temperatur  $T_1$  konstant erhält. Das Volumen wird nun  $v_2$ , der Druck  $p_2$ . Jetzt setzen wir den Cylinder auf den Wärmeisolator  $J$  und drücken die Luft adiabatisch zusammen, bis sie das Volum  $v_3$ , den Druck  $p_3$  und die Temperatur  $T_2$  zeigt. Hierauf kommt der Cylinder auf den warmen Körper  $W$ , die Kompression wird fortgesetzt, aber die Temperatur kann nicht über  $T_2$  steigen, weil alle Wärme von  $W$  abgegeben wird. Das Volumen wird nun  $v_4$ , der Druck  $p_4$ . Endlich kommt der Cylinder wieder auf den Wärmeisolator zurück, worauf man die Luft sich adiabatisch ausdehnen läßt, bis die Temperatur auf  $T_1$ , der Druck auf  $p_1$  gesunken, das Volumen auf  $v_1$  gestiegen sind. Der Anfangszustand ist nun wieder hergestellt.

Der Zustand des Gases hat auf dem Diagramm der Fig. 5 den Weg  $A D C B A$  beschrieben. Verbraucht wurde die Arbeit gleich der Fläche  $v_2 B C D v_4$ , geleistet die kleinere Arbeit gleich der Fläche  $v_2 B A D v_4$ . Es bleibt also ein Überschufs verbrauchter

oder negativer Arbeit, d. h., es mußte von außen Arbeit zugeführt werden und zwar soviel, als der Fläche  $A D C B$  entspricht. Dafür wurde ein Wärmequantum  $Q_1$  aus dem kälteren Körper bei der Temperatur  $T_1$  zugeführt, und ein Wärmequantum  $Q_2$  an den wärmeren Körper bei der Temperatur  $T_2$  abgegeben. Das schließliche Resultat ist also: Verlust einer Arbeitsmenge  $L$ , Gewinn einer Wärmemenge  $Q_2 - Q_1$  und Überführung derselben vom kälteren Körper von der Temperatur  $T_1$  auf den wärmeren Körper von der Temperatur  $T_2$ . Wir haben also diesmal statt Gleichung 1 Absatz e:

$$AL = Q_2 - Q_1$$

$$L = - \frac{Q_2 - Q_1}{A}$$

Es ist also möglich, auf Kosten der Verwandlung eines gewissen Quantums Arbeit in Wärme, eine Quantität Wärme aus einem kälteren Körper in einem wärmeren überzuführen. Erfahrungsgemäß geht aber die Wärme von selbst, d. h. ohne solche kompensierende Verwandlung nicht aus einem kälteren Körper in einen wärmeren über, dagegen geht umgekehrt jedes beliebige Wärmequantum von selbst, d. h. ohne weitere Kompensation von einem wärmeren zu einem kälteren Körper durch Leitung oder Strahlung über. Auf diese Erfahrung sowie auf das früher Vorgetragene gestützt, kann man nun folgenden wichtigen Satz ableiten, welcher von seinem Entdecker der Carnot'sche Lehrsatz genannt wird:

»Unter allen zwischen denselben Grenztemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  verlaufenden Kreisprozessen, durch welche Wärme in Arbeit verwandelt wird, ist der umkehrbare Kreisprozess der vorteilhafteste, da bei diesem ein größerer Bruchteil der zugeführten Wärme in Arbeit verwandelt wird, als bei jedem anders verlaufenden Kreisprozesse.«

Nennen wir wiederum die zugeführte Arbeit  $Q_2$ , die abgeführte  $Q_1$ , so ist  $\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$  das Verhältnis der in Arbeit verwandelten Wärme zur zugeführten. Je größer dieses Verhältnis, desto günstiger ist der Prozess für die Arbeitsgewinnung. Man nennt daher dieses Verhältnis auch den Verwandlungskoeffizienten oder die Leistungsfähigkeit der Maschine, welche nach diesem Prozesse Arbeit hervorbringt.

