lensäure, bei Umwandlung in 2 Liter Kohlenoxyd, absorbirt und latent gemacht worden ist.

Die 2 gebildeten Liter Kohlenoxyd wiegen 2,514 Grm. Da, nach De la Rive und Bérard, die spec. Wärme dieses Gases $=0,2884$, so findet man, daß 2 Liter, bei Abkühlung um 1° , eine Wärmemenge $=2,514 \times 0,2884 = 2,727$ entwickeln. Die Temperatursenkung, welche aus der Absorption von 2331 Einheiten latent gewordener Wärme hervorgehen muß, wird also seyn $\frac{2331}{2,727} = 3206^{\circ}$.

Diese Rechnungen setzen voraus, daß die bei der Verbindung entwickelte Wärmemenge dieselbe sey, die Verbindung mag geradezu oder stufenweise geschehen. Diefs, von Hrn. Hefs aufgestellte Gesetz scheint übrigens allen Analogien gemäß zu seyn. Der Irrthum, in den Hr. H. verfallen, rührt daher, daß er in der Kohlensäure 1 Vol. Kohlendampf und 1 Vol. Sauerstoff verdichtet zu 1 Vol. angenommen; diels giebt für den Kohlendampf eine halb so große Dichte wie die von Du-Long angenommene.

IX. Einige Untersuchungen über die specifische Wärme;

von den HH. De la Rive und Marcet ¹⁾.

(*Bibl. univers. T. XXVIII p. 360* (August 1840). — Eine in der Genfer Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte vorgelesene Abhandlung).

Zu mehren Malen haben wir die Gesellschaft mit einigen Untersuchungen über die specifische Wärme der

1) Wir rechneten noch nicht darauf, die vorliegenden Untersuchungen zu veröffentlichen; wir wollten warten bis wir die schon vor einigen Jahren angestellten Versuche mit vollkommenen Apparaten

Gase unterhalten ¹). Die Resultate, zu denen wir gelangten, sind seitdem, wenigstens in einigen Punkten, von verschiedenen Physikern bestritten, namentlich von Dulong ²). Dieser Physiker hat in einer wichtigen Abhandlung durch eine höchst sinnreiche, aber zugleich sehr indirecte Methode erkannt, daß die einfachen Gase wirklich, wie wir bewiesen hatten, eine gleiche specifische Wärme besitzen, daß dieß aber bei den zusammengesetzten Gasen nicht der Fall ist. Neue Untersuchungen, angestellt nach einem ganz anderen Princip als die früheren, haben uns in der That gezeigt, daß es unter den zusammengesetzten einige giebt, z. B. ölbildendes Gas und Kohlensäure, die, bei gleichem Volum, nicht gleiche specifische Wärme haben wie die einfachen Gase. Zugleich haben wir die Gleichheit der specifischen Wärme bei gleichem Volum sowohl für einfache Gase als auch für einige der zusammengesetzten, die ohne Volumsveränderung aus der Verbindung einfacher hervorgehen, durch unser neues Verfahren nachgewiesen ³).

Wir waren beschäftigt, das Gesetz der specifischen Wärme für die übrigen zusammengesetzten Gase und die

wiederholt und vervollständigt hätten. Unglücklicherweise ist unsere Arbeit durch die Zeit, welche die Construction unserer, besonders für die Gase und Dämpfe empfindlichen und complicirten Apparate erforderte, verzögert worden. Allein die Ankündigung der Abhandlung des Hrn. Regnault über denselben Gegenstand (Ann. Bd. LI S. 44 und 213) hat uns bewogen, mit der Veröffentlichung desjenigen Theils unserer Arbeit, den wir schon vor mehr als fünf Jahren beendigten, nicht länger anzustehen, und ihn so zu geben, wie er im Juni 1835 der Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte zu Genf mitgetheilt wurde. Wir haben in einem Nachtrag einige Versuche über die specifische Wärme der Kohle und des Diamants hinzugefügt.

1) Annalen, Bd. X S. 363.

2) Annalen, Bd. XVI S. 442.

3) Man sehe in dem Zusatz A am Schluß der Abhandlung die Beschreibung des Apparats und die Tafel der Resultate.

Beziehung zwischen dieser specifischen Wärme und der der einfachen Gase aufzusuchen, als wir bald gewahrten, daß wir, um zu einem allgemeinen Resultat zu gelangen, den Gegenstand höher auffassen und uns nicht auf das Studium der gasigen Substanzen beschränken müßten. Die Anzahl der letzteren ist so gering, daß es, wenn man sich auf sie allein beschränkt, schwer hält, zu recht allgemeinen Gesetzen zu gelangen. Ueberdies ist es von großer Wichtigkeit, sie unter dem Gesichtspunkt, der uns beschäftigt, mit starren und flüssigen Körpern zu vergleichen, um auszumitteln, welchen Antheil der physische Zustand der Substanz (Starrheit, Flüssigkeit, Gasförmigkeit) an den Wärmeerscheinungen nimmt.

Es schien uns anfangs, daß wir in den früheren Arbeiten hinreichende Zahlenbestimmungen über die specifische Wärme der starren und flüssigen Körper finden würden. Allein eine aufmerksame Prüfung dieser Resultate zeigte uns bald, daß sie, bis auf einige Ausnahmen, wenig Vertrauen verdienen. Die Verschiedenartigkeit der angewandten Methoden, die Unvollkommenheit der Instrumente und besonders der benutzten Thermometer sind Umstände, welche die geringe Uebereinstimmung zwischen ihnen erklären, und die Unmöglichkeit, sie zur Aufstellung von Gesetzen anzuwenden, darthun. Es giebt kaum mehr als die von Dulong und Petit aufgestellte Tafel der specifischen Wärme von 13 bis 16 Substanzen, auf welche man volles Vertrauen setzen könnte. Es ist diese Tafel, aus welcher die eben genannten Physiker das merkwürdige Gesetz aufstellten, daß alle chemischen Atome der einfachen Körper gleiche specifische Wärme haben.

Seit Dulong und Petit sind verschiedene Physiker mit Bestimmungen ähnlicher Art und der Aufsuchung des Gesetzes der specifischen Wärme zusammengesetzter Körper beschäftigt gewesen. Besonders hat Hr. Avogadro interessante Abhandlungen über diesen Gegen-

stand veröffentlicht; allein die Gesetze, die er aufgestellt, scheinen uns zu verwickelt, und die Bestimmungen, auf denen sie beruhen, noch zu unsicher und zu wenig zahlreich, als daß man sie ohne neue Untersuchungen annehmen könnte.

Wir haben es also unternommen, die specifische Wärme derjenigen starren Körper, einfachen sowohl als aus starren Elementen zusammengesetzten, mit denen Dulong und Petit sich nicht beschäftigten, so genau als wir es vermochten zu bestimmen; wir hoffen dann zu den flüssigen einfachen Körpern, dann zu den flüssigen und starren Verbindungen, von deren Elementen wenigstens eins flüssig ist, überzugehen und so zurückzukehren zu den Gasen und gasigen Verbindungen, so wie zu denen, in welche wenigstens ein gasiges Element eintritt.

