gänge zu gross ist; aber, wenn solche Beobachtungen fortlaufend angestellt würden, wäre doch eine Aussicht vorhanden, diese Complication zu entwirren, da alsdann nicht nur, wie bisher, das Endglied in der Kette der Wirkungen, sondern auch das Anfangsglied gegeben ist.

II. *Die specifische Wärme des Wassers;* *von August Wilhelm Velten.*

Die Versuche, deren Resultate hier mitgetheilt werden, wurden auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Dr. Wüllner von mir unternommen und in dem Laboratorium desselben ausgeführt. Sie sind von zweierlei Art, solche nach der Mischungsmethode und nach der Methode des Eisschmelzens. Hrn. Prof. Dr. Wüllner bin ich zu dem grössten Danke verpflichtet durch die vielfache freundliche Unterstützung, mit der er meine Versuche nach jeder Richtung hin gefördert hat.

I. Versuche nach der Mischungsmethode.

1. Ausführung und Ergebnisse der Versuche. — Der Apparat, mit welchem ich arbeitete, war derselbe, welchen schon v. Münchhausen¹⁾ benutzt hatte, und die Ausführung der Beobachtungen geschah in derselben Weise — in Bezug auf beides verweise ich auf die angeführte Abhandlung. Selbstverständlich sind die Temperaturen direct auf das Luftthermometer bezogen. Bei sämmtlichen anzuführenden Beobachtungen war die Anfangstemperatur des Calorimeters dieselbe wie die Zimmertemperatur; dies schien mir erforderlich zu sein, um eine Thaubildung auf dem Calorimeter zu verhindern.

Um eine Verschiedenheit der Temperatur innerhalb der grossen Wassermasse des Bades zu vermeiden, war in demselben ein Rührer angebracht. Die höchste Temperatur, bis zu welcher ich gehen konnte, war 1—2° unter dem Siedepunkt;

1) Wüllner, Wied. Ann. 1. p. 373. 1877.

denn während des Siedens war das Ausfliessen ein so unregelmässiges, dass die Erreichung eines sicheren Resultates mir nicht möglich schien.

Die Correctionen $\Sigma \Delta t$ für die Endtemperatur des Calorimeters waren stets sehr klein, da der Ausgleich je nach der Temperaturdifferenz in 10 bis höchstens 30 Sec. nach dem Ausfliessen stattgefunden hatte.

In den folgenden Beobachtungsergebnissen bezeichnet w den Wasserwerth des Calorimeters mit Zubehör, T die Temperatur des heissen Wassers, θ die Anfangstemperatur und t die corrigirte Endtemperatur des Calorimeters; p das Gewicht des heissen und P das des kalten Wassers. Der Werth c giebt das Verhältniss der mittleren specifischen Wärme zwischen T und t zu derjenigen zwischen t und θ ; er ist gegeben durch die Formel:

$$c = \frac{(P + w)(t - \theta)}{p(T - t)}.$$

Beobachtungen über die specifische Wärme des Wassers.

	P	p	T	t	θ	c
I. Reihe						
$w = 12,2$						
1)	571,7	222,5	42,7	17,05	7,44	0,9832
2)	559,7	289,0	41,85	18,74	7,30	0,9796
3)	558,7	361,5	41,4	20,44	7,29	0,9908
4)	578,4	259,1	39,85	17,20	7,46	0,9802
5)	564,0	275,0	40,25	17,97	7,49	0,9856
6)	550,1	269,4	40,6	18,18	7,58	0,9868
7)	559,6	291,6	40,85	18,68	7,46	0,9924
8)	555,4	308,3	40,9	18,98	7,23	0,9869
9)	556,4	267,5	41,0	17,93	7,25	0,9840
10)	536,8	313,3	41,1	19,52	7,29	0,9931
		Mittel	41,1	18,47	7,38	0,9863
II. Reihe						
1)	636,3	201,7	42,9	15,38	6,89	0,9919
2)	655,7	193,0	42,9	14,88	6,82	0,9955
3)	654,1	215,9	42,8	15,77	7,03	0,9979
4)	659,8	204,5	42,7	15,50	7,29	0,9919
5)	644,8	195,6	42,55	15,18	7,09	0,9928
6)	646,9	197,7	41,8	15,18	7,26	0,9919
		Mittel	42,6	15,32	7,06	0,9937

<i>P</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	<i>g</i>	<i>c</i>
III. Reihe					
1) 415,2	328,2	41,85	22,35	7,41	0,9977
2) 415,2	388,7	41,85	23,96	7,69	1,0000
3) 449,0	324,9	41,8	21,69	7,63	0,9925
4) 446,0	379,3	42,2	23,30	7,71	0,9965
5) 408,7	386,2	43,25	24,85	8,01	0,9975
	Mittel	42,2	23,23	7,69	0,9968
IV. Reihe					
1) 542,3	281,1	43,95	18,02	4,96	0,9935
2) 548,2	305,0	43,6	18,23	4,46	0,9973
3) 549,0	294,8	43,1	17,96	4,84	0,9935
4) 542,3	282,6	42,7	17,76	5,10	0,9960
5) 535,2	314,5	41,9	17,93	4,19	0,9977
6) 547,1	295,7	41,75	17,36	4,57	0,9919
7) 500,7	311,9	41,6	18,65	4,79	0,9931
8) 504,5	334,0	42,1	19,40	4,81	0,9943
9) 508,7	333,2	44,3	20,20	4,91	0,9918
10) 486,8	324,1	44,15	20,23	4,79	0,9938
	Mittel	42,9	18,57	4,74	0,9943
V. Reihe					
1) 646,5	196,2	93,35	27,09	7,67	0,9840
2) 691,9	166,0	94,0	24,18	7,91	0,9884
3) 697,5	159,2	95,0	23,77	7,97	0,9889
4) 691,8	167,9	93,7	24,46	8,20	0,9847
5) 709,7	150,7	94,4	22,98	8,33	0,9826
6) 703,0	172,8	95,5	25,43	8,67	0,9900
7) 725,3	145,5	90,6	21,96	8,56	0,9895
8) 689,8	159,0	92,05	23,88	8,59	0,9903
	Mittel	93,6	24,22	8,24	0,9873
VI. Reihe					
1) 732,5	125,3	91,1	23,00	11,74	0,9827
2) 739,6	121,6	90,7	22,34	11,47	0,9831
3) 733,7	139,8	91,85	23,85	11,34	0,9816
4) 731,3	114,1	92,45	22,08	11,50	0,9797
5) 743,2	127,2	94,1	23,82	12,17	0,9844
6) 734,3	132,2	94,1	24,34	12,15	0,9867
7) 733,0	141,4	94,3	24,82	11,85	0,9838
8) 736,5	132,9	94,0	24,02	11,80	0,9838
9) 738,0	132,2	93,95	24,15	12,00	0,9878
	Mittel	93,0	23,60	11,78	0,9837

P	p	T	t	θ	c
VII. Reihe					
1) 740,9	93,5	93,9	25,11	16,57	0,9999
2) 749,6	100,5	92,9	26,71	18,02	0,9952
3) 741,6	122,9	93,15	28,76	18,33	0,9935
4) 741,8	114,1	92,7	27,98	18,26	0,9925
5) 738,8	113,2	95,1	28,45	18,42	0,9984
6) 754,7	70,3	94,1	25,04	18,81	0,9841
7) 748,3	98,5	95,7	27,46	18,64	0,9979
Mittel		93,9	27,07	18,15	0,9945
VIII. Reihe					
1) 718,6	134,1	74,9	26,04	16,96	1,0128
2) 711,0	126,2	76,4	26,89	18,25	1,0002
3) 713,1	110,2	73,15	25,47	18,27	0,9939
4) 716,4	124,2	73,6	26,10	18,01	0,9992
5) 704,9	128,5	75,25	26,62	17,94	0,9961
Mittel		74,7	26,22	17,89	1,0004
$w = 12,3$	IX. Reihe				
1) 738,7	103,1	97,2	26,04	16,31	0,9960
2) 760,8	116,4	96,95	26,97	16,49	0,9947
3) 749,7	99,5	97,40	26,03	16,81	0,9893
4) 747,4	126,0	98,2	28,14	16,64	0,9897
Mittel		97,4	26,80	16,56	0,9924
X. Reihe					
1) 645,5	199,0	51,9	25,17	17,02	1,0079
2) 674,3	185,5	52,05	24,55	17,10	1,0027
3) 652,7	242,8	50,6	26,16	17,23	1,0008
4) 655,8	218,0	48,9	23,50	15,18	1,0039
5) 653,7	219,4	47,55	23,36	15,32	1,0089
Mittel		50,2	24,55	16,37	1,0048
XI. Reihe					
1) 745,4	149,9	75,4	26,53	16,81	1,0054
2) 747,9	133,7	73,95	25,27	16,68	1,0033
3) 747,6	134,9	74,65	25,51	16,73	1,0065
4) 743,7	141,6	75,8	26,21	16,85	1,0077
5) 750,7	137,6	76,55	25,92	16,75	1,0043
6) 742,2	145,9	76,9	26,56	16,82	1,0006
Mittel		75,5	26,00	16,77	1,0046

<i>P</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	<i>θ</i>	<i>c</i>
XII. Reihe					
1) 761,3	123,0	77,5	25,30	16,96	1,0049
2) 740,0	161,0	76,8	27,59	16,96	1,0094
3) 747,3	154,1	77,4	27,35	17,16	1,0036
4) 757,6	120,4	75,3	24,81	16,85	1,0081
5) 749,7	144,0	75,8	26,31	16,94	1,0019
6) 745,6	140,5	77,1	26,45	17,06	1,0000
	Mittel	76,7	26,30	16,99	1,0047
XIII. Reihe					
1) 646,5	133,4	57,7	24,68	17,97	1,0035
2) 653,9	150,7	55,9	23,81	16,49	1,0084
	Mittel	56,8	24,25	17,23	1,0060
XIV. Reihe					
1) 772,7	75,4	98,9	25,35	18,31	0,9965
2) 739,2	106,1	98,3	28,67	18,93	0,9908
3) 748,7	93,9	98,4	27,66	19,00	0,9921
4) 748,8	87,9	98,4	27,30	19,13	0,9950
5) 741,0	85,4	98,7	26,96	18,92	0,9886
6) 747,8	90,4	98,9	27,29	18,95	0,9793
7) 743,5	79,9	98,4	26,58	19,12	0,9826
8) 745,5	84,9	96,9	26,92	19,19	0,9859
9) 737,9	100,9	98,05	28,28	19,00	0,9889
10) 754,6	99,4	98,3	28,15	19,16	0,9887
	Mittel	98,3	27,32	18,97	0,9888
XV. Reihe					
1) 599,5	219,0	45,35	25,29	18,17	0,9916
2) 581,5	255,5	45,85	26,38	18,05	0,9943
3) 582,9	280,1	46,30	27,18	18,22	0,9958
4) 585,1	302,4	44,15	27,09	18,53	0,9912
5) 582,9	277,3	42,50	26,22	18,66	0,9967
	Mittel	44,8	26,43	18,33	0,9939

