I. *Ueber die specifische Wärme der Gase;
von Eilhard Wiedemann.*

Seit den Arbeiten von Hrn. Regnault über die specifische Wärme der Gase ist, soweit mir bekannt, dieser Gegenstand nicht von Neuem experimentell behandelt worden. In der That schienen nach den Versuchen des Hrn. Regnault zu derartigen Messungen so große Hülfsmittel nöthig zu seyn, wie sie dem Physiker unter gewöhnlichen Umständen nicht zu Gebote stehen.

Ich habe mich bemüht, Methoden aufzufinden, die bei Erzielung einer gleichen Genauigkeit es doch gestatten, mit beschränkteren Mitteln die für die weitere Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie und Molecularchemie so wichtigen Bestimmungen auszuführen.

In der vorliegenden ersten Abhandlung soll zunächst die zu den Bestimmungen angewandte Methode beschrieben werden, ferner soll an Messungen für die Luft gezeigt werden, daß sie dieselben Resultate wie die von Hrn. Regnault angewandte ergiebt, sowie, daß die mit ihr erzielte Genauigkeit nicht der von Hrn. Regnault erreichten nachsteht; und endlich soll für einige Gase die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur untersucht werden¹⁾).

- 1) Auf eine Kritik der vor Hrn. Regnault angewandten Methoden einzugehen, dürfte kaum nöthig seyn, da dieselben von ihm selbst in der ausführlichsten Weise besprochen und ihre Fehlerquellen discutirt worden sind. Vergl. die classische Arbeit von Hrn. Regnault: *Rélation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des Machines à feu par* M. V. Regnault. Tome second. Paris 1862.

Bei den definitiven Messungen wandte Hr. Regnault einen Apparat an, der im Wesentlichen aus drei Theilen bestand: dem Aufbewahrungsgefäß für die Gase (Gasometer), dem Erwärmungsapparat und dem Calorimeter.

Als Gasometer benutzte Hr. Regnault einen großen, etwa 30 Liter fassenden Cylinder aus 5 Mm. starkem Kupferblech, in welchem die Gase durch eine Druckpumpe comprimirt wurden. Die hierbei verwendeten Drucke betrugen bis zu 9000 Mm. Quecksilber von 0° C. Oft wurden Drucke von 3000 Mm. und 4000 Mm. Quecksilber angewandt. Hierdurch konnten die Gase in genügender Menge und mit der erforderlichen Geschwindigkeit durch den Erwärmungsapparat und das Calorimeter hindurchgetrieben werden. Aus dem Drucke vor und nach dem Versuch ließ sich, da das Volumen des Kupfergefäßes bekannt war, die Menge der ausgetretenen Gase berechnen.

Der Theil des Apparates, der zur Erwärmung der Gase diente, bestand aus einem Oelbade, in dem sich eine Spirale von Messing- resp. Platinrohr befand, die 8^{mm} weit und 10 Meter lang war, und die von dem Gase durchströmt wurde. Das Calorimeter endlich bestand aus einer ähnlichen, eigenthümlich gestalteten, aus dünnen Blechkästchen bestehenden Spirale, die von Wasser umgeben war.

Die Bestimmung der specifischen Wärme erfolgte in der Weise, daß eine bestimmte Menge Gas aus dem Gasometer in dem Erwärmungsgefäße auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wurde und dann die hierbei aufgenommene Wärmemenge an das Wasser des Calorimeters abgab. Aus der Temperaturerhöhung des letzteren ließ sich die specifische Wärme des untersuchten Gases durch eine später noch zu erörternde Berechnung leicht ermitteln.

Um richtige Werthe für die specifische Wärme zu erhalten, war es vor Allem nöthig, daß das Gas vollkommen die Temperatur des Erwärmungsgefäßes annahm und seine Wärme im Calorimeter vollkommen wieder abgab. Dazu mußte die Spirale, durch die das Gas strömte, diesem

eine bedeutende Oberfläche darbieten, also eine beträchtliche Länge besitzen. Es war dies um so mehr nöthig, als die Gase mit einer sehr großen Geschwindigkeit (bis zu 24 Liter in der Minute) den Apparat durchströmten. Die Länge der Spirale bedingte aber umgekehrt wieder eine bedeutende GröÙe des Gefäßes, in dem sie vom Wasser umspült wurde.

Die in letzterem enthaltene Wassermasse betrug bei den meisten Versuchen von Hrn. Regnault etwa 660 Grm. eingerechnet den Wasserwerth der Spirale, des äußeren Gefäßes und des Rührers. Damit die Flüssigkeitsmenge eine genügende Temperaturerhöhung zeigte, bedurfte es einer sehr großen Menge des erhitzten Gases.

Es war demnach die Hauptaufgabe, das Calorimeter zu verkleinern, und doch die Wärmeabgabe des Gases nicht zu beeinträchtigen, d. h. es galt, dem erhitzten Gase auf möglichst kleinem Raume eine möglichst große Oberfläche darzubieten.

Es wurde dazu ein zuerst von Ericson bei der Construction seiner Luftmaschine benutztes Verfahren eingeschlagen. Es beruhte dies darauf, das Gas über erhitzte Kupferdrahtnetze hinzuleiten, die demselben eine große Oberfläche zur Wärmeaufnahme resp. Abgabe darboten.

Beschreibung des Apparates (Tafel I).

