Die angegebenen Versuche sollen nur die Anwendbarkeit der Methode zeigen, welche, wenn einmal eingerichtet, eine rasche und bequeme Bestimmung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten ermöglicht.

Physikal. Inst. d. Univ. München, 15. Oct. 1882.

**VI. Ueber das Verhältniss der specifischen
Wärmen bei Gasen und Dämpfen¹⁾;
von P. A. Müller in Königsberg i. Pr.**

(Hierzu Taf. I Fig. 4.)

§ 1. Das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen hat in der neueren Zeit durch die Aufstellung der mechanischen Wärmetheorie eine besondere Wichtigkeit erlangt. Die Werthe dieses Verhältnisses α , welche nur für wenige Stoffe nach verschiedenen Methoden hergeleitet sind, zeigen aber bedeutende Abweichungen, und es erscheint deshalb wohl wünschenswerth, diese Grösse durch eine andere Versuchsanordnung nochmals zu erforschen und für eine Anzahl von Gasen und Dämpfen festzustellen.

Hierzu will ich einen Apparat verwenden, welchen Assmann²⁾ angegeben hat. Seit jener Abhandlung ist diese Methode unberücksichtigt geblieben, was wohl daran liegen mag, dass Assmann sagt, er hätte nur schlechte Resultate erzielt, aber sein Werth des Verhältnisses der specifischen Wärme für Luft stimmt mit dem jetzt als richtig angenommenen $\alpha = 1,41$ innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler überein, und beruht seine Ansicht auf dem Vergleich seines Resultates mit den früheren Angaben anderer Beobachter.

Als Vortheile der Methode möchte ich anführen, dass nur die Schwingungszeit einer Flüssigkeitssäule zu beobachten

1) Auszug aus der Dissertation. Breslau 1882.

2) Assmann, Pogg. Ann. 85, p. 1. 1852.

ist, ferner, dass der Apparat die Abhängigkeit des Werthes α vom Druck und der Temperatur zu berechnen gestattet, und nur eine Gasmenge von 2–3 l erforderlich ist, während doch Clément und Desormes 20 l und Röntgen sogar 70 l gebrauchten.

Als Nachtheil der Versuchsanordnung ist zu bezeichnen, dass sich nur solche Gase untersuchen lassen, welche die schwingende Flüssigkeitssäule, in meinem Falle Quecksilber, nicht angreifen, aber durch Anwendung verschiedener Flüssigkeiten wäre vielleicht auch dieser Uebelstand zu beseitigen.

Bevor ich zur Besprechung der Bestimmungsmethode von α übergehe, fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. O. E. Meyer für die gütige Unterstützung meiner Arbeit meinen grössten Dank auszusprechen.

§ 2. Denken wir uns eine U-förmig gebogene Glasröhre theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so wird diese Flüssigkeit oscilliren müssen, wenn wir die Röhre durch einen Stoss aus ihrer Ruhelage entfernen, und wir können die Schwingungsdauer der Flüssigkeit bestimmen, falls die Glasröhre sogleich nach dem Stosse in ihre frühere Ruhelage zurückgeführt ist und selbst nicht mitschwingen kann.

Wenn wir nun die offenen Enden der Röhre durch Kugeln absperren und den ganzen Apparat auf dieselbe Art wie vorher bewegen, so wird sich die Schwingungsdauer der Flüssigkeitssäule ändern, weil das in den Kugeln enthaltene Gas durch die Schwingungen der Säule comprimirt und dilatirt wird und folglich durch die Compressionen und Dilatationen seinerseits den Bewegungen der Säule entgegenwirkt.

Betrachten wir diese Vorgänge im Apparat näher, so ergibt sich Folgendes:

Sei $A B C$ die Glasröhre und in diese die betreffende Flüssigkeit bis A und B gefüllt, so wird nach der mitgetheilten Bewegung dieselbe sich bis a in dem einen Schenkel heben und im anderen um ein gleiches Stück bis a^1 senken, wenn wir annehmen, dass der Querschnitt überall derselbe, gleich q sei. Nennen wir nun die Entfernung A bis $a^1 = x$ und l die Länge der ganzen Flüssigkeitssäule, D die Dichtigkeit der Flüssigkeit, ferner g die Beschleunigung der

Schwere, so ist $Aa^1 + Ba = ba = 2x$, und die bewegende Kraft wird $= -2gqx D$, und wir erhalten die Gleichung:

$$(I) \quad lqD \frac{d^2x}{dt^2} = -2gqx D \quad \text{oder} \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l}.$$

Dieses ist aber die Pendelgleichung, deren Schwingungsdauer sich:

$$(II) \quad T = \pi \sqrt{\frac{l}{2g}} \quad \text{oder} \quad \frac{\pi^2}{T^2} = \frac{2g}{l}$$

ergibt.

Denken wir uns nun die beiden Kugeln aufgesetzt, welche das Volumen V_1 und V_2 haben mögen, und sei in beiden der Anfangsdruck derselbe, so erscheint nach ertheiltem Impulse auch die Differenz der beiden Drucke p_1 und p_2 infolge der Compression und Dilatation als bewegende Kraft, und zwar weil sie auf den Querschnitt q wirkt, als:

$$-(p_1 - p_2)q,$$

folglich wird die Differentialgleichung:

$$(III) \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l} = \frac{(p_1 - p_2)}{lD},$$

worin sich die Differenz $p_1 - p_2$ auf folgende Art bilden lässt:

Wenn wir annehmen, dass während der Compression oder Dilatation keine Wärme nach aussen übergeht, so gilt die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie¹⁾:

$$p = P \left(\frac{V}{v} \right)^\kappa$$

Wird keine Wärme von aussen bei meinen Ballons zugeführt, so ändert sich also der Druck in jedem einzelnen Ballon im umgekehrten Verhältniss der κ . Potenz des Volumens.

Es sei im ersten Ballon:

zur Zeit $t = 0$, der Druck P , das Volumen V_1
 $t = t$, P_1 $v_1 = V_1 - qx$,

im zweiten Ballon:

für $t = 0$, P V_2 ,
 $t = t$, P_2 $v_2 = V_2 + qx$,

so ist nach jenem Gesetze:

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 66.

$$p_1 = P\left(\frac{V_1}{v_1}\right) = P\left(\frac{V_1}{V_1 - qx}\right)^* \text{ und}$$

$$p_2 = P\left(\frac{V_2}{v_2}\right)^* = P\left(\frac{V_2}{V_2 + qx}\right)^*$$

Bisher galt p_1 und p_2 nur für einen Ballon bei den zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten der Compression und Dilatation, da aber diese Compression in dem einen Ballon zugleich mit einer Dilatation im anderen verbunden ist, so dürfen mit p_1 und p_2 auch die zu derselben Zeit herrschenden Drucke für beide Ballons bezeichnet werden, und (III) gilt nun für beide Kugeln.