2. Controlversuche für die Siedetemperatur. — Sämmtliche Versuche, bei denen die obere Temperatur nahe dem Siedepunkt war, gaben als $c(T, t)/c(t, \theta)$ einen Werth kleiner als die Einheit, im Widerspruch mit Regnault, Rowland und Baumgartner. Nun hielt ich die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass das heisse Wasser selbst auf dem kurzen Wege vom Ausflussrohr des Bades bis ins Calorimeter sich

durch die Dampfbildung an der Oberfläche merklich abkühlen könne; um deshalb zu entscheiden, ob dieser Einfluss merklich sei, schlug ich folgenden Weg ein. Ich füllte eine weite cylindrische Glasröhre, die unten zugeschmolzen, oben in eine dünne Röhre ausgezogen war, mit reinem luftfreien Wasser; darauf wurde die Röhre zugeschmolzen. Dieser Körper gestattete mir, indem gleichzeitig die specifische Wärme der angewandten Glasorte bestimmt wurde, die Feststellung der specifischen Wärme des Wassers mit Vermeidung des etwaigen Einflusses der Verdampfung.

Zur Erhitzung dieses Körpers benutzte ich eine eigens zu diesem Zwecke angefertigte Erwärmungsflasche. Dieselbe war aus Messingblech und hatte die Form eines Mineralwasserkuges, nur setzte sich der Hals als cylindrisches Rohr in das Innere desselben fort; das untere geschlossene Ende dieses Rohres stand vom Boden ebensoweit ab, wie die Wandung des Rohres von der Seitenwand. Der Zwischenraum zwischen diesen beiden Wandungen wurde mit Wasser gefüllt und dann zugelöthet; der zu erwärmende Körper befand sich im innern Rohre. Diese ganze Erwärmungsflasche wurde in den für die Kugel des Luftthermometers bestimmten Siedeapparat gebracht und durch einen passenden Kork in demselben befestigt. Durch die im Siedeapparat entwickelten Dämpfe wurde also zunächst das zwischen beiden Wandungen der Flasche befindliche Wasser erwärmt und sodann der innere Raum derselben. Nach der Erwärmung nahm ich die Flasche heraus und liess nach Entfernung des Korkes den Inhalt des Rohres in das Calorimeter fallen. Während dieses Vorganges schützte die zwischen beiden Wandungen befindliche Wassermasse das innere Rohr vollständig vor jeder Wärmeabgabe nach aussen.

Durch eine Durchbohrung des Korkes, welcher die innere Röhre verschloss, war ein Thermometer hindurch gesteckt, um die Temperatur im Innern mit derjenigen der Dämpfe vergleichen zu können. Hierbei fand sich nun, dass der Korkverschluss, wenngleich der Kork sehr fest aufsass und auch gegen das Thermometer fest anschloss, nicht hinreichte, um in dem Rohre, wenigstens in dem oberen Theile desselben, die Temperatur der Dämpfe zu erhalten. Deshalb brachte ich,

nachdem die Flasche im Siedeapparat befestigt war, über derselben noch eine mehrere Centimeter dicke Verpackung von Watte, Werg u. dergl. an, die durch Drähte fest aufgebunden wurde. Auch selbst dann war nicht immer die innere Temperatur derjenigen der Dämpfe gleich. Die allgemeine Regel aber, nach welcher das Thermometer mit dem zu erwärmenden Körper in Berührung zu bringen ist, konnte hier nicht befolgt werden, sondern es musste stets ein Spielraum zwischen dem Thermometer und dem Glaskörper bleiben. Denn sonst drohte dem Thermometer jedesmal beim Verschliessen der Flasche durch den Kork die Gefahr, zertrümmert zu werden; derselben Gefahr war es ausgesetzt bei einem Verschieben des Thermometers nach dem Verschliessen, da man nicht in das Innere hineinsehen und das Thermometer bei dem festen Verschluss des Ganzen nicht ohne starke Anstrengung verschieben konnte.

Ich glaube, diese Einzelheiten hervorheben zu müssen, da man aus ihnen ersieht, welche Schwierigkeiten sich der genauen Bestimmung der Temperatur des zu erwärmenden Körpers entgegenstellen; durch sie erhält auch der Einwand seine Bestätigung, den Pape gegen die Versuche von Regnault erhob, dass bei dem Verschlusse des Regnault'schen Erhitzungsapparates die Temperatur des in Dämpfen zu erwärmenden Körpers wegen des Hereinfallens der kalten Luft diejenige der Dämpfe nicht erreicht habe, somit die von Regnault bestimmten specifischen Wärmen meist zu klein ausgefallen seien.

Bei den hier anzuführenden Versuchen bleibt es also zweifelhaft, ob das zu erwärmende in der Glasröhre eingeschmolzene Wasser die Temperatur der Dämpfe, oder die durch das innere Thermometer angezeigte Temperatur des inneren Raumes hatte; je nachdem man nun die erstere oder die letztere für dasselbe nimmt, erhält man für die specifische Wärme zwei verschiedene Werthe, von denen aller Wahrscheinlichkeit nach der eine zu gross, der andere zu klein sein wird; für den vorliegenden Zweck genügte es aber, diese beiden Grenzen zu kennen.

Was die zur Erwärmung nöthige Zeit betrifft, so gilt ganz dasselbe wie von den später zu besprechenden Versuchen mit

dem Eiscalorimeter; auch war hier sowohl, wie bei jenen, eine sehr starke Dampfentwicklung nöthig und infolge dessen ein beständiges Speisen des Siedeapparates durch Zufluss siedenden Wassers.

Die Ergebnisse der Versuche befinden sich in der folgenden Tabelle; in der ersten Columnne ist die mittelst des Barometers bestimmte Siedetemperatur verzeichnet, in der zweiten die Temperatur T , welche das innere Thermometer zeigte.

Glasröhre mit eingeschmolzenem Wasser.

Substanz: Wasser 25,615 g, Glas 9,875 g.

	Siede- temp.	T	$P + w$	t	ϑ	$t - \vartheta$ $+ \sum \Delta t$	p^c unter Vor- aus. der Siedetemp.	unter Vor- aus. der beob. Temp.
1)	99,65	99,6	326,05	23,37	17,30	6,37	25,2331	25,2509
2)	99,65	99,6	299,88	24,66	18,20	6,87	25,4778	25,4963
3)	99,7	99,65	326,03	21,54	15,09	6,57	25,4108	25,4283
4)	99,57	99,5	332,91	24,01	18,13	6,22	25,4101	25,4353
5)	99,83	99,7	326,62	20,02	13,68	6,64	25,1793	25,2234
6)	99,3	99,3	319,47	19,42	12,81	6,88	25,5211	25,5211
7)	99,7	99,6	325,86	20,72	14,30	6,77	25,9373	25,9728
Mittel			21,96	15,64			25,4528	25,4754
woraus $c = 0,9937$							0,9945	

Specifische Wärme des Glases.

Gewicht des angewandten Glases 20,126 g.

	Siede- temp.	T	$P + w$	t	ϑ	$t - \vartheta$ $+ \sum \Delta t$	p^c nach Siedetemp.	nach beob. Temp.
1)	99,47	99,4	309,71	15,82	14,67	1,10	4,0726	4,0761
2)	99,47	99,55	324,25	19,43	18,45	0,99	4,0106	4,0066
3)	99,65	99,4	297,47	19,30	18,25	1,11	4,1095	4,1225
4)	99,7	99,65	324,54	19,58	18,59	1,01	4,0913	4,0939
5)	99,75	99,5	324,38	19,33	18,31	1,00	4,0336	4,0461
Mittel							4,0635	4,0690
woraus die specifische Wärme des Glases $c = 0,2019$							0,2022	

Zur Berechnung von c wurde von der Gesamtwärme-
menge, die der ins Calorimeter eingetauchte Körper bis zur
Abkühlung auf t^0 abgab,

$$W = (P + w)(t + \sum \Delta t - \vartheta),$$

diejenige Wärmemenge subtrahirt, die das angewandte Glas, 9,875 g, bei der Abkühlung von T bis t für sich abgiebt; aus dem Reste, welcher $= pc(T - t)$ ist, wurde der sich aus jedem Versuch ergebende Werth von pc berechnet und aus dem Mittel dieser Werthe, da p stets dasselbe, 25,615 g, war, endlich der Werth von:

$$c = \frac{\text{Mittl. spec. Wärme zw. } T \text{ u. } t}{\text{Mittl. spec. Wärme zw. } t \text{ u. } \theta}.$$

Es ergibt sich also auch bei diesen Versuchen ein Werth, der kleiner ist als die Einheit und nicht wesentlich verschieden von dem nach der ersten Methode gefundenen.

Die etwas grösseren Abweichungen der Versuche von einander erklären sich zum Theil daraus, dass die Anfangstemperatur des Calorimeters bei den einzelnen Versuchen um mehrere Grade verschieden war; überhaupt aber ist diese Methode wegen des langsameren Temperatenausgleiches innerhalb des Calorimeters nicht derselben Genauigkeit fähig wie die erstere.

Meine Versuche stimmen also sämmtlich darin überein, dass die mittlere specifische Wärme zwischen 25 und 100° kleiner ist, als diejenige zwischen den Temperaturen 8—27°.