Es ist nur erst das Resultat einer kleinen Anzahl von Untersuchungen, welches wir der Gesellschaft mittheilen; allein, da unsere Untersuchungen das wichtige Gesetz von Dulong und Petit zu bestätigen und schon einiges Licht mehr auf die Aufgabe von der specifischen Wärme zu werfen scheinen, so schienen sie uns den Gegenstand einer Mittheilung abgeben zu können.

Die Methode, bei welcher wir nach verschiedenen Versuchen stehen geblieben sind, ist diejenige, welche unter den Händen von Dulong und Petit so guten Erfolg hatte, nämlich die Abkühlungsmethode. Nur haben wir, bei Anwendung dieser Methode, das Verfahren der beiden Physiker in einigen Punkten abgeändert. Der Apparat, dessen wir uns bedienten, ist leicht zu begreifen. Man braucht ihn nur zu sehen; wir enthalten uns also ihn näher zu beschreiben, um nicht unnöthigerweise zu lang zu werden ¹).

Hier in einigen Worten das Resultat unserer ersten

1) Man sehe am Schlusse der Abhandlung in dem Zusatz *B* die Beschreibung des Apparats und die Tafel der Resultate.

Versuche. Vier einfache Körper, deren specifische Wärme noch nie bestimmt worden, haben uns Resultate gegeben, die ziemlich gut mit dem Dulong - Petit'schen Gesetz übereinstimmen, nämlich *Kadmium*, *Selen*, *Molybdän* und *Wolfram*. Sie wurden mit vieler Sorgfalt dargestellt, und wir halten sie für vollkommen rein; die beiden letzten wurden von Hrn. Melly aus der Reduction ihrer Oxyde durch Wasserstoff erhalten. Dieser Umstand ist wichtig; denn die Gegenwart einer geringen Menge Kohle kann die Resultate auffallend abändern. So z. B. haben wir für die specifische Wärme des *Kobalts* 0,1172 erhalten, während Dulong und Petit sie $= 0,1498$ fanden, und das Kobalt nicht anders unter ihr allgemeines Gesetz bringen konnten, als in der Annahme einer weit geringeren Zahl, nämlich 246, für dessen Atomgewicht, was indeß nicht mit den chemischen Analysen stimmt. Die von sämmtlichen Chemikern angenommene Zahl 369 stimmt wohl mit dem Resultat, das wir erhielten, als wir ein durch Wasserstoff reducirtes Kobalt anwandten, statt eines durch Kohle reducirten, wie es Dulong und Petit gethan.

Da die Kohle eine weit größere specifische Wärme als die meisten Metalle besitzt, so braucht bei Reduction der letzteren nur eine kleine Menge von ihr zurückzubleiben, um deren specifische Wärme auffallend zu ändern.

Was die specifische Wärme der Kohle selbst betrifft, so haben wir sie $= 0,165$ gefunden, eine Zahl, die keineswegs mit deren Atomgewicht übereinstimmt; denn zu einer solchen Uebereinstimmung wäre eine drei Mal größere specifische Wärme erforderlich. Wäre es nicht möglich, daß dieß von unserer Unkenntniß des wahren Atomgewichts der Kohle herrührte, in Folge der Unmöglichkeit, sie in Dampfgestalt zu versetzen? Wie dem auch sey: diese Substanz ist so schwierig vollkommen rein zu erhalten, daß man immer einige Fehler in den

Resultaten befürchten muß; allein diese Fehler können nur im Plus liegen, denn es ist vor Allem Wasserstoff, was der Kohle beigemischt bleiben könnte, und dieser erhöht ihre specifische Wärme. Die von uns angewandte Kohle war durch Verkohlung von Zucker erhalten. Hr. Avogadro hat für die Kohle 0,24 erhalten, eine beträchtlich höhere Zahl, als uns der Versuch geliefert hat.

Von den zusammengesetzten starren Körpern, deren specifische Wärme wir schon bestimmt haben, erwähnen wir nur folgende: zunächst die *Sulfure* von *Eisen*, *Antimon*, *Molybdän* und *Quecksilber*. Alle gaben eine specifische Wärme, höher als die mittlere specifische Wärme ihrer Elemente. Wir wagen noch nicht, das Gesetz zwischen ihrer atomistischen Zusammensetzung und ihrer specifischen Wärme aufzusuchen, wir werden damit warten, bis wir eine grössere Zahl von Resultaten vereinigt und vor allem die Bestimmung der specifischen Wärme flüssiger Verbindungen vollendet haben werden. Von letzteren scheinen uns bereits einige demselben Gesetze unterworfen; wir erwähnen nur der *Schwefelsäure*, deren specifische Wärme $= 0,349$ gefunden wurde ¹⁾.

Wir können nicht schliessen, ohne nicht noch eine recht sonderbare Thatsache anzuführen, nämlich die Verschiedenheit in der specifischen Wärme der *weißen* und der *glasigen arsenigen Säure*. Man weiß, daß diese beiden Verbindungen einen merkwürdigen Fall von Isomerie darbieten, und nur durch ihre physischen Eigenschaften, wie Durchsichtigkeit, Härte u. s. w. von einander abweichen. Die erstere hat die specifische Wärme $= 0,1309$, die letztere $= 0,1320$. Dieser Unterschied ist groß genug, um ihn nicht einem bloßen Beobachtungsfehler zuzuschreiben. Er würde beweisen, daß man sich bei zusammengesetzten Körpern, was ihre specifische Wärme betrifft, nicht bloß auf ihre chemischen Eigenschaften

1) Siehe im Zusatz C am Ende des Aufsatzes die Tafel von den Resultaten bei flüssigen Substanzen.

beschränken darf, sondern auch ihre physikalischen Eigenschaften berücksichtigen muß.

Zusammengefaßt geht aus diesem ersten Theil unserer Arbeit hervor:

1) Dafs die einfachen Körper, deren spec. Wärme nicht oder nicht gut bestimmt worden war, dem Dulong-Petit'schen Gesetz zu folgen scheinen, nämlich, dafs chemisch aequivalente Mengen einfacher Stoffe eine gleiche spezifische Wärme haben.

2) Dafs der Kohlenstoff allein eine weit geringere spezifische Wärme besitzt, als er nach seinem Atomgewicht, so wie es jetzt angenommen wird, haben müßte.

3) Dafs die einfachen Gase, gleichwie die zusammengesetzten, bei gleichem Volumen eine gleiche spezifische Wärme haben, dafs es aber unter den zusammengesetzten Gasen einige giebt, die eine andere spezifische Wärme besitzen.

4) Dafs das Gesetz für die spezifische Wärme zusammengesetzter Körper, gasiger, flüssiger wie starrer, noch aufzufinden ist. Und das ist die Untersuchung, auf welche wir unsere Kräfte richten werden.

Zusatz A. — Spezifische Wärme der Gase.

Hier die Beschreibung des Apparats und die Einzelheiten des zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase angewandten Verfahrens.