Das Erwärmungsgefäß bestand aus einem kupfernen, hartgelötheten Kasten *M*, von 20 Ctm. Höhe, 18 Ctm. Breite, 21 Ctm. Länge, der an der einen Seite einen trichterförmigen Ansatz *P* hatte. Darin lag ein dünnwandiger, kupferner Cylinder *G*, der einen Durchmesser von 4 Ctm. und eine Länge von 11 Ctm. hatte, und der mit feinen Kupferdrehspähnen dicht gestopft war. Das Gas trat durch das Rohr *m n* ein, durch das Rohr *o p* aus. Bis zu dem Punkt *s* bestand das letztere aus Kupfer, der kleine aus dem kupfernen Kasten an der Spitze des trichterförmigen Ansatzes hervorragende Theil *s p* desselben aus Neusilber; er hatte eine Länge von 17^{mm}. Es hatte sich nämlich

gezeigt, daß durch ein kupfernes Ansatzrohr zuviel Wärme aus dem Erwärmungsapparat nach dem Calorimeter übergeleitet wurde. Dadurch erhielt die später noch zu erörternde Correctionsconstante k einen zu erheblichen Werth. In dem Deckel des kupfernen Kastens war das Thermometer befestigt, das zur Bestimmung der Temperatur des in dem Kasten befindlichen Wassers oder Paraffins diente. Der Siedepunkt des Thermometers war direct ermittelt worden. Ueber die Bestimmung der höheren Temperaturen siehe weiter unten. Die Flüssigkeit in dem Kasten wurde durch einen Rührer in fortwährender Bewegung erhalten. Derselbe bestand aus zwei horizontalen starken durchbrochenen Kupferplatten, an die ein Bügel V hart angelöthet war, und die einen Zwischenraum zwischen sich ließen, der etwas breiter als der kupferne Cylinder war.

Die Bewegung dieses Rührers wurde durch das Gehwerk einer Thurmuhre vermittelt, an dessen Hauptaxe ein Excenter befestigt war. Eine über Rollen gehende Schnur hob den Rührer etwa 20 Mal in der Minute, der dann durch sein eigenes Gewicht wieder sank. Zwei Tüllen an der Austrittsstelle des Rührers am Deckel bewirkten, daß die von demselben mit in die Höhe gerissene Flüssigkeit stets wieder in den Kasten zurückfloß. Die Temperatur in dem Wasser, resp. Paraffinbade ließe sich durch Regulirung des unter demselben befindlichen Gasbrenners bei der großen Flüssigkeitsmasse recht constant erhalten; sie schwankte höchstens um 1 bis $\frac{1}{2}^{\circ}$ während des Versuches.

Das Calorimeter k bestand aus einem äußeren cylindrischen, silbernen Gefäß von etwa 14,5 löthigem Silber, seine Höhe betrug $5\frac{1}{2}$ Ctm., seine Weite 42^{mm} und die Wandstärke $0,35^{\text{mm}}$. In dasselbe war die Vorrichtung eingelöthet, die zur Aufnahme der Wärme aus dem erhitzten Gase dienen sollte. Sie setzte sich aus drei verticalen, silbernen Röhren zusammen, die durch horizontale Röhren verbunden sind. Das Gas tritt durch das, in die Wand des Cylinders $8,5^{\text{mm}}$ über dem Boden eingelöthete, horizontale Rohr β (seine Weite betrug 8^{mm}) in das erste

verticale Rohr ein; ging von dem oberen Ende desselben durch ein enges Röhrchen in das zweite verticale Rohr über, von dem es unten in das dritte Rohr übergeführt wurde, das es oben durch das engere $2\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ weite Rohr q wieder verlief.

Bei der Untersuchung von giftigen oder übelriechenden Gasen war das Rohr q mit einem Kautschukschlauch verbunden, der sie nach dem Kamin fortführte.

Die einzelnen Röhren hatten eine Weite von 9^{mm} und eine Höhe von 41^{mm} . Sie waren alle dicht mit silbernen Drehspähnen gestopft. Auf das äußere Gefäß setzte sich ein Deckel auf, der dreimal durchbrochen war. Durch eine Oeffnung trat das Rohr q aus, in der zweiten war das Thermometer befestigt, durch die dritte endlich ging der Stiel des Rührers, der zum Mischen der Flüssigkeit im Calorimeter diente. Die Thermometerkugel befand sich zwischen dem ersten und dritten Rohr, der Rührer zwischen dem zweiten und dritten.

Die Nebenfigur stellt einen Querschnitt des Calorimeters in der Höhe des zuführenden Rohres dar. β ist das zuführende Rohr, a , b und c sind resp. das erste, zweite und dritte silberne Rohr, t ist das Thermometer, r der Rührer.

Zwischen den Rand des Deckels und das Gefäß wurde eine Spur Fett gebracht; sonst zieht sich das beim Rühren in die Höhe gehobene Wasser zwischen beiden hindurch und erzeugt, indem es an dem Silbergefäß verdunstet, Kälte.

Calorimeter und Erwärmungsapparat wurden auf dieselbe Weise, wie es Hr. Regnault gethan, mit einander durch einen Kork verbunden. Derselbe setzt sich luftdicht in das Rohr β ein, in der Mitte hat er eine Durchbohrung, mit der er über den neusilbernen Ansatz des Erwärmungsgefäßes geschoben wird.

Um die Temperatur der Umgebung des Calorimeters während des Versuches constant zu erhalten, wurde es im Innern eines Gefäßes X von Messingblech mit doppelten

Wänden aufgestellt. Dasselbe hatte eine cylindrische Gestalt und besaß eine Höhe von $17\frac{1}{2}$ Ctm., einen Durchmesser von $14\frac{1}{2}$ Ctm. Nach vorn war ein trichterförmiges Stück α ausgespart, so daß eine Oeffnung von 1,3 Ctm. frei blieb. Durch dieselbe ging der Ansatz β am Calorimeter, ohne die Wand desselben zu berühren, hindurch. Am unteren Theile des Gefäßes auf der dem Erwärmungsapparat zugekehrten Seite und auf der von ihm abgewandten Seite oben waren zwei Tüllen befestigt, durch deren erstere aus einem höher stehenden Gefäß Wasser von der Temperatur der Umgebung eintrat, während es aus dem oberen dasselbe verlief.

