fachende Annahmen gemacht. Schreibt man aber $H_G - \frac{1}{2}H_L$ einmal in der Form:

$$\frac{1}{2}H_G + \frac{1}{2}(H_G - H_L),$$

und dann in der: $\frac{1}{2}H_L + \frac{1}{2}(H_G - H_L),$

so sieht man sofort, dass man bei der Annahme der Gauss'schen Constante eine halb so bedeutende Vernachlässigung begeht, wie bei der der Laplace'schen. Es ist also jedenfalls besser, die Gauss'sche Formel mit den Gauss'schen Constanten zu behalten. Die Ersetzung dieser Constanten durch die Laplace'schen raubt der Formel an Allgemeinheit und Genauigkeit, und man sollte sich überhaupt entschliessen, wo es auf die Darstellung der Capillaritätsconstanten ankommt, die klaren Gauss'schen Constanten zu benutzen.

Ich habe hier die Gauss'sche Theorie nur nach einer anscheinend mehr formalen Richtung verfolgt, aber die diesbezügliche Arbeit von Gauss birgt noch wahre Schätze von Untersuchungen. In einer später zu veröffentlichenden Abhandlung möchte ich hervorheben, was aus derselben für die Bedeutung der sogenannten „Zustandsgleichungen“ der Körper gewonnen werden kann. Zunächst will ich die Voraussagen der Theorie über den Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätserscheinungen mit Hülfe der Gauss'schen Untersuchungen entwickeln und mit den Erfahrungen vergleichen.

IV. *Ueber die specifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen;* *von L. Pebal und H. Jahn.*

Zur Vervollständigung der Kenntniss des sogenannten explosiven Antimons, mit dessen Untersuchung sich der eine von uns seit langer Zeit beschäftigt¹⁾, schien auch die Ermittlung der specifischen Wärme dieser Substanz, und zwar innerhalb möglichst weit auseinander liegender Temperaturgrenzen wünschenswerth.

1) Vgl. F. Pfeifer, Lieb. Ann. 209. p. 161. 1881.

Da das explosive Antimon als wesentlichen Bestandtheil auch Chlorantimon oder Bromantimon enthält, so konnte eine Untersuchung auch dieser Substanzen, sowie des reinen Antimons auf ihre specifische Wärme nicht umgangen werden.

Im Hinblick auf den Hauptzweck dieser Untersuchung musste man sich, als obere Temperaturgrenze, auf ca. 35° C. beschränken, weil bei wenig höheren Temperaturen die Zersetzung der Chlorantimon enthaltenden Modification von selbst erfolgt.

Methode zur Bestimmung der Temperaturen.

Da ausser den höheren Temperaturen auch solche in Anwendung kommen sollten, bei welchen Quecksilber gefriert, und der Gebrauch des Luftthermometers zu den beabsichtigten zahlreichen Messungen zu umständlich gewesen wäre, so wurden die Temperaturmessungen auf galvanometrischem Wege mit Thermoströmen ausgeführt.

Die Thermokette bestand aus mit Seidenband umwickelten und gefirnissten Bündeln von feinem Eisen- und Neusilberdraht, deren eine Löthstelle in schmelzendes Eis, die andere in das Gefäss gesenkt wurde, dessen Temperatur bestimmt werden sollte. Die Ströme wurden mit einem Meyerstein'schen, mit dickdrahtiger Rolle versehenen Spiegelgalvanometer gemessen. Um die Methode auf ihre Brauchbarkeit für unsere Zwecke zu prüfen, wurde die Proportionalität zwischen den Temperaturdifferenzen der beiden Löthstellen und den Tangenten der Ablenkungswinkel zunächst für Temperaturen untersucht, welche mit Quecksilberthermometern messbar sind.

Eine solche Versuchsreihe, bei welcher eine Löthstelle mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft (15° C.) umgeben war, die andere in erwärmtes Wasser von constant gehaltener Temperatur tauchte, ergab:

10. Mai 1884.

Temperatur- differenz	tg α	$\frac{\text{tg } \alpha}{t_2 - t_1}$	Mittel
58,55° C.	0,072 993	1,2466 . 10 ⁻³	1,2425 . 10 ⁻³
58,65 „	0,072 738	1,2402 . 10 ⁻³	
58,35 „	0,072 385	1,2407 . 10 ⁻³	

Eine spätere, bei etwas kleinerer Temperaturdifferenz ausgeführte Beobachtungsreihe ergab:

$t_2 - t_1$	$\text{tg } \alpha$	$\text{tg } \alpha$ $t_2 - t_1$	Mittel
24,1° C.	0,030 391	$1,261 \cdot 10^{-3}$	$1,2464 \cdot 10^{-3}$
24,0 „	0,029 608	$1,2336 \cdot 10^{-3}$	
24,05 „	0,029 93	$1,2445 \cdot 10^{-3}$	

Um das Gesetz auch für Temperaturen unterhalb des Nullpunktes zu prüfen, wurde der eine Pol der Kette, umgeben von einer Glasröhre, in eine Kochsalz-Eismischung gesenkt, während der andere Pol sich wie bei den früheren Versuchen in Wasser von der Temperatur des Zimmers befand. Unter diesen Bedingungen erhielten wir z. B.:

12. Mai 1884

$t_2 - t_1$	$\text{tg } \alpha$	$\text{tg } \alpha$ $t_2 - t_1$	Mittel
35,95° C.	0,044 544	$1,2390 \cdot 10^{-3}$	$1,2364 \cdot 10^{-3}$
35,95 „	0,044 353	$1,2338 \cdot 10^{-3}$	

Es bedarf kaum einer ausdrücklichen Erwähnung, dass die zu den Temperaturbestimmungen benutzten Thermometer sorgfältigst untereinander verglichen waren.