Ein cylindrisches Gefäß aus sehr dünnem Kupfer, 37 Millim. hoch und 33 weit, enthält in der Mitte ein kleines, gleichfalls kupfernes Schlangenrohr, so, dafs die Enden desselben einige Millimeter aus dem Deckel des cylindrischen Gefäßes hervorragen. Diefs Gefäß wiegt, leer, 28,637 Grm., voll *Wasser*, 55,730 Grm., so dafs also das Wasser 27,093 Grm. wiegt, und beinahe 27 Cubikcentimeter einnimmt. Man stellt diefs Gefäß, gefüllt mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, in die Mitte

einer großen, inwendig geschwärzten, kupfernen Hohlkugel von 22 Centimeter Durchmesser, die man sorgfältig luftleer macht. Ein sehr empfindliches Thermometer wird in die Mitte des Kupfergefäßes gebracht, und zeigt für jeden Augenblick die Temperatur der das Gefäß erfüllenden Flüssigkeit an. Der Stiel dieses Thermometers ist so lang, daß er durch den oberen Theil der Kugel geht und zu derselben herausragt, so daß man die Temperatur mit Leichtigkeit ablesen kann. Die beiden Enden des Schlangenrohrs können auch mit dem Aeußeren gemeinschaften, mittelst zwei ihnen angepaßter Glasröhren, die gleichfalls, wie der Stiel des Thermometers, durch den oberen Theil der Kugel gehen. Dieser obere Theil ist eine Scheibe, die eine Art von leicht aufzulegendem und abzuhebendem Deckel bildet. Sie trägt das mit der Flüssigkeit gefüllte Kupfergefäß mittelst des Thermometerstiels und der beiden Glasröhren, die mit den Enden des Schlangenrohrs gemeinschaften. Es ist wichtig, daß alle Theile vollkommen wohl ajustirt seyen, damit man die Kugel so vollständig wie möglich luftleer machen und die im Kupfergefäß enthaltene Flüssigkeit nicht durchsickern kann.

Nun das Verfahren. Um die Unterschiede der Erkaltungsgeschwindigkeiten merkbarer zu machen, brachten wir in die Kugel, statt des Wassers, Terpenthinöl, dessen specifische Wärme etwa halb so groß als die des Wassers ist. Hierauf, nachdem das mit der Flüssigkeit gefüllte Kupfergefäß erwärmt worden, brachten wir dasselbe in die Mitte der Kugel, machten diese luftleer und stellten sie nun in ein Wasserbad. Das Wasser des Bades hatte genau die umgebende Temperatur. Wir beobachteten die vom Thermometer angegebene Erkaltungsgeschwindigkeit. Nach dieser Beobachtung wiederholten wir den Versuch, ließen jedoch, während der Dauer der Erkaltung, einen Strom gewöhnlicher Luft durch das Schlangenrohr gehen, und zwar hatte derselbe

bei Eintritt in das Rohr genau die umgebende Temperatur. Mittelst zwei Gasometer maßen wir sorgfältig vor und nach dem Durchgang die Menge der während der Erkaltungsdauer durchgestrichenen Luft. Die Erkaltungsgeschwindigkeit war nun weit rascher als im ersten Fall, wo kein Luftstrom durch das Schlangenrohr ging. In der That geschah in diesem Fall die Erkaltung nur durch Strahlung, während im zweiten ein guter Theil der Wärme der Flüssigkeit überdies von dem das Schlangenrohr durchströmenden Gase fortgeführt wurde. Hierauf machte man endlich einen dritten Versuch, indem man, während der Dauer der Erkaltung, ein anderes Gas, dessen spezifische Wärme man in Bezug auf die der Luft kennen lernen wollte, durch das Schlangenrohr strömen ließ und die Menge desselben sorgfältig maß. Man öffnete den zum Gasometer führenden Hahn so gut wie möglich so weit, daß die Menge eines jeden Gases während der nämlichen Zeit die nämliche war. Fand ein geringer Unterschied statt, so nahm man ihn in Rechnung, was leicht geschah. — Luft und Gase gelangten erst nach Durchstreichung einer langen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhre zum Schlangenrohr, damit sie wohl getrocknet seyn möchten.

Die Versuche geschahen in einem großen Saal, dessen Temperatur nicht merklich schwankte; Wasser, Gase und alle Apparate wurden den Abend vorher hineingesetzt, damit sie die Temperatur wohl annehmen möchten. Nur das im Kupfergefäß enthaltene Wasser, dessen Erkaltungsgeschwindigkeit man beobachtete, hatte eine andere Temperatur als der Beobachtungssaal. Dieser Umstand bot den großen Vortheil dar, daß man vollkommen sicher war, die wahre Temperatur der Luft oder des Gases zu kennen, für den Zeitpunkt, wo es in das Schlangenrohr eintrat: denn um dahin zu gelangen ging es erstlich durch ein in der Luft des Saals befindliches Rohr, hierauf durch das die Kupferkugel umgebende Was-

ser,

ser, welches genau dieselbe Temperatur wie der Saal hatte. Wenn man dem Gase eine Temperatur giebt, die verschieden von der der Umgebung ist, so hat es bekanntlich große Schwierigkeit diese Temperatur zu bestimmen und Fehler dabei zu vermeiden. Das ist einer der Umstände, die den bisherigen Untersuchungen über die specifische Wärme am meisten geschadet haben. Durch das angewandte Mittel haben wir gesucht uns dagegen zu schützen; und wir glauben, daß es uns gelungen sey.

Nach Anstellung der Versuche bleibt uns noch übrig, aus dem beobachteten Unterschiede der Erkaltungsgeschwindigkeit in den beiden Fällen, wo die Luft und das Gas durchstreicht, die specifische Wärme des Gases in Bezug auf die der Luft herzuleiten. Dazu haben wir uns einer Rechnungsmethode bedient, die uns von Dulong angegeben ward, in Antwort auf einen Brief, den einer von uns zu Anfange des J. 1832 an denselben geschrieben hatte, um seine Meinung über das von uns beschriebene Verfahren zu hören, und um ihn die bereits durch dieses Verfahren erlangten Ergebnisse mitzutheilen.

Wir geben hier wörtlich den Brief von Dulong an Prof. De la Rive, vom 12. April 1832.

„... Ich werde die mir vorgelegte Frage über die specifische Wärme der elastischen Flüssigkeiten sogleich berühren.“

„Ich hatte in meiner Abhandlung versprochen, die specifische Wärme für constanten Druck bei einigen Gasen, für welche man noch keine Beobachtung besaß, direct zu bestimmen. Ohne die Juliusrevolution und die für mich daraus entspringenden Uebelstände würde ich mein Wort gehalten, und diese Arbeit beendet haben. Das Mittel, bei welchem ich stehen blieb, kommt beinahe auf das zurück, von denen Sie mir schreiben. Der Apparat ist in meinem alten Laboratorium aufgestellt; und hätte ich acht Tage nach einander zu meiner Verfügung, so würde alles beendet seyn. Da Sie mir aber

melden, daß sie die Absicht haben, denselben Gegenstand zu behandeln, so werde ich die Beobachtungen nur zu meiner Genugthuung anstellen und die Resultate nicht veröffentlichen.“