Um aber auch dieses doppelwandige Gefäß nicht allzusehr vom Erwärmungsapparat aus bestrahlen zu lassen, wurde zwischen beide ein mit Stanniol beklebter Holzschirm ε gestellt, der in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung hatte. Das Calorimeter stand in der Mitte dieses doppelwandigen Gefäßes auf einem vielfach durchbohrten Korb k_1 . Auf das doppelwandige Gefäß wurde ein horizontales, mit Stanniol bekleidetes Brett gelegt, welches ein zweites ebenso bekleidetes verticales Brett trug. Am letzteren war an einem horizontalen Arme eine Rolle angebracht, über welche eine an den Stab des Rührers befestigte dünne Seidenschnur geleitet war; mittelst derselben wurde der Rührer im Calorimeter etwa 40 bis 50 Mal in der Minute gehoben und gesenkt, um dadurch der Flüssigkeit in demselben eine gleichmäßige Temperatur zu geben. Das Thermometer wurde durch eine Gaslampe von hinten beleuchtet, deren Wärmestrahlen durch vier hinter einander aufgestellte Glasplatten abgehalten wurden. Unmittelbar hinter dem Thermometer zur Abhaltung fremden Lichts war noch eine Glasplatte aufgestellt, die so mit Stanniol beklebt war, daß nur ein der Breite des Thermometers entsprechender Raum frei blieb. Das Thermometer war in zehntel Grade getheilt; bei der Ablesung derselben mittelst eines Fernrohrs konnten bequem hundertel Grade geschätzt werden. Die Theilung des Thermometers war

mittelst eines Kathetometers verglichen und für dasselbe eine Correctionstabelle entworfen worden; außerdem hatte eine Vergleichung zwischen 0° und 40° mit einem Normalthermometer der hiesigen meteorologischen Hauptstation stattgefunden.

Zur Aufbewahrung und Fortführung der Gase und zur Messung des Volumens derselben konnte die von Hrn. Regnault vorgeschlagene Vorrichtung wegen ihrer Grösse und der grossen anzuwendenden Drucke nicht benutzt werden. Dagegen liess sich die von Delaroche und Bérard angewandte Methode in der Weise modificiren, dass sich mit derselben auch genaue Resultate erhalten liessen.

Delaroche und Bérard trieben bekanntlich die Gase bei ihren Versuchen aus feuchten thierischen Blasen aus, die in einem Glasballon hingen, der mit einem zweiten Ballon communicirte, in den Wasser mit constanter Geschwindigkeit einströmte. Aus der Menge des hinzugetretenen Wassers bestimmt sich dann die Menge des ausgetretenen Gases. Die thierische Blase wurde durch Kautschuk ersetzt, in dem sich die Gase trocken bewahren lassen.

Der von mir benutzte Apparat hatte somit die folgende Einrichtung:

Ein grosser Glasballon *C* war durch einen grossen Kautschukstöpsel luftdicht verschlossen. In diesem waren zwei Glasröhren eingesetzt, eine engere Röhre *g* und eine weitere *ψ*. An der letzteren war unten ein Ballon *Q* von dickem schwarzen Kautschuk, der etwa 20 Liter Gas fasste, luftdicht befestigt. Er war durch einen doppelt durchbrochenen Kautschukstöpsel verschlossen. Durch die eine Oeffnung desselben war ein Glasrohr *i* gesteckt, durch welches das Gas nach dem Erwärmungsapparate strömte; durch die andere dagegen führte ein Glasrohr zu dem Manometer *k*. Es bestand dies aus einem Standgefäss *r*, in das luftdicht die Steinröhre *k* eingesetzt war. Durch einen Hahn *h* konnte die Communication zwischen dem

Ballon *Q* und dem Manometer hergestellt oder unterbrochen werden. An beiden Röhren *g* und *i* waren sehr weite Hähne *T* und *U* mittelst Kautschukschläuchen angesetzt. Von dem Hahn *T* führte ein weiterer Kautschukschlauch zu dem Rohre *f*, welches in dem Stöpsel des zweiten Ballons *B* eingesetzt war. Durch diesen gehen noch zwei Röhren hindurch, von denen die eine zu einem Manometer *e* führt, die andere weitere aber, die bis zum Boden des Ballons reicht, mit einem Hahn *S* versehen ist. Nach Belieben kann dieser Hahn durch einen Kautschukschlauch mit dem aus dem Ballon *A* herunterkommenden Bleirohr *b* verbunden werden. In dem Ballon *A* befindet sich Wasser, das durch das Bleirohr *b* nach unten geleitet wird und zum Austreiben des Gases dient. Der Ballon *A* selbst wird durch die Wasserleitung mit Wasser gefüllt.

Die Verbindungsrohre zwischen *B* und *C* sind so weit, daß auch während des Ausströmens des Gases aus *Q*, der Druck in beiden Gefäßen fast vollkommen gleich bleibt.

Die Manometer *e* und *k* enthalten Wasser, und die Drucke in *Q* und *B* werden an ihnen abgelesen. Da sie mit Wasser und nicht mit Quecksilber gefüllt sind; so können die kleinsten Druckschwankungen auch schon ohne Kathetometer mit Sicherheit erkannt werden. Auch ist nicht zu fürchten, daß das Gas im Ballon *Q* wesentlich feucht wird, da die Communication zwischen *Q* und *r* durch ein ziemlich etwa 40 Ctm. langes, mehrfach gebogenes Glasrohr vermittelt wird; außerdem der Versuch immer nur sehr kurze Zeit gedauert hat.

Der Ballon *B* steht auf einer Brückenwaage *W*, die das Gewicht desselben mit Sicherheit bis zu 5 Grm. zu bestimmen gestattet.