Für niedere Temperaturen bis zu derjenigen der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure waren zur Zeit, als wir unsere Versuche anstellten, ähnliche noch nicht bekannt.¹⁾ Hierbei musste zum Vergleich das Luftthermometer benutzt werden. Als solches verwendeten wir mit geringfügigen Aenderungen einen Apparat nach der von Weinhold²⁾

1) Unsere Versuche wurden schon im Sommer 1884 ausgeführt. v. Wroblewski, welcher sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt hat, bemerkte in seiner im Januar desselben Jahres der Wiener Academie vorgelegten Notiz (Monatshefte f. Chemie 5. p. 48) nur, dass er die Angaben der von ihm benutzten thermoelectrische Messvorrichtung mit denjenigen eines Wasserstoffthermometers zwischen +100 und -130° C. verglichen habe. Inzwischen machte v. Wroblewski im März 1885 (Monatshefte 6. p. 225) eine ausführliche Mittheilung über sein dabei eingehaltenes Verfahren. Wir halten nichtsdestoweniger die Veröffentlichung unserer Versuche schon aus dem Grunde nicht für überflüssig, da unsere Thermokette aus Neusilber-Eisen bestand, während v. Wroblewski sich der Combination Neusilber-Kupfer bedient hat.

2) Weinhold, Pogg. Ann. 149. p. 186. 1873.

angegebenen Construction und zwar mit evacuirtem Druckrohr, um von der Aenderung des Atmosphärendruckes unabhängig zu sein. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde an einer unmittelbar dahinter angebrachten Glasscala mit dem Fernrohr abgelesen.

Das Volumen und der Ausdehnungscoefficient des Thermometergefäßes wurde für Temperaturen über 0° auf gewöhnliche Weise durch Wägung der in dem ausgekochten Gefässe enthaltenen und beim Erwärmen ausfliessenden Quecksilbermenge bestimmt. Das am cylindrischen Gefässe angeschmolzene Capillarrohr wurde an der Stelle, bis zu welcher es sammt dem Gefässe der zu messenden Temperatur ausgesetzt werden sollte, mit einer Marke versehen.

Der Versuch ergab für:

p (Gewicht des Quecksilbers im Gefäss bis zur Marke bei $t = 18,8^\circ \text{ C.}$) = 335,1911 g

p_1 (Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers beim Erwärmen von $t = 18,8^\circ \text{ C.}$ auf $t_1 = 86,0^\circ \text{ C.}$) = 3,4109 g

Setzt man:

S (spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0°) 13,5953 g

α (Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers) 0,000 181 5 g,

so erhält man:

$$V_t = \frac{p}{S} (1 + \alpha t) = 24,739 \text{ ccm,}$$

$$V_{t_1} = \frac{p - p_1}{S} (1 + \alpha t_1) = 24,786 \text{ ccm,}$$

und daraus den mittleren Ausdehnungscoefficienten des Glases zwischen 0 und $86,0^\circ \text{ C.}$:

$$\beta = \frac{V_{t_1} - V_t}{V_t t_1 - V_t t} = 0,000 028 29^1)$$

und mithin:

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + \beta t} = 24,726 \text{ ccm.}$$

1) Weinhold, l. c. p. 199) fand den cubischen Ausdehnungscoefficienten für leichtflüssiges Thüringer Glas zwischen 0 und 100° noch grösser:

0,000 030 5 und 0,000 035 9.

Die Temperatur der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure wurde für unseren Barometerstand unabhängig von dem zunächst noch unbekannten Ausdehnungscoefficienten des Glases in folgender Weise gemessen.¹⁾

Nimmt man an, dass für solche Temperaturen das Gay-Lussac-Boyle'sche Gesetz wenigstens annähernd noch gültig ist, so hat man für das Luftthermometer, wenn T die absolute Temperatur der festen Kohlensäure; $\mathfrak{Z}$ eine bekannte Temperatur, z. B. die des schmelzenden Eises bezeichnet:

$$(1) \quad T = \frac{V_{TP}}{P \left\{ \frac{V_{\mathfrak{Z}}}{\mathfrak{Z}} + \sum \frac{v}{t} \right\} - \sum \frac{v}{t}},$$

in welcher Formel V_{TP} und $V_{\mathfrak{Z}}$ die Volumina der in dem Thermometergefäß enthaltenen Luft von den betreffenden Temperaturen und Drucken, $v_1, v_2 \dots$ die Volumina der verschiedenen Stücke des das Gefäß mit dem Druckrohr verbindenden Capillarrohres, und endlich $t_1, t_2 \dots, t_1, t_2 \dots$ die entsprechenden Temperaturen bezeichnen. Alle diese Grössen sind direct messbar, mit Ausnahme von V_{TP} . Dieses lässt sich aber ohne die Kenntniss von T und des Ausdehnungscoefficienten des Glases aus $V_{\mathfrak{Z}}$ berechnen, wenn man die Verkürzung eines Glasstabes derselben Glassorte, aus welcher das Thermometergefäß besteht, beim Abkühlen von der Temperatur $\mathfrak{Z}$ auf T bestimmt hat. Diese Verkürzung für die Längeneinheit sei gleich: A ,

dann ist:

$$V_T = V_{\mathfrak{Z}}(1 - 3A).$$

Unser Verfahren zur Messung dieser Verkürzung war folgendes:

1) Die Angaben über die Temperatur der festen Kohlensäure beziehen sich durchweg auf Atmosphärendrucke, welche in Graz sehr selten oder gar nie vorkommen. Regnault (Mém. de l'Acad. des sciences. 26. p. 626. 1862 gibt sie zu $-78,2^\circ$ für 760 mm an. In seiner Originalabhandlung (Ann. de chim. et de phys. (3) 26. p. 257. 1849) ist für diese Bestimmung ein etwas höherer Druck, nämlich 775,13 und 774,80 mm angegeben.

Ein Glasrohr wurde an beiden Enden zu kurzen Capillarröhrchen ausgezogen, und die abgebrochenen Enden der letzteren wurden zu kleinen Knöpfchen zusammengeschmolzen. Dieser Glasstab wurde in der Mitte des innersten von drei ihn umgebenden concentrischen Blechcylindern so befestigt, dass oben und unten nur ganz kurze Stückchen desselben hervorragten. Zwischen dem innersten und den mittleren Blechcylinder befand sich eine abgeschlossene Luftschicht. Um dem Stab seiner ganzen Länge nach gleichmässig die gewünschte Temperatur zu ertheilen, wurde das eine mal der innere und der äussere Raum mit Stücken von reinem Eis angefüllt. Das durch Schmelzen desselben gebildete Wasser liess man abtropfen. Das andere mal wurde der äussere Raum mit einer Kochsalz-Eismischung angefüllt, der Stab selbst aber mit zusammengestampfter, aus 8 kg flüssiger Kohlensäure dargestellter, fester Kohlensäure umgeben.