Sind nun bei einem nicht umkehrbaren, zwischen  $T_1$  und  $T_2$  verlaufenden Kreisprozesse die zu- und abgeführten Wärmemengen  $Q_2$  und  $Q_1$ , so ist  $\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$  der Verwandlungskoeffizient, und es handelt sich nun darum, zu zeigen, daß immer:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} > \frac{Q_2' - Q_1'}{Q_2'}$$

Betrachten wir zu diesem Zwecke nochmals den umkehrbaren Kreisprozess, wie er durch das Diagramm (Fig. 5) dargestellt ist. Auf dem Wege von  $B$  nach  $C$  findet Ausdehnung unter Wärmezufuhr statt. Beim umkehrbaren Prozesse ist dabei der Druck der Luft auf dem Kolben unendlich nahe gleich dem Gegendruck, beim nicht umkehrbaren Prozesse ist der Gegendruck kleiner oder gar gleich Null, mithin auch die Arbeit kleiner oder gleich Null, die zugeführte Wärme  $Q_2'$  ist daher in diesem Falle kleiner als  $Q_2$ , weil eben nur so viel Wärme zugeführt wird, um am Ende bei der Ankunft in  $C$  die gleiche Temperatur  $T_2$  zu haben, also den auf die (diesmal kleinere) Arbeitsleistung verwendeten Wärmeanteil zu ersetzen. Auf dem Wege von  $D$  nach  $A$  ist beim umkehrbaren Prozesse ebenfalls wieder der Druck auf den Kolben von außen nur um ein unendlich Kleines höher als der Gegendruck der Luft. Beim nicht umkehrbaren Prozesse dagegen ist der äußere Druck größer, also auch die verbrauchte Arbeit größer, mithin auch die erzeugte und an den kalten Körper abgegebene Wärme  $Q_1$  größer als  $Q_1'$ .

Es ist also:

$$Q_2 > Q_2'$$

$$Q_1' > Q_1$$

also auch

$$Q_2 Q_1' > Q_2' Q_1,$$

folglich ist die Differenz:

$$\begin{aligned} & \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} - \frac{Q_2' - Q_1'}{Q_2'} = \\ & = \frac{Q_2'(Q_2 - Q_1) - Q_2(Q_2' - Q_1')}{Q_2 Q_2'} = \frac{Q_2 Q_1' - Q_2' Q_1}{Q_2 Q_2'} \end{aligned}$$

positiv, also:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} > \frac{Q_2' - Q_1'}{Q_2'}$$

womit obiger Satz wenigstens in diesem Falle bewiesen ist. Da wir wegen Raummangel und sonstigen Gründen einen vollständigeren mathematischen Beweis hier nicht beibringen können, so wollen wir durch nachfolgende Betrachtungsweise den Nachweis führen, daß die Annahme, es könne überhaupt einen vorteilhafteren Kreisprozeß geben, als den umkehrbaren, mit bekannten Erfahrungssätzen in direkten Widerspruch geraten muß.

Stellen wir uns zwei Maschinen vor, von denen eine *A* nach einem umkehrbaren Prozesse, die andere *B* nach einem nicht umkehrbaren Prozesse Wärme in Arbeit zu verwandeln vermag. Wenn nun die Maschine *A* von einem bei  $T_2^{\circ}$  aufgenommenen Wärmequantum  $Q_2$  das Quantum  $Q_1$  bei  $T_1^{\circ}$  wieder abgibt, so verwandelt sie das Quantum  $Q_2 - Q_1$  in Arbeit. Soll nun angeblich die Maschine *B* besser wirken, so müßte sie von ebensoviel bei  $T_2^{\circ}$  aufgenommener Wärme  $Q_2$  weniger als  $Q_1$ , also  $Q_1 - Q$  Wärme bei  $T_1^{\circ}$  abgeben und dementsprechend mehr, nämlich  $Q_2 - Q_1 + Q$  Wärme in Arbeit verwandeln.

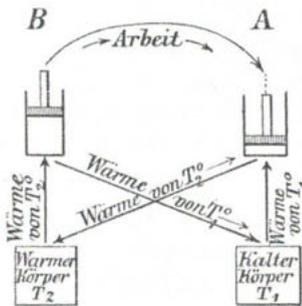


Fig. 6.

Keihen wir nun den Gang der umkehrbaren Maschine *A* wirklich um, so wird sie die Wärmemenge  $Q_1$  bei  $T_1^{\circ}$  schöpfen und eine Wärmemenge  $Q_2$  bei  $T_2^{\circ}$  abgeben, während wir zu gleicher Zeit eine der gewonnenen Wärmemenge  $Q_2 - Q_1$  äquivalente Arbeitsmenge von außen zuführen müssen, um die Maschine im Gang zu erhalten. Nundenken wir uns die beiden Maschinen in Verbindung gesetzt (Fig. 6). Mit einem Teile der von *B* gewonnenen Arbeit betreiben wir die Maschine *A*, und mittels der von dieser auf die höhere Temperatur  $T_2$  übergeführten Wärme  $Q_2$  betreiben wir die Maschine *B*. Diese Wärme  $Q_2$  reicht hierzu gerade aus, dagegen bleibt von der Maschine *B* ein Arbeitsüberschufs und außerdem wird dem kalten Körper von der Temperatur  $T_1$  mehr Wärme entzogen, als wieder zugeführt. Es würde also das schließliche Resultat dieses sein, daß die Wärme des kalten Körpers ohne andere Kompensation in Arbeit verwandelt wird, was mit aller Erfahrung in Widerspruch steht. Sollte dies noch zu wenig einleuchtend sein, so kann man sich noch vorstellen, daß wir die Maschine *B* nun in ihrem Mafs-