Um die Temperatur des aus dem Ballon *Q* austretenden Gases zu messen, wurde dasselbe durch eine Vorrichtung *F* geleitet, die aus zwei so mit einander verbundenen Röhren bestand, daß das Gas zuerst die innere

durchfließt und dort an ein Thermometer seine Wärme abgibt, um dann als schützender, die Wärmestrahlung hindernder Mantel das äussere zu durchströmen. Zum Schutz vor Luftströmungen stand das Gefäß *F* selbst in einem hölzernen Kasten. Um ferner die Stärke des Gasstromes zu verfolgen, wurde noch eine mit Schwefelsäure resp. mit Quecksilber gefüllte Flasche, und um etwa aus dieser mechanisch mitgerissene Schwefelsäure aufzufangen, ein mit Glasperlen gefüllter Glasthurm zwischen dem Gefäß *F* und dem Erwärmungsgefäß angebracht.

Ehe zu den Messungen mit dem eben beschriebenen Apparate geschritten werden konnte, mußte vor allen geprüft werden, ob das aus dem Erwärmungsapparat tretende Gas in der That die Temperatur der in demselben befindlichen Flüssigkeit besitzt. Dazu wurde an dem Neusilberfortsatz eine ebensolche Vorrichtung angebracht, wie sie zur Bestimmung der Temperatur des Gases nach dem Verlassen des Kautschukballons diene. Wurden etwa 10 Liter in der Minute durch den bei den Versuchen benutzten Apparat hindurchgetrieben, so zeigte das Thermometer fast genau 100°.

Die Bestimmung der hindurchgegangenen Gasmenge wurde bei diesen Versuchen mittelst einer Gasuhr bewerkstelligt.

Hr. Regnault hat einen andern Weg zur Prüfung der vollkommenen Erwärmung des Gases eingeschlagen. Er brachte in dem letzten Theile der Spirale im Erwärmungsapparat ein Thermometer an. Es hat dieses Verfahren den Nachtheil, daß das Thermometer eine sehr starke Bestrahlung von den Wänden erleidet, die dasselbe nahe auf ihre Temperatur erhitzen. Das jedenfalls nur wenig kühlere Gas wird deshalb auch nur sehr kleine Veränderungen in der Temperatur des Thermometers bedingen.

Um zu prüfen, ob auch die Wärmeabgabe in dem Calorimeter eine vollkommene sey, wurden vergleichende Versuche mit einem Calorimeter angestellt, bei dem statt

der drei mit Silber angefüllten Röhren nur zwei solcher mit Kupfer angefüllte benutzt wurden; die sich für die spezifische Wärme ergebenden Zahlen waren innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Es liefs sich aber auch nachweisen, dafs die Wärmeabgabe schon in der ersten Röhre fast vollkommen stattfand. Dazu wurde nur eine von den erwähnten zwei Röhren mit Kupferdrehspähnen gefüllt, und in die zweite ein mit Kupferdrehspähnen umgebenes Thermometer gesetzt. Das letztere zeigte eine Temperatur an, die kaum von der in der umgebenden Flüssigkeit abwich. Bei der Anwendung von drei Röhren konnte man also einer vollkommenen Wärmeabgabe versichert sein.

Selbst wenn übrigens das Gas nicht genau mit der Temperatur, die das Thermometer im Erwärmungsapparate und im Calorimeter anzeigt, in das letztere eintritt und dasselbe verläfst, so ist der Einfluß auf das Resultat nur ein sehr geringer, da die gesammte Abkühlung des Gases durch die Differenz dieser beiden Temperaturen gegeben ist, und diese Differenz im Minimum 75° C. beträgt.

Beobachtungsmethode.

Bei den Messungen wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Zunächst wurde aus dem Gasometer oder einem Entwicklungsgefäfs der vorher vollkommen entleerte Kautschukballon *Q* mit den zu untersuchenden gereinigten und getrockneten Gasen gefüllt. Dazu wurde die Verbindung der beiden Ballons *B* und *C* gelöst, sowie die Hähne *T* und *U* geöffnet. Um den Gasen eine ganz bestimmte Temperatur zu geben, durchströmten sie schon vor ihrem Eintritt in *Q* einen mit Kupferdrehspähnen gefüllten Cylinder, der mit Wasser von der Temperatur der Luft im Zimmer umgeben war. Das in dem Gefäfs *F* befindliche Thermometer *x*, an dem sie alsdann vorbeigingen, nahm die Temperatur des in dem Ballon *Q* eintretenden Gases an. Das Gas verweilte zwischen dem Einleiten und dem Versuche selbst höchstens eine halbe Stunde im

Ballon. In dieser kurzen Zeit änderte sich die Temperatur der Umgebung, und also auch die des Gases nur wenig; das Thermometer *F* gab also, wenn das Gas zum zweiten Mal beim Austreten an ihm vorüberströmte, sehr nahe die wahre Temperatur des Gases im Ballon an.

Wenn nach Beendigung des Versuchs mit einem Gas ein zweites zur Untersuchung gelangen sollte, so wurde zunächst der Ballon *Q* nur zur Hälfte gefüllt und dann ausgepfeßt, um möglichst alle fremden Gase aus den Zuleitungsröhren zu entfernen. Erst nachdem dies geschehen, wurde zur definitiven Füllung des Ballons geschritten.

Das Einleiten des Gases wurde so lange fortgesetzt, bis der Ballon *Q* straff gespannt war. Es üben dann die Ballonwände in Folge ihres Gewichts einen Druck von 1 Ctm. Wasser auf das im Innern des Ballon befindliche Gas aus, der sich am Manometer *K* beobachten ließ.

Nachdem der Hahn *U* geschlossen war, wurde zunächst durch denselben Schlauch, der den Ballon *Q* mit dem Entwicklungsgefäß verband, die Verbindung mit dem Calorimeter hergestellt. Hierauf wurde die Verbindung zwischen *B* und *C* hergestellt und der Quetschhahn *E* entfernt. Ferner wurde das Bleirohr *b* mit dem Rohr *c* in dem Ballon *B* verbunden, und der Quetschhahn *D* entfernt und so lange Wasser aus dem Gefäß *A* in das Gefäß *B* hineingelassen, bis die beiden Manometer *k* und *e* den Druck anzeigten, unter dem das Gas ausströmen sollte.