3. Vergleichung der Resultate der verschiedenen Beobachter. — Um die verschiedenen Resultate unter einander vergleichbar zu machen, ist zunächst nöthig, von den gefundenen Werthen:

$$c = \frac{\text{Mittl. spec. Wärme zw. } T \text{ u. } t}{\text{Mittl. spec. Wärme zw. } t \text{ u. } \theta},$$

überzugehen zu der für die Erwärmung eines Grammes Wasser von t^0 zu T^0 erforderlichen Wärmemenge, und diese nach einer festen Einheit auszudrücken.

Bezeichnet W_t^T diese Wärmemenge, so ist:

$$\frac{\text{Mittl. spec. Wärme zw. } t \text{ u. } T}{\text{Mittl. spec. Wärme zw. } t \text{ u. } \theta} = \frac{\frac{1}{T-t} \cdot W_t^T}{\frac{1}{t-\theta} \cdot W_\theta^t},$$

oder:

$$W_t^T = \frac{T-t}{t-\theta} \times W_\theta^t \times c.$$

Als feste Einheit werde ich vorläufig, da Rowland's Untersuchungen¹⁾ in dieser ausgedrückt sind, die Grösse des mechanischen Wärmeäquivalentes zu Baltimore nehmen.

Um aus den verschiedenen Beobachtungen denselben Werth W_i^T zu erhalten, war es unvermeidlich, das Intervall t bis T , dessen mittlere specifische Wärme bestimmt war, um eine kleine Grösse zu erweitern oder zu verengern; es kann dadurch immerhin ein mehr oder weniger bedeutender Fehler entstehen.

Zunächst handelte es sich darum, zu untersuchen, welche der verschiedenen Beobachtungen miteinander übereinstimmen, oder wie gross die Abweichungen derselben sind.

Direct vergleichbar sind einige nach der Mischungsmethode erhaltene Resultate mit denjenigen Rowland's über das mechanische Wärmeäquivalent. Setzt man die in der Tabelle „Final results“ bei Rowland gegebenen Werthe ein, so erhält man folgende Vergleichung:

	Mischungs- methode	Beobachter	Mech. Wärme- äquiv.	Differenz	in Proc.
$\frac{W_{20}^{24}}{W_{24}^{29}}$	0,7986	Rowl. 8.	0,8036	-0,0050	-0,6
$\frac{W_{21}^{29}}{W_{29}^{36}}$	1,1376	„ 9.	1,1423	-0,0047	-0,4
$\frac{W_{27}^{42}}{W_{20}^{27}}$	2,1553	v. Mü. I. ²⁾	2,140	+0,015	+0,7
$\frac{W_{25}^{42}}{W_{17}^{25}}$	2,1412	„ II.	2,120	+0,021	+1,0
$\frac{W_{26}^{42}}{W_{17}^{26}}$	1,7915	„ III.	1,773	+0,018	+1,0
$\frac{W_{18}^{42}}{W_7^{18}}$	2,1519	Ve. I.	2,170	-0,018	-0,9
$\frac{W_{15}^{42}}{W_7^{15}}$	3,3537	„ II.	3,359	-0,005	-0,2
$\frac{W_{23}^{42}}{W_8^{23}}$	1,2626	„ III.	1,261	+0,0016	+0,1
$\frac{W_{19}^{42}}{W_5^{19}}$	1,6335	„ IV.	1,6333	+0,0002	0

1) Rowland, Proc. of the Amer. Acad. 1879.

2) Wüllner, Ueber die spec. Wärme des Wassers, Wied. Ann. 10. p. 289. 1880.

Die Vergleichung der Beobachtungen nach der Mischungsmethode mit denjenigen von Rowland über das mechanische Wärmeäquivalent gibt also folgendes Resultat:

1. Meine Reihen II, III und IV stimmen fast vollkommen mit denselben; 2. die Beobachtungen Rowland's geben Abweichungen von rund einem halben Procent; 3. meine Reihe I eine Abweichung von fast 1 Proc. nach derselben Seite; 4. die von v. Münchhausen Abweichungen bis zu 1 Proc. nach der entgegengesetzten Seite.

Es weichen also die verschiedenen Beobachtungen bis zu 2 Proc. voneinander ab; somit bleibt bei dieser Methode und dieser Art der Vergleichung eine Unsicherheit von mehr als einem Procent bestehen.

Diese Abweichungen sind aber von wesentlichem Einfluss bei der Entscheidung darüber, ob die specifische Wärme wächst oder abnimmt.

Meine Reihen I und IV liefern:

$$\frac{c(41,05 \text{ bis } 18,47)}{c(18,47 \text{ bis } 7,38)} = 0,9863$$

$$\frac{c(42,9 \text{ bis } 18,57)}{c(18,57 \text{ bis } 4,74)} = 0,9943,$$

welche Gleichungen darauf hinweisen, dass die mittlere spec. Wärme zwischen 4,74 und 7,38° bedeutend kleiner ist, als die zwischen 7,38 und 18,47°.

Ebenso liefern die Reihen V und VI:

$$\frac{c(93,6 \text{ bis } 24,22)}{c(24,22 \text{ bis } 8,24)} = 0,9873$$

$$\frac{c(93 \text{ bis } 23,60)}{c(23,60 \text{ bis } 11,78)} = 0,9837,$$

woraus wiederum folgt, dass die mittlere specifische Wärme zwischen 8,24 und 11,78° kleiner sein muss, als diejenige zwischen 11,78 und 24°.

Meine Beobachtungen geben also für die mittlere specifische Wärme zwischen 4,7 und 7,5° einen bedeutend kleineren Werth als zwischen 7,5 und 18,5°; für diejenige zwischen 8 und 12° ebenfalls einen kleineren als zwischen 12 und 24°; es folgt aus ihnen ein starkes Wachsen von 4,75° an bis wenigstens zu 12°.

Ein sehr starkes Wachsen bis über 12° hinaus fand auch Hirn¹⁾, wenn auch die Bemerkung von Rowland, dass die Versuche nach der Methode von Hirn nicht ohne grosse Fehler ausführbar sind, ihre volle Berechtigung hat.

Auf Grund zahlreicher mit grosser Sorgfalt nach der Mischungsmethode angestellter Versuche zwischen den Temperaturen 0 und 30° giebt Gerosa²⁾ für die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers zwischen $5,5$ und 24° folgende Formel, die sich von derjenigen von Jamin und Amaury nur durch den Coëfficienten von t^2 unterscheidet:

$$\frac{dQ}{dt} = 1 + 0,0011t + 0,000006t^2.$$

Nach dieser Formel wird:

$$\frac{c(12 \text{ bis } 24)}{c(8 \text{ bis } 12)} = 1,0102$$

$$\frac{c(8 \text{ bis } 18)}{c(6 \text{ bis } 8)} = 1,0073.$$

Diese Werthe sind aufs Quecksilberthermometer bezogen, reducirt man sie nach den Angaben von Grunmach³⁾ auf das Luftthermometer, so wird der erste Werth:

$$\frac{c(12 \text{ bis } 24)}{c(8 \text{ bis } 12)} = 1,0068.$$

Auch nach Regnault findet ein Wachsen der specifischen Wärme von $5-25^{\circ}$ ungefähr parallel der Volumenänderung statt.

Dagegen scheinen die Beobachtungen von Pfaundler und Platter auf eine Abnahme von 8° an hinzudeuten, während Rowland durch die Untersuchungen über das mechanische Wärmeäquivalent eine beständige Abnahme findet.

Als das Wahrscheinlichste ergibt sich schliesslich ein Wachsen von 5° an bis über 12° hinaus, wenn auch aus den hier angeführten Beobachtungen die Grösse der Zunahme sich nicht zahlenmässig feststellen lässt.

Für die Temperaturen zwischen 25° etwa und 40° ergibt

1) Hirn, Compt. rend. 70. p. 592 u. 831. 1870.

2) Gerosa, Atti della R. Accademia dei Lincei, (3.) 10. p. 75. 1881.

3) Grunmach, Metronomische Mittheilungen der Normal-Aichungs-Commission.

sich übereinstimmend aus den Beobachtungen von Rowland und den meinigen eine Abnahme der specifischen Wärme; nur v. Münchhausen findet ein Wachsen.

Für die Temperaturen zwischen 40 und 70° liegen die Beobachtungen v. Münchhausen's und die meinigen vor; um dieselben zu vergleichen, muss von einer Veränderlichkeit der specifischen Wärme innerhalb des Temperaturintervalles von 16—27° abgesehen werden, welches die Temperaturen des Calorimeters enthält.

Die Zusammenstellung ergibt:

<i>T</i>	Beobachter	Reihe	Mittl. spec. Wärme zw. 26° u. 27° ausgedr. nach der zwischen 16 u. 27° etwa
42,3	v. Münchh.	I.	1,0058
42	„	II.	1,0076
43,27	„	III.	1,0077
44,8	Velten	XV.	0,9939
50,2	„	X.	1,0048
54,02	v. Münchh.	IV.	1,0084
56,8	Velten	XIII.	1,0060
61,53	v. Münchh.	VI.	1,0091
64,25	„	V.	1,0080
74,7	Velten	VIII.	1,0004
75,5	„	XI.	1,0046
76,7	„	XII.	1,0047

Hier weichen nur die Beobachtungen zwischen 42 und 45° bis zu mehr als einem Procent voneinander ab; die übrigen Abweichungen für naheliegende Temperaturen sind kleiner als ein halbes Procent.