Neben den so hergerichteten, senkrecht auf einem starken eisernen Dreifuss fest aufgestellten Apparat wurde ein auf Silber in ganze Millimeter getheilter Normalmaassstab aus Messing (von Starke und Kammerer in Wien) so aufgehängt, dass man, ohne das Ocular des Fernrohres zu verschieben, durch Drehung des letzteren um die Kathetometeraxe abwechselnd die Enden des Glasstabes und die Scala auf eine Distanz von ungefähr 25 cm von dem Objectiv, also unter starker Vergrösserung, beobachten konnte. Der horizontale Faden wurde scharf auf Berührung mit der Curve der Kröpfchen eingestellt. Die Bruchtheile von Millimetern wurden durch mikrometrische Verschiebung des Fadenkreuzes im Ocular des Fernrohres an einer Trommel gemessen. Um die unvermeidlichen, durch Temperatur- und Gewichtsänderungen bewirkten kleinen Verschiebungen des Apparates und die daraus entspringenden Fehler zu compensiren, wurden die Ablesungen abwechselnd oben und unten unter Beobachtung aller für Kathetometermessungen geltenden Regeln vorgenommen.

Je zehn solcher Ablesungen ergaben für die Länge des Stabes:

I. bei 0° C.		II. bei der Temp. der verdampfd. CO ₂	
Länge des Stabes		Länge des Stabes	
97,5924	97,3212 97,3212 97,3225 97,3193 97,3220 97,3238 97,3219 97,3212 97,3234 Temp. d. Scala 20,4° C.	0,2501	97,2626 97,2637 0,2490 97,2636 97,2706 97,2673 97,2679 97,2622 97,2640 97,2665 Temp. d. Scala 19,4° C. Barometerstd. 732 mm
0,2712		97,5127	
97,5924		0,2490	
0,2699		97,5126	
97,5892		0,2420	
0,2672		97,5093	
97,5910		0,2414	
0,2691		97,5036	
97,5903		0,2396	
0,2669		97,5061	
Mittel: 97,3218		Mittel: 97,2654	

Reducirt man die Ablesungen II. auf die bei den zuerst angeführten Messungen beobachtete Temperatur der Scala, so erhält man für die Länge des Stabes in fester Kohlensäure den Werth: 97,2636 cm, wenn man für den linearen Ausdehnungscoefficienten des Messings den Werth: 0,000 019 06 annimmt.

Die Verkürzung des Stabes bei der Abkühlung von 0° C. auf die Temperatur der verdampfenden festen Kohlensäure beträgt also: 0,0582 cm.

Daraus ergibt sich die Verkürzung für die Längeneinheit:
 $A = 0,000\ 598\ 02.$

Es wurde nun in zwei Versuchen die Temperatur der festen Kohlensäure bestimmt und zugleich bei dem zweiten Versuche eine galvanometrische Messung ausgeführt, wobei die eine Löthstelle der Thermokette mit dem Luftthermometer zusammen mit fester Kohlensäure, die andere mit schmelzendem Eis umgeben war. Die feste Kohlensäure wurde in einem weiten Glasrohre um das Thermometergefäß und die durch ein dünnes Glasröhrchen vor der unmittelbaren Berührung mit der Kohlensäure geschützte Löthstelle der Kette zusammengestampft. Das weite Glasrohr war durch Baumwolle von einem dasselbe umgebenden Glaszylinder getrennt, und dieser stand in einem Kübel mit Kochsalz-Eismischung. Auf die ganze mit einer Kautschukmembran bedeckte Vorrichtung wurde noch Kochsalz-Eismischung aufgehäuft. So gelang es, die Temperatur des Thermometers durch mehr als eine Stunde constant zu erhalten.

Der Versuch ergab:

Thermometer in schmelzendem Eis

$\mathfrak{T} = 273^0$ $V_{\mathfrak{T}} = 24,726 \text{ ccm}$ $\mathfrak{P} = 730,50 \text{ mm}$	$\sum v = 1,713 \text{ ccm}$ $t = 284,8^0$
---	---

Daraus berechnet sich für dieses Thermometer und dieselbe Luftmasse die Constante:

$$\frac{V_{\mathfrak{T}}}{\mathfrak{T}} + \sum \frac{v}{t} = 0,96587.$$

Thermometer in fester Kohlensäure

$V_T = V_{\mathfrak{T}} (1 - 3 A) = 24,682 \text{ ccm.}$		
$v_1 = 1,5393$	$t_1 = 284,9^0$	$t_1 = 285,0^0$
$v_2 = 0,1256$	$t_2 = 282,9$	$t_2 = 282,5$
$v_3 = 0,0457$	$t_3 = 253,0$	$t_3 = 253,0$
	$P = 528,4 \text{ mm}$	$P = 528,7 \text{ mm}$
$\sum \frac{v}{t} = 0,00603$		$\sum \frac{v}{t} = 0,00603$

Somit nach Formel (1):

$T = 193,60^0 \text{ oder } - 79,40^0 \text{ C.}$	$T = 193,7^0 \text{ oder } - 79,3^0 \text{ C.}$
---	---

Barometerstand:

$742,35 \text{ mm}$	$743,12 \text{ mm}^1)$
	$\text{tg } \alpha = 0,10250$

Wie schon in der Anmerkung auf p. 588 angegeben wurde, hatte Regnault $T = - 78,2^0 \text{ C.}$ für einen Atmosphärendruck von 775 mm gefunden.