Nach Schließung des Hahnes *S*, Wiederanbringung der Quetschhähne *D* und *E*, Lösung der Verbindung zwischen *A* und *B*, und *B* und *C* wurde der Ballon auf der Brückenswaage *W* gewogen.

Es wurden dann von Neuem die Verbindungen zwischen *A*, *B* und *C* hergestellt, die Quetschhähne *D* und *E* entfernt und der Hahn *T* geöffnet. Dagegen blieben die Hähne *S* und *U* vorläufig geschlossen.

Nachdem das Calorimeter an seine Stelle gebracht war, wurde seine Temperatur abgelesen und zu gleicher Zeit eine mit einer Arretirung versehene Secundenuhr ausge-

löst. Das Fernrohr, durch das die Temperatur im Calorimeter abgelesen wurde, war so aufgestellt, daß während man durch dasselbe sah, man die beiden großen Hähne *U* und *S* mit den Händen öffnen konnte.

Von Minute zu Minute wurde der Stand des Thermometers im Calorimeter abgelesen. Fünf bis zehn Minuten nach Beginn des Versuches wurden mit der Minute zu gleicher Zeit die beiden Hähne *U* und *S* geöffnet, und dadurch das zu untersuchende Gas durch Erwärmungsgefäß und Calorimeter getrieben. Durch passende Regulirung der Stellung des Hahnes *S* liefs sich mit Leichtigkeit eine constante Stellung des Manometers *k* und *e* erreichen. Es stand dann das Gas in *Q* während des ganzen Versuches unter ein und demselben Druck, und durchströmte deshalb mit constanter Geschwindigkeit das Calorimeter. Während das Gas durch das Calorimeter flofs, wurde, um den gleichförmigen und regelmäfsigen Verlauf des Versuches verfolgen zu können, von Minute zu Minute die Temperatur des Calorimeters abgelesen. Sobald die Temperaturerhöhung eine bestimmte Gröfse erreicht hatte (sie betrug zwischen 5° und 12°), so wurde durch plötzliches Schliefsen der Hähne *U* und *S* zu gleicher Zeit der Gasstrom und Wasserzufluß unterbrochen, und die Uhr abgelesen. Dann wurde zunächst von 10 zu 10 Secunden, später von Minute zu Minute, während 5 bis 10 Minuten die Temperatur beobachtet. Eine regelmäfsige Temperaturerhöhung mit der Zeit stellte sich meist schon mit der zehnten, resp. zwanzigsten Secunde nach der Schließung der Hähne ein; eine nur so kurze Zeit brauchten die erhitzten Silberspähne, um sich mit dem Wasser des Calorimeters ins Temperaturgleichgewicht zu setzen. Diese Zeit war natürlich um so gröfser, je höher die Temperatur der eintretenden Gase war, da dann auch die zunächst der Eintrittsöffnung liegenden Silberspähne eine gröfsere Temperaturerhöhung erlitten.

Unmittelbar vor und nach dem Versuche wurde auch die Temperatur des Erwärmungsgefäßes abgelesen. Die

zwischen beiden in der Mitte liegende Temperatur wurde als die während des Versuches vorhandene angenommen.

Während des ganzen Versuches strömte durch das doppelwandige Gefäß Wasser von der Temperatur der Luft im Zimmer. Seine Temperatur wurde vor dem Eintritt in *X* und nach dem Verlassen von *X* abgelesen. In Folge der trotz des Holzschirmes vorhandenen Bestrahlung erleidet dasselbe eine kleine Temperaturerhöhung; während dem es sich in *X* befindet, wurde die mittlere der beiden beobachteten Temperaturen bei den Correctionsberechnungen verwendet.

Nach Entfernung der Verbindungen zwischen *A*, *B* und *C* wurde wiederum das Gewicht des Ballons *B* bestimmt; es hatte dasselbe seit Beginn des Versuches um die Menge des eingetretenen Wassers zugenommen. Da aber während des Versuchs Temperatur und Druck in den beiden Ballons *B* und *C* constant geblieben waren, so entsprach das durch das Gewicht bestimmte Volumen des eingetretenen Wassers genau dem des aus dem Kautschukballon ausgetretenen Gases; dabei ist es gleichgültig, ob während des Versuches eine Diffusion durch den Kautschukballon stattgefunden hat oder nicht; dadurch hätte nur das Gas in letzterem verunreinigt werden können. Es ergab aber eine directe Prüfung der Gase im Kautschukballon bei Anwendung von Kohlensäure und Ammoniak, dass sie nur Spuren von Luft erhielten. Eine Reduction des Volumen des Wassers, das nicht die Temperatur von 4° C. besaß, auf diese Temperatur erwies sich ihrer Kleinheit wegen als unnöthig.

Zur Berechnung des Gewichtes des ausgetretenen Gases war es noch nöthig, den Druck und die Temperatur desselben zu kennen. Letztere ergab sich, wie bereits früher angeführt, aus der Ablesung des Thermometers in *F*. Ersterer setzt sich aus zwei Theilen zusammen; einmal aus dem augenblicklichen atmosphärischen Druck, und dann aus dem durch das Manometer *k* angezeigten Druck. Der auf 0° C. reducirte augenblickliche Barometerstand sey *B*, der Druck, den das mit Wasser oder einer andern