stabe verkleinern, so daß sie nur  $Q_2 - Q_1$  Wärme in Arbeit verwandelt und demzufolge auch weniger Wärme als  $Q_2$  aufnimmt. Diese Arbeit würde dann gerade hinreichen, um die Maschine  $A$  in Gang zu erhalten. Es wäre dann das schließliche Resultat, daß fortwährend Wärme vom kälteren Körper auf den wärmeren übergeführt würde, von welcher immer nur ein Teil auf den kälteren zurückkäme, so daß fortwährend ein Übergang von Wärme aus dem kalten in den wärmeren Körper stattfindet, ein Vorgang, der nach unseren Erfahrungen nie und nirgends vorkommt.

Es ist nun einzusehen, daß diese Argumentation für jeden beliebigen Kreisprozeß, resp. jede beliebige Maschine  $B$  anwendbar ist, mag bei derselben der vermittelnde Körper Luft oder ein anderes vollkommenes oder nicht vollkommenes Gas, mag er Wasserdampf, oder was immer für ein Körper sein; so lange nur die beiden Temperaturen  $T_2$  und  $T_1$  dieselben sind, gibt es keine Maschine und keinen Kreisprozeß, welcher im Verhältnis zur zugeführten Wärme mehr Arbeit zu gewinnen gestattet, als der umkehrbare Kreisprozeß, den wir am vollkommenen Gase studiert haben.

Die vorstehend unter a bis f abgeleiteten Formeln und Grundsätze werden in dem folgenden Kapitel bei der Berechnung und Beurteilung des Effektes der verschiedenen Systeme von Kälteerzeugungsmaschinen zur Anwendung gelangen.

### III. Prinzipien und Systeme der Kälteerzeugungsmaschinen.

Der Wärmezustand eines Körpers ist, wie bereits früher erörtert, bedingt durch das Verhältnis der in demselben wirkenden Kräfte. Diese sind dreierlei Art:

1. Die wirksame Kraft der Wärme oder die Wärme schlechtweg, deren Intensität durch die Temperatur bestimmbar ist und welche auf die kleinsten Körperteilchen abstofsend einwirkt.

2. Die Kohäsion, bestehend aus den auf die kleinsten Teilchen anziehend wirkenden Kräften.

3. Äufserer Kräfte, die man sich in den flüssigen Körpern beim Gleichgewichtszustand durch den ganzen Körper gleichmäfsig fortgepflanzt denkt.

Die Temperatur eines Körpers wird vermindert, wenn die wirksame Kraft der Wärme, resp. die der bewegten Masse der kleinsten Teile entsprechende mechanische Arbeit vermindert wird. Eine solche Verminderung der in den Körpern aufgehäuften mechanischen Arbeit oder lebendigen Kraft kann bewerkstelligt werden:

1. Durch direkte Wärmeentziehung, d. h. durch Übertragung eines Teiles dieser lebendigen Kraft auf einen andern Körper (Leitung, Strahlung).

2. Durch Verwendung eines Teils der lebendigen Kraft zur Überwindung der Kohäsion bei einer Volumvergrößerung, besonders bei Änderung des Aggregatzustandes (Verdunstung).

3. Durch Verwendung eines Teiles der lebendigen zur Überwindung einer äufseren Kraft bei einer Volumvergrößerung (äufserer Arbeit).

Wo auf künstlichem Wege niedrige Temperaturgrade zu erzeugen sind, können nur die beiden letzten Methoden in Betracht kommen.

Zur Veränderung des Gleichgewichtes der im Körper wirkenden Kräfte kann der Impuls durch chemische oder mechanische Prozesse gegeben werden. Die mechanischen Prozesse können folgender Natur sein:

1. Man kann den Körper äußere Arbeit verrichten lassen, so daß nur das Äquivalent dieser äußeren Arbeit dem Körper entzogen wird, wie bei der Expansion der Luft.