Zur Bestimmung der Tangente des Ablenkungswinkels für eine näher an 0^0 C. liegende Temperatur wurde der eine Pol der Thermokette mit einem Quecksilberthermometer zusammen, umgeben von einem unten geschlossenen und mit Baumwolle verstopften Glasrohr, in ein grosses mit Kochsalz-Eismischung beschicktes Gefäss gebracht. Dabei wurde beobachtet:

$$T_1 = - 20,05^0 \text{ C. } \text{tg } \alpha = 0,025722.$$

Aus der für die feste Kohlensäure beobachteten Tem-

1) Der Barometerstand war bei diesen Messungen nur um ca. 10 mm höher, als bei der Bestimmung von A . Ist aber dieser Druckunterschied schon von geringem Einfluss auf die Temperatur der Kohlensäure, so ist der Einfluss dieses Temperaturunterschiedes auf die Verkürzung des Glasstabes geradezu verschwindend.

peratur und den für diese und die Temperatur der Kochsalz-Eismischung gefundenen Tangenten berechnet sich für die letztere:

$$T_1 = -79,35 \frac{0,025\ 722}{0,10250} = -19,91^\circ \text{ C};$$

umgekehrt für die feste Kohlensäure:

$$T = -20,05 \frac{0,10250}{0,025\ 722} = -79,90^\circ \text{ C}.$$

und ferner für:

$t_2 - t_1$	$\text{tg } \alpha$	$\frac{\text{tg } \alpha}{t_2 - t_1}$
79,35° C.	0,102 50	$1,2917 \cdot 10^{-3\ 1)}$
20,05 „	0,025 722	$1,2829 \cdot 10^{-3}$

Würde man nun die letzte Zahl zur Berechnung der Temperatur der festen Kohlensäure benutzen, so würde man dieselbe um $0,55^\circ \text{ C}$. zu tief finden, — ein Fehler, welcher die Bestimmung der specifischen Wärme nicht mehr beeinflusst, als die sonstigen unvermeidlichen Beobachtungsfehler.²⁾

Die Aichung des Galvanometers und zugleich die der Thermokette wurde häufig gelegentlich der Bestimmung der specifischen Wärme bei niederen Temperaturen von etwa -20° C . wiederholt, indem man in das in der Kältemischung befindliche, die Substanz enthaltende Glasrohr zugleich ein Thermometer und den einen Pol der Thermokette brachte; die beobachteten Aenderungen waren jedoch, solange an der Thermokette keine Veränderungen vorgenommen wurden, sehr geringe, wie folgende Beispiele zeigen:

	Tangente für 1° C .
6. Juni 1884	$1,2634 \cdot 10^{-3}$
7. „ „	$1,2522 \cdot 10^{-3}$
8. „ „	$1,2665 \cdot 10^{-3}$

1) Diese Zahlen sind nicht vergleichbar mit den eingangs gefundenen, weil inzwischen an der Thermokette eine Reparatur vorgenommen werden musste.

2) Vollständige Proportionalität zwischen Stromstärke und Temperaturdifferenz konnte wahrscheinlich aus dem Grunde nicht erzielt werden, weil der Widerstand in dem verfügbaren Galvanometer zu klein war, um den Einfluss der durch die starke Abkühlung bedingten Widerstandsänderung in dem zur Lötstelle führenden Drahtbündel verschwinden zu machen.
— Vgl. v. Wroblewski, Wied. Ann. 26. p. 27. 1885.

Nach einer neuerdings an der Thermokette vorgenommenen Reparatur:

	Tangente für 1° C.
30. Juni 1884	1,1176 · 10 ⁻³
2. Juli „	1,1114 · 10 ⁻³
4. „ „	1,1122 · 10 ⁻³

Calorimetrische Messungen.

Die Wärmemessungen wurden sämtlich mit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter ausgeführt, und zwar benutzte man im wesentlichen die von Than, sowie von Schuller und Wartha angegebene Anordnung. Das Calorimeter befand sich in einem cylinderförmigen, mit destillirtem Wasser gefüllten Blechgefäße, an dessen innerer Wandung ein Eiscylinder gebildet war. Das Blechgefäß seinerseits stand in einem geräumigen mit Filz überzogenen und am Boden mit einem etwas nach aufwärts gebogenen Abflussrohr versehenen Kübel, welcher mit reinem Eis angefüllt wurde. Auf diese Weise wurde ein so regelmässiges Einsaugen, beziehungsweise Austreten des Quecksilbers erzielt, dass die Differenzen der vor und nach dem Wärmeausgleiche in halben Stunden eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbermengen höchstens 1,5 mg betrugen.

Das Eis in dem Kübel wurde täglich einige Stunden vor Beginn der Beobachtungen zusammengestossen und das fehlende durch Eis ersetzt, welches durch mehrere Stunden in Wasser gelegen hatte.

Die Menge des im Calorimeter abgeschmolzenen oder sich bildenden Eises wurde durch Wägung des eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Um die durch die spontane Eisschmelzung oder -bildung im Calorimeter bedingte Correctur zu ermitteln, wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass 1½ bis 2 Stunden, in Intervallen von ½ Stunden, vor dem Einbringen der jeweiligen Substanz in das Calorimeter mit den Wägungen begonnen wurde. Ebenso wurden die Wägungen noch eine Stunde lang, nachdem die eingebrachte Substanz ihre Wärme abgegeben hatte, fortgesetzt und das Mittel der so erhaltenen Zahlen als Correctur in Rechnung gebracht. Zum Wärmeausgleich wurde das Calorimeter jedesmal eine Stunde lang sich selbst

überlassen. Für Temperaturen unter 0°C . wurde das Aufnahmegefäss mit Weingeist gefüllt.

Die Capillare des Calorimeters tauchte stets bis zu derselben Tiefe in ein kleines Quecksilbergefass ein. Zu dem Ende wurde letzteres auf ein mittelst einer Schraube leicht verstellbares Tellerstativ gestellt und soweit gehoben oder gesenkt, bis die feine Spitze eines an der Capillare befestigten Eisenstiftes gerade die Oberfläche des Quecksilbers berührte.