»Ich glaube also, daß das Verfahren, von dem Sie mir schreiben, zu zuverlässigen Resultaten führen kann; allein es sind einige wichtige Vorsichtsmafsregeln zu nehmen. 1) Muß das Vacuum bei allen Versuchen, die verglichen werden sollen, sehr genau bis zu demselben Grade hergestellt seyn; die geringste Vernachlässigung in dieser Beziehung könnte recht große Fehler mit sich führen, weil das Erkaltungsvermögen der verdünnten Luft, noch ein bedeutender Bruch vom Aussendungsvermögen einer Metallfläche ist. 2) Muß das Gas von oben nach unten durch das Schlangenrohr gehen. Diese Bedingung ist sehr wichtig, wenn die Flüssigkeit in dem Calorimeter sich in Ruhe befindet. In meinem Apparate ist eine horizontale Metallplatte, welcher man, mittelst eines nach außen verlängerten Stiels, eine auf- und abgehende Bewegung ertheilen kann. Alle Theile des Instruments werden sonach auf eine gleichförmige Temperatur gebracht, und die Stellung des Thermometers hat keinen Einfluß auf die Angaben desselben. 3) Mein Calorimeter besitzt auch etwas größere Dimensionen als der Ihrige, um zu plötzliche Temperaturveränderungen zu verhüten, eine desto strenger zu erfüllende Bedingung, sobald man die Flüssigkeit nicht bewegt. 4) Ziehe ich Wasser dem Terpenthinöl vor, weil es, obwohl eine fast doppelt so große Wärmecapacität besitzend, doch weniger dickflüssig ist. 5) Ist es auch nöthig, daß die Geschwindigkeit des Durchströmens recht constant sey. Um diese Bedingung leicht zu verwirklichen, muß das Gas sich unter constantem Druck in die Atmosphäre begeben. 6) Endlich scheint mir der anfängliche Temperatur-Unterschied zu groß. Ein großer Temperaturunterschied ist nur vortheilhaft, um die Fehler der Ablesungen zu ver-

ringern; man kann indess die Verringerung der zu messenden Menge immer durch eine größere Empfindlichkeit der Thermometer aufwiegen.«

» Die Berechnungsweise, die ich anzuwenden gedenke, ist folgende; ich halte sie für hinreichend genau, sobald die Temperaturdifferenz nicht 10° C. übersteigt. Ich nehme an, daß die Erkaltung hiebei dem Newton'schen Gesetze folgt, sowohl für die Strahlung allein, als für die Strahlung und die Berührung eines Gases. Sey T der veränderliche Temperatur-Ueberschuß des Calorimeters über die Hülle, entsprechend der vom Anfange der Erkaltung verflossenen Zeit t ; ferner a der Temperatur-Ueberschuß für $t=0$; T' der Temperatur-Ueberschuß nach der Zeit ϑ' . Der Fortgang der Erkaltung des Instruments kann vorgestellt werden durch $T=am^t$, wo m in jedem besonderen Falle bestimmt werden muß. Der allgemeine Ausdruck für die Erkaltungsgeschwindigkeit (bei Strahlung allein) würde also seyn:

$$v' = \frac{dT}{dt} = -T \operatorname{Log} m.$$

Will man sie für die Temperatur a haben, so braucht man nur a statt T in die Formel zu setzen. Die Constante $\operatorname{Log} m$ bestimmt sich, wenn man setzt:

$$T' = am^{\vartheta'}; \operatorname{Log} T' = \operatorname{Log} a + \vartheta' \operatorname{Log} m,$$

woraus:

$$\operatorname{Log} m = \frac{\operatorname{Log} a - \operatorname{Log} T'}{\vartheta'} = \frac{\operatorname{Log} \frac{a}{T'}}{\vartheta'},$$

und dieses substituierend, hat man:

$$v' = \frac{a}{\vartheta'} \cdot \operatorname{Log} \frac{a}{T'}.$$

In dem Fall, wo das Gas durch das Instrument geht, ist die gesammte Erkaltungsgeschwindigkeit:

$$v'' = \frac{a}{\vartheta''} \cdot \operatorname{Log} \frac{a}{T''},$$

worin T'' die nach der Zeit ϑ'' beobachtete Temperatur

ist, und das *Log.* immer einen hyperbolischen Logarithmen bezeichnet. Die Geschwindigkeit der vom Gase allein herrührenden Erkaltung ist gleich $v = v'' - v'$.

Daraus ergibt sich leicht das Verhältniß der specifischen Wärme zweier Gase bei gleichem Volum. Ist v die Geschwindigkeit in Bezug auf Luft und V die in Bezug auf ein anderes Gas, sind c und C die entsprechenden specifischen Wärmen, und ϖ und W die während derselben Zeit durchgeströmten Volume, so hat man:

$$\frac{C}{c} = \frac{V \varpi}{v W}.$$

Die specifische Wärme in Bezug auf Wasser bei gleichem Gewicht zu erhalten wäre nicht schwieriger. Der Versuch läuft auf die Mengungsmethode hinaus; $v''m$ ist die Wärmemenge, welche das Instrument, dessen Masse m ist (die specifische Wärme $= 1$ gesetzt), verlieren würde, um das Gas zu erwärmen, wenn die Erkaltung gleichförmig geschähe. $Tm'c'$ ist die Wärmemenge, erlangt vom Gase, dessen während der Zeiteinheit durchgeflossene Masse $= m'$, und dessen specifische Wärme, bezogen auf Wasser, $= c'$ ist; T ist die Temperatursteigerung des Gases bei der Durchstreichung des Instruments in dem Zeitpunkt, für welchen man die Geschwindigkeit v'' beobachtet hat. Man hat also:

$$v''m = Tm'c',$$

woraus sich der Werth von c' ergibt. Man muß dafür sorgen, daß das Gas durchstreiche bevor das Instrument die Temperatur erreicht hat, für welche man die allein durch Strahlung erfolgende Erkaltungsgeschwindigkeit berechnet hat.

Um die von Dulong angezeigte Berechnungsweise auf unsere Versuche anzuwenden, nennen wir ϑ' die verflossene Zeit, wenn die Erkaltung ohne Durchstreichung eines Gases geschah, ϑ'' die verflossene Zeit, wenn die Erkaltung während des Durchgangs eines Stroms atmosphärischer Luft erfolgte, und ϑ''' die verflossene Zeit,

wenn dieselbe Erkaltung während des Durchströmens eines anderen Gases stattfand. Wir nennen ϖ das während der Zeit ϑ'' durchgegangene Luftvolum; W' das während der Zeit ϑ''' durchgeströmte Gasvolum und W das während der Zeit ϑ'' durchgegangene Volum desselben Gases. Man hat offenbar:

$$W = W' \frac{\vartheta''}{\vartheta'''},$$

weil die Geschwindigkeit des Durchströmens gleichförmig ist. Vorstehende Größen sind also sämtlich durch den Versuch gegeben.

Nennt man nun ν' die Erkaltungsgeschwindigkeit ohne Durchgang von Gas, ν'' die bei Durchgang von atmosphärischer Luft, und ν''' die bei Durchgang von einem anderen Gase, so hat man:

$$\nu' = \frac{a}{\vartheta'} \cdot \text{Log} \frac{a}{T'}; \quad \nu'' = \frac{a}{\vartheta''} \cdot \text{Log} \frac{a}{T''}; \quad \nu''' = \frac{a}{\vartheta'''} \cdot \text{Log} \frac{a}{T'''}.$$

Dabei ist T' die immer constante Anzahl von Graden, um welche die Flüssigkeit erkaltet ohne Durchgang von Gas während der Zeit ϑ' , bei Durchgang des Luftvolums ϖ während der Zeit ϑ'' , und bei Durchgang eines Gasvolums W' während der Zeit ϑ''' .