Folglich wird die in Formel (III):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l} - \frac{p_1 - p_2}{lD}$$

vorkommende Differenz:

$$p_1 - p_2 = P\left\{\left(\frac{V_1}{V_1 - qx}\right)^* - \left(\frac{V_2}{V_2 + qx}\right)^*\right\},$$

oder die rechte Seite nach Potenzen von x entwickelt:

$$p_1 - p_2 = P\left\{\left(1 + \frac{xq}{V_1}x + \frac{x(x-1)}{1 \cdot 2} \frac{q^2}{V_1^2}x^2 + \dots\right) - \left(1 - \frac{xq}{V_2}x + \frac{x(x-1)}{1 \cdot 2} \frac{q^2}{V_2^2}x^2 - \dots\right)\right\}.$$

Vernachlässigen wir hier die Glieder mit den höheren Potenzen, so wird:

$$p_1 - p_2 = P\kappa q \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)x = P\kappa q \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2}.$$

Führen wir hierin $P = \sigma gh$ ein, wo h die Höhe bezeichnet, welche in Millimetern Quecksilber dem herrschenden Druck entspricht, und σ die Dichtigkeit des Quecksilbers bedeutet, nehmen wir ferner als schwingende Flüssigkeit auch Quecksilber, so wird $D = \sigma$, und wir erhalten die Gleichung:

$$(IV) \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{gx}{l} \left\{ 2 + \kappa h q \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} \right) \right\}.$$

Nach Integration der beiden Formeln (I) und (IV) ergibt sich:

$$(V) \quad \kappa = \left(\frac{T_2'}{T_2^2} - 1 \right) \frac{2 V_1 \cdot V_2}{q h (V_1 + V_2)}.$$

§ 3. Die Construction meines Apparates war folgende:

Die U-förmige Glasröhre AB ist an ihren beiden Schenkeln mit Schliffen versehen, sodass die beiden Kugeln V_1 und V_2 sich leicht aufsetzen und entfernen lassen. An die beiden Schenkel sind die Hähne d und e angeschmolzen, während auf dem entgegengesetzten Punkte der Peripherie die Platindrähte i und i^1 durch Siegellack eingekittet wurden. Zwischen die Hähne d und e wurde durch Gummischläuche die Röhre c gefügt, an welche die Röhren a , b und das Manometer f angeschmolzen waren. Um den Apparat evacuiren zu können, wurde a mit einer Wasserluftpumpe verbunden, b diente zur Einleitung der zu untersuchenden Gase und Dämpfe. Jene wurden durch Kautschukschläuche direct aus dem Entwicklungsapparat nach b geführt, diese entwickelten sich in einem kleinen Fläschchen, welches angefüllt mit der betreffenden Flüssigkeit luftdicht an b gefügt war. In die Röhre AB wurde reines Quecksilber gegossen, dessen Kuppen die Enden der Platindrähte i und i^1 berührten, welche mit dem electrischen Registrirapparat in Verbindung gebracht waren.

Der ganze Apparat war auf einem Brett befestigt, welches um eine horizontale eiserne Axe in Schwingungen versetzt werden konnte. (Vgl. Fig. 4.)

Um stets dieselbe Ruhelage zu erhalten und zugleich nur das Quecksilber in der U-förmigen Röhre schwingen zu lassen, hatte ich am Fussboden eine Schraube befestigt, gegen die der Apparat durch ein seitlich angebrachtes Gewicht gedrückt wurde. Auf der anderen Seite war eine Schnur angebunden, welche ich über mehrere Rollen bis zu meinem Beobachtungsplatze leitete, sodass ich durch einen Zug an dieser dem Brett eine seitliche Bewegung ertheilen konnte, die durch das Gewicht an der anderen Seite sogleich wieder vernichtet wurde, während das Quecksilber in der Röhre dem Impulse folgend in seiner Bewegung verharrte, bis es durch die entgegengesetzt wirkenden Kräfte nach etwa 50 Schwingungen in seine Ruhelage zurückgeführt war.

Die Berechnung der in meiner Gleichung (V) vorkommenden Grössen geschah folgendermassen:

Als Constanten erscheinen q , V_1 , V_2 , als Variable T , T_2 , h .

Da während meiner Beobachtungen die Röhre AB leider einige mal gesprungen ist, will ich hier nur die Werthe für den Apparat angeben, mit dem ich zuletzt beobachtet habe, und werde ich die anderen Angaben bei der Besprechung der betreffenden Gase mittheilen.

q der Querschnitt der Röhre AB an den Niveaustellen der Hg-Säule und innerhalb des Schwingungsgebietes wurde an zwei kleinen Theilen der Röhre bestimmt, die ich mir vor dem Anschmelzen der Schläffe hatte abschneiden lassen. Ich fand auf der einen Seite:

$$q = 4,0471 \text{ qcm, auf der anderen}$$

$$q = 3,9056 \text{ qcm, als das Mittel}$$

$$q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Die Radien betrugen:

$$r = 11,35 \text{ mm}$$

$$r = 11,15 \text{ mm, im Mittel}$$

$$r = 11,25 \text{ mm.}$$

V_1 und V_2 sind Volumina der beiden Kugeln nebst den betreffenden Stücken der Röhre AB^1), welche von den Enden der Röhre bis zu den Kuppen der Quecksilbersäule reichen. V_1 und V_2 bestimmte ich durch Wägung mit H_2O und ausserdem durch Ausmessen vermittelst der Pipette, ich erhielt: $V_1 = 1180,95 \text{ ccm}$, $V_2 = 1162,80 \text{ ccm}$.

Die Bestimmung von T , der Schwingungsdauer der Quecksilbersäule bei offenen Schenkeln, T_2 derjenigen, falls beide Kugeln ausgesetzt waren, geschah mit Hülfe eines electrischen Registrirapparates.

Hier will ich noch erwähnen, dass ich die Grössen T und T_2 bis auf die Tausendstel einer Secunde genau erhalten habe.

Da ich die Abhängigkeit von der Temperatur für α beobachten wollte, die Grösse meines Apparates aber nicht gestattete, ihn allein in einem abgesonderten Raume zu erwärmen, so variirte ich die Temperatur des Zimmers, und

1) Die Volumina der kleinen seitlichen Röhren bis zu den Hähnen d und e sind hierin schon mitenthalten.

zwar bewirkte ich Abkühlung dadurch, dass ich im Winter die Fenster während der Nacht geöffnet liess und dann am folgenden Tage Versuche anstellte, oder dass ich im Frühling bei geöffnetem Fenster vor Sonnenaufgang beobachtete. Die Erwärmung des Zimmers geschah durch Luftheizung und einen Hofmann'schen Gasofen, wodurch ich im Maximum 50° C. erhielt.

Zum Messen der Temperatur ϑ verwandte ich ein zwischen die Kugeln V_1 und V_2 gesetztes Thermometer, später jedoch führte ich in jede Kugel ein kleines Thermometer auf einem Glasstative ein. (Vgl. Fig. 4.)

Zur Variation des Druckes diente eine Wasserluftpumpe, welche mit der Röhre a in Verbindung stand. Da die Construction des Apparates die Anwendung von mehr als einer Atmosphäre ausschloss, so konnte ich nur kleinere Drucke benutzen. Die Ablesung geschah an dem Manometer f , für dessen Scala ich mir eine Correctionstabelle hergestellt hatte, und ich fand die Grösse h in meiner Formel aus dem abgelesenen Barometerstande H und der Angabe des Manometers h_1 gleich: $h = H \pm h_1$. Hierbei wurde natürlich H auf die Temperatur ϑ reducirt, welche bei dem betreffenden Versuche in den Kugeln herrschte.

In meiner Dissertation habe ich noch Correctionen auszubringen gesucht wegen der Reibung des Quecksilbers an der Wand der Glasröhre und wegen der Funken, welche an den Spitzen i und i' übersprangen, jedoch zeigte sich, dass sie in die Grenzen der Beobachtungsfehler fielen und also fortgelassen werden konnten.

