brauchen soll, welches nicht für die ganze Länge seiner Scala nach dem Luftthermometer graduirt ist; ich darf wohl hinzufügen, dass ich in meinem Laboratorium schon seit Jahren darauf halte, dass, wie ich oben angab, bei diesen Vergleichen der Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer die Quecksilberthermometer stets genau so eingetaucht werden, wie sie bei den Versuchen eingetaucht sind, zu welchen sie benutzt werden sollen.

Bei den Versuchen v. Münchhausen's wurde diese Vergleichung nach jeder Versuchsreihe wiederholt.

Aachen, April 1880.

VI. Ueber die specifische Wärme der Gemische von Essigsäure und Wasser; von Dr. M. A. von Reiss.

Nach den Untersuchungen Regnault's¹⁾ lässt sich die specifische Wärme von Metalllegirungen aus denjenigen der Bestandtheile berechnen, die specifische Wärme ist gleich der mittlern der Bestandtheile, oder die Legirung braucht zur Erwärmung ebenso viel Wärme, wie wenn man die Bestandtheile für sich erwärmte. Dass dieses jedoch nicht für Gemische von Flüssigkeiten gilt, haben Bussy und Buignet²⁾ und besonders Schüller³⁾ gezeigt. Nach dem letztern ist die specifische Wärme der Gemische häufig höher als die berechnete mittlere.

Aus den Untersuchungen Regnault's⁴⁾ geht auch hervor, dass die specifische Wärme der festen Körper mit ihrer Dichte sich ändert, und zwar mit wachsender Dichte kleiner wird. Dass für Flüssigkeiten diese Beziehung nicht all-

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **1.** p. 129. 1841.

2) Buignet, Comp. rend. **64.** p. 330. 1866.

3) Schüller, Pogg. Ann. **136.** p. 70. 1869, und Ergbd. **5.** p. 116. 1870.

4) Regnault, Ann. de chim. et de phys. **73.** p. 5. 1840.

gemein gilt, ergibt sich schon aus den vorliegenden Werthen der specifischen Wärmen der Salzlösungen und Flüssigkeitsgemische.

Die bekannte abnorme Aenderung der Dichte von Gemischen aus Essigsäure und Wasser schien mir geeignet, die Frage zu beantworten, ob irgend eine erkennbare Beziehung zwischen den Dichtigkeiten und specifischen Wärmen vorhanden sei. Ich habe deshalb eine grosse Anzahl solcher Gemische untersucht; dabei hat sich allerdings eine ganz eigenthümliche Beziehung zwischen der Dichte und den specifischen Wärmen dieser Gemische herausgestellt. Wenn dieselbe auch wohl keineswegs allgemein gilt, so scheint sie doch interessant genug, um die Mittheilung dieser Versuche zu rechtfertigen.

Es wurde eine Reihe von 20 Gemischen in der Art dargestellt, dass entsprechende Mengen von reiner, bei 117° siedender Essigsäure und Wasser abgewogen wurden; zur Controle wurden die Gemische dann noch titrirt. Die specifischen Wärmen dieser Flüssigkeiten wurden nach dem Kopp'schen von Wüllner modificirten Verfahren¹⁾ bestimmt. Um den Dampfraum möglichst klein zu machen, wurde statt des gebräuchlichen Reagensgläschens ein kleines Fläschchen mit capillarem Hals angewandt; der Hals war oben erweitert, um den Stöpsel aufnehmen zu können. Das Fläschchen wurde dann so weit mit Flüssigkeit gefüllt, dass dieselbe bei ihrer Ausdehnung nicht in den Hals steigen konnte. Zur Berechnung der Correction wegen der Wärmeabgabe an die Umgebung wurde die in Wüllner's Lehrbuch der Physik, Bd. 3. S. 400 angegebene Formel benutzt. Die Formel ist allerdings, wie Prof. Wüllner in vorstehender Notiz zeigt, nicht streng richtig; da aber bei meinen Beobachtungen in der Regel die Temperaturänderung vor dem Eintauchen das entgegengesetzte Vorzeichen hatte, als nach dem Eintauchen, so ergab sich, dass die neuen Termen der Formel sich gegenseitig compensirten, oder doch dass die nach der neuen Formel berechneten Werthe gegen die nach der

1) Wüllner, Lehrb. der Physik. 3. p. 406.

einfachern berechneten nur Abweichungen gaben, die durchaus innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler lagen.