Allein die blofs von der Luft oder von dem Gase herrührende Erkaltungsgeschwindigkeit, ist der Unterschied zwischen der Erkaltungsgeschwindigkeit, die bei Durchgang der Luft oder des Gases beobachtet wird, und der, die, ohne Durchgang von Luft oder Gas, blofs von der Strahlung herrührt. Nennt man also ν die Erkaltungsgeschwindigkeit, die blofs von dem innerhalb der Zeit ϑ'' durchstreichenden Luftvolum ϖ herrührt, und ν' die Erkaltungsgeschwindigkeit, die blofs von dem während der Zeit ϑ'' durchströmenden Gasvolum W' erfolgt, so hat man:

$$\nu = \nu'' - \nu' = \frac{a}{\vartheta''} \cdot \text{Log} \frac{a}{T''} - \frac{a}{\vartheta'} \cdot \text{Log} \frac{a}{T'}$$

$$V = v''' - v' = \frac{a}{\vartheta'''} \cdot \text{Log} \frac{a}{T''} - \frac{a}{\vartheta'} \cdot \text{Log} \frac{a}{T'}.$$

Allein die von Dulong angezeigte Formel giebt:

$$\frac{C}{c} = \frac{V}{v} \cdot \frac{\varpi}{W}.$$

Setzt man nun statt V und v ihre Werthe, und erinnert sich, daß $W\vartheta''' = W'\vartheta''$, so hat man nach gemachten Reductionen:

$$\frac{C}{c} = \frac{(\vartheta' - \vartheta''')\varpi}{(\vartheta' - \vartheta'')W'} \dots\dots\dots (A)$$

eine Formel, die unmittelbar die spezifische Wärme des Gases in Bezug auf die der Luft gleich Eins giebt.

Zu bemerken ist, daß die Einfachheit dieser Formel daraus entspringt, daß die Gröfse der Erkaltung oder die Zahl der Grade, um welche sich die Flüssigkeit abkühlt, immer die nämliche ist, was $\text{Log} \frac{a}{T'}$, den gemeinschaftlichen Factor aller Glieder verschwinden, macht. Nur die Zeiten ϑ' , ϑ'' , ϑ''' und die Volume ϖ und W' sind es, die von einem Versuch zum andern sich verändern; nur die Werthe dieser hat man in jedem Fall zu bestimmen und sie in die Formeln einzuführen.

Um die Anwendbarkeit der Formel und zugleich die Genauigkeit des Verfahrens zu zeigen, wollen wir zwei Beispiele nehmen: das *ölbildende Gas* und das *Kohlensäuregas*. Bei den zahlreichen Versuchen, die wir mit jedem dieser Gase angestellt haben, betrug die Temperatur der Umgebung bald 11° , bald $11^{\circ},5$. Die Erkaltungsgeschwindigkeit wurde für eine Temperaturveränderung bald von $6^{\circ},0$, bald von $7^{\circ},5$ beobachtet. Alle Temperaturen sind in Centigraden ausgedrückt.

Erinnern wir uns, daß in der Formel:

$$\frac{C}{c} = \frac{(\vartheta' - \vartheta''')\varpi}{(\vartheta' - \vartheta'')W'}$$

$\frac{C}{c}$ die spezifische Wärme des Gases in Bezug auf die

der Luft ist, ferner ϑ' die der Erkaltungsdauer ohne Durchgang von Luft oder Gas, ϑ'' dieselbe bei Durchgang der Luft, ϑ''' dieselbe bei Durchgang von Gas, w das in der Zeit ϑ'' durchgegangene Luftvolum und W' das in der Zeit ϑ''' durchgegangene Gasvolum. Die Zeiten sind ausgedrückt in Secunden, die Volume in Kubikcentimetern.

Oelbildendes Gas.

Temperatur der Umgebung $= 11^{\circ}$ C.

Erste Versuchsreihe.

Erkaltung von 25° auf 19° ; $T'' = 6^{\circ}$; $\vartheta' = 1240''$; $\vartheta'' = 860''$; $w = 13675^{\text{C.C.}}$, 879.

ϑ''' .	W' .	$\frac{C}{c}$.
624''	11487,307 C. C.	1,4958
594	11603,240	1,5576
632	11038,318	1,5376
Mittel		1,5303.

Zweite Versuchsreihe.

Erkaltung von $26^{\circ},5$ auf 19° ; $T'' = 7^{\circ},5$; $\vartheta' = 1440''$; $\vartheta'' = 860''$; $w = 15^{\text{C.C.}}$, 731.

ϑ''' .	W' .	$\frac{C}{c}$.
724''	12626,984 C. C.	1,5363
675	13191,906	1,5708
714	13189,449	1,4875
Mittel		1,5315.

Mittel aus beiden Versuchsreihen 1,5309.

Mithin würde, bei constantem Druck, die spezifische Wärme des ölbildenden Gases, die der Luft zur Einheit genommen, gleich 1,5309 seyn. Dulong fand durch seine Methode 1,531; unser Resultat stimmt also voll-

koumen mit dem seinigen. De la Roche und Bérard hatten eine etwas gröfsere Zahl, nämlich 1,553 gefunden.

Kohlensäuregas.

Temperatur der Umgebung = $11^{\circ},5$ C. Erkaltung von 25° bis 19° ; $T''=6^{\circ}$; $\vartheta'=1310''$; $\vartheta''=760''$; $w=13595^{\text{c.c.}}$, 322.

ϑ''' .	W' .	$\frac{C}{c}$.
693"	12281,6380 C. C.	1,245
712	12340,0210	1,199
Mittel		1,222.

Die specifische Wärme, bei constantem Druck, des Kohlensäuregases wäre also 1,222, gegen die der Luft gleich Eins. Dulong fand nur 1,175, und De la Roche und Bérard fanden 1,258. Unser Resultat wäre also genau das Mittel aus diesen beiden. Dennoch sind wir zu glauben geneigt, dafs unsere Zahl etwas zu hoch sey. In der That haben wir bemerkt, dafs, trotz aller genommenen Vorsichtsmafsregeln, eine kleine Menge des Kohlensäuregases von dem Wasser des Gasometers absorbirt wurde. Daraus folgt, dafs W' zu klein, und folglich $\frac{C}{c}$ zu grofs ist. Wir haben darauf einen Apparat aufertigen lassen, bei dem dieser Uebelstand nicht vorhanden war, haben ihn jedoch bis jetzt noch nicht benutzt.

Mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auf dieselbe Weise verfahrend, sind wir zu dem Resultat gelangt, dafs dieselben bei gleichem Volum und unter constantem Druck eine gleiche specifische Wärme besitzen, und zwar dieselbe wie die der Luft. Wir begnügen uns, einen Versuch anzuführen, und zwar über das Wasserstoffgas, dasjenige Gas, bei welchem der Versuch am schwierigsten ist. Der grofse Unterschied zwischen sei-

wir zu dem Ende machen lassen, durch Quecksilber zu ersetzen.

Zusatz B. — Bestimmung der specifischen Wärme einiger starrer Körper.

Das Verfahren, welches wir zur Bestimmung der specifischen Wärme starrer Körper benutzten, ist dasselbe, welches von Dulong und Petit in ihrer letzten Arbeit über diesen Gegenstand angewandt ward, und auf die Erkaltungsgesetze gegründet ist ¹⁾). Wir haben dasselbe jedoch in einigen Punkten abgeändert, wie man aus den weiterhin folgenden Details ersehen wird.