2. Man kann den Körper äußere Arbeit verrichten lassen und zugleich seinen Aggregatzustand verändern, so daß dem Körper die Summe der Äquivalente beider Arbeitsleistungen entzogen wird, wie bei der Expansion eines in Gasform übergehenden flüssigen Körpers.

3. Man kann durch Veränderung der äußeren Kräfte eine bloße Veränderung des Aggregatzustandes herbeiführen z. B. durch fortgesetzte Verdunstung.

Zum Zwecke der Temperaturniedrigung größerer Massen sind nur die beiden erstgenannten Vorgänge geeignet, also die Expansion eines permanenten Gases oder die Expansion einer verdampfenden Flüssigkeit.

Für einen dauernden Betrieb muß dieser Prozeß beliebig oft wiederholt werden können, er muß also ein sogenannter Kreisprozeß sein, d. h. ein Prozeß, bei welchem der Körper nach gleichen Perioden im gleichen Wärmezustand sich befinden muß.

Bei diesem Prozesse muß als Hauptfrage beantwortet werden, wie groß die Arbeit ist, welche zur Entziehung einer gewissen Wärmemenge bei bestimmten Temperaturen aufgewendet werden muß und diese Frage soll später eingehend erörtert werden.

Wie schon in den vorhergehenden Kapiteln ausführlich dargelegt wurde, gibt es also, nachdem die Kälteerzeugung durch Auflösung für die Anwendung im großen Maßstabe nicht geeignet erscheint, bloß zwei Wege, um durch mechanische Mittel Temperaturniedrigungen zu erzielen und zwar Expansion atmosphärischer Luft oder permanenter Gase, oder Expansion der ausflüchtigen Flüssigkeiten entstandenen Dämpfe.

Der Vorgang, um mittels Expansion von atmosphärischer Luft Kälte zu erzeugen, beruht darin, daß in einem Cylinder die Luft durch einen Kolben komprimiert wird, wobei in einem bestimmten Verhältnisse zur Abnahme des Volumens die Spannung und Temperatur wachsen. Wird durch Kühlwasser diese erhöhte Temperatur auf ihre ursprüngliche Höhe zurückgeführt, so hat man es mit komprimierter Luft von normaler Temperatur zu thun. Läßt man nun diese komprimierte Luft expandieren, d. h. unter Ausübung eines abnehmenden Druckes auf den Kolben sich ausdehnen, so nimmt ihre Temperatur ungefähr in demselben Maße ab, in welchem sie vorher bei der Kompression gestiegen war. Diese Abnahme der Temperatur beruht darauf, daß die mechanische Arbeit, welche die Luft bei ihrer Ausdehnung unter Ausübung eines Druckes verrichtet, derselben als Wärme entzogen wird. So nimmt theoretisch die Temperatur bei Expansion von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Überdruck bis zur atmosphärischen Spannung um ca.  $60^{\circ}$ , bei Expansion von 2 Atmosphären Überdruck bis zur atmosphärischen Spannung um ca.  $90^{\circ}$  ab.

Diese Luftexpansionsmaschinen können als offene oder als geschlossene konstruiert werden, je nachdem die arbeitende Luftmenge bei jedesmaligem Hube gewechselt wird, oder ein und dieselbe Luftmenge fortwährend den eben beschriebenen Prozeß durchläuft.

Die abkühlende Wirkung der verdampfenden Flüssigkeiten beruht darauf, daß dieselben die zur Verdampfung erforderliche latente Wärme den mit ihnen in unmittelbarer oder mittelbarer Berührung stehenden abzukühlenden Körpern entziehen und diese daher auf die verlangte niedrige Temperatur bringen. Um aber die verdampfende Flüssigkeit nicht als Dampf entweichen zu lassen, sondern um sie immer wieder benutzen zu können ist es notwendig, den Dampf in die tropfbare Form zurückzuführen und die hierbei wieder frei werdende latente Wärme an Kühlwasser zu übertragen, bei einer Temperatur, wie sie sich eben durch gewöhnliches Wasser herstellen und erhalten läßt.

Die Art dieser Zurückführung der Dämpfe in die tropfbare Form begründet wieder zwei verschiedene Systeme von Kältemaschinen. Entweder geschieht dieselbe durch eine Kompressionspumpe in der Weise, daß die Dämpfe in einen Kondensator gedrückt werden, wo sie unter der Einwirkung des Kühlwassers