§ 4. Es mag hier noch die allgemeine Bemerkung eingeschaltet werden, dass der Apparat vor der Beobachtung mehrere mal, meistens drei- bis viermal, mit dem betreffenden Gase gefüllt und wieder evacuirt wurde, sodass eine ungehörige Beimischung eines anderen Stoffes, der etwa vorher untersucht war, nicht möglich gewesen ist.

In den folgenden Tabellen enthält die erste Columne die Schwingungsdauer T bei offenen Schenkeln, die zweite den Werth T_2 bei geschlossenen Schenkeln, die dritte die Temperatur ϑ innerhalb der Kugeln, die vierte die dem

Druck entsprechende Quecksilberhöhe und die letzte den resultirenden Werth von α , dem Verhältniss der beiden specifischen Wärmen.

Luft.

Von der grossen Zahl der angestellten Versuche will ich nur die folgenden mittheilen, welche eine genügende Uebersicht über α geben, zumal auch die anderen Beobachtungen dieselben Werthe zeigen und nur dienen, zu prüfen, ob nach der Untersuchung eines Stoffes die Brauchbarkeit des Apparates irgendwie gelitten hätte.

Für Luft war:

Tabelle I.

T Sec.	T_2 Sec.	θ° C.	h cm	α	T Sec.	T_2 Sec.	θ° C.	h cm	α
0,6307	0,5434	22,0	76,98	1,412	0,7484	0,6443	16,4	73,12	1,401
	0,5721		48,30	1,396		0,6739		61,75	1,401
0,6287	0,5428	13,5	75,95	1,408		0,6925		35,09	1,410
	0,5671		51,55	1,392	0,7484	0,6432	16,5	74,96	1,392
0,6317	0,5456	14,0	76,32	1,397		0,6552		64,18	1,399
	0,5753		45,95	1,401		0,6710		50,86	1,413
0,6299	0,5457	13,5	76,44	1,393	0,7492	0,6432	19,2	74,54	1,411
	0,5813		38,75	1,408	0,7457	0,644		70,89	1,403
0,6300	0,5432	12,0	76,32	1,416		0,6652		53,30	1,411
0,6318	0,5466	16,6	74,81	1,406	0,7491	0,6488	14,8	69,35	1,409
0,6312	0,5455	17,0	75,75	1,401		0,6640		56,50	1,416
0,6348	0,5484	10,7	75,09	1,414		0,6807	19,7	44,30	1,397
0,6309	0,5455	16,5	75,95	1,394		0,6954		33,40	1,407
0,6306	0,5461	18,5	74,20	1,407		0,6708	14,8	51,30	1,413

Mittelwerth 1,4046

Während der ersten vierzehn Beobachtungen war:

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm}.$$

bei den folgenden sieben Versuchen:

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,80 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm},$$

und bei den letzten:

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm}.$$

Die verwendete Luft war durch eine Flasche mit Kalilauge, eine solche mit concentrirter Schwefelsäure und ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet worden.

Der gefundene Werth $\alpha = 1,4046$ erscheint etwas kleiner als der sonst beobachtete 1,410, stimmt jedoch mit demjenigen von Röntgen 1,405 gut überein und weicht auch von den früheren Beobachtungen nicht bedeutend ab.

Eine Abhängigkeit des α von der Temperatur oder dem Druck kann ich aus der Tabelle nicht schliessen, was ja auch mit den sonst bekannten Eigenschaften der Luft übereinstimmt.

Sauerstoff O_2 .

Er wurde aus chlórsaurem Kali und Mangansuperoxyd entwickelt und durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Tabelle II.

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad \eta = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7472	0,6443	16,3	72,43	1,403	0,7475	0,6964	20,5	31,59	1,410
	0,6524		65,23	1,409		0,6432		73,73	1,401
	0,6616		57,96	1,400		0,6373		61,50	1,406
	0,6711	16,0	50,58	1,397		0,6645	20,4	55,93	1,399
	0,6831		41,56	1,393		0,6710		50,54	1,405
	0,6892	16,4	36,72	1,406		0,6853	20,6	39,96	1,401

Mittelwerth 1,4025

Diese Zahl stimmt sehr gut mit anderen Beobachtungen überein, denn es fanden;

Regnault 1,402, Masson 1,401, Dulong 1,398.

Eine Variabilität mit Druck oder Temperatur ist nicht bemerkbar.

Kohlensäure CO_2 .

Dieses Gas wurde entwickelt aus weissem schlesischen Marmor und Salzsäure, geleitet durch Flaschen mit Wasser, kohlensaurem Kali, schwefelsaurer Eisenlösung, durch zwei Flaschen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, und 2 Röhren mit Holzkohle, getrocknet durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium.

Tabelle III.

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7493	0,6514	17,1	75,20	1,260	0,6329	0,6995	33,0	34,63	1,260
	0,6569		69,54	1,269		0,5537		75,89	1,265
	0,6665	16,8	61,24	1,266		0,5632		65,09	1,261
	0,6707		57,78	1,260		0,5722	33,1	55,19	1,268
	0,6781		51,20	1,266		0,5816		45,29	1,272
	0,6853		45,47	1,262		0,5927		34,79	1,261
	0,6911		40,73	1,265	0,7497	0,6481	33,7	78,43	1,265
	0,6985	16,7	34,78	1,271		0,6534		73,50	1,262
	0,7096	16,6	26,55	1,272		0,6603		66,85	1,268
0,7497	0,6521	9,5	74,48	1,268		0,6678	33,4	60,40	1,263
	0,6587		68,34	1,267		0,6735		55,22	1,270
	0,6657		62,30	1,263		0,6791		50,82	1,262
	0,6707	9,4	57,72	1,267		0,6856		45,30	1,266
	0,6775		51,99	1,266		0,6945		38,46	1,260
	0,6853		45,59	1,265		0,7018		33,12	1,265
	0,6916	9,6	40,50	1,268		0,7084		27,82	1,267

Mittelwerth 1,2653

Bei dem 18. bis 22. Versuch war:

$V_1 = 1221,5$ ccm, $V_2 = 1194,6$ ccm, $q = 3,856$ qcm,
bei allen anderen aber:

$V_1 = 1175,6$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Die Werthe von α zeigen im Maximum eine Abweichung von $\frac{1}{2}\%$, und dürfte diese Tabelle für die Richtigkeit der Untersuchungsmethode überhaupt gewichtig sein.

Die Zahl $\alpha = 1,2653$ ist in Uebereinstimmung mit anderen Werthen; denn es fanden:

Regnault 1,268 und Masson 1,274,
abweichende Resultate erhielten:

Cazin 1,291, Dulong 1,322 und Röntgen 1,305.

Worauf diese Abweichungen beruhen, ist nicht abzusehen. Eine Aenderung des Werthes α mit der Temperatur oder dem Drucke ist nicht sichtbar.

Chlorwasserstoff HCl.

Er wurde entwickelt aus Steinsalz und Schwefelsäure, gewaschen durch H_2O und getrocknet durch H_2SO_4 und $CaCl_2$.