Es liefern also zwischen 50 und 80° meine Beobachtungen nahezu dieselben Werthe, wie die v. Münchhausen's; es ergibt sich also aus Uebereinstimmung beider Beobachter, dass über 40° hinaus ein Wachsen der specifischen Wärme stattfindet. Aus der Reihe XV ist:

$$\frac{c(45 \text{ bis } 26)}{c(26 \text{ bis } 18)} = 0,994;$$

setzt man ferner, wie aus X und XIII annähernd sich ergibt:

$$\frac{c(57 \text{ bis } 26)}{c(26 \text{ bis } 18)} = 1,005,$$

so wird: $\frac{W_{26}^{57}}{W_{26}^{45}} = 1,650.$

Berechnet man aber diesen nämlichen Werth nach der von Jamin und Amaury gegebenen Formel, so erhält man:

$$\frac{W_{26}^{57}}{W_{26}^{45}} = 1,643;$$

es lassen sich also, wenn man sich erlaubt, von der Verschiedenheit des Ganges abzusehen und nur diese Zahlen zu betrachten, für diese drei Temperaturen meine Beobachtungen nahezu durch die Formel von Jamin und Amaury darstellen; etwas weniger gut auch der aus XI und XII abgeleitete Werth:

$$\frac{W_{26}^{76}}{W_{26}^{45}} = \begin{cases} 2,660 & \text{Velten} \\ 2,679 & \text{Jamin u. Amaury.} \end{cases}$$

Wie schon hervorgehoben wurde, liefern meine sämtlichen Beobachtungen für die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 25 und 100° Werthe, die kleiner sind als diejenen zwischen 16 und 25°. Diese Beobachtungen waren:

$$\text{IX. Reihe } \frac{c(97,4 \text{ bis } 26,80)}{c(26,80 \text{ bis } 16,56)} = 0,9924$$

$$\text{XIV. Reihe } \frac{c(98,3 \text{ bis } 27,32)}{c(27,32 \text{ bis } 18,97)} = 0,9888,$$

ferner nach den Versuchen mit dem in Glas eingeschlossenen Wasser:

$$\frac{c(99,6 \text{ bis } 21,96)}{c(21,96 \text{ bis } 15,64)} = 0,9941,$$

indem ich das Mittel aus den beiden Grenzwerten nehme.

Die anderen darüber vorliegenden Beobachtungen sind:

1. Regnault ¹⁾:

$$\frac{c(97,6 \text{ bis } 14,9)}{c(14,9 \text{ bis } 8)} = 1,00709$$

$$\frac{c(98,1 \text{ bis } 16,4)}{c(16,4 \text{ bis } 8)} = 1,00890;$$

2. Baumgartner ²⁾:

$$\text{2. Reihe } \frac{c(98,16 \text{ bis } 14,51)}{c(14,51 \text{ bis } 1,36)} = 1,0185$$

$$\text{3. Reihe } \frac{c(98,15 \text{ bis } 22,30)}{c(22,30 \text{ bis } 12,10)} = 1,0115;$$

3. Rowland:

$$\frac{c(28 \text{ bis } 100)}{c(18,5 \text{ bis } 28)} = 1,0024.$$

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (2.) 73. p. 35. 1840.

2) Baumgartner, Wied. Ann. 8. p. 648. 1879.

Benutzt man wieder die Rowland'schen Werthe für das mechanische Wärmeäquivalent zur Berechnung der Grösse W_{24}^{98} , so ergibt sich in Rowland's Einheiten:

nach Regnault:	1. $W_{24}^{98} = 31,908$	Mittel
	2. $W_{24}^{98} = 31,972$	} 31,940 ,
„ Baumgartner: 2. Reihe	$W_{24}^{98} = 32,410$	
„	3. „ $= 31,995$	} 32,203 ,
„ Rowland:	$W_{24}^{98} = 31,600$	
„ Velten: IX. Reihe	$W_{24}^{98} = 31,320$	} 31,311 ,
	XIV. „ $= 31,192$	
Versuche mit der Glasröhre	$= 31,420$	

es bliebe also zwischen den Beobachtungen von Regnault und den meinigen ein Unterschied von mehr als 2 Proc.

Wenn aber, wie dies oben als wahrscheinlich dargelegt wurde, von 6° bis über 12° hinaus ein Wachsen der specifischen Wärme stattfindet, so muss in dem Werthe $c(98 \text{ bis } 15)/c(8 \text{ bis } 15)$ der Zähler mindestens gleich, wo nicht grösser, der Nenner aber wesentlich kleiner sein, als in dem Werthe $c(98 \text{ bis } 27)/c(27 \text{ bis } 17)$, also muss der erste Quotient grösser ausfallen.

Esdürften also auch hier, wenn von Baumgartner abgesehen wird, keine Unterschiede zurückbleiben, die ein Proc. übersteigen.

Ueber 100° hinaus liegen blos die Beobachtungen von Regnault¹⁾ vor; diese geben aber Anlass zu ernststen Bedenken. Als mittlere specifische Wärme zwischen T und t wird überall ein Werth gegeben, der grösser ist als Eins, während eine Berechnung dieser Werthe nach den Beobachtungsdaten zum Theil ganz andere Zahlen ergibt. Diese sind mit den Regnault'schen in folgender Tabelle zusammengestellt; es bezeichnet P das Gewicht des kalten Wassers im Calorimeter, p das Gewicht des warmen Wassers und T dessen Temperatur nach dem Luftthermometer, t_0 und t_1 die Anfangs- und Endtemperatur des Calorimeters, (t_1 steht in den Mémoires als température initiale). Als mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen t_1 und T gibt c_a die in den Mémoires de l'Académie verzeichneten Werthe, c_b die nach den Beobachtungsdaten berechneten.

1) Regnault, Mémoires de l'Acad. des sciences 21. p. 729. 1847.

Nr.	P	p	T	t_0	t_1	$t_1 - t_0$ correct	c_a	c_b
	g	g						
1	99626,6	10059,8	107,70°	11,70°	20,50°	8,8234°	1,00184	1,0021
2	99656,0	10035,6	107,90	11,81	20,63	8,8271	1,00440	1,0044
3	99614,4	10187,0	107,79	12,39	21,18	8,7917	1,00527	0,9926
4	99672,6	10057,4	109,38	8,37	17,67	9,2979	1,00476	1,0048
5	99692,7	10038,3	109,25	8,27	17,58	9,3080	1,00837	1,0084
6	99664,8	10064,8	109,25	8,51	17,81	9,2979	1,00687	1,0069
7	99657,6	10075,9	109,25	8,42	17,73	9,3143	1,00659	1,0066
8	99642,3	9995,9	110,80	13,72	22,61	8,8929	1,00540	1,0052
9	99618,3	9999,6	111,51	13,82	22,77	8,9524	1,00489	1,0050
10	99583,6	10039,6	113,86	14,07	23,25	9,1807	1,00552	1,0050
11	99640,7	10180,0	116,60	12,45	22,03	9,5707	1,00791	0,9906
12	99638,6	10182,0	116,91	12,37	21,99	9,6080	1,00741	0,9905
13	99635,8	10192,0	118,54	12,31	22,05	9,7401	1,00599	0,9868
14	99626,0	9973,0	120,39	13,81	23,53	9,7479	1,00499	1,0053
15	99568,4	10036,4	120,84	13,93	23,74	9,8343	1,00443	1,0048
16	99628,6	9966,4	121,86	13,78	23,67	9,8947	1,00681	1,0074
17	99628,6	9979,6	128,91	12,85	23,46	10,6298	1,00631	1,0064
18	99658,6	9959,4	130,40	12,74	23,45	10,7580	1,00568	1,0065
19	99631,6	9957,8	137,16	13,12	24,46	11,3549	1,00738	1,0081
20	99635,7	9949,1	137,27	13,13	24,49	11,3653	1,00786	1,0092
21	99641,6	9929,6	138,27	13,11	24,52	11,4232	1,00663	1,0077
22	99650,1	9886,5	153,68	13,79	26,50	12,7137	1,00724	1,0076
23	99642,6	9904,4	154,80	12,96	25,89	12,9265	1,00848	1,0088
24	99635,0	9928,2	155,61	13,00	25,97	13,0049	1,00642	1,0067
25	99652,2	9887,8	156,82	13,16	26,23	13,0793	1,00925	1,0094
26	99626,4	9912,2	158,82	13,17	26,45	13,2785	1,00780	1,0082
27	99662,5	10150,0	159,19	12,84	26,14	13,3195	1,00699	0,9830
28	99643,6	9886,6	160,34	13,18	26,58	13,4007	1,00952	1,0097
29	99742,6	10011,0	160,61	12,71	26,07	13,3714	1,01053	0,9902
30	99686,2	9931,2	172,66	8,73	23,69	14,9830	1,00923	1,0096
31	99689,8	9925,2	172,75	8,93	23,93	14,9992	1,01201	1,0123
32	99696,6	9915,6	172,71	9,04	24,01	14,9725	1,01207	1,0124
33	99676,0	9947,6	172,66	9,12	24,13	15,0098	1,01228	1,0126
34	99786,3	10125,0	179,23	13,00	28,03	15,0311	1,01662	0,9798
35	99774,8	10102,0	183,56	12,86	28,19	15,3348	1,01430	0,9748
36	99784,8	10105,0	186,00	12,96	28,51	15,5490	1,01499	0,9749
37	99687,4	10152,0	186,65	12,96	28,74	15,7561	1,01756	0,9798
38	99646,6	10182,0	186,89	12,99	28,82	15,8352	1,01487	0,9804
39	99710,8	10160,0	187,75	13,58	29,33	15,7505	1,01621	0,9757
40	99713,0	10107,0	190,36	13,46	29,43	15,9842	1,01528	0,9799

Diese Verschiedenheit der Zahlen konnte ich mir nicht durch Druckfehler erklären; es wurde Seitens des Hrn. Prof. Wüllner wegen dieses Umstandes eine Anfrage an die Academie gerichtet, diese scheint aber keine Aufklärung geben zu können.

Sind die von mir berechneten Zahlen die richtigen, so lässt sich aus Regnault's Versuchen ein Wachsen der specifischen Wärme des Wassers nicht folgern, sondern nur, wenigstens gegen die höheren Temperaturen hin — die letzten sieben Zahlen sind fast sämmtlich um mehr als 2 Proc. kleiner als die Einheit — eine Abnahme derselben.