Für die reine Essigsäure erhielt ich bei sechs Versuchen folgende Werthe, die zugleich erkennen lassen, wie weit die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Werthe voneinander abweichen. Der Wasserwerth des Calorimeters sammt Zubehör war bei diesen wie bei allen Versuchen gleich 85 g; das Gewicht der Essigsäure war 6,4968 g, der Wasserwerth des Fläschchens 0,8196 g. Die jedesmalige Temperatur des Quecksilberbades ist unter T , die Endtemperatur des Calorimeters unter t , und die Anfangstemperatur unter ϑ_0 angegeben, ebenso unter $\Sigma \Delta t$ das Correctionsglied.

T	t	ϑ_0	$\Sigma \Delta t$	c
60,95	19,215	17,227	+0,040	0,5100
61,20	19,284	17,225	+0,030	0,5104
60,90	19,252	17,224	+0,011	0,5120
60,95	19,358	17,368	+0,050	0,5153
61,60	20,020	18,034	+0,045	0,5129
62,30	20,222	18,228	+0,050	0,5106
Mittel 61,32	19,559	17,551		0,5118

In der folgenden Tabelle sind unter p die Gewichtstheile Essigsäure in 100 Theilen des Gemisches, unter T die Mittel der für jedes Gemisch gewählten Temperaturen des Quecksilberbades, unter t die Mittel der Endtemperaturen, unter ϑ_0 die der Anfangstemperaturen des Calorimeters, unter c die beobachteten specifischen Wärmen, als Mittel aus in der Regel vier Versuchen, und unter c_1 die aus den Bestandtheilen berechneten specifischen Wärmen angegeben.

Ausserdem sind unter $\frac{c}{c_1}$ die Quotienten der beobachteten und berechneten specifischen Wärmen angegeben. Bei der Berechnung der specifischen Wärmen wurde die des Wassers gleich 1,006 gesetzt, wie ich sie aus einigen Versuchen in naher Uebereinstimmung mit denjenigen von v. Münchhausen zwischen denselben Temperaturgrenzen fand. Die Werthe von c_1 ergeben sich somit aus der Gleichung:

$$c_1 = 0,01 [(100 - p) 1,006 + p \cdot 0,5118] = 0,01 (100,6 - p \cdot 0,4942).$$

p	T	t	ϑ_0	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
93,2	61,47	16,49	14,47	0,5395	0,5455	0,989
87,8	61,00	17,69	15,58	0,5639	0,5721	0,989
85,0	60,76	21,51	19,51	0,5901	0,5859	1,007
82,0	65,76	20,12	17,57	0,6171	0,6008	1,027
77,6	62,31	18,07	15,70	0,6440	0,6226	1,034
70,3	64,84	20,02	17,40	0,6784	0,6586	1,031
67,0	60,11	17,20	14,77	0,6890	0,6749	1,021
64,5	61,42	21,24	18,92	0,6977	0,6872	1,016
62,0	65,62	21,88	19,21	0,7217	0,6996	1,032
59,0	65,53	22,34	19,15	0,7382	0,7144	1,034
56,0	62,00	20,91	18,24	0,7588	0,7292	1,040
53,0	62,86	20,88	18,16	0,7708	0,7441	1,036
50,0	61,96	21,66	18,52	0,7777	0,7588	1,025
47,0	62,75	21,32	18,56	0,7929	0,7737	1,024
38,0	62,45	21,92	19,14	0,8349	0,8182	1,021
28,1	62,87	20,49	17,43	0,8854	0,8661	1,022
19,3	62,46	20,19	17,17	0,9308	0,9106	1,022
10,8	62,79	20,89	17,31	0,9692	0,9527	1,017
5,4	63,12	20,25	16,49	0,9906	0,9793	1,011
2,7	60,72	19,84	16,35	0,9998	0,9926	1,007

Die letzte Columne vorstehender Tabelle lässt erkennen, dass die specifischen Wärmen der Gemische aus Essigsäure und Wasser gegenüber den mittlern, aus den Bestandtheilen berechneten einen höchst eigenthümlichen Verlauf haben. Für die Gemische, welche mehr als 85 Proc. Essigsäure enthalten, ist die specifische Wärme zunächst kleiner als die aus den Bestandtheilen berechnete, bei weiterem Wasserzusatz wird die specifische Wärme grösser als die berechnete und erreicht ein Maximum bei 77 Proc. Dieses Maximum entspricht dem zweiten Hydrate der Essigsäure, welches gleichzeitig unter allen Gemischen aus Essigsäure und Wasser die grösste Dichtigkeit hat. Bei Vermehrung des Wassergehaltes nähert sich die beobachtete specifische Wärme wieder der berechneten mittlern und kommt ihr am nächsten bei 65,9 Proc. Essigsäure, entsprechend dem dritten Hydrate; die Curve steigt wieder und erreicht ein zweites Maximum bei 56 Proc. in der Nähe des vierten Hydrates, von wo sie allmählich gegen die gerade Linie abfällt.