Tabelle IV.

$$V_1 = 1175,6 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7462	0,6374	18,8	78,49	1,418	0,7520	0,6728	31,0	50,31	1,391
	0,6475		68,65	1,401		0,6887	30,6	38,57	1,387
	0,6552		61,92	1,407		0,6428	41,0	76,19	1,396
	0,6634	18,9	55,61	1,401		0,6747		51,19	1,388
	0,6905		34,76	1,417		0,6862		42,19	1,399
0,7489	0,6424	33,4	75,36	1,396		0,6923	41,1	37,49	1,408
	0,6473		71,62	1,385		0,7010		32,00	1,381
	0,6556	31,7	64,53	1,385		0,7098	41,0	25,66	1,399
	0,6625	31,2	58,10	1,401					

Mittelwerth 1,398

Dieser Werth weicht von den Beobachtungen Regnault's $\alpha = 1,422$ ab, ist aber denjenigen Masson's $\alpha = 1,392$ fast gleich, und es ist mir die Ursache des Fehlers von ca. 2.4% nicht bekannt.

Bromwasserstoff HBr.

Er wurde entwickelt durch Auftropfen von Brom auf angefeuchteten rothen Phosphor, gewaschen durch Wasser, und durch eine Röhre mit feuchtem Phosphor und Glasccherben sowie eine Chlorcalciumröhre geleitet.

Tabelle V.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, \quad q = 3.9763 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7501	0,6601	10,3	63,92	1,363	0,7514	0,6563		66,54	1,367
	0,6638		59,92	1,356		0,6635		60,83	1,362
	0,6652		58,41	1,363		0,6684		56,42	1,368
	0,6776	10,1	49,58	1,350		0,6751	30,5	50,96	1,370
	0,6854		42,86	1,358		0,6846		43,97	1,360
0,7505	0,6468	18,8	75,24	1,351	0,7514	0,6480	37,8	74,12	1,363
	0,6501		71,66	1,362		0,6594		63,90	1,370
	0,6569		65,13	1,371		0,6720		53,72	1,366
	0,6791	18,9	47,54	1,363		0,6853		43,21	1,372
	0,6858		42,53	1,361		0,6922		39,19	1,366
0,7512	0,7038	30,8	29,47	1,365		0,7044		29,39	1,375
	0,6517		70,85	1,361					

Mittelwerth 1,3647

Für HBr ist $\alpha = 1,43$ von K. Strecker gefunden, und zeigt sich also eine grössere Abweichung.

Die Abweichungen vom Mittel betragen 1% im Maximum und zeigen keine Regelmässigkeit, aus der sich eine Variabilität mit Druck und Temperatur folgern liesse.

Schweflige Säure SO_2 .

Sie wurde entwickelt aus Kupfer und Schwefelsäure und geleitet durch Wasser und zwei Flaschen mit Schwefelsäure.

Tabelle VI.

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm.} \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm.} \quad q = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,6345	0,5558	17,5	75,02	1,265	0,6310	0,5992	16,5	27,08	1,257
	0,5655		64,82	1,252		0,5523		75,95	1,258
	0,5740		55,22	1,258		0,5613		63,35	1,263
	0,5919		37,32	1,250		0,5699		56,15	1,259
0,6309	0,5518	15,5	76,83	1,252	0,6311	0,5494	33,7	79,81	1,252
	0,5602		66,98	1,255		0,5621		65,41	1,246
	0,5700		56,48	1,248		0,5723		53,71	1,256
	0,5783		47,18	1,267		0,5803		45,11	1,268
	0,5883		37,53	1,252		0,6020		24,61	1,256

Mittelwerth 1,2563

Dieser Werth $\alpha = 1,2563$ ist mit dem von Regnault gefundenen 1,256 congruent und differirt mit den Beobachtungen von Masson $\alpha = 1,248$ und Cazin 1,262 nur um ca. 0,7%, eine Grösse, die wohl unter die Beobachtungsfehler fallen dürfte.

Eine Veränderlichkeit mit Druck oder Temperatur ist nicht zu bemerken.

Schwefelwasserstoff H_2S .

H_2S wurde hergestellt aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure, geleitet durch Wasser und Chlorcalcium.

Tabelle VII.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm.} \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm.} \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,7485	0,6690	17,4	63,00	1,279	0,7485	0,6619	30,4	63,48	1,272
	0,6702		56,77	1,279		0,6702		56,44	1,270
	0,6755		51,95	1,285		0,6864		42,70	1,279
	0,6842	17,5	45,26	1,274		0,6920		38,54	1,272
	0,6996		33,37	1,272		0,6989	39,5	33,31	1,271
	0,7094		25,90	1,284		0,6545		71,36	1,279
0,7190	0,6576	10,3	68,20	1,277		0,6654		61,83	1,274
	0,6632		62,99	1,282		0,6750		53,20	1,283
	0,6725	10,2	55,57	1,270		0,7010	40,0	33,00	1,272
	0,6801		49,01	1,272		0,6572		69,03	1,276
0,7475	0,6475	30,3	76,74	1,271		0,6667		60,34	1,282
	0,6538		70,52	1,278		0,6736		55,00	1,270

Mittelwerth 1,2759

Diese Zahl weicht sowohl von dem Werthe Regnault's 1,312 als auch dem Masson's 1,258 bedeutend ab, ist aber sehr nahe dem Mittelwerth beider. Eine Variation mit Druck oder Temperatur zeigt sich nicht.

Schwefelkohlenstoff CS_2 .

Käuflicher Schwefelkohlenstoff wurde durch Schütteln mit Quecksilber gereinigt, dann destillirt und besass den Siedepunkt bei 46°C .

Tabelle VIII.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,50 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

T	T_1	ϑ	h	α
0,7492	0,7173	21,3	22,31	1,195
	0,7247		16,99	1,189
	0,7176		22,15	1,192
	0,7241		17,34	1,199
0,7489	0,6967	29,8	39,64	1,184
	0,6997		36,15	1,180
	0,7069		30,36	1,182
	0,7143	30,2	24,33	1,194
	0,7224		18,29	1,198
	0,7034		33,05	1,185
0,7489	0,7117	30,0	26,36	1,194
	0,7205		19,80	1,189
	0,6818		50,49	1,199
	0,6895	39,7	44,63	1,180
	0,6952		39,90	1,180
	0,7034		33,15	1,180
	0,6863	39,8	47,14	1,186
	0,6923		42,16	1,188
	0,6988		36,52	1,193

Mittelwerth 1,1890

Für diesen Dampf ist die Grösse α bisher noch nicht bestimmt gewesen, der gefundene Werth 1,189 weicht von der nach Regnault's Beobachtungen berechneten Zahl 1,197 um $0,8\%$ ab, jedoch finden sich in der Tabelle auch mehrere Werthe, die nur um $0,2\%$ von jenem abweichen.

Ammoniak NH_3 .

Er wurde entwickelt aus Salmiak und Aetzkalk, geleitet durch Wasser und Kalihydrat.

Tabelle IX.

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	κ	T	T_2	ϑ	h	κ
0,6338	0,5519	17,0	75,64	1,262	0,6331	0,5758	17,5	53,24	1,259
	0,5657		63,54	1,259		0,5842		44,51	1,262
	0,5740		54,34	1,264		0,5576		71,82	1,260
	0,5833		44,54	1,269		0,5647		64,02	1,258
	0,5940		34,54	1,259		0,5737		54,12	1,257
0,6343	0,5555	18,0	75,51	1,260		0,5835		44,02	1,261
	0,5649		64,71	1,262		0,5946		33,32	1,257
	0,5737		55,01	1,267		0,5551	19,0	74,36	1,266
0,6340	0,5545	10,7	75,79	1,269		0,5739		53,76	1,264
	0,5655		63,99	1,258		0,5940		34,46	1,257
	0,5742		54,29	1,263		0,5548		74,36	1,271
0,6344	0,5560	30,1	75,04	1,261	0,6340	0,5650	20,2	64,25	1,261
	0,5657		63,84	1,264		0,5944		34,05	1,267

Mittelwerth 1,2622

Der gefundene Werth 1,2622 weicht von den bisherigen Beobachtungen ebenso bedeutend ab, wie diese voneinander, denn es erhielt:

Regnault 1,300, Cazin 1,328, Masson 1,239.