4. Gesammtergebniss der Beobachtungen nach der Mischungsmethode. — Das Gesammtergebniss über den Gang der specifischen Wärme des Wassers zwischen 5 und 190° würde sich also folgendermassen gestalten:

1. Von 5 bis über 12° hinaus ein Wachsen; von 26—40° eine Abnahme, also zwischen 12 und 26° ein Maximum.

2. Von 40—70° eine Zunahme; also in der Nähe von 40° ein Minimum.

3. Ueber 100° hinaus eine Abnahme, also in der Nähe von 100° ein Maximum.

Obleich der Versuch, die Beobachtungen der verschiedenen Beobachter durch eine Interpolationsformel darzustellen, keinen besonderen Erfolg zu versprechen schien, entschloss ich mich doch nach Vollendung meiner ersten acht Reihen, denselben zu machen. Ich setzte zu diesem Zweck nach der gebräuchlichen Weise die wahre specifische Wärme bei t^0 :

$$h_t = 1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3,$$

woraus die mittlere specifische Wärme zwischen t und T :

$$c_{T,t} = 1 + \frac{\alpha}{2}(T+t) + \frac{\beta}{3}(T^2 + Tt + t^2) + \frac{\gamma}{4}(T^3 + t^3)(T+t),$$

und benutzte zur Bestimmung der Constanten α , β , γ folgende Beobachtungen:

1. Die von v. Münchhausen.
2. Die oben angeführte von Rowland bei Siedetemperatur.
3. Die von Regnault, wie sie sich durch Berechnung aus den Beobachtungsdaten ergeben, indem ich dieselben zu sechs Mittelwerthen von drei bis acht Beobachtungen zusammenzog.

4. Meine ersten acht Reihen.

Ich fand:

$$\frac{\alpha}{2} = -0,000\,731\,275\,6, \quad \frac{\beta}{3} = +0,000\,007\,932\,7,$$

$$\frac{\gamma}{4} = -0,000\,000\,026\,79,$$

und nach dieser Formel wird die Zusammenstellung einiger berechneter Werthe mit den beobachteten:

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>θ</i>	$\frac{c(T \text{ bis } t)}{c(t \text{ bis } \theta)}$		
			berechnet	beobachtet	
42	27	20	0,9963	1,0058	v. Münchh.
64	27	19	0,9952	1,0080	„
41	18	7	0,9899	0,9863	Velten.
94	27	18	0,9985	0,9945	„
100	28	18	0,9984	1,0024	Rowland.
186	29	13	0,9856	0,9777	Regnault.

Diese Formel gibt für k_t ein Minimum bei $43,5^\circ$ und ein Maximum bei $104,5^\circ$. Von $0-43,5^\circ$ würde nach der Formel eine beständige Abnahme folgen, wie dieselbe durch Rowland's Beobachtungen thatsächlich gegeben wird. Indessen spricht dieser Umstand keineswegs für die genaue Richtigkeit der Beobachtungen Rowland's, sondern hat seinen Grund darin, dass die Gleichung, aus welcher die Temperaturen des Maximums und Minimums berechnet werden, nur vom zweiten Grade ist. Sollte durch die Formel auch das Maximum zwischen 12 und 26° , sowie die zwischen 0 und 5° aller Wahrscheinlichkeit nach vorhandenen Maxima oder Minima dargestellt werden — wahrscheinlich sind solche, denn darauf deuten die Beobachtungen von Pfaundler und Platter¹⁾, ferner die von Gerosa, und auch Regnault²⁾ hat Andeutungen eines solchen gefunden —, so müsste die Formel mehr Glieder enthalten.

Es schien mir nach dem Vorhergehenden zwar der Gang der specifischen Wärme des Wassers wenigstens von $5-190^\circ$ hinreichend festgestellt, nicht aber die genaue Grösse derselben

1) Pfaundler und Platter, Pogg. Ann. **141**. p. 537. 1870.

2) Regnault, Compt. rend. **70**. p. 665. 1870.

für die einzelnen Temperaturen. Die grosse Wichtigkeit aber, die die Kenntniss der letzteren für alle Theile der Wärmelehre hat, verlangte eine weitere Untersuchung nach einer anderen Methode. Denn nach der Mischungsmethode bleiben, wie die Vergleichung gezeigt hat, zwischen den verschiedenen Beobachtern immer Abweichungen bis zu einem Procent bestehen; nach ihr scheinen also genauere Resultate nicht erreichbar zu sein. Deshalb entschloss ich mich, die ganze Untersuchung noch einmal nach der Methode des Eisschmelzens vorzunehmen, zumal diese den Vorzug hat, alle Wärmemengen durch sichere invariable Einheiten ausgedrückt zu liefern.

II. Die Versuche mit dem Eiscalorimeter.

1. Die angewandte Substanz. — Das zu den Versuchen benutzte Wasser war eingeschlossen in einem Platintiegel von cylindrischer Gestalt, der sich oben in eine dünne Röhre fortsetzte. Nachdem der Tiegel gefüllt war, wurde das obere Ende der Röhre zugelöthet — eine Aufgabe, die von dem Mechaniker des hiesigen physikalischen Cabinets, Hrn. Feldhausen, mit Leichtigkeit gelöst wurde. Die Controle dafür, dass der Tiegel dicht sei, ergab eine zweite Wägung nach zweistündigem starkem Erhitzen in Siedetemperatur; die Controle wurde nach jeder Versuchsreihe wiederholt.

Der erste Tiegel enthielt 5,845 g Wasser; das Platin mit Loth wog 3,299 g. Das Platin an den Seitenwänden war so dünn, dass schon durch die Abkühlung im Calorimeter, wenn der Tiegel aus hoher Temperatur in dasselbe kam, die Seitenwände nach innen gedrückt wurden. Dieser Tiegel wurde, nachdem er ein Vierteljahr gedient hatte, undicht; zwar betrug die Gewichtszunahme nur 2 mg, indessen hielt ich es für besser, die ganze letzte Reihe der Beobachtungen zu verwerfen. An seiner Stelle wurde sodann ein zweiter Tiegel aus etwas stärkerem Platin angefertigt; derselbe enthielt 5,667 g Wasser; das Platin nebst Loth wog 5,239 g; er hielt dicht bis zum Schlusse sämmtlicher Versuche und zeigte nur diejenige Gewichtsabnahme, die der äusseren Abnutzung des Platins entspricht; die Gewichte waren (sämmtlich uncorrigirt):

1882	Januar	23.	10,9002 g		1883	Februar	11.	10,8986 g
	Februar	2.	10,8997 „			März	3.	10,8985 „
	„	20.	10,8996 „			„	14.	10,8984 „

Zur Bestimmung der specifischen Wärme des Platins wurde in den ersten Tiegel, nachdem der obere Theil entfernt war, ein dickes Stück Platin hineingesteckt; das Gesamtgewicht des Platins betrug 14,491 g. Die Erwärmung geschah in derselben Weise wie bei den anderen Versuchen.

2. Die Erwärmung und Bestimmung der Temperatur. — Der Apparat, welcher den Tiegel zum Zwecke der Erwärmung aufnahm, war ähnlich dem zur Erwärmung der Glasröhre mit eingeschmolzenem Wasser gebrauchten; indessen konnte derselbe wegen der kleineren Verhältnisse aus Glas hergestellt werden; er bestand also aus einer Glasröhre, die an den Seiten und unten von einem Wassermantel umgeben war. Das Ende der Röhre wurde durch einen festeingepassten Kork verschlossen, welcher durchbohrt war zum Durchlassen eines Thermometers. Dieser Apparat wurde zu den Versuchen mit Siedetemperatur in den Siedeapparat gesetzt und durch einen passenden Kork in demselben gehalten; bei den anderen Versuchen hing er in einem grossen, etwa 36 l fassenden Wasserbade, gehalten durch das Thermometer, dessen obere Röhre in einem Stativ eingeklemmt war. Die Eintauchung in das Bad war derart, dass noch ein Theil des verschliessenden Korkes unter die Oberfläche des Wassers herunterragte. In dem Bade befand sich ein Rührer, der durch eine Dampfmaschine beständig bewegt wurde; das Constanthalten der Temperatur geschah durch gehörig regulirte Gasbrenner, unter Umständen auch mit Hülfe von erwärmtem Wasser oder in niederen Temperaturen von Eis.

Zunächst trat auch bei diesen Versuchen der Uebelstand hervor, dass bei höheren Temperaturen die Temperatur in der Röhre stets etwas unter derjenigen des Bades blieb, trotzdem der Kork so fest anschloss, wie dies irgend möglich war. Indessen gelang es hier durch eine nicht unbedeutende Menge von Watte, die mittelst Kautschukpapier fest aufgepackt und mit Drähten festgeschnürt wurde, diesen Missstand ganz zu beseitigen.

Nachdem das Bad mit eingesetztem Erwärmungsapparat die gewünschte Temperatur erreicht hatte, hielt ich es noch zwei Stunden lang constant; diese Zeit schien mir erforderlich, da besondere zu diesem Zwecke angestellte Versuche zeigten, dass selbst nach anderthalbstündigem Erwärmen es mindestens fraglich sei, ob das Wasser im Tiegel bis auf die letzten Hundertelgrade die Temperatur des Bades angenommen. Ein zweistündiges Constanthalten indessen genügte vollständig; in diesem Falle erhielt ich dieselben Resultate, mochte ich den Tiegel kalt, oder mit Siedetemperatur in das Bad setzen; auch wurde der Werth kein anderer, wenn ich statt zwei Stunden drei Stunden lang das Bad constant hielt — Variationen, die ich bei den ersten Versuchsreihen beständig anwandte.

Nach vollendeter Erwärmung wurden die Drähte der Verpackung gelöst, der Erwärmungsapparat herausgenommen und in ein Tuch eingeschlagen, sodann zum Calorimeter gebracht, die Verpackung und der Kork entfernt und das Hineinfallen des Tiegels bewerkstelligt. Der ganze Vorgang vom Herausnehmen aus dem Bade bis zum Einfallen des Tiegels nahm im Durchschnitt 15—20 Sec. in Anspruch; während dieser Zeit schützte das Wasser zwischen der inneren und äusseren Wandung des Erwärmungsapparates die innere Röhre vollständig vor jeder Wärmeabgabe. Besondere Proben, durch welche ich mich davon überzeugen wollte, zeigten, dass etwa anderthalb Minuten vergingen, ehe das innere Thermometer die geringste Aenderung der Temperatur anzeigte.