Die zur Untersuchung kommenden Substanzen wurden stets zusammen mit dem einen Pole der Thermokette in einem etwa 20 cm langen Glasrohr, welches von einem zweiten fest mit ihm verbundenen Glasrohre umgeben war, auf die gewünschte constante Temperatur gebracht. Um dieser Vorrichtung gleichmässig eine Temperatur von ca. -21°C . zu ertheilen, wurde sie in ein mit Weingeist gefülltes, in der Kältemischung befindliches Glasrohr eingesenkt und mit Kältemischung bedeckt. Zum Zwecke der Abkühlung der Substanz mit fester Kohlensäure wurden diese Röhren mit der Substanz und dem Pole der Thermokette zunächst durch einige Zeit in die Kochsalz-Eismischung gesteckt, sodann in dem schon p. 590 beschriebenen durch die Kältemischung vor zu rascher Wärmezufuhr geschützten Apparat mit fester Kohlensäure umgeben und endlich mit der Kältemischung mindestens 10 cm hoch bedeckt, um auch die Zuleitung der Wärme durch den Strang der Thermokette möglichst zu vermindern. Nach einer Stunde etwa wurde das Galvanometer von fünf zu fünf Minuten beobachtet und erst, wenn dieses durch 20 bis 30 Minuten eine constante Temperatur anzeigte, wurde die Substanz in das Calorimeter geworfen.

Die so erzielte Temperatur war zumeist einige Grade höher, als die der festen Kohlensäure selbst, weil wir bei diesen Versuchen nicht über eine so grosse Menge fester Kohlensäure verfügen konnten, um auch den zur Löthstelle führenden Drahtstrang ausserhalb der Glasröhre mit denselben zu umgeben und so die Wärmezufuhr von aussen ganz zu verhindern.

Constante Temperaturen von ca. 33°C . stellte man mit Aetherdampf in der Weise her, dass der aus dem Thermo-

statten austretende Dampf condensirt und immer wieder in den Kochapparat zurückgeführt wurde.

Der Kübel mit der Kältemischung, beziehungsweise der Erwärmungsapparat für die Versuche oberhalb des Schmelzpunktes des Eises befand sich in unmittelbarer Nähe des Calorimeters, sodass die Einführung der Substanz zwei, höchstens drei Stunden in Anspruch nahm. Ein merklicher Wärmeverlust war dabei um so weniger zu fürchten, als das die Substanz enthaltende Rohr durch die es umgebende, abgeschlossene Luftschicht vor rascher Wärmezufuhr, beziehungsweise Wärmeabgabe geschützt war.

Den Logarithmus der Anzahl der abgegebenen, beziehungsweise aufgenommenen Wärmeeinheiten erhält man durch Addition von: 1,812 199

zu dem Logarithmus der in Grammen ausgedrückten, beziehungsweise eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbermenge.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

P das Gewicht der Substanz;

T die auf galvanometrischem Wege ermittelte Temperatur.

$\pm H$ die ausgetretene, beziehungsweise eingesaugte Quecksilbermenge.

$\pm h$ die infolge der spontanen Eisbildung oder Schmelzung im Calorimeter während 30 Minuten ausgetretene oder eingesaugte Quecksilbermenge;

$\pm J$ die corrigirte Quecksilbermenge;

C die aus J berechnete Menge der Wärmeeinheiten;

W die für ein Gramm und 1°C . berechnete Wärmemenge.

Reines Antimon.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
11,4442	+33,23° C.	-0,8046	-0,0069	-0,2908	18,871	0,0496	} 0,0495
11,4442	+33,74	-0,8063	-0,0084	-0,2937	19,059	0,0494	
11,4464	-21,19	+0,1538	-0,0144	+0,1825	11,843	0,0488	} 0,0486
11,4450	-21,47	+0,1528	-0,0131	+0,1789	11,61	0,0484	
11,4448	-75,86	+0,6323	-0,0134	+0,6590	42,765	0,0493	} 0,0496
11,4452	-76,58	+0,6501	-0,0119	+0,6740	43,738	0,0499	

Aus den Zahlen der letzten Columne ist die mittlere specifische Wärme zwischen der Temperatur der festen Kohlensäure und derjenigen der Kältemischung (Temperatur und Wärmemenge positiv gesetzt) berechnet nach der Formel:

$$\gamma = \frac{W_2 T_2 - W_1 T_1}{T_2 - T_1},$$

worin W_2 die specifische Wärme zwischen 0° und der Temperatur der Kohlensäure T_2 , W_1 die specifische Wärme zwischen 0° und der Temperatur der Kältemischung T_1 bedeutet.

Somit ergibt sich die specifische Wärme des reinen Antimons zwischen:

+ 33	und	0°	0,0495
0	„	— 21	0,0486
— 21	„	— 76	0,0499

Der erstere Werth ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der von Bunsen angegebenen Zahl, während Kopp und Regnault die specifische Wärme des Antimons bekanntlich etwas höher, nämlich zu:

0,0520, beziehungsweise 0,0508

bestimmt haben.

Nimmt man für das Atomgewicht des Antimons rund den Werth:

121

an, so berechnet sich die Atomwärme des Antimons zu:

5,99	zwischen	+ 33	und	0°	C.
5,88	„	0	„	— 21	
6,04	„	— 21	„	— 76	

Bemerkenswerth ist die Erscheinung, welche wir auch bei den alsbald zu besprechenden Versuchen mit Chlor- und Bromantimon beobachtet haben, dass die specifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen eine Steigerung erfährt, welche kaum auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein dürfte.

Antimontrichlorid.

Das reine Antimonchlorid wurde in ein gewogenes Röhrchen überdestillirt, welches durch einen Glasstöpsel dicht verschlossen werden konnte. Nachdem die Versuche mit dem gefüllten Röhrchen beendet waren, wurde dasselbe entleert, sorgfältig gereinigt und die von demselben herrührende Wärmeaufnahme, beziehungsweise Abgabe bestimmt.

Versuche im Aetherdampf.