Die Zunahme der specifischen Wärme gegenüber der berechneten mittlern entspricht sehr annähernd der Contraction, welche die Mischungen erfahren, wenn man von den

drei ersten Gemischen absieht, deren specifische Wärme kleiner oder fast dieselbe ist wie die berechnete mittlere. Folgende Tabelle lässt das erkennen, sie enthält die specifischen Gewichte der Mischungen bei 20° und 40° und die für 40° berechneten Contractionsen, da die beobachteten specifischen Wärmen etwa der Temperatur von 40° C. entsprechen; neben den Contractionswerthen, also den Quotienten aus den wirklichen Dichten und den aus den Bestandtheilen berechneten ist nochmals die letzte Spalte der vorigen Tabelle, also die Quotienten aus der beobachteten und der aus den Bestandtheilen berechneten specifischen Wärme angeführt.

<i>p</i>	Dichte bei		Contraction	$\frac{c}{c_1}$
	20 °	40 °		
100	1,0471	1,0248	—	—
93,2	1,0604	1,0379	1,0148	0,989
87,8	1,0647	1,0431	1,0218	0,989
85,0	1,0654	1,0446	1,0243	1,007
82,0	1,0664	1,0460	1,0267	1,027
77,6	1,0677	1,0480	1,0300	1,034
70,3	1,0666	1,0475	1,0320	1,031
67,0	1,0655	1,0470	1,0327	1,021
64,5	1,0645	1,0460	1,0326	1,016
62,0	1,0634	1,0455	1,0328	1,032
59,0	1,0618	1,0443	1,0326	1,034
56,0	1,0600	1,0430	1,0324	1,040
53,0	1,0577	1,0415	1,0319	1,036
50,0	1,0555	1,0397	1,0313	1,025
47,0	1,0536	1,0377	1,0301	1,024
38,0	1,0452	1,0306	1,0259	1,021
28,1	1,0323	1,0224	1,0211	1,022
19,3	1,0245	1,0140	1,0155	1,022
10,8	1,0166	1,0051	1,0093	1,017
5,4	1,0059	0,9986	1,0045	1,011
2,7	1,0020	0,9955	1,0023	1,007
0,0	0,9982	0,9924	—	—

Eine Vergleichung der Zahlen der beiden letzten Spalten vorstehender Tabelle zeigt, dass mit Ausnahme des Minimums in der Nähe des dritten Hydrates und des schwachen Maximums in der Nähe des vierten Hydrates für die Mischungen, welche weniger als 82 Proc. Essigsäure haben, die Contractionscoefficienten von den Quotienten aus der wirklichen und mittlern specifischen Wärme nur um Beträge abweichen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungs-

fehler liegen. Abweichend von dem Verhalten der festen Körper zeigt sich demnach bei den Gemischen aus Essigsäure und Wasser im allgemeinen mit der Dichtigkeitszunahme eine dieser proportionale Zunahme der specifischen Wärmen.

In wie weit sich diese Beziehung bei andern Mischungen zeigt, müssen weitere Untersuchungen ergeben, ich bemerke nur, dass die specifischen Wärmen der Alkoholwassermischungen eine sehr viel erheblichere Vergrößerung der specifischen Wärmen zeigen, dass indess, worauf schon Schüler hingewiesen hat, das Maximum der Vergrößerung in der Nähe des Maximums der Contraction liegt.

Physikalisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen, April 1880.

VII. *Ueber eine veränderte Form meines Beweises für das Maxwell'sche Gesetz der Energievertheilung; von Oskar Emil Meyer.*

Auf die Erläuterungen, welche ich zu meinem Beweise¹⁾ des Maxwell'schen Gesetzes für die Vertheilung der Energie auf eine Schar von Gastheilchen gegeben habe²⁾, um ihn gegen die Angriffe des Hrn. Boltzmann³⁾ zu vertheidigen, hat derselbe mit neuen Bemerkungen⁴⁾ geantwortet, welche ich nicht unerwidert lassen will. Ehe ich jedoch auf dieselben im einzelnen eingehe, halte ich es für nöthig, den Kernpunkt des Streites nochmals hervorzuheben. Denselben bildet die von mir behauptete Eigenschaft der Maxwell'schen Function, dass bei einer endlichen Anzahl von Theilchen das Vorkommen solcher Werthe der Geschwindigkeiten, welche in Uebereinstimmung mit dem Gesetze die gegebenen Mittel-

1) Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 259 ff. Breslau 1877.

2) Meyer, Wied. Ann. 7. p. 317. 1879.

3) Boltzmann, Wien. Ber. 76. Abth. 2. Oct. 1877.

4) Boltzmann, Wied. Ann. 8. p. 653. 1879.