Die Temperatur des Bades wurde direct durch das Luftthermometer bestimmt, dessen Kugel sich ebenfalls in dem Bade befand; die Ablesung geschah durch ein Kathetometer. Nullpunkt und Siedepunkt des Luftthermometers wurden alle 14 Tage neu bestimmt, sodass also insbesondere auch ein Fehler in der Bestimmung des Nullpunktes ausgeschlossen ist. Zum Nachweise, dass die Temperatur innerhalb des Bades constant blieb, dienten zwei in $0,1^{\circ}$ getheilte Normalthermometer; ausser ihnen benutzte ich für niedrige Temperaturen noch ein in $0,04^{\circ}$ getheiltes von -3 bis $+29^{\circ}$ gehendes und ein in $0,02^{\circ}$ getheiltes von 14 — 28° . Mit ihnen wurde nach dem Einfallen des Tiegels in das Calorimeter das ins Innere des Erwärmungs-

apparates reichende Thermometer, dasselbe in $0,1^{\circ}$ getheilte, welches bei den Versuchen nach der Mischungsmethode die Temperatur des heissen Wassers angab, verglichen, zur Prüfung, ob die Temperatur im Innern des Erwärmungsapparates derjenigen des Bades gleich war.

3. Die Behandlung des Eiscalorimeters und die Beobachtung mit demselben. — Das zu den Beobachtungen benutzte Eiscalorimeter war ein genau nach den Vorschriften von Schuller und Wartha construirtes Gewichtscalorimeter. Zur Herstellung des inneren Eiskernes wurde stets das Verfahren von Bunsen angewendet, jedoch erfolgte die Bildung des Eiskernes auf zwei wesentlich verschiedene Arten. War in dem Calorimeter kein Eis vorhanden, so erfolgte zunächst eine sehr starke Ueberkältung, bis plötzlich, in der von Bunsen beschriebenen Weise, im Calorimeter sich strahlenförmig von der inneren Röhre ausschliessende Eisnadeln bildeten, deren Zwischenräume sich dann allmählich von der Röhre aus mit Eis ausfüllten. War hingegen in dem Calorimeter schon Eis vorhanden, indem man einen kleinen Rest des verbrauchten Kernes zurückliess, so bildete sich sofort an der Röhre eine kleine Schicht von Eis, die dann allmählich anwuchs. Nur in Einem Falle erfolgte die letztere Bildung ohne ein Vorhandensein von Eis.

Mit dieser Bildung des Eiskernes steht in enger Beziehung die Grösse des beim fertigen Eiskerne beständig vorhandenen freiwilligen Weiterfrierens oder Abschmelzens. Schuller und Wartha haben durch Versuche gezeigt, dass der Druck von Einfluss ist, den das Eis erleidet; von Einfluss ist ferner, wie es auch Ncesen praktisch erfuhr, eine Verunreinigung der das Calorimeter umgebenden Mischung von Wasser mit Eis. Meine Erfahrungen zeigen, dass die beiden Umstände nicht allein die Ursache bilden; denn unter völliger Gleichheit beider Verhältnisse zeigten die durch vorherige Ueberkältung gebildeten Eiskerne ein beständiges Weiterfrieren, die anderen eine beständige Abschmelzung. Die Grösse beider scheint eine von der jedesmaligen Zusammensetzung des Apparates abhängige Grösse zu sein, die sich im Laufe der Zeit nur wenig ändert, wie dies aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

1882				Corr. für 1 ^h	bestimmt aus einem Zeitraume von rund
Jan.	31	bis	Febr. 1	0,0088 g	25 ^h
Febr.	1	„	„ 2	76	19 ^h
„	3	„	„ 4	0,0102	—
„	4	„	„ 5	102	16 ^h
„	5	„	„ 6	105	19 ^h
„	6	„	„ 7	101	17 ^h

und bei einem anderen Eiskern:

1881.	Dec.	18	bis	Dec.	19	0 g	22 ^h
„	„	19		„		0	3 ^h
„	„	„		„		0	1 ³ / ₄ ^h
„	„	„		„		0	2 ^h
„	19	„	„	20	0,0056	13 ^h	
„	20				34	2 ³ / ₄	
„	„				32	1 ^h	
Dec.	20	bis	21		18	16 ^h	
„	21	„	22		19	21 ^h	
„	22				24	3 ^h	
„	„				5	3 ^h	
„	23	„	24		9	17 ^h	
„	24	„	26		31	49 ^h	
„	27				25	2 ¹ / ₄ ^h	
„	„				23	¹ / ₂	
„	„				30	¹ / ₄	
„	28				21	¹ / ₂ ^h u. s. f.	

und als Beispiel für Abschmelzung:

1883.	März	27	bis	28	-0,0142 g	15 ^h
„	28	„	29		123	22 ^h
„	29	„	30		127	14 ^h
„	30	„	31		133	15 ^h
März	31	„	April 1		124	20 ^h
April	1	„	„ 2		105	17 ^h
„	2	„	3		109	14 ^h
„	3	„	4		115	15 ^h u. s. w.

Man ersieht zugleich, dass die stündliche Correction bei den verschiedenen Eiskernen eine sehr verschiedene Grösse hat; sie erreichte in einzelnen Fällen 18—22 mg. In diesen Fällen ergeben sich also etwa 40—50 mg, um welche die beobachtete durch das Schmelzen des Eises eingesaugte Quecksilbermenge zu corrigiren ist; eine Correction, die bei Siedetemperatur, wo etwa 9 g eingesaugt wurden, zwar erst 0,5 Proc. des Ganzen

ausmacht, dagegen bei Versuchen in der Nähe von 7° schon 6—8 Proc. Bei diesen Beobachtungen kann also ein Fehler in der Correction schon einen Einfluss auf das Resultat ausüben. Mit aus diesem Grunde hielt ich es für nützlich, die Beobachtungen für eine bestimmte Temperatur nicht nacheinander anzustellen, sondern möglichst auf verschiedene Eiskerne zu vertheilen.

Der Zeitraum, in welchem die durch das Einfallen des Tiegels eingebrachte Wärme vollständig zur Eisschmelzung verbraucht war, war verschieden. Bei einem ganz frischen Eiskern genügten drei Viertelstunden; bei einem schon mehrfach benutzten konnten mitunter zwei Stunden erforderlich sein. Zur Controle, ob alle Wärme verbraucht sei, wechselte ich vom Ablauf einer bestimmten Zeit an jede Viertelstunde die Näpfchen, bis die Grösse der vorher bestimmten Correction wieder erreicht war. Auf Grund der auf diese Weise gemachten Erfahrungen liess ich dann den Tiegel in der Regel zwei Stunden und länger im Calorimeter, bevor ich die Näpfchen wechselte; bei der Regelmässigkeit des freiwilligen Abschmelzens oder Nachfrierens konnte dies Verfahren keinerlei Bedenken in Hinsicht auf die Correction verursachen, während es mir die Sicherheit gab, dass alle Wärme zum Schmelzen verbraucht war.

Noch will ich bemerken, dass durch das Herausnehmen des Tiegels, mochte es nun durch eine Zange geschehen, oder nach dem Vorgange von Than's durch ein Körbchen, jedesmal eine messbare (d. h. einige Milligramm Quecksilber betragende) Aenderung in den Verhältnissen verursacht wurde; es durfte somit die Bestimmung der Correction nie in der ersten Zeit nach dem Herausnehmen des Tiegels vorgenommen werden.

Das Gefäss, welches das Calorimeter aufnahm, war aus Messing; da ich bei dem Füllen desselben die möglichste Sorgfalt auf Reinheit des hineingebrachten Wassers verwendet hatte, so war ein volles halbes Jahr kein schädlicher Einfluss zu bemerken; erst nach dieser Zeit wurde dieses Wasser durch anderes ersetzt.

4. Die Ergebnisse der Beobachtungen.

a) Die spezifische Wärme des Platins.

Gewicht des angewandten Platins 14,491 g.

Temperat. des erwärmten Platins	Eingesaugtes Queck- silber corr.		Temperat. des erwärmten Platins	Eingesaugtes Queck- silber corr.	
	im ganzen	für 1°		im ganzen	für 1°
	g	g		g	g
1) 40,2	0,2889	0,00719	1) 100,16	0,7030	0,00702
2) 40,93	2868	701	2) 100,16	7078	707
3) 41,12	2908	707	3) 100,29	7056	704
4) 41,43	2920	705	4) 100,3	7027	701
5) 41,59	2868	690	5) 100,3	7094	707
6) 41,66	3005	721	6) 100,3	7065	704
7) 41,7	3009	722		Mittel	0,007041
8) 41,91	2957	706			
9) 41,98	2932	699			
10) 43,35	3017	696			
11) 43,42	2998	691			
12) 43,92	3151	718			
	Mittel	0,007060			

welche Zahlen sich auf das Gesamtgewicht des Platins beziehen.

Bei dem Tiegel Nr. 1 beträgt das Gewicht des Platins 3,299 g, also kommt bei der Abkühlung des Tiegels um 1° auf Rechnung des Platins:

von 0—40° 0,001 607 g Quecksilber
 „ 0—100° 0,001 603 „ „ .

Bei dem Tiegel Nr. 2 beträgt das Gewicht des Platins 5,239 g, also kommt für 1° auf Platin:

von 0—40° 0,002 552 g Quecksilber
 „ 0—100° 0,002 546 „ „ .

Die durch Abkühlung des Tiegels Nr. 1 eingesaugte Quecksilbermenge für 1° berechnet betrug im Durchschnitt 0,09200 g; auf die Hülle kommt also weniger als 2 Proc. des Ganzen; es würde somit selbst ein Fehler von 2 Proc. in der spezifischen Wärme des Platins das Resultat erst um 0,03 Proc. beeinflussen; bei dem Tiegel Nr. 2 wäre der Einfluss etwa das Doppelte.

b) Die spezifische Wärme des Wassers.