Statt des cylindrischen Gefäßes, in welches Dulong und Petit die zu untersuchende Substanz einschlossen, haben wir ein sphärisches angewandt. Dieser Tausch schien uns vortheilhaft deshalb, weil dabei für dasselbe Volum der Substanz die Hülle ein kleineres Gewicht haben konnte, und, das Thermometer, mit seiner Kugel mitten in der erkaltenden Substanz befindlich, in seiner Temperatur nothwendig besser mit der der gesamten Masse übereinstimmen mußte. Die Hohlkugel, die wir anwandten, war von Gold, hielt 12 Millim. im Durchmesser und wog 3 Grm.

Die Goldkugel mit der Thermometerkugel in der Mitte, und gefüllt mit der zu untersuchenden Substanz, wurde in die Mitte einer hohlen und inwendig geschwärzten Kupferkugel von 123 Millim. Durchmesser gebracht. Der Stiel des Thermometers ging durch eine Lederbüchse, die an der den oberen Theil der Kupferkugel bildenden Scheibe befestigt war. Dieser Theil liefs sich leicht so stellen und ajustiren, dafs man, wenn er an seinem Orte war, die kupferne Hohlkugel mittelst eines oben an ihm befindlichen Habus sehr gut luftleer machen konnte. Zuvörderst erwärmte man die Goldkugel, und folglich die

1) *Annales de phys. et de chim. T. X.*

ner und der Luft Dichtigkeit erfordert nämlich viele Vorsicht, damit es beim Durchstreichen durch das Schlangenrohr nicht schneller gehe als zuvor die Luft, mit welcher seine erkältende Wirkung verglichen werden soll. Andererseits darf auch der Wasserstoffstrom nicht zu langsam gehen, denn sonst hat er, bei Eintritt in das Schlangenrohr, schon eine Temperatur, höher als die der Umgebung erreicht, vermöge der Leichtigkeit, mit welcher derselbe von den berührenden Körpern Wärme aufnimmt, d. h. im vorliegenden Fall, von den zum Kupfergefäß herausragenden Enden des Schlangenrohrs.

Die Temperatur der Umgebung war $11^{\circ},25$ C. Das Thermometer sank von $49^{\circ},5$ auf 45° , d. h. um $4^{\circ},5$, fast genau innerhalb fünf Minuten, während welcher 7373,7 C.C. *Wasserstoffgas* durchströmten. Eine fast genau gleiche Menge atmosphärischer Luft brachte, unter gleichen Umständen, das Thermometer innerhalb fünf Minuten ebenfalls von 50° auf $45^{\circ},5$ oder auch um $4^{\circ},5$ herab. Es bedurfte zehn Minuten, statt fünf, damit die nämliche Erkaltung vermöge bloßer Strahlung, ohne Durchgang von Luft oder Wasserstoffgas, eintrat.

Liefs man das Wasserstoffgas weniger rasch durchgehen, so fand man die specifische Wärme desselben geringer als die der Luft. Strömte es z. B. mit solcher Geschwindigkeit, daß innerhalb funfzehn Minuten nur 12500 C.C. durchgingen, strömte es also mit halb so großer Geschwindigkeit, als es im vorübergehenden Versuch besafs, so gab die Formel, bei Anwendung auf die Ergebnisse des Versuchs, nur 0,897 für die specifische Wärme dieses Gases bei constantem Druck, die der Luft zur Einheit genommen.

Mit dem Bericht von unseren Versuchen über die anderen Gase wollen wir warten, bis wir sie wiederholt haben, und wir werden dann Versuche hinzufügen, die wir mit in Wasser löslichen Gasen anzustellen gedenken. Unsere Absicht ist, das Wasser in den Gasometern, die

darin enthaltene Substanz bis 20° oder 25° , dann legte man den Deckel auf die Kupferkugel, machte nun letztere möglichst vollkommen luftleer, und stellte sie hierauf sogleich in eine große mit Eis gefüllte Wanne, in der Weise, daß sie auf allen Seiten von diesem Eise umgeben war, und folglich an ihren Wänden beständig die Temperatur 0° hatte. Man beobachtete nun die Erkaltungsgeschwindigkeit für die verschiedenen Substanzen, mit denen man folgeweise die Kugel füllte.

Vor der Einbringung in die Goldkugel wurden die Substanzen zu einem unfühlbaren Pulver verwandelt und bei derselben möglichst vollkommen eingestampft. Wo es möglich war, stellten wir dieses unfühlbare Pulver nicht auf mechanischem, sondern auf chemischem Wege dar, z. B. bei mehreren Metallen durch Reduction ihrer Oxyd mittelst Wasserstoff.

Die angewandten Thermometer hatten sehr kleine Kugeln; allein detsungeachtet waren sie groß genug, daß man, mittelst einer Lupe, Zwanzigstel und selbst Funzigstel eines Grades mit Leichtigkeit ablesen konnte. Da übrigens unser Verfahren darin bestand, die mehr oder weniger lange Zeit zu beobachten, während welcher die Temperatur in jedem besonderen Fall um eine gleiche Zahl von Graden herabsank, so war es besonders wichtig für uns, die Coïncidenz zwischen dem Scheitel der thermometrischen Säule und den Theilpunkten der Skale, die den Ausgangs- und den Ankunfts punkt bezeichneten, genau festzustellen. Die Theilstriche waren sehr fein, damit die Coïncidenz leicht herzustellen war. In der Regel beobachteten wir die Erkaltungsgeschwindigkeit von 15° bis 5° C.

Um aus dem Resultat der Beobachtungen die spezifische Wärme der in der Goldkugel enthaltenen Substanzen herzuleiten, muß man die spezifische Wärme der Hülle (der goldenen Hohlkugel) und die des in der Goldkugel befindlichen Theils vom Thermometer (Glas

und Quecksilber) in Rechnung ziehen. Bisweilen geschah dies direct mittelst der bekannten specifischen Wärmen des Goldes, Glases und Quecksilbers; bisweilen indirect, indem wir die Wirkung dieser fremden Substanzen dadurch ermittelten, daß wir die Erkaltungsgeschwindigkeiten für zwei Substanzen, z. B. für Kupfer und Zinn, bestimmten, deren specifische Wärmen schon sorgfältig festgestellt sind. Beim ersten Verfahren mußte man den in die Goldkugel reichenden Theil des Thermometers abschneiden, die Kugel zerbrechen, und Glas und Quecksilber einzeln wägen. Die Substanz, die uns beständig zum Vergleiche diente, war *Kupfer*, dessen specifische Wärme, gegen Wasser, gleich 0,095 ist.

Hier nun die wohl bekannte Formel, die zur Berechnung unserer Resultate diente. Es sey C die gesuchte specifische Wärme der Substanz, p ihr Gewicht, c' die specifische Wärme des Kupfers, p' sein Gewicht, MC das Product aus der Masse in die specifische Wärme der fremden Substanzen (Gold, Glas, Quecksilber); ferner t' die in Secunden ausgedrückte Dauer der Erkaltung um eine gewisse Zahl von Graden, wenn die Goldkugel mit der Substanz von der specifischen Wärme c und dem Gewicht p gefüllt ist, t' die Erkaltungsdauer um dieselbe Zahl von Graden, wenn die Goldkugel voll Kupfer ist. Dann hat man:

$$\frac{MC + pc}{MC + p'c'} = \frac{t}{t'}$$

aus welcher Gleichung man, wenn c bekannt ist, MC finden, und, wenn MC bekannt ist, c ableiten kann. Im ersten Falle hat man:

$$MC = \frac{p'c't - pct'}{t' - t}$$

und im zweiten:

$$c = \frac{(MC + p'c')\frac{t'}{t} - MC}{p}.$$

Erste Reihe von Versuchen.