Eine Veränderung mit Temperatur oder Druck findet nicht statt.

Methan CH_4 .

Dieses Gas wurde durch Erhitzen eines Gemenges aus essigsaurem Natron und Natronkalk entwickelt und durch concentrirte Schwefelsäure, Wasser und Chlorcalcium geleitet.

Tabelle X.

$$V_1 = 1239,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1212,5 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm.}$$

T	T_2	ϑ	h	κ	T	T_2	ϑ	h	κ
0,6307	0,5489	18,5	76,21	1,332	0,6307	0,5504	30,0	76,21	1,308
	0,5603		65,81	1,290		0,5602		64,89	1,309
	0,5701		54,71	1,299		0,5811		42,54	1,330
0,6306	0,5491	19,0	76,63	1,323		0,5976		27,64	1,311
	0,5679		55,63	1,331		0,6103		16,39	1,320
	0,5870		36,93	1,326					
					Mittelwerth 1,316				

Eine gute Uebereinstimmung zeigt sich mit der Zahl von Masson 1,315, dagegen findet Regnault 1,265; die Abweichungen vom Mittel betragen circa 1 Proc.

Methylchlorid CH_3Cl .

In eine kochende Lösung von Chlorzink in Methylalkohol wurde trockenes Salzsäuregas geleitet, das freie Methylchlorid gelangte durch einen Rückflusskühler und eine Flasche mit Wasser in einen Gasometer und von dort durch ein Chlorcalciumrohr in den Apparat. (Tab. XI).

Tabelle XI.

T	T_2	ϑ	h	α	T	T_2	ϑ	h	α
0,6290	0,5528	17,2	77,70	1,189	0,7485	0,6550	17,3	74,92	1,202
	0,5605		68,10	1,192		0,6627		67,65	1,200
	0,5707		56,30	1,196		0,6660		64,52	1,201
	0,5804		45,40	1,204		0,6709		60,52	1,191
	0,5907		34,80	1,206		0,6758		55,67	1,199
	0,6015	16,1	24,60	1,193		0,6815		50,42	1,205
0,6280	0,5609		65,51	1,211		0,6876		45,52	1,196
	0,5708		55,11	1,196		0,6949		39,42	1,197
	0,6084		17,01	1,202		0,6371		75,82	1,204

Mittelwerth 1,1991

Für die Richtigkeit dieses Werthes spricht der Umstand, dass die Abweichungen der Einzelbeobachtungen vom Mittel sehr gering sind, obgleich zwei verschiedene Volumina verwendet wurden, da ein Apparat inzwischen gesprungen war.

Bei den ersten neun Beobachtungen war:

$$V_1 = 1221,5 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1194,6 \text{ ccm}, \quad q = 3,856 \text{ qcm}$$

bei den folgenden:

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm}$$

Frühere Beobachtungen zum Vergleich liegen nicht vor.

Chloroform CHCl_3 .

Es wurde diese Chlorverbindung aus einer hiesigen Handlung bezogen, dann mit kohlen-saurem Kali, später mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und fractionirt. Die verwendete Flüssigkeit hatte ihren Siedepunkt bei 61–62 C.

Wegen der Höhe dieses Punktes konnte ich den Dampf nur bei geringem Druck und hoher Temperatur beobachten, da er sich sehr leicht condensirte. (Tab. XII).

Tabelle XII.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten sechs Beobachtungen war $T = 0,7478$,
bei den folgenden $T = 0,7499$.

T_1	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7255	22,5	16,55	1,105	0,7340	38,1	11,57	1,113
0,7291		13,81	1,100	0,7234		19,87	1,102
0,7325		11,23	1,099	0,7295		14,94	1,113
0,7257	22,6	16,36	1,108	0,7330	38,5	12,25	1,119
0,7316		11,82	1,112	0,7230		20,06	1,108
0,7356		8,80	1,114	0,7274		16,23	1,112
0,7218	37,2	20,82	1,118	0,7311		13,71	1,116
0,7283		15,90	1,111				

Mittelwerth 1,110

Nach den Beobachtungen von Regnault ist $\alpha = 1,119$,
differirt also mit dem vorstehenden um ca. 1 Proc. Hier
scheint sich eine Abhängigkeit vom Druck zu zeigen, denn
bei mehreren Angaben wächst der Werth von α mit abneh-
mendem Druck.

Methylen bichloratum CH_2Cl_2 .

Das Methylenchlorid war von Trommsdorf bezogen,
wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und mit Phosphor-
säureanhydrid geschüttelt. Bei der Destillation zeigte es
einen Siedepunkt von 45°C .

Tabelle XIII.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten acht Beobachtungen war $T = 0,7473$,
bei den folgenden $T = 0,7478$.

T_2	ϑ	h	α	T_1	ϑ	h	α
0,7044	24,3	33,61	1,123	0,6879	40,8	47,71	1,116
0,7053		32,41	1,109	0,6912		44,56	1,121
0,7072		30,50	1,121	0,6948		41,67	1,115
0,7106	24,4	28,00	1,110	0,6971	41,6	39,28	1,124
0,7120		26,70	1,117	0,7008		35,45	1,147
0,7149		24,48	1,112	0,7050		31,83	1,150
0,7159	24,2	23,63	1,113	0,7106	42,0	28,09	1,119
0,7177		21,98	1,126	0,7213		19,94	1,101
0,6849		39,1	1,103	0,7242		17,40	1,114

Mittelwerth 1,1192

Eine Abhängigkeit von Druck oder Temperatur ist vielleicht ersichtlich.

Aethylen C_2H_4 .

Dieses Gas wurde entwickelt aus Alkohol und Schwefelsäure, geleitet durch einen Rückflusskühler, Wasser und Kalilauge in einen Gasometer; von dort gelangte es durch Schwefelsäure, Kalilauge und Chlorcalcium in den Apparat.

Tabelle XIV.

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Bei den ersten sieben Beobachtungen war $T = 0,7484$, bei den folgenden sieben war $T = 0,7472$ und bei den letzten $T = 0,7483$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,6506	15,3	76,83	1,240	0,6935		37,84	1,251
0,6625	15,4	65,63	1,241	0,7060		28,14	1,256
0,6729	15,3	56,43	1,238	0,7171		20,34	1,240
0,6832		47,23	1,247	0,6498	29,5	77,39	1,243
0,6980	15,4	35,73	1,239	0,6625		65,79	1,235
0,7136		23,63	1,247	0,6714		57,39	1,243
0,7257		15,03	1,246	0,6893		42,39	1,241
0,6485	16,7	77,34	1,248	0,7045		30,29	1,246
0,6604		66,59	1,245	0,7114		25,39	1,234
0,6670		60,34	1,244	0,7257		14,99	1,243
0,6804		48,84	1,242				
Mittelwerth 1,243							

Der Vergleich mit früheren Beobachtungen ergibt eine Uebereinstimmung bis auf 1 Proc. mit Masson 1,257 und Cazin 1,257, dagegen weicht der Werth von Regnault 1,125, um ca. 12 Proc. ab.