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>h</i>	<i>J</i>	<i>C</i>
Röhrchen + Antimonchlorid					
15,3937	+33,43° C.	-1,1749	-0,0082	-1,1588	75,198
15,3937	+33,33	-1,1451	-0,0093	-1,1451	74,31
leeres Röhrchen					
7,7936	+33,51	-0,7449	-0,0091	-0,7268	47,164
7,7936	+33,58	-0,7409	-0,0080	-0,7249	47,042

Berechnet man die abgegebene Wärmemenge für die Temperatur von 33,43° C., so erhält man:

	<i>C</i>
	I II
Röhrchen + Antimon	75,189 74,533
leeres Röhrchen	47,051 46,832

Dem leeren Röhrchen entspricht also im Mittel der beiden Versuche eine Wärmeabgabe von:

46,942 Cal.,

mithin beträgt die von den 7,6001 g Antimonchlorid abgegebene Wärmemenge:

28,256, resp. 27,591 Cal.,

und endlich die einem Gramm der Substanz und 1° C. entsprechende Wärmeabgabe:

0,111, resp. 0,109,

also im Mittel: 0,110.

Versuche in der Kältemischung.

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>h</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>W</i>	Mittel
Röhrchen + Antimonchlorid							
17,5314	-21,62° C.	+0,7614	-0,0119	+0,7852	50,954		
17,5314	-21,29	+0,7484	-0,0120	+0,7724	50,124		
leeres Röhrchen							
8,9293	-21,61	+0,4716	-0,0122	+0,4960	32,187		
8,9293	-21,34	+0,4693	-0,0117	+0,4926	31,966		
Antimonchlorid							
8,6021	-21,62	—	—	—	18,659	0,1003	0,100
8,6021	-21,62	—	—	—	18,606	0,1000	

Die unter *C* und *W* für das reine Antimonchlorid angeführten Zahlen sind ganz in der soeben besprochenen Weise berechnet worden.

Versuche in fester Kohlensäure.

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>h</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>W</i>	Mittel
Röhrchen + Antimonchlorid							
a) 15,3936	−76,26° C.	+2,3380	−0,0106	+2,2591	153,09		
b) 17,5314	−78,13	+2,7176	−0,0119	+2,7414	177,89		
leeres Röhrchen							
a) 7,7904	−71,97	+1,8302	−0,0096	+1,3494	87,566		
b) 8,9293	−77,22	+1,6716	−0,0106	+1,6928	109,86		
Antimonchlorid							
a) 7,6032	−76,26	—	—	—	60,30	0,104	} 0,102
b) 8,6021	−78,13	—	—	—	66,74	0,0993	

Die Versuche a) und b) sind mit zwei verschiedenen Röhren und Füllungen ausgeführt worden.

Gemäss diesen Beobachtungen beträgt die spezifische Wärme des Antimonchlorides zwischen:

+ 33 und	0° C.	0,110
0 „	− 21	0,100
− 21 „	− 77	0,102

Aus diesen Zahlen ergeben sich für die Atomwärme des Chlors, das Atomgewicht des Antimons zu 121 angenommen, die Werthe:

zwischen	+ 33 und	0° C.	6,345
„	0 „	− 21	5,62
„	− 21 „	− 77	5,72

Der erstere Werth ist etwas höher, als der gewöhnlich angenommene: 5,95,

welcher bekanntlich aus den Regnault'schen Daten über die spezifische Wärme des Chlorbleies, resp. des Bleies hergeleitet ist.

Antimontribromid.

Die Versuche mit dem Antimontribromid wurden ganz in derselben Weise angestellt, wie die soeben angeführten mit dem Antimonchlorid.

Im Aetherdampf.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimontribromid							
19,0784	33,42° C.	-1,1512	-0,0091	-1,1330	73,53		
19,0784	33,50	-1,1557	-0,0075	-1,1407	73,853		
leeres Röhrchen							
7,7936	33,51	-0,7449	-0,0091	-0,7267	47,164		
7,7936	33,58	-0,7409	-0,0080	-0,7249	47,042		
Antimonbromid							
11,2739	+33,42	—	—	—	26,59	0,0707	0,0709
11,2798	+33,42	—	—	—	26,74	0,0711	

Versuche in der Kältemischung.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimontribromid							
18,7138	-21,43° C.	+0,6102	-0,0104	+0,6310	40,947		
18,7138	-21,39	+0,6185	-0,0098	+0,6332	41,09		
leeres Röhrchen							
8,7848	-21,42	+0,3806	-0,0106	+0,4018	26,074		
8,7848	-21,09	+0,3749	-0,0098	+0,3946	25,691		
Antimontribromid							
11,3910	-21,43	—	—	—	14,863	0,0609	0,0613
11,3910	-21,43	—	—	—	15,063	0,0618	

Versuche in fester Kohlensäure.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
Röhrchen + Antimontribromid							
18,7137	-79,89° C.	+2,2255	-0,0099	+2,2453	145,70		
18,7137	-78,22	+2,1792	-0,0082	+2,1955	142,47		
leeres Röhrchen							
7,3227	-78,82	+1,3197	-0,0094	+1,3384	86,853		
Antimontribromid							
11,3910	-79,89	—	—	—	57,66	0,0633	0,0633
11,3910	-79,89	—	—	—	57,48	0,0632	

Diesen Beobachtungen gemäss beträgt die specifische Wärme des Antimontribromides:

zwischen + 33 und 0° C. 0,0709

„ 0 „ - 21 0,0613

„ - 21 „ - 80 0,0640

Für die Atomwärme des Broms berechnen sich, unter Zugrundelegung der oben angeführten Werthe für die Atomwärme des Antimons, die Zahlen:

zwischen	+ 33	und	0° C.	6,52
„	0	„	– 21	5,40
„	– 21	„	– 80	5,67

Es stimmen diese Werthe in vollkommen befriedigender Weise mit den oben angeführten Werthen für die Atomwärme des Chlors überein, sodass die vielfachen Analogien zwischen den beiden Halogenelementen sich auch in dieser Beziehung ausprägen.

Ferner ist der von uns für die Atomwärme des Broms gefundene Werth vollkommen identisch mit dem aus den Regnault'schen Daten über die spezifische Wärme des Bleibromides, resp. des Bleies berechneten.

Explosives Antimon.