			Temperat. des Tiegels nach dem Lufttherm.	Eingesaugtes Quecksilber corrigirt in g		
				im ganzen beob. mit Tiegel Nr. I	für 1 ^o und Tiegel Nr. II	1 g Wasser
1883	März	28	5,98	—	0,555	0,01592
"	"	26	6,31	—	0,581	1580
"	"	27	7,04	—	0,649	1581
"	"	26	7,24	—	0,666	1579
"	"	12	[7,45	—	0,730	1684] ¹⁾
"	"	13	7,49	—	0,694	1590
"	"	27	8,06	—	0,739	1573
"	"	14	8,12	—	0,751	1586
"	"	15	8,27	—	0,777	1613
Mittel			7,31	—	—	0,015869
1883	April	2	9,93	—	0,911	0,01574
"	Febr.	19	9,945	—	0,922	1592
"	März	30	10,15	—	0,924	1562
"	"	29	10,60	—	0,960	1553
"	"	8	11,46	—	1,058	1585
"	"	31	11,49	—	1,058	1580
"	"	9	11,63	—	1,060	1564
"	April	2	11,72	—	1,063	1555
Mittel			10,87	—	—	0,015704
1883	Febr.	26	12,10	—	1,107	0,01569
"	März	7	12,23	—	1,107	1552
"	Febr.	4	12,30	—	1,123	1566
"	"	4	12,45	—	1,138	1568
"	"	6	12,45	—	1,144	1577
"	"	6	12,50	—	1,147	1574
Mittel			12,34	—	—	0,015675
1881	Nov.	23	14,12	1,305	—	0,01553
"	"	16	14,46	1,342	—	1560
1883	April	4	14,72	—	1,357	1582
"	März	29	14,83	—	1,350	1562
"	April	3	14,83	—	1,353	1564
Mittel			14,59	—	—	0,015642

1) Diese Zahl ist offenbar falsch, ohne dass ich im Stande bin, anzugeben, welcher Unfall bei der Beobachtung gewaltet hat. Dieselbe wurde bei der Bildung des Mittels nicht verwendet.

			Temperat. des Tiegels nach dem Lufttherm.	Eingesaugtes Quecksilber corrigirt in g		
				im ganzen beob. mit Tiegel Nr. I	Tiegel Nr. II	für 1 ^o und 1 g Wasser
1881	Dec.	8	17,02	1,581	—	0,01562
"	Nov.	15	17,24	1,597	—	1557
"	"	21	17,80	1,664	—	1572
"	"	15	17,90	1,657	—	1556
"	Dec.	3	17,91	1,671	—	1569
"	"	3	18,00	1,686	—	1575
1883	Febr.	26	18,36	—	1,680	1569
1881	Dec.	1	18,44	1,724	—	1572
"	Nov.	24	18,59	1,729	—	1564
"	Dec.	4	18,64	1,735	—	1565
"	"	1	18,65	1,741	—	1570
1883	Febr.	13	19,22	—	1,738	1551
"	"	17	19,36	—	1,749	1549
"	"	17	19,85	—	1,804	1559
Mittel			18,36	—	—	0,015636
1883	März	30	22,98	—	2,092	0,01562
"	April	3	23,06	—	2,099	1561
"	März	31	23,09	—	2,095	1556
Mittel			23,04	—	—	0,015595
1883	März	8	27,25	—	2,473	0,01556
"	"	7	27,36	—	2,478	1553
1881	Dec.	2	27,52	2,553	—	1560
1883	März	6	27,53	—	2,484	1547
1881	Nov.	21	27,64	2,549	—	1550
"	"	30	27,68	2,585	—	1571
"	"	25	27,80	2,572	—	1555
"	Dec.	2	27,82	2,590	—	1565
"	Nov.	30	27,88	2,597	—	1566
"	"	22	27,92	2,576	—	1551
"	"	23	28,01	2,599	—	1560
Mittel			27,67	—	—	0,015577
1883	Febr.	12	40,2	—	3,636	0,01551
1881	Dec.	14	40,22	3,711	—	1551
1883	Febr.	26	40,55	—	3,672	1553
1881	Dec.	19	40,9	3,754	—	1543
"	"	14	41,02	3,771	—	1545
Mittel			40,58	—	—	0,015486

			Temperat. des Tiegels nach dem Lufttherm.	Eingesaugtes Quecksilber corrigirt in g im ganzen beob. mit Tiegel Nr. I Tiegel Nr. II für 1 ^o und 1 g Wasser		
1882	Jan.	30	41,52	—	3,743	0,01546
1883	Febr.	28	41,68	—	3,771	1552
"	"	15	41,77	—	3,768	1547
"	"	14	41,84	—	3,784	1551
1881	Dec.	13	41,98	3,868	—	1549
1883	Febr.	16	42,74	—	3,849	1544
1882	Jan.	24	43,43	—	3,916	1546
Mittel			42,14	—	—	0,015477
1882	Jan.	25	53,85	—	4,860	0,01548
"	"	28	55,14	—	4,961	1543
1881	Dec.	20	56,11	5,164	—	1547
1883	März	5	56,49	—	5,080	1542
"	"	6	56,65	—	5,099	1543
"	"	5	56,68	—	5,108	1545
1881	Dec.	22	58,00	5,327	—	1544
Mittel			56,13	—	—	0,015445
1881	Dec.	11	70,9	6,506	—	0,01543
"	"	12	70,5	6,474	—	1544
"	"	9	70,6	6,462	—	1539
1883	Febr.	12	70,65	—	6,406	1555
1881	Dec.	9	70,7	6,502	—	1546
1883	Febr.	16	71,59	—	6,457	1547
1881	Dec.	10	71,7	6,599	—	1547
Mittel			70,95	—	—	0,015457
1883	Febr.	9	99,32	—	8,976	0,01550
1881	Nov.	26	99,33	9,130	—	1545
"	"	20	99,50	9,154	—	1546
"	"	29	99,52	9,158	—	1547
"	"	13	99,77	9,187	—	1549
1883	März	2	100,00	—	9,009	1545
"	"	2	100,01	—	9,024	1547
1882	Febr.	2	100,02	—	9,028	1548
Mittel			99,68	—	—	0,015471

Direct vergleichbar sind die vorstehenden Beobachtungen nur mit solchen nach derselben Methode, also mit denen von Bunsen, Schuller und Wartha und Neesen.

Für die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° fand Bunsen¹⁾ 0,01541 g Quecksilber, Schuller und Wartha als Mittel aus fünf Versuchen 0,015442 g²⁾, eine Zahl, welche von der meinigen nur um 0,2 Proc. abweicht; es stimmen also, besonders wenn man berücksichtigt, dass Schuller und Wartha eine Glashülle statt des Platins hatten, und dass das von ihnen verwandte Wasser nur ein Gewicht von 0,7253 g hatte, beide Resultate gut überein.

Die anderen vergleichbaren Beobachtungen sind die von Neesen³⁾. Ich habe einen Theil seiner Resultate, soweit sie vergleichbar sind, auf die Einheiten meiner Beobachtungen umgerechnet; zu jeder Gruppe der Beobachtungen Neesen's setze ich der Uebersicht halber von der entsprechenden Gruppe der meinigen drei Werthe, nämlich:

- a) das Mittel,
- b) den grössten,
- c) den kleinsten der gefundenen Werthe; die vorhergehende und nachfolgende Temperatur bezeichnen die Grenzen, innerhalb deren die zum Mittel verwandten Beobachtungen lagen

Neesen			Velten		
Nr.	t Luftth.	Mittl. sp. W. zw. 0 u. t	T Luftth.	Mittl. sp. W. zw. 0 u. T	Anzahl d. Beob.
11.	5,79	0,01510			
12.	6,21	1449	5,98		
13.	6,41	1466	a) 7,31	0,015869	8
14.	6,87	1503	b) 8,27	1613	
15.	7,35	1558	c) 8,06	1573	
16.	7,60	1554	8,27		
17.	7,64	1537			
			9,93		
18.	9,68	0,01540	a) 10,87	0,015704	8
19.	11,08	1629	b) 9,945	1592	
20.	11,40	1634	c) 10,60	1553	
			11,72		
			12,10		
21.	12,07	0,01633	a) 12,34	0,015675	6
22.	12,84	1535	b) 12,45	1577	
			c) 12,23	1552	
			12,50		

1) Bunsen, Pogg. Ann. **141**. p. 1. 1870.

2) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. **2**. p. 359. 1877.

3) Neesen, Wied. Ann. **18**. p. 369. 1883.

Neesen			Velten		
Nr.	t Luftth.	Mittl. sp. W. zw. 0 u. t	T Luftth.	Mittl. sp. W. zw. 0 u. T	Anzahl d. Beob.
23.	13,56	0,01538			
24.	13,78	1496	14,12		
25.	14,48	1438	a) 14,59	0,015642	5
26.	15,04	1538	b) 14,72	1582	
27.	15,14	1552	c) 14,12	1553	
			14,83		
28.	15,94	1544			
29.	16,55	1586			
30.	17,72	0,01633	17,02		
31.	18,03	1656	a) 18,36	0,015636	14
32.	19,10	1654	b) 18,00	1575	
33.	19,51	1582	c) 19,36	1549	
34.	20,50	1562	19,85		
36.	23,02	0,01484	22,98		
35.	23,50	1437	a) 23,04	0,015595	3
37.	24,02	1541	b) 22,98	1562	
38.	24,32	1693	c) 23,09	1556	
39.	25,19	1556	23,09		
40.	27,32	0,01539	27,25		
41.	28,42	1553	a) 27,67	0,015577	11
42.	28,71	1591	b) 27,88	1566	
43.	29,11	1530	c) 27,53	1547	
44.	29,14	1610	28,01		
45.	29,70	1555			
46.	30,06	1544			
47.	30,12	1557			
48.	30,75	1529			

Man ersieht, dass die Zahlen von Neesen, die übrigens auch bloß orientirende sein sollen, bei ihren grossen Abweichungen voneinander, noch nicht jene Genauigkeit erreichen, die zu einer Vergleichung erforderlich ist.

Aus seinen Versuchen mit dem Eiscalorimeter leitet Henrichsen¹⁾ eine Formel ab, die offenbar den Gang der specifischen Wärme des Wassers nicht richtig darstellt. Da indessen seine Resultate nur auf willkürliche Einheiten bezogen sind, so lassen sich seine einzelnen Beobachtungen nicht auf meine Einheiten umrechnen, also auch nicht direct vergleichen.