Flüssigkeit gefüllte Manometer k zeigt, sey auf Quecksilber reducirt p . Die Temperatur des Gases sey x , so ist, wenn v das beobachtete Volumen des Gases ist, das auf 760 Mm. Barometerstand und 0° reducirte Volumen

$$v_0 = \frac{p + B}{760} \cdot \frac{273.2}{273.2 + x} v.$$

Bezeichnet ferner σ das specifische Gewicht des Gases in Bezug auf Luft, so ist, da das specifische Gewicht der Luft bei 0° und 760 Mm. in Bezug auf Wasser $\frac{1}{773.3}$ ist, das Gewicht des Volumen v des Gases

$$G = \frac{v_0 \sigma \cdot 1}{773.3} = \frac{p + B}{760} \cdot \frac{273.3 \cdot \sigma}{(273.3 + x)} \cdot \frac{v}{773.3}.$$

Ist W endlich das Gewicht des während des Versuchs in den Ballon eingetretenen Wassers in Kilogrammen ausgedrückt, und nehmen wir als Einheit des Volumen das Liter, so ist

$$G = \frac{p + B}{760} \cdot \frac{273.3 \cdot \sigma}{(273.3 + x)} \cdot \frac{W}{773.3}.$$

Zur Berechnung der specifischen Wärme brauchen wir aber aufser dem Gewichte des Gases auch noch das der Flüssigkeit im Calorimeter, sowie den Wasserwerth des letzteren. Das Gewicht der Flüssigkeit wurde vor jedem Versuch durch eine Wägung bestimmt. Es schwankte zwischen 59 und 61 Gr. Den Wasserwerth des Calorimeters bestimmte man durch Rechnung. Das zur Herstellung des Silbergefäßes benutzte Silber hatte eine specifische Wärme von 0,0607. Das Gewicht des Gefäßes betrug 80,122 Grm., es war demnach sein Wasserwerth 5,07. Der Wasserwerth des in das Calorimeter eintauchenden Theils des Thermometers, dessen Dimensionen bestimmt wurden, betrug 0,3944. Der gesammte Wasserwerth des Calorimeters entsprach also 5,4644. Da der Wasserwerth der Thermometers sehr klein ist, so ist ein kleiner Fehler in der Bestimmung dieser GröÙe ohne wesentlichen Einfluß auf das Endresultat.

Die Temperaturerhöhung, die wir an dem Thermometer im Calorimeter beobachten, rührt nicht allein von der

von dem erhitzten Gase abgegebenen Wärmemenge her, und kann nicht unmittelbar zur Bestimmung der specifischen Wärme desselben benutzt werden, sondern wir müssen noch einige Correctionen an derselben anbringen, die daher kommen, daß durch den neusilbernen Ansatz Wärme aus dem Erwärmungsgefäß durch Leitung zu dem Calorimeter übergeführt wird, und daher, daß Wärme durch Strahlung dem Calorimeter zugeführt oder von demselben fortgeführt wird.

Daß durch die Reibung der Gase an den Silberspännen im Calorimeter keine merkliche Wärmemenge erzeugt wurde, war folgendermaassen ermittelt worden. Calorimeter und Erwärmungsgefäß wurden mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft gefüllt und dann Luft mit derselben Geschwindigkeit, wie bei den Versuchen selbst, durch den Apparat geleitet. Das Quecksilber des Thermometers im Calorimeter behielt unverändert seine Stellung bei.

Von der Wärmemenge¹⁾, die dem Calorimeter durch Leitung zugeführt wird, nehmen wir an, daß sie während des ganzen Versuches für jede Zeiteinheit constant sey, und bezeichnen die Temperaturerhöhung, die sie in der Minute durch Erwärmung des Calorimeters hervorruft, mit k . Um die eingestrahelte, resp. ausgestrahelte, sowie die durch Luftströmungen abgeleitete Wärmemenge zu bestimmen, machen wir die bei den kleinen Temperaturdifferenzen gerechtfertigte Annahme, daß sie proportional der Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und der Umgebung sey. Wir wollen die bei der Temperaturdifferenz von 1° zwischen Umgebung und Calorimeter durch Einstrahlung u. s. w. in der Minute hervorgebrachte Temperaturerhöhung des letzteren mit α bezeichnen.

Zur Bestimmung von α und k dienen die Messungen vor und nach dem Hindurchleiten des Gases. Es sey die mittlere Temperatur des Calorimeters während der ersten Periode T , die während der Schlussperiode T_1 ; r sey die Temperatur der Umgebung. m und m_1 seyen die während

1) cf. Regnault l. c. p. 79 u. ff.

dieser Perioden in jeder Minute eintretenden Temperaturerhöhungen des Calorimeters, dann ist nach der früheren Erörterung:

$$\begin{aligned} - (T - \tau) \alpha + k &= m \\ - (T_1 - \tau) \alpha + k &= m_1. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich

$$\alpha = \frac{m - m_1}{T_1 - T}$$

und

$$k = m + \frac{(T - \tau)(m - m_1)}{T_1 - T}.$$

Daß übrigens die Temperatur der Umgebung d. h. die GröÙe τ , falls sie nur während des ganzen Versuches constant bleibt, nicht bekannt zu seyn braucht, läßt sich leicht nachweisen. Wir nehmen dazu an, daß die Temperaturerhöhung während des ganzen Versuches, so lange Gas durch das Calorimeter hindurch geht, gleichförmig steigt, was bei einem constanten Gasstrom fast vollkommen der Fall ist, und wollen unter dieser Voraussetzung die an der beobachteten Temperaturerhöhung für jede Minute anzubringende mittlere Correction berechnen. Die Temperatur des Calorimeters in dem Augenblick, in dem das Gas hindurchzugehen beginnt, sey t_1 , wenn der Zuleitungshahn geschlossen wird, t_2 . Dann ist die mittlere Temperatur während des Versuches $\frac{t_1 + t_2}{2}$.