Erkaltung von 15° bis 5° C.

	Gewicht.	Erkaltungsdauer.	Spec. Wärme.
Kupfer (5 Vers.)	7,549 Grm.	1067"	0,095
Zinn (3 Vers.)	9,024	796	0,0514
Kobalt (3 Vers.)	8,969	1425	0,1172
Selen (4 Vers.)	7,658	983	0,0834
Kadmium (4 Vers.)	10,540	950	0,0576
Molybdän (2 Vers.)	6,862	784	0,0659

Aus den Versuchen mit Kupfer und Zinn, deren specifische Wärmen bekannt sind ¹⁾, findet man $MC = 0,280$; diesen Werth von MC gebrauchte man zur Berechnung der Werthe von c .

Die Zahlen, welche die Dauer der Erkaltung ausdrücken, sind mittlere Resultate aus wenigstens zwei Versuchen mit jeder Substanz. Sobald die Resultate zweier Versuche um weniger als zwei Secunden abwichen, begnügte man sich; zeigten dagegen die beiden ersten Versuche eine gröfsere Abweichung als zwei Secunden, so stellte man deren mehr an. Niemals stiegen jedoch die gröfsten Unterschiede über 20".

Zweite Reihe von Versuchen.

Erkaltung von 15° bis 5° C.

	Gewicht.	Erkaltungsdauer.	Spec. Wärme.
Kupfer	7,549 Grm.	981"	0,095
Schwefelantimon	8,045	1320	0,1286
Schwefeleisen	10,420	1725	0,1396
Schwefelmolybdän	5,556	866	0,1097
Schwefelquecksilber	16,144	1246	0,0597
Weifse arsenige Säure	9,005	1475	0,1309
Glasige dito dito	8,335	1391	0,1320

1) Als specifische Wärme des Kupfers wurde 0,095 und als die des Zinns 0,0514 angenommen.

Bei dieser Versuchsreihe berechnete man MC aus dem genau bestimmten Gewicht der Goldkugel, das 3,042 Grm. betrug, dem des Glases von dem in der Kugel befindlichen Theil des Thermometers, welches 0,533 Grm. betrug, und dem des in der Thermometerkugel befindlichen Quecksilbers, das 0,363 Grm. war. So fand man $MC=0,20$, dabei annehmend die specifische Wärme des Goldes $=0,03$, die des Quecksilbers $=0,033$ und die des Glases $=0,18$.

Dritte Reihe von Versuchen.

Erkaltung von 15° bis $6^{\circ},25$ C.

	Gewicht.	Erkaltungsdauer.	Spec. Gewicht:
Kupfer	7,549 Grm.	848"	0,095
Wolfram	14,728	658	0,035
Kohle	3,196	670	0,165

Auch bei dieser Reihe war $MC=0,2$, oder genauer $=0,1933$.

Vorstehende Versuche wurden sämmtlich mit Substanzen im Zustande möglichster Reinheit angestellt. Kobalt, Molybdän und Wolfram waren aus ihren Oxyden durch Wasserstoff reducirt worden; die Kohle war durch Verkohlung von Zucker in verschlossenen Gefäßen erhalten.

Zusatz C. — Bestimmung der specifischen Wärme einiger Flüssigkeiten.

Die Versuche mit Flüssigkeiten wurden mittelst eines Platincylinders von 4,775 Grm. Gewicht gemacht. Die Kugel eines empfindlichen Thermometers war in die Mitte der Höhe des Cylinders gebracht, und der Stiel desselben ging mit Reibung durch den oberen Theil. Wann der Cylinder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war, konnte man ihn hermetisch verschließen,

in der Weise, dafs, selbst im Vacuo, kein Theil der Flüssigkeit aus der sie einschliessenden Hülle austreten konnte.

Man begann damit, die Erkaltungsgeschwindigkeit mehrmals zu beobachten, wenn der Cylinder mit destillirtem Wasser gefüllt war. Er enthielt davon, bei 10° C., 4,327 Grm., so dafs die Formel:

$$c = \left\{ (MC + p'c') \frac{t}{t'} - MC \right\} \frac{1}{p},$$

wenn man 0,0314 für die specifische Wärme des Platins nahm, und die specifischen Wärmen auf die zur Einheit angenommene des Wassers bezog, wurde:

$$c = \left\{ 4,477 \cdot \frac{t}{t'} - 0,150 \right\} \frac{1}{p}.$$

Folgendes sind nun von einigen Substanzen die auf diese Weise erhaltenen specifischen Wärmen:

	Spec. Wärme.	Gewichtsmenge jeder Flüssigkeit in dem Cylinder.
Wasser	1,000	4,327 Grm.
Alkohol	0,632	3,470
Schwefeläther	0,550	3,075
Naphtha	0,493	3,076
Olivenöl	0,504	3,895
Terpenthinöl	0,488	3,635
Faraday's Kohlenwasserstoff ¹⁾	0,475	3,500
Schwefelsäure	0,349	7,645
Schwefelkohlenstoff	0,329	6,564
Brom	0,135	13,016
Quecksilber	0,0318	57,475.

Obleich die vorstehenden Resultate mit Sorgfalt bestimmt wurden, flösen sie uns doch kein volles Vertrauen ein, und zwar wegen des Einflusses, den die Erkaltungsgeschwindigkeit nicht nur auf die specifische Wärme einer jeden Flüssigkeit haben kann, sondern auch auf die mehr oder weniger grosse Leichtigkeit, mit

1) Der flüssige.

welcher die aus Temperaturunterschieden entspringenden Ströme darin circuliren können. Diese Leichtigkeit muß in der That nach der Zähigkeit der Flüssigkeit verschieden seyn, doch trägt sie nur einen kleinen Theil zur beobachteten Wirkung bei.

N a c h t r a g.

In der Anmerkung am Eingange dieser Abhandlung haben wir gesagt, daß es die Ankündigung der Arbeit des Hrn. Regnault war, die uns zur Veröffentlichung unserer Untersuchungen bewog. Seitdem ist diese Arbeit in den *Annal. de chim. et de phys.* erschienen ¹⁾, und wir haben sie mit lebhaftem Interesse gelesen. Es ist unmöglich, die verschiedenen Verfahrensarten methodischer zu beurtheilen, und in ihre Anwendung mehr Scharfsinn und Genauigkeit zu bringen, als es von Hrn. Regnault geschehen ist. Um dieß ganz zu würdigen, muß man, wie wir, selbst mit diesem schwierigen und feinem Gegenstande beschäftigt gewesen seyn. Auch flößen uns die Resultate des Hrn. Regnault volles Vertrauen ein, und wir sehen mit Vergnügen, daß die unsrigen, bis auf einige Ausnahmen, wenig von ihnen abweichen.