Ein Einfluss der Temperatur oder des Druckes zeigt sich nicht.

Aldehyd C_2H_4O .

In Acetaldehyd der Fabrik von Trommsdorf wurde trockenes Ammoniak geleitet, woraus Acetaldehydammoniak krystallisirte. Dieses Salz wurde durch Schwefelsäure zer-
setzt und die Flüssigkeit dann destillirt, wobei ein Siedepunkt von $21^\circ C$. sich zeigte.

Tabelle XV.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,5 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm}, \\ T = 0,74776.$$

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,6765	22,7	57,46	1,131	0,7023	—	34,19	1,144
0,6826		51,88	1,130	0,7068		30,20	1,158
0,6865		48,16	1,133	0,7113		26,59	1,160
0,6933		42,37	1,130	0,7166		22,40	1,163
0,6977		38,18	1,140	0,7233		17,26	1,166
Mittel							1,1455

Für diesen Dampf liegen frühere Beobachtungen nicht vor, und deshalb ist es um so mehr zu bedauern, dass durch ein Versehen ein Theil meiner Flüssigkeit unbrauchbar wurde, sodass ich nur jene zehn Versuche anstellen konnte. Aus ihnen folgt eine deutliche Abhängigkeit der Grösse α vom Druck, und es erscheint mir aus dieser Ursache die Angabe des Mittels $\alpha = 1,1455$ etwas unrichtig.

Aethylchloroform $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$.

Diese Substanz wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und fractionirt, in Verwendung kam der Theil, welcher den Siedepunkt bei $71-72^\circ \text{C}$. besass.

Tabelle XVI.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,5 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm}, \\ T = 0,7477.$$

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7225	44,3	19,96	1,043	0,7263	43,5	17,06	1,029
0,7252		17,83	1,040	0,7276		15,88	1,037
0,7300		13,84	1,038	0,7316		12,58	1,039
0,7347	44,1	10,11	1,038	0,7347	43,7	10,12	1,037
0,7380		7,54	1,031	0,7374		8,00	1,039
Mittel							1,0371

Eine grössere Variation des Druckes oder der Temperatur gestattete die Höhe des Siedepunktes nicht, und die Abweichungen der angeführten Ziffern sind wohl als Beobachtungsfehler anzusehen.

Frühere Angaben liegen nicht vor.

Aethylchlorid C_2H_5Cl .

Die kalte Lösung von Zinkchlorid in Alkohol wurde durch Chlorwasserstoff gesättigt und dann erwärmt. Das gebildete Aethylchlorid gelangte durch Wasser und Chlorcalcium in ein Gefäß, welches in einer Kältemischung stand und nach der Füllung zugeschmolzen wurde. Dieses Gefäß wurde dann zum Versuch direct am Apparat befestigt.

Tabelle XVII.

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Bei den ersten neun Beobachtungen war $T = 0,7485$, bei den folgenden $T = 0,7496$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,6571	21,2	78,40	1,117	0,6589	29,5	78,00	1,111
0,6692		66,10	1,117	0,6701		65,65	1,127
0,6768		59,20	1,109	0,6768		59,05	1,130
0,6822		53,40	1,122	0,6828		54,00	1,119
0,6881		48,50	1,111	0,6870		49,90	1,125
0,6923		44,50	1,116	0,6924		45,40	1,115
0,6992		37,90	1,131	0,6987		39,50	1,125
0,7046		32,90	1,147	0,7036		34,80	1,142
0,7122		26,60	1,153	0,7109		28,70	1,146
						Mittel	1,1257

Der Werth 1,1257 differirt mit demjenigen von Regnault 1,126 um ca. 0,03 Proc., bestätigt also dessen Resultat.

Eine Variation mit abnehmendem Druck scheint sich zu zeigen.

Aethylen bichloratum $C_2H_4Cl_2$.

Diese Kohlenstoffverbindung wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und fractionirt, der verwendete Theil besass den Siedepunkt bei $84-85^\circ C$.

Tabelle XVIII.

$$V_1 = 1175,60 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1156,5 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm}, \\ T = 0,7467.$$

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7345	42,2	9,03	1,090	0,7409	42,2	4,25	1,092
0,7380		6,46	1,072	0,7324		10,59	1,098
0,7313		11,50	1,082	0,7365		7,60	1,083
0,7345	42,3	9,03	1,089	0,7403		4,72	1,079
0,7386		5,90	1,094				
						Mittel	1,0854

Regnault hat für diesen Dampf den Werth 1,097 gefunden, also 1 Proc. grösser als das obige Mittel, und vermute ich, dass dieses in den Beobachtungsfehlern begründet ist, die bei meiner Versuchsanordnung mit Abnahme des Druckes wachsen, weil T^2/T_2^2 dann sehr klein wird, und der Einfluss der letzten Ziffern von T und T_2 wächst.

Methyläther C_2H_6O .

Beim Erhitzen von Schwefelsäure und Methylalkohol auf $140^\circ C$. entwickelte sich das Gas und gelangte durch einen Rückflusskühler in concentrirte Schwefelsäure, welche es absorbirt. Bei dem Zutropfen von Wasser wurde es frei, und erreichte durch Kalilauge und Chlorcalcium den Apparat.

Tabelle XIX.

$$V_1 = 1180,95 \text{ ccm}, \quad V_2 = 1162,8 \text{ ccm}, \quad q = 3,9763 \text{ qcm.}$$

Bei den ersten acht Beobachtungen war $T = 0,7478$, bei den folgenden $T = 0,7488$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,6604	5,8	75,19	1,1063	0,6599	30,1	75,98	1,1138
0,6660		69,39	1,1073	0,6648		70,83	1,1152
0,6709	5,7	64,59	1,1062	0,6703	30,2	65,58	1,1110
0,6807	5,8	54,99	1,1093	0,6756		60,48	1,1106
0,6849		51,09	1,1082	0,6808	30,25	55,18	1,1177
0,6910	5,9	45,49	1,1095	0,6912		45,98	1,1090
0,7167	5,8	23,59	1,1080	0,7175	30,2	23,58	1,1091
0,7199		21,19	1,1035	0,7039		34,68	1,1152
		Mittel	1,1072	0,7110	30,3	28,81	1,1109
				0,7244		17,95	1,1172
						Mittel	1,1127

Bei diesem Gase zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass die Grösse α mit zunehmender Temperatur grösser wird, dagegen vom Druck unabhängig ist.

Frühere Beobachtungen zum Vergleichen liegen nicht vor.

Methylal $C_3H_8O_2$.

Diese Kohlenwasserstoffverbindung war von Trommsdorf bezogen, wurde mit kohlensaurem Kali, Phosphorpentoxyd versetzt und fractionirt. Der verwendete Theil besass den Siedepunkt bei $41-42^\circ C$.

Tabelle XX.

$V_1 = 1175,60$ ccm, $V_2 = 1156,5$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten vier Versuchen war $T = 0,7501$, bei den folgenden fünf dann $T = 0,7516$ und bei den übrigen $T = 0,7503$.