Die Correction ist dann nach dem früheren:

$$- \alpha \left\{ \frac{t_1 + t_2}{2} - \tau \right\} + k,$$

und wenn wir für α und k ihre Werthe setzen:

$$\begin{aligned} - \frac{m - m_1}{T_1 - T} \left\{ \frac{t_1 + t_2}{2} - \tau \right\} + m + \frac{(T - \tau)(m - m_1)}{T_1 - T} &= C \\ \frac{m - m_1}{T_1 - T} \tau + m - \frac{m - m_1}{T_1 - T} \frac{t_1 + t_2}{2} \\ + \frac{T(m - m_1)}{T_1 - T} - \tau \frac{(m - m_1)}{T_1 - T} &= C. \end{aligned}$$

Eine Gleichung, in der die beiden mit τ behafteten Glieder sich gegenseitig aufheben. Es ist also die Correction unabhängig von der Temperatur der Umgebung τ .

An den Temperaturen t und t_1 wurden natürlich noch die Correctionen für den aus der Flüssigkeit hervorragenden Quecksilberfaden angebracht.

Für t_1 wurde die Temperatur gewählt, die das Thermometer nach den ersten 10 Secunden nach der Schließung der Hähne zeigte, da jedenfalls ein Theil der innerhalb dieser kurzen Zeit erfolgten Temperaturerhöhung daher rührt, daß das Thermometer und Umgebung, sowie die Silberspähne nicht dieselbe Temperatur wie die Flüssigkeit des Calorimeters besitzen. Doch ist es fast ohne Bedeutung für das Resultat, ob diese Temperatur, oder die wirklich im Augenblick des Schlusses der Hähne abgelesene für t_1 gewählt wird.

Wir müssen noch die Abkühlung des Gases bestimmen. Es ist diese, wenn M die constante resp. die mittlere Temperatur des Erwärmungsgefäßes, während des Versuches, bedeutet,

$$\Theta = M - \frac{t_1 + t_2}{2}.$$

Ist aber W das Gewicht des Wassers im Calorimeter vermehrt um den Wasserwerth desselben, G das Gewicht des Gases, ferner ϑ_1 die corrigirte Temperaturerhöhung des Calorimeters, und c die specifische Wärme des untersuchten Gases, so ist

$$W \cdot \vartheta_1 = c G \Theta$$

also

$$c = \frac{W \vartheta_1}{G \Theta}.$$

Multipliciren wir diese specifische Wärme mit der Dichte des betreffenden Gases, bezogen auf Luft, so erhalten wir die specifische Wärme gleicher Volumina der verschiedenen Gase, wenn die der Luft in der Volumeneinheit gleich 0.2389 gesetzt wird, d. h. die sogenannte relative Wärme.

Um den Einfluß der Temperatur auf die specifischen Wärmen der verschiedenen Gase zu untersuchen, wurden die Gase einmal auf 100°, das andere Mal auf 200° erhitzt,

und die mittlere specifische Wärme zwischen dieser Temperatur t und der Temperatur (τ) 20—25°, die die Flüssigkeit im Calorimeter hatte, bestimmt. Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche dem Gase bei der Erwärmung von τ^0 auf t^0 zugeführt werden muß, mit Q , so läßt sich Q als Function der Temperatur durch

$$Q = a (t - \tau) + b (t - \tau)^2$$

darstellen, wo a und b Constante sind. Ist aber c_1 die mittlere specifische Wärme zwischen τ^0 und 100°, c_2 die zwischen τ^0 und 200°, so erhalten wir einmal $t = 100$, das andere Mal $= 200$, und da ferner Q gleich der mittleren specifischen Wärme c multiplicirt mit der Temperaturerhöhung ist, so ist

$$Q = c (t - \tau)$$

$$c_1 (100 - \tau) = a (100 - \tau) + b (100 - \tau)^2$$

$$c_2 (200 - \tau) = a (200 - \tau) + b (200 - \tau)^2$$

oder

$$c_1 = a + b (100 - \tau)$$

$$c_2 = a + b (200 - \tau),$$

Gleichungen, aus denen sich a und b unmittelbar bestimmen lassen.

Die specifische Wärme ist aber die Aenderung der in der Gewichtseinheit des Körpers enthaltenen Wärmemenge für die Temperatureinheit, d. h.

$$\frac{dQ}{dt}.$$

Für die wahre specifische Wärme bei irgend einer Temperatur t folgt also

$$C = a + 2b (t - \tau).$$

Hieraus können wir unmittelbar die relativen Wärmen berechnen.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die verschiedenen, untersuchten Gase nach der oben erörterten Methode erhaltenen und berechneten Resultate.

Dabei bezeichnet:

W das Gewicht des Wassers im Calorimeter;

- G* das Gewicht des in den Ballon eingeströmten Wassers in Kilogrammen, also das Volumen des ausgetretenen Gases in Litern;
B den augenblicklichen Barometerstand;
p den an dem Manometer *k* abgelesenen Druck;
z die Temperatur des Gases im Kautschukballon;
n die Dauer des Versuchs in Minuten;
a das in der Minute ausgeschlossene Gasvolumen in Litern;
τ die Temperatur der Umgebung;
T die mittlere Temperatur des Calorimeters in der Anfangsperiode;
m die Temperaturerhöhung des Calorimeters in jeder Minute der Anfangsperiode;
T die mittlere Temperatur des Calorimeters in der Endperiode;
m die Temperaturerhöhung des Calorimeters in jeder Minute der Endperiode;
k u. *α* die auf Seite 16 erörterten Constanten;
θ die beobachtete Temperaturerhöhung des Calorimeters;
θ die corrigirte Temperaturerhöhung des Calorimeters;
t die mittlere Temperatur des Calorimeters;
M die Temperatur des Erwärmungsgefäßes;
θ die Temperaturerniedrigung des Gases;
c die specifische Wärme des Gases.

Luft.

Die aus einem Gasometer herausgetriebene Luft wurde durch Schwefelsäure in einer Wulff'schen Flasche und in einem Glasthurm, der mit Schwefelsäure benetzte Perlen enthielt, getrocknet. Die folgenden Zahlen sind die bei den definitiven Messungen nach vielen Vorversuchen erhaltenen.