Wir wollen für jetzt nicht versuchen, unsere Arbeit zu vergleichen mit der von Hrn. Regnault, die, was die starren Substanzen betrifft, weit vollständiger ist. Wir wollen bloß auf zwei Fragen zurückkommen, zu deren abermaliger Untersuchung wir durch Hrn. Regnault's Arbeit veranlaßt worden sind. Die eine ist: Welchen Grades von Genauigkeit die von uns angewandte Erkaltungsmethode fähig sey; und die andere: Welche specifische Wärme der Kohlenstoff besitze.

Hr. Regnault hat gegen die Erkaltungsmethode einen

1) S. *Annalen*, Bd. LI S. 44 und 213.

nen ernstlichen Einwand erhoben. Ihm zufolge bildet sich nämlich, bei Auspumpung des mit Eis umgebenen Gefäßes, in welchem sich die auf ihre Erkaltungsgeschwindigkeit zu beobachtende Substanz befindet, eine Schicht Feuchtigkeit auf der geschwärzten Innenfläche desselben; und diese Schicht veranlaßt die Entstehung von Dampf, welcher die Herstellung eines Vacuums, so gut wie es ohne das Daseyn desselben gemacht werden könnte, sehr erschwert, und folglich zu gleicher Zeit die Erkaltungsgeschwindigkeit vergrößert. Der Verfasser steht nicht an, dieser Ursache die geringe Beständigkeit zuzuschreiben, die er in den Resultaten mehrer hintereinanderfolgender, anscheinend unter gleichen Umständen gemachter Versuche beobachtet hat.

Wirklich haben wir mehr als einmal Gelegenheit gehabt den Einfluß dieser Dampfverdichtung zu beobachten; allein es ist uns gelungen diesen Uebelstand zu beseitigen, indem wir die Vorsicht trafen, die Kugel, in deren Mitte die auf ihre Erkaltungsgeschwindigkeit beobachtete Substanz befindlich war, nach jedem Versuche aus dem Eise zu nehmen. Wir machten sie nicht eher luftleer, als bis ihre Hülle die umgebende Temperatur angenommen hatte; und dann, nachdem das Vacuum möglichst vollkommen war, tauchten wir sie abermals in das Eis. — Auf diese kam dann die Kugel, erst nachdem sie luftleer war, auf die Null-Temperatur. — Mit dieser Vorsichtsmaßregel fanden wir eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen mehreren aufeinanderfolgenden Versuchen, die unter gleichen Umständen mit derselben Substanz gemacht worden waren.

Ein anderer, größerer Uebelstand, welchen uns die Erkaltungsmethode darzubieten schien, ist der in jedem Falle andere Einfluß der Wärmeleitung der Substanz, deren Erkaltungsgeschwindigkeit man beobachtet. Der Einfluß dieser Leitung müßte Null oder vielmehr in allen Fällen vollkommen gleich seyn, wenn die aus den

Beobachtungen gezogenen Resultate in Betreff der specifischen Wärme einer Substanz vollkommen richtig seyn sollten. Nun hat, aufser der eigenen Natur der Substanz, auch die Art, wie sie mehr oder weniger stark in das Gefäß eingestampft ist, einen nicht zu verkennenden Einfluß, gegen den man sich unmöglich sicher stellen kann. Besonders die mit Kohle gemachten Versuche lieferten uns einen deutlichen Beweis von dem eben bezeichneten Einfluß.

In der That haben wir durch eine sehr große Anzahl von Versuchen mit dieser Substanz eine ganz andere Zahl für sie erhalten, als anfangs Hr. Avogadro und später Hr. Regnault fand. Wirklich wäre nach uns die specifische Wärme der Kohle 0,165, statt 0,25 oder 0,24. Die Versuche, welche wir kürzlich machten, und zwar mit stärker eingestampftem Kohlenpulver, gaben uns Resultate, die keineswegs besser mit denen des Hrn. Regnault stimmten, vielmehr sich noch weiter von ihnen entfernten. Wir fanden nämlich 0,140, und in einem Paar Fällen sogar eine noch kleinere Zahl. Die Kohle war sehr rein, bereitet durch Verkohlung von Kandiszucker in einem verschlossenen Gefäß; die zum Versuch angewandte und in eine kleine Kugel eingestampfte Menge betrug 3,322 Grm.

Begierig zu erfahren, wovon diese Unterschiede herühren, haben wir uns eine, zur Füllung der kleinen Goldkugel, hinreichende Menge Diamantenpulver verschafft; wir sind nicht ohne Mühe und Kosten zu unserem Ziele gelangt. Folgendes ist das Resultat der vergleichenden Versuche mit Diamant und mit reinem, durch Wasserstoff aus seinem Oxyd reducirtem Kupfer:

Versuche mit Diamant.

Gewicht der Goldkugel mit dem Thermometer und dem Diamantpulver	10,717 Grm.
Gewicht der Goldkugel und des Thermometers, ohne Diamantpulver ¹⁾	4,338
Gewicht des Diamantpulvers	<u>6,379 Grm.</u>

Geschwindigkeit der Erkaltung von 11° auf 3° C.

Vers. I. = 1223" ; Vers. II. = 1222".

Versuche mit Kupfer.

Gewicht der Goldkugel mit dem Thermometer und dem Kupferpulver	12,343 Grm.
Gewicht derselben mit Thermometer, ohne Kupfer	4,338
Gewicht des Kupfers	<u>8,005 Grm.</u>

Geschwindigkeit der Erkaltung von 11° auf 3° C. :

Vers. I. = 1225" ; Vers. II. = 1223".

Da die beiden Erkaltungsgeschwindigkeiten durch einen glücklichen Zufall bis auf eine Secunde vollkommen gleich sind, so entspringt daraus eine große Vereinfachung in der Rechnung, und besonders der Vortheil, daß man den Einfluß der goldenen Hohlkugel und des Thermometers nicht in Rechnung zu ziehen braucht.

In der Formel:

$$c = \left\{ (MC + p'c') \frac{t}{t'} - MC \right\} \frac{1}{p}$$

hat man nämlich $t = t'$, woraus dann:

$$c = \frac{p'c'}{p},$$

also im vorliegenden Fall:

$$c = 0,1192.$$

1) Die Goldkugel allein wog 3,001 Grm., mithin das Thermometer, ohne seine Skale, nur 1,337.

Mithin wäre die specifische Wärme des Diamants $\approx 0,1192$, d. h. halb so groß als die von Hrn. Regnault für die Kohle gefundene.

Wäre es nicht möglich, daß die bedeutendere specifische Wärme, die man im Allgemeinen für die Kohle gefunden hat, herrührte von den Gasen (und besonders von dem Wasserstoffgas), welche sie, in Folge ihres Absorptionsvermögens, im verdichteten Zustande enthalten kann?

Man könnte auch auf diese Weise die Abweichungen erklären, die wir selbst zwischen den verschiedenen Bestimmungen der specifischen Wärme des Kohlenstoffs beobachtet haben. Uebrigens ist, wie Hr. Regnault bemerkt, die Frage über die specifische Wärme des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Zuständen eine Frage von größtem Interesse. Was unser Resultat über den Diamant betrifft, so gaben wir es mit genauer Angabe aller der Bedingungen, unter welchen die Versuche gemacht wurden. Jeder wird somit leicht beurtheilen können, welchen Grad von Zutrauen es verdient.