T_1	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7270	12,7	17,75	1,067	0,7095	37,3	32,05	1,082
0,7305		14,78	1,072	0,7130		29,02	1,084
0,7255		19,09	1,063	0,7176		25,17	1,086
0,7309		14,63	1,068	0,7238		19,38	1,099
		Mittel	1,065	0,7070		34,16	1,081
				0,7128	36,8	29,08	1,080
				0,7268		17,41	1,104
0,7167	22,5	27,11	1,081	0,6981		42,04	1,082
0,7280		22,08	1,074	0,7027		37,69	1,089
0,7283		17,85	1,069	0,7079		32,36	1,118
0,7285		17,53	1,079	0,7141		28,17	1,082
0,7315		15,28	1,071	0,7202		22,83	1,094
		Mittel	1,075	0,6764	42,1	62,44	1,081
				0,6874		51,62	1,087
				0,6944		45,45	1,080
				0,7002		39,51	1,099
				0,7066		33,91	1,101
				0,7137		28,39	1,085
				0,7196		23,59	1,080
						Mittel	1,094

Das Methylal zeigt in der Tabelle 3 verschiedene Mittelwerthe, und zwar wächst wieder α mit steigender Temperatur, vom Druck dagegen erscheint die Grösse α unabhängig.

Frühere Beobachtungen sind nicht vorhanden.

Aethyläther C_2H_5O .

Gewöhnlicher Schwefeläther wurde mit destillirtem Wasser geschüttelt, durch kohlenaures Kali entwässert, destillirt, mit metallischem Natrium versetzt und zeigte beim Fractioniren $35^\circ C.$; durch eine Chlorcalciumröhre gelangte er in den Apparat.

Tabelle XXI.

$V_1 = 1180,95$ ccm, $V_2 = 1162,8$ ccm, $q = 3,9763$ qcm.

Bei den ersten fünf Beobachtungen war $T = 0,7489$, bei den folgenden $T = 0,7502$.

T_2	ϑ	h	α	T_2	ϑ	h	α
0,7142	22,5	28,64	1,024	0,6807		61,72	1,024
0,7187		24,76	1,023	0,6875	45,4	54,60	1,029
0,7219		22,04	1,017	0,6946		47,35	1,036
0,7266		17,64	1,039	0,7013	45,4	41,55	1,023
0,7314	23,0	13,74	1,041	0,7072	45,5	35,55	1,038
0,6693	45,4	73,97	1,020	0,7123		31,37	1,026
0,6734		69,84	1,017	0,7188	45,4	25,38	1,036
0,6796	45,3	62,60	1,027	0,7299		15,96	1,040
Mittel							1,0287

Bei diesem Dampf zeigt sich die Abhängigkeit der Grösse α von der Temperatur nicht so deutlich wie beim Methylal, sie scheint aber dennoch vorhanden zu sein und würde wohl bei einer grösseren Temperaturdifferenz mehr hervortreten.

Nach dieser Angabe der Resultate für die einzelnen Gase und Dämpfe will ich in einer neuen Tabelle alle gefundenen Mittelwerthe zusammenstellen und einige allgemeine Bemerkungen hinzufügen.

In der ersten Columnne stehen die Namen der betreffenden Stoffe, in der zweiten ihre chemischen Zeichen, in der dritten die Atomzahlen, nach welchen die Gase in dieser Tabelle geordnet sind. Die vierte und fünfte Columnne enthält die Druckhöhen, die sechste und siebente die Temperatur und die achte den gefundenen Werth von α .

Bei Druck und Temperatur gebe ich das Maximum und Minimum an, für welches die betreffende Zahl α gilt; wo α variirt, sind besondere Horizontalreihen verwendet.

Unter den Resultaten von α herrscht die Gesetzmässigkeit, dass sie mit steigender Atomzahl abnehmen, Ausnahmen ergeben sich jedoch mehrere.

Die Grenzwerte, welche Pilling¹⁾ für das Verhältniss α in seiner Abhängigkeit von der Atomzahl berechnet, gelten nach den vorstehenden Beobachtungen nicht für alle Gase mit zwei Atomen, denn die Verbindungen des Chlors und Broms zeigen zu kleine Angaben, was von Strecker²⁾ ebenfalls für Chlor, Brom, Jod selbst beobachtet ist. Dieser Ein-

1) Pilling, Ueber die Beziehung der Wärmecapacität. Jena 1876.

2) Strecker, Wied. Ann. 13. p. 20. 1881.

Tabelle XXII.

N a m e	Chem. Zeichen	Atom- zahl	Druckhöhe		Temperatur		α
			Max.	Min.	Max.	Min.	
Luft			76,98	33,40	22,0	12,0	1,4062
Sauerstoff	O ₂	2	73,73	31,59	20,6	16,4	1,4025
Chlorwasserstoff	HCl	2	78,49	25,66	41,1	18,8	1,3980
Bromwasserstoff	HBr	2	75,24	29,39	37,8	10,1	1,3647
Kohlensäure	CO ₂	3	75,89	27,82	33,7	9,4	1,2653
Schweflige Säure	SO ₂	3	79,81	24,61	33,7	15,5	1,2562
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	3	76,74	25,90	40,0	10,2	1,2759
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	3	70,49	16,99	39,8	21,3	1,1890
Ammoniak	NH ₃	4	75,64	33,32	30,1	10,7	1,2622
Methan	CH ₄	5	76,63	16,39	30,0	18,5	1,3160
Methylchlorid	CH ₃ Cl	5	77,70	17,01	17,3	16,1	1,1991
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	5	50,82	17,40	42,0	24,2	1,1192
Chloroform	CHCl ₃	5	20,82	8,80	38,5	22,5	1,1100
Aethylen	C ₂ H ₄	6	77,39	14,99	29,5	15,3	1,2430
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	7	57,46	17,26	22,7	22,7	1,1455
Aethylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	8	78,40	26,60	29,5	21,2	1,1257
Aethylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	8	11,50	4,72	42,3	42,1	1,0854
Methylchloroform	C ₂ H ₃ Cl ₃	8	19,96	8,00	44,3	43,5	1,0371
Methyläther	C ₂ H ₆ O	9	75,19	21,19		5,7	1,1072
			75,98	17,95	30,3		1,1127
Methylal	C ₃ H ₈ O ₂	13	17,75	14,63		12,7	1,0650
			27,11	15,28		22,5	1,0750
			62,44	17,41	42,1	36,8	1,0940
Aethyläther	C ₄ H ₁₀ O	15	73,97	13,74	45,4	22,5	1,0288

fluss des Chlors zeigt sich recht deutlich bei Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform, bei welchen trotz gleicher Atomzahl der Ersatz je eines Atoms H durch Cl ein sichtbares Sinken des Werthes von α bewirkt. Ebenso erfolgt bei Aethylchlorid, Aethylenchlorid und Methylchloroform, welche je acht Atome besitzen, durch denselben Ersatz ein Fallen der Grösse α von 1,1257 auf 1,0854 und 1,0370, d. h. α nimmt stets um vier Einheiten in der dritten Decimale ab.

Ob Jodverbindungen dasselbe Verhalten zeigen, konnte ich nicht untersuchen, weil Quecksilber den Jodwasserstoff zersetzt.

Eine ähnliche Wirkung wie Chlor, Brom, Jod übt auch

die Ersetzung des Wasserstoffs durch Schwefel aus, da sich für Schwefelkohlenstoff kleinere als die von der Theorie geforderten Werthe ergeben haben.

Von den anderen Gasen besitzen Methan und Aethylen zu grosse Werthe, also gelten für sie nicht die Annahmen von Pilling, obgleich sie zu den permanenten Gasen gehören, und es erscheint zweifelhaft, ob jene Hypothese gestattet ist.