Bekanntlich scheiden sich bei der Electrolyse von Antimontrichlorid und Antimontribromid an der Kathode eigenthümliche Verbindungen des Antimons mit dem ursprünglichen Electrolyten aus, welche man gemeinhin explosives Antimon nennt. Diese Verbindungen sind von nicht ganz constanter Zusammensetzung: die Menge des von dem Antimon aufgenommenen Chlorides oder Bromides wechselt mit der Concentration der der Electrolyse unterworfenen Lösung.

Zu den folgenden Messungen wurden durch Electrolyse um Platindraht gebildete Stangen verwendet, und zwar:

a) Stangen, welche aus Lösungen von 22 Gewichtstheilen SbCl_3 , 11 Theilen HCl und 67 Theilen H_2O ausgeschieden waren. Sie bestanden aus 94 Proc. Sb und 6 Proc. SbCl_3 mit Spuren von HCl und H_2O .

b) Eine Stange, ausgeschieden aus einer Lösung von SbBr_3 und wässerigem HBr . Sie enthielt nach einer von Hrn. Popper ausgeführten Bestimmung 89 Procent metallisches Antimon.

Da der Platindraht nicht entfernt werden kann, ohne die Stange zu zerbrechen, so musste der auf denselben entfallende Antheil der abgegebenen Wärme von der gesammten Wärme in Abzug gebracht werden. Die mittlere spezifische Wärme des Platins wurde nach der von Violle¹⁾ aufgestellten Formel:

1) Violle, Fortschritte der Physik. 33. p. 778. 1877.

$$C_t = 0,0317 + 0,000\,006\,t$$

berechnet, und zwar für die Temperaturen zwischen:

+33	und	0° C.	mit 0,0319
0	„	—20	„ 0,0316
0	„	—75	„ 0,0313

Explosives Antimon aus Antimontrichlorid.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
In Aetherdampf (Pebal, Juni 1883).							
A. Explos. Antimon + Röhrchen.							
5,8740 Sb 0,2525 Pt	+33,65	—1,8640	—0,0013	1,8615	—	—	
”	”	—1,8530	—0,0085	1,8360	—	—	
”	”	—1,8570	—0,0067	1,8435	—	—	
			a Mittel	1,8470	—	—	
Leeres Röhrchen							
	”	—1,6850	—0,0078	1,6693	—	—	
	”	—1,6922	—0,0081	1,6759	—	—	
			b Mittel	1,6726	Sb+Pt Pt		
			a — b	0,1746	11,33 —0,27	0,0559	
B. Explos. Antimon + Röhrchen.							
5,8770 Sb 0,2175 Pt	+33,90	—1,8785	—0,0142	1,8501	—		
”	”	—1,8642	—0,0060	1,8522	—		
			a Mittel	1,8511	—		0,05585
Leeres Röhrchen							
	”	—1,6873	—0,0041	1,6790	—		
	”	—1,6860	—0,0056	1,6747	—		
	”	—1,7146	—0,0198	1,6750	—		
			b Mittel	1,6762	—		
			a — b	0,1749	11,35 —0,23	0,0558	
In der Kältemischung.							
(Pebal, Februar 1883).							
C. Explos. Antimon.							
7,4800 Sb 0,9146 Pt	—21,2	+0,2090	+0,0366	0,1358	8,812—0,610	0,0517	0,0516
”	—20,4	+0,2370	+0,0533	0,1303	8,397—0,590	0,0512	
”	—21,3	+0,2260	+0,0495	0,1370	8,890—0,616	0,0519	
D. Explos. Antimon.							
3,6960 Sb 0,1595 Pt	—20,84	—0,0033	—0,0331	0,0629	4,082—0,105	0,0516	0,0516
In fester Kohlensäure.							
”	—75,17	+0,1684	—0,0846	0,2375	15,412—0,375	0,0539	0,0540
”	—75,10	+0,1607	—0,0881	0,2369	15,373—0,374	0,0540	

Die spezifische Wärme des explosiven Antimons ist demnach:

zwischen +33 und	0° C.	0,0559
„ 0 „	–21	0,0516
„ –21 „	–75	0,0540

In der vorstehenden Tabelle gibt unter *P* die mit Sb bezeichnete Zahl das Gewicht des explosiven Antimons; die mit Pt bezeichnete das Gewicht des eingeschlossenen Platindrahtes an; ebenso gibt unter *C* die mit Sb + Pt überschriebene Zahl die Totalmenge der abgegebenen, resp. aufgenommenen Wärme, die mit Pt überschriebene die von dem Platin allein herrührende Wärme an.

Die Angaben unter *A*, *B* und *C* sind Messungen entnommen, welche der eine von uns im Jahre vorher ausgeführt hatte. Die Stangen *A* und *B* sind gleichzeitig durch denselben Strom in getrennten Zellen abgeschieden worden.¹⁾

Wenn nun auch hier die Bestandtheile des explosiven Antimons (metallisches Antimon und Chlorantimon) mit ihren specifischen Wärmen in die Verbindung eintreten, so muss:

$$W_3 = \frac{W_1 a + W_2 b}{100}$$

sein, wenn:

W_1 die specifische Wärme des Antimons,

W_2 „ „ „ „ Chlorantimons,

W_3 „ „ „ „ explosiven Antimons,

a den Procentgehalt des explosiven Antimons an metallischem Antimon,

b den Procentgehalt des explosiven Antimons an Chlorantimon bezeichnet.

Diese Voraussetzung trifft allerdings nicht vollkommen zu, wie ein Vergleich der berechneten und der direct gefundenen Zahlen ergibt:

1) Die während einer ganzen Reihe von Versuchen vollkommen constante Temperatur von z. B. 33,65° C. im Thermostaten wurde durch eine einfache Vorrichtung zur Regulirung des Druckes für den Aetherdampf erzielt.