1) Henrichsen, Wied. Ann. 8. p. 83. 1879.

5. Umformung der Resultate und Folgerungen aus denselben. — Aus den oben angegebenen Resultaten leiten sich für die mittleren specifischen Wärmen folgende Werthe ab:

Beobachtete mittl. spec. Wärme zwischen 0 und t in g Quecksilber	Zwischen t_1 u. t_2	Mittlere spec. Wärme
c (0 bis 7,31) = 0,015 869	7,31 und 10,87	0,015 365
c (0 bis 10,87) = 15 704	10,87 und 12,34	15 461
c (0 bis 12,34) = 15 675	12,34 und 14,59	15 461
c (0 bis 14,59) = 15 642	12,34 und 18,36	15 556
c (0 bis 18,36) = 15 636	14,59 und 18,36	15 613
c (0 bis 23,04) = 15 595	18,36 und 23,04	15 434
c (0 bis 27,67) = 15 577	18,36 und 27,67	15 461
c (0 bis 40,58) = 15 486	23,04 und 27,67	15 487
c (0 bis 42,14) = 15 477	27,67 und 40,58	15 291
c (0 bis 56,13) = 15 445	40,58 und 42,14	15 243
c (0 bis 70,95) = 15 457	42,14 und 56,13	15 349
c (0 bis 99,68) = 15 471	56,13 und 70,95	15 503
	70,95 und 99,68	15 506

Diese Zahlen besagen Folgendes:

1. Zwischen 0 und 7,31° ist die mittlere specifische Wärme die grösste, die überhaupt für ein Temperaturintervall vorkommt.

2. Zwischen 7,31 und 10,87° ist dieselbe um mehr als $3\frac{1}{3}$ Proc. kleiner; darauf steigt die specifische Wärme und erreicht zwischen 14 und 27° ein Maximum.

Lässt man das Mittel bei 23,04° weg, welches nur drei Beobachtungen enthält, dem somit ein bedeutend geringeres Gewicht zuzuschreiben ist, als denjenigen in den anderen Temperaturen, so fallen alle Unregelmässigkeiten des Ganges weg; es ist:

Zwischen t_1 und t_2 .	Mittlere spec. Wärme.
12,34 und 14,59	0,015 461
12,34 und 18,36	15 556
14,59 und 18,36	15 613
18,36 und 27,67	15 461
27,67 und 40,58	15 291

das Maximum muss hiernach zwischen 15 und 20° liegen.

3. Ueber 27° hinaus fällt die specifische Wärme und erreicht in der Gegend von 40° ein Minimum.

4. Ueber 40° hinaus tritt wieder ein Steigen ein bis zu 100° .

Es werden also die Folgerungen, die oben über den Gang der specifischen Wärme gemacht wurden, durch diese Zahlen vollkommen bestätigt; nur über die Vertheilung der grossen mittleren specifischen Wärme zwischen 0 und $7,31^{\circ}$ geben dieselben keine Auskunft; wenn, wie es oben als wahrscheinlich dargelegt wurde, die mittlere specifische Wärme zwischen 5 und $7,31^{\circ}$ kleiner ist, als die zwischen $7,31$ und $10,87^{\circ}$, so würde daraus folgen, dass diejenige zwischen 0 und 5° noch grösser ist, als die zwischen 0 und $7,31^{\circ}$.

Die Folgerung, dass die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen $7,31$ und 12° kleiner sei, als zwischen zwei beliebigen Temperaturen aus dem Intervall von $12-27^{\circ}$, erhält eine weitere Bestätigung durch folgenden Umstand.

Die Versuche v. Than's¹⁾ geben als specifische Wärme des Silbers $0,000\,871\,5$ g Quecksilber; seine Vergleichung mit der von Regnault nach der Mischungsmethode gefundenen specifischen Wärme des Silbers, $c = 0,05701\,q$, wo q die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen $8,5$ und 13° bezeichnet, ergibt:

$$q = c(8,5 \text{ bis } 13^{\circ}) = 0,015\,287 \text{ g Quecksilber,}$$

eine Zahl, die noch kleiner ist als die aus meinen Versuchen sich ergebenden:

$$c(7,31 \text{ bis } 10,87) = 0,015\,365$$

$$c(7,31 \text{ bis } 12,34) = 0,015\,393,$$

wogegen die Zahl, die ich erhalte, wenn ich von meiner zweiten Gruppe nur die vier ersten Beobachtungen anwende,

$$c(7,31 \text{ bis } 10,16) = 0,015\,267,$$

kleiner ist als die von v. Than angegebene.

Jedoch nicht nur der Gang, sondern auch die Zahlenwerthe selbst, die durch die Mischungsmethode und die Versuche mit dem Eis calorimeter erhalten wurden, zeigen die beste Uebereinstimmung.

Oben war eine Formel angegeben:

$$c_{T,t} = 1 + \frac{\alpha}{2}(T+t) + \frac{\beta}{3}(T^2 + Tt + t^2) + \frac{\gamma}{4}(T^2 + t^2)(T+t),$$

1) v. Than, Wied. Ann. 14. p. 399. 1881.

$$\text{wo: } \frac{\alpha}{2} = -0,000\,731\,275\,6, \quad \frac{\beta}{3} = +0,000\,007\,932\,7,$$

$$\frac{\gamma}{4} = -0,000\,000\,026\,79,$$

abgeleitet aus Beobachtungen nach der Mischungsmethode. Da diese nun von vier verschiedenen Beobachtern herrühren, so ist anzunehmen, dass die Fehler der einzelnen sich in ihr compensirt haben, dass also die Formel die spezifische Wärme des Wassers mit der möglichsten Annäherung darstellt — natürlich mit Ausnahme der Temperaturen unter 18° etwa, wie dies oben dargelegt wurde. Voraussetzung war ferner, dass die Ergebnisse der Regnault'schen Versuche durch die von mir berechneten Zahlen ausgedrückt würden.

Ich wende jetzt diese Formel, als den Ausdruck der Resultate nach der Mischungsmethode an zur Vergleichung dieser mit den Versuchen nach dem Eiscalorimeter; die Einheiten der Formel sollen kurz mit *F. E.* bezeichnet werden.

Die Formel liefert:

$$W_0^{99,68} = 97,6259 \text{ F. E.}, \quad W_0^{27,67} = 27,2624 \text{ F. E.},$$

woraus:

$$\begin{aligned} c(27,67 \text{ bis } 99,68) &= 0,977\,134 \text{ F. E.}, \text{ also} \\ 0,977\,134 \text{ F. E.} &= 0,015\,430 \text{ g Quecksilber,} \\ 1 \text{ F. E.} &= 0,015\,791 \text{ „ „} \end{aligned}$$

Durch Benutzung dieser Zahl als Reductionszahl erhält man folgende Vergleichung:

Nach der Formel:		Nach dem Eiscalorimeter:	
<i>c</i> (0 bis 100)	= 0,01547 g Qu.	<i>c</i> (0 bis 99,68)	= 0,01547 g Qu.
<i>c</i> (0 bis 70)	= 1545	<i>c</i> (0 bis 70,95)	= 1546
<i>c</i> (0 bis 40)	= 1550	<i>c</i> (0 bis 40,58)	= 1549
<i>c</i> (0 bis 27,67)	= 1556	<i>c</i> (0 bis 27,67)	= 1558
<i>c</i> (0 bis 23)	= 1559	<i>c</i> (0 bis 23,04)	= 1560
<i>c</i> (0 bis 18)	= 1562	<i>c</i> (0 bis 18,36)	= 1564
<i>c</i> (0 bis 15)	= 1564	<i>c</i> (0 bis 14,59)	= 1564
<i>c</i> (0 bis 12)	= 1567	<i>c</i> (0 bis 12,34)	= 1568
<i>c</i> (0 bis 10)	= 1569	<i>c</i> (0 bis 10,87)	= 1570

Es findet sich also von 10 bis zu 100° nirgend eine Abweichung, die 0,2 Proc. erreichte.

Somit ergibt sich das befriedigende Resultat, dass meine Beobachtungen nach dem Eiscalorimeter mit der grössten Annäherung ausgedrückt werden durch die Formel, welche nur aus Beobachtungen nach der Mischungsmethode abgeleitet wurde.

Andererseits, da die Formel von 10—100° meine Beobachtungen nach dem Eiscalorimeter darstellt, von 100—180° aber die richtig berechneten Regnault'schen Beobachtungen (natürlich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler), so zeigt sich darin die volle Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denen von Regnault.

III. *Ueber galvanische Polarisation*¹⁾; *von E. Pirani.*

(Hierzu Taf. I Fig. 5.)

Zweck dieser Arbeit ist die Untersuchung, ob die chemische Natur der Electroden einen Einfluss auf die Vorgänge der Polarisation habe.

Diese Frage ist schon vielfach berührt worden:

Schon Buff²⁾ äussert die Ansicht, dass eine mit Wasserstoff gesättigte Platinplatte wie eine blossе Wasserstoffschiсht wirke, sodass schliesslich jedes Metall, wenn genügend durch Wasserstoff geschützt, gleich wirken müsste. Aehnliche Ansichten vertreten Crova³⁾, Ayrton und Perry⁴⁾ und neuerdings Hallock⁵⁾; doch gibt keiner von ihnen dafür einen Beweis.

Exner⁶⁾ gibt Versuche an, nach welchen die Polarisationen $\text{Cu}_\text{H} | \text{Cu}_\text{O}$ und $\text{Pt}_\text{H} | \text{Cu}_\text{O}$ gleich gross sind. Trotzdem es nur Nebenversuche sind, zeigen sie doch eine vollkommene

1) Auszug aus der gleichnamigen Abhandlung. Berlin 1883 bei Reinhold Kühn.

2) Buff, Lieb. Ann. **41**. 1842.

3) Crova, Ann. de chim. et de phys. (3). **68**. p. 462. 1863.

4) Ayrton und Perry, Phil. Mag. (5) **11**. p. 53. 1881.

5) Hallock, Wied. Ann. **16**. p. 79. 1882.

6) Exner, Wien. Ber. **78**. p. 33. 1878.