Für alle Dämpfe liegt α unterhalb jener Grenzwerte und zeigt meistens eine Aenderung mit Druck und Temperatur, und zwar ein Wachsen.

Mit zunehmender Temperatur geschieht dieses z. B. bei Methylal und Methyläther, mit abnehmendem Druck bei Chloroform und Aldehyd. Dieses mag vielleicht darin begründet sein, dass ein Sinken des Drucks und ein Steigen der Temperatur eine Dissociation des Molecüls bewirken und dadurch die Dämpfe dem idealen Gaszustande näher führen. Nun will ich noch die Werthe für die verschiedenen Arten der Energie berechnen, die sich in Gasen und Dämpfen zeigen.

Im Anschluss an die von O. E. Meyer gewählten Bezeichnungen sind folgende Gleichungen zu verwenden:

$$\frac{K}{H} = \frac{1}{2}(\alpha - 1), \quad \frac{\mathcal{E}}{E} = \frac{H}{K} - 1, \quad \frac{e}{E} = \frac{1}{n} \frac{\mathcal{E}}{E}.$$

wo K die kinetische Energie des Molecüls in der Volumeneinheit, H die gesammte calorische Energie, E die Energie der Schwerpunktsbewegung eines Molecüls, $\mathcal{E}$ die mittlere Energie aller n -Atome eines Molecüls und e der Mittelwerth der Energie eines einzigen Atoms bedeuten.

Die folgende Tabelle enthält ausser diesen drei Verhältnissen, welche nach den von mir gefundenen Werthen von α berechnet sind, noch die Angaben von e/E , welche O. E. Meyer¹⁾ aus Beobachtungen von Regnault theoretisch bestimmt hat, und in der letzten Columne die Differenz dieser beiden Verhältnisse.

1) O. E. Meyer, Theorie der Gase. p. 94.

Tabelle XXIII.

Name	Chem. Zeichen	Atomzahl	α	$\frac{K}{H}$	$\frac{G}{E}$	beob. $\frac{e}{E}$	ber. $\frac{e}{E}$	Differenz
Luft			1,4062	0,6093	0,641			
Sauerstoff	O ₂	2	1,4025	0,6037	0,656	0,328	0,33	-0,002
Chlorwasserstoff	HCl	2	1,3980	0,5970	0,675	0,337	0,29	+0,047
Bromwasserstoff	HBr	2	1,3647	0,5470	0,828	0,414	—	—
Kohlensäure	CO ₂	3	1,2653	0,3979	1,513	0,504	0,51	-0,006
Schweflige Säure	SO ₂	3	1,2563	0,3844	1,601	0,534	0,54	-0,006
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	3	1,1890	0,2835	2,527	0,842	0,77	+0,072
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	3	1,2759	0,4138	1,416	0,472	0,37	+0,102
Ammoniak	NH ₃	4	1,2622	0,3933	1,542	0,385	0,31	+0,075
Methan	CH ₄	5	1,3160	0,4740	1,110	0,222	0,30	-0,078
Methylchlorid	CH ₃ Cl	5	1,1991	0,2986	2,348	0,469	—	—
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	5	1,1192	0,1788	4,593	0,919	—	—
Chloroform	CHCl ₃	5	1,1100	0,1650	5,060	1,012	0,92	+0,092
Aethylen	C ₂ H ₄	6	1,2430	0,3645	1,744	0,291	0,39	-0,099
Aldehyd	C ₂ H ₄ O	7	1,1455	0,2182	3,582	0,512	—	—
Aethylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	8	1,1257	0,1886	4,304	0,538	0,53	+0,008
Aethylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	8	1,0854	0,1281	6,808	0,851	0,74	+0,111
Methylchloroform	C ₂ H ₃ Cl ₃	8	1,0371	0,0557	16,953	2,119	—	—
Methyläther	C ₂ H ₆ O	9	1,1072	0,1608	5,219	0,579	—	—
		9	1,1127	0,1690	4,915	0,546	—	—
Methylal	C ₃ H ₈ O ₂	13	1,0650	0,0975	9,257	0,712	—	—
		13	1,0750	0,1125	7,889	0,607	—	—
		13	1,0940	0,1410	6,092	0,469	—	—
Aethyläther	C ₄ H ₁₀ O	15	1,0287	0,0431	22,202	1,480	0,68	+0,800

Die Werthe von e/E , sind fast alle kleiner als Eins, wie es die Theorie verlangt, nur Chloroform, Methylchloroform und Aethyläther weichen ab. Hiervon mag wohl theils das Chlor die Ursache sein, welches sich auch sonst schon abweichend gezeigt hat, theils der Umstand, dass diese drei Stoffe nicht Gase, sondern Dämpfe sind und also für dieselben die Voraussetzungen der Theorie nicht mehr gelten. Dieselben zwei Gründe dürften auch wohl für die Stoffe anzunehmen sein, welche wie Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid und Aethylenchlorid einen Werth nahe an Eins zeigen, zumal beim Aethyläther ein Wachsen von α mit abnehmendem Druck auftritt. Es nähert sich also dieser Dampf dem Gaszustande, was auch aus dem Werthe $\alpha = 1,040$ und

$e/E=1,111$ hervorgeht, welcher dem von der Theorie geforderten und also nur für den Gaszustand gültigen $e/E=0,68$ nahe kommt.

Die Beobachtungen bestätigen also das von O. E. Meyer nach der Theorie aufgestellte Gesetz:

In Gasen mit mehratomigen Moleculen ist die mittlere Energie eines Atoms immer kleiner als die Energie des Schwerpunktes der Molecüle.

VII. *Das Product innerer Reibung und galvanischer Leitung der Flüssigkeiten ist constant in Bezug auf die Temperatur; von L. Grossmann.*

Assistent an der Forstacademie zu Eberswalde.

Schon Wiedemann¹⁾ fand, dass bei erwärmten Lösungen zwischen den Temperaturen 20—70° die Zähigkeit und der Widerstand einiger von ihm untersuchten Flüssigkeiten nahezu in gleichen Verhältnissen stehen. Um diese Frage eingehender experimentell zu erörtern, unternahm Grotrian²⁾ die Bestimmung der inneren Reibungscoefficienten mehrerer Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen nach der Coulomb'schen Methode, deren Berechnung O. E. Meyer³⁾ gelehrt hatte. Die Resultate dieser Untersuchung sollten verglichen werden mit den von Kohlrausch und Grotrian⁴⁾ bestimmten galvanischen Leitungsconstanten, resp. deren Temperaturcoefficienten, derselben Salze, sowie mit der von Beetz⁵⁾ untersuchten Leitung des Zinkvitriols. Wenn dieser Vergleich auch einen ungefähr gleichartigen Gang für innere Reibung und den galvanischen Widerstand mit der Temperatur ergab, so erkannte Grotrian doch die Mängel der Berechnungsmethode und behielt es sich vor, die Beobachtungen über die innere Reibung nach etwa später verbesserten Methoden umzurechnen. Auf die Prüfung derselben Gesetz-

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 229. 1856.

2) Grotrian, Pogg. Ann. 157. p. 130. 237. 1876.

3) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 55. 193. 383. 1861.

4) Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 1. 215. 1875.

5) Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 6.

Fig. 5.

Fig. 7.

Fig. 11.

Fig. 8.

Fig. 12.

Flüssigkeit.

Metall.