Specifische Wärme.

	berechnet	gefunden
+ 33 bis 0°	0,0531	0,0559
0 „ - 21°	0,0506	0,0516
- 21 „ - 75	0,0530	0,0540

und zwar sind die gefundenen Werthe ausnahmslos grösser, als die berechneten. Diese Erscheinung erklärt sich jedoch dadurch, dass das explosive Antimon stets geringe Mengen von Wasser enthält, dessen sehr grosse specifische Wärme eine Steigerung der specifischen Wärme des explosiven Antimons zur Folge haben muss. Der Beweis, dass Antimon und Chlorantimon sich zu explosivem Antimon vereinigen oder aus letzterem entstehen, ohne dass die betreffenden specifischen Wärmen eine Aenderung erfahren, lässt sich aber leicht exact führen, wenn man die specifische Wärme vor und nach der Zersetzung misst, wobei selbstverständlich Sorge getragen werden muss, dass bei der Explosion von den Zersetzungsproducten nichts verloren geht. Zu dem Zweck wurden Stangen von der angegebenen Zusammensetzung, durch federnde Platinspiralen fixirt, in Glasröhrchen dicht eingeschlossen und durch Erhitzen der Röhrchen zur Explosion gebracht. Die damit angestellten Versuche ergaben folgende Zahlen.

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>h</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>W</i> nach der Zersetzung	<i>W</i> ₀ vor der Zersetzung
Im Aetherdampf. Röhrchen + Substanz.							
3,6961 Sb 0,1595 Pt	+ 34,85° C.	- 0,8594	- 0,0375	- 0,7845	50,909		
		leeres Röhrchen.					
	+ 34,85	- 0,7427	- 0,0353	- 0,6721	43,615		
	+ 34,85	—	—	—	7,294		
					- 0,177 für Pt	0,0553	0,0559
In der Kältemischung. Röhrchen + Substanz.							
4,4147 Sb 0,1329 Pt	- 21,04° C.	+ 0,4304	- 0,0337	+ 0,4978	32,304		
		leeres Röhrchen.					
	- 20,64	+ 0,3456	- 0,0342	+ 0,4160	26,865		
	- 20,64	—	—	—	4,824		
					- 0,087 für Pt	0,0520	0,0516

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>h</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>W</i> nach der Zersetzung	<i>W</i> ₀ vor der Zersetzung
4,4147 Sb 0,1329 Pt	-76,80° C.	In fester Kohlensäure. Röhrchen + Substanz.					
		+1,6841	-0,0335	+1,7510	113,82		
		leeres Röhrchen.					
		+1,3741	-0,0364	+1,4469	93,89		
		—	—	—	18,550 -0,319 für Pt	0,0538	0,0540

Explosives Antimon aus Antimontribromid.

<i>P</i>	<i>T</i>	<i>H</i>	<i>h</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>W</i>	Mittel
5,1798 Sb 0,2606 Pt	+33,51° C.	Im Aetherdampf.					
		-0,1775	-0,0078	-0,1620	10,513 -0,275	0,0589	0,0588
					10,558		
		-0,1776	-0,0075	-0,1627	-0,276	0,0586	
5,1825 Sb 0,2606 Pt 5,1818 Sb 0,2606 Pt	-21,02° C.	In der Kältemischung.					
		+0,0805	-0,0107	+0,1019	6,613 -0,173	0,0563	0,0565
					6,860		
		+0,0749	-0,0111	+0,0980	-0,165	0,0567	
5,1809 Sb 0,2606 Pt 5,1806 Sb 0,2606 Pt	-71,08° C.	In fester Kohlensäure.					
		+0,3471	-0,0106	+0,3683	23,901 -0,579	0,0603	0,0603
					24,023		
		+0,3497	-0,0103	+0,3702	-0,591	0,0602	

Daraus folgen für die spezifische Wärme des explosiven Antimons die Werthe:

zwischen +33 und	0° C.	0,0588
„ 0 „	-21	0,0565
„ -21 „	-71	0,0619

Eine Untersuchung dieser Modification des explosiven Antimons auf die Unveränderlichkeit der specifischen Wärmen seiner Bestandtheile schien uns nach den Erfahrungen mit der ersteren Modification überflüssig.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Zahlen zusammengestellt.

Temp.- Intervalle ¹⁾	Metallisches Antimon		Antimon- trichlorid	Chlor	Antimon- tribromid	Brom
	Sp. W.	At. W.	Sp. W.	At. W.	Sp. W.	At. W.
+ 33°; 0°	0,0495	5,99	0,110	6,34	0,0709	6,52
0°; - 20°	0,0486	5,88	0,100	5,62	0,0613	5,40
- 20°; - 75°	0,0499	6,04	0,102	5,72	0,0640	5,67

Explosives Antimon.

Temperatur- intervalle	Aus SbCl ₃		Aus SbBr ₃
	vor der Zersetzung	nach der Zersetzung	
	Sp. W.	Sp. W.	Sp. W.
+ 33°; 0°	0,0559	0,0553	0,0588
0°; - 20°	0,0516	0,0520	0,0565
- 20°; - 75°	0,0540	0,0538	0,0603

Aus dieser Untersuchung ergibt sich:

1. Die Temperatur der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure wurde für einen Atmosphärendruck von 743 mm zu - 79,35° C. gefunden. Vergleicht man diese Temperatur mit der von Regnault für einen Druck von 775 mm mit - 78,2° C. bestimmten, so ergibt sich für eine Druckverminderung um 32 mm eine Temperaturerniedrigung von ca. 1° C.

2. Die für die specifische Wärme des Antimons und der untersuchten Antimonverbindungen gefundenen Zahlen deuten auf eine Zunahme der specifischen Wärme dieser Körper bei sehr niederen Temperaturen. Zur Bestätigung dieses bemerkenswerthen Ergebnisses wäre eine Ausdehnung solcher Versuche auf noch beträchtlich tiefere Temperaturen sehr wünschenswerth.

3. Die aus der specifischen Wärme der untersuchten Antimonverbindungen berechneten Atomwärmen des Chlors und des Broms sind bei derselben Temperatur fast gleich, und ändern sich mit der Temperatur in nahezu gleicher Weise.

4. Die Antimonatome ändern ihre Capacität nicht, wenn sie aus ihrer Verbindung mit Chlorantimon im explosiven Antimon austreten und sich zu metallischem Antimon vereinigen.

Universitäts-Laboratorium Graz, im Januar 1886.

1) Die Temperaturintervalle sind hier in runder Zahl angegeben.