L u f t.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
W	58.8	60.68	59.67	59.96	61	58.41	60.68	60.25	60.33	61.53	60.62	60.04
G	15.56	20.32	17.67	20.13	17.43	17.76	18.22	16.55	16.24	17.66	18	17.45
B	739.9	760	760.3	760.3	758.7	755.26	755.26	755.26	751.92	751.1	745.7	745.7
p	75.08	62	60.80	60.4	56.70	71.40	55.08	84.4	76.30	81.19	76.1	76.1
z	15.6	16	16.8	17.3	16.4	16.4	16.8	16.8	17.00	17.8	21.5	22.2
n	3 $\frac{1}{2}$	5	4 $\frac{1}{2}$	5	4 $\frac{1}{2}$	4	5	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$
a	4.45	4.06	3.93	4.03	3.87	4.44	3.64	4.73	4.42	4.82	4.7	4.65
r	15.8	16.2	17.2	17.2	16.8	16.8	17	17	16.6	17.5	21.2	22.2
T	14.46	15.22	16.38	16.85	15.61	16.23	16.72	17.08	15.81	16.67	20	19.63
m	0.0604	0.064	0.088	0.06	0.072	0.0675	0.073	0.071	0.083	0.08	0.0857	0.1
T _i	21.07	23.26	23.71	24.635	22.60	23.51	23.82	23.89	22.53	23.7	26.86	26.65
m _i	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
k	0.013	0.03	0.00	0.032	0.0025	0.026	0.01	0.006	0.003	0.003	0.02	0.021
a	0.0486	0.0526	0.0780	0.056	0.058	0.059	0.0702	0.071	0.072	0.0695	0.067	0.0708
φ	0.0117	0.0117	0.012	0.0118	0.011	0.013	0.0118	0.0112	0.0128	0.0117	0.0154	0.0112
φ _i	6.48	7.95	7.1	7.8	6.75	7.13	6.93	6.53	6.46	6.86	6.92	6.71
φ _i	6.39	7.85	6.9	7.74	6.61	7.06	6.78	6.42	6.32	6.72	6.50	6.49
t	17.86	19.42	20.15	20.9	19.22	20.06	20.40	20.63	19.33	20.30	23.6	23.24
M	100°	100°	100°	100°	100°	99.8	99.8	99.8	99.7	99.7	100.9	102
Θ	82.14	80.58	79.85	79.1	80.78	79.74	79.4	79.17	80.37	79.4	77.3	78.76
c	0.2389	0.2393	0.2413	0.2414	0.2376	0.2398	0.2379	0.2385	0.2395	0.2407	0.2374	0.2384

Als Mittelwerth ergibt sich 0,2389 und als größte Abweichung von ihm 0,0025.

Die Versuche 9 und 10 waren vier Wochen später als die Versuche 1 – 8 angestellt, und die Versuche 11 und 12 noch später; während bei ersteren das Erwärmungsgefäß mit siedendem Wasser gefüllt war, enthielt es bei den letzten zwei Beobachtungen geschmolzenes Paraffin.

Die Zahlen stimmen unter einander fast ebenso gut, wie die von Hrn. Regnault erhaltenen, überein. So finden wir z. B., daß die definitiven Zahlen auf Seite 101 des im Anfang der Abhandlung erwähnten Werkes zwischen 0,23536 und 0,23890 liegen; während meine Zahlen zwischen 0,2374 und 0,2414 schwanken. Der von mir gefundene Mittelwerth 0,2389 weicht um nicht ein Procent von dem aus den von Hrn. Regnault angestellten Messungen sich ergebenden Mittelwerth 0,23751 ab.

An die Bestimmungen der specifischen Wärme der Luft schlossen sich die zur Graduirung des Thermometers für 150° und 200° angestellten an.

Um die Temperatur, die dem 150ten und 200ten Theilstrich des im Erwärmungsapparat benutzten Thermometers an einem Luftthermometer entspricht, festzustellen, wurde das Paraffinbad so stark erhitzt und so lange die Flamme regulirt, bis die Quecksilbersäule den betreffenden Theilstrich erreicht hatte und auf demselben verweilte. Alsdann wurde gerade so verfahren, wie wenn die specifische Wärme der Luft bestimmt werden sollte und aus der bereits bekannten specifischen Wärme derselben, welche nach den umfassenden Versuchen von Hrn. Regnault unabhängig von der Temperatur ist, und den übrigen Daten des Versuches, die Temperaturerniedrigung der Luft im Calorimeter berechnet.

Wurde diese zu der mittleren Temperatur der Flüssigkeit im Calorimeter während des Versuches, die der Endtemperatur der Luft nach ihrer Abkühlung entspricht, addirt, so erhielt man die Anfangstemperatur der Luft und

damit die dem Stande des Thermometers entsprechende, an einem Luftthermometer gemessene Temperatur.

Die Unterschiede der berechneten Abweichungen unseres Thermometers von einem Luftthermometer untereinander, sind von derselben Ordnung, wie diejenigen bei der Bestimmung der specifischen Wärmen selbst.

Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde in einem Kipp'schen Apparat aus Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellt, sodann durch Kalilauge gereinigt und durch Schwefelsäure in einer Wulff'schen Flasche und einem mit Perlen gefülltem Thurme getrocknet.

Die folgende Tabelle giebt die für den Wasserstoff zwischen 100° und 20° gefundene mittlere specifische Wärme.

Wasserstoff.

	1	2	3	4	5	6
<i>W</i>	60,43	60,15	60,73	60,1	59,9	60,18
<i>G</i>	19,10	16,7	17,95	17,68	18,42	17,77
<i>B</i>	751,09	751,09	755,22	755,1	759,8	759,8
<i>p</i>	26,70	26,52	19,18	25,1	26,36	20,4
<i>λ</i>	17,8	18,2	18,2	18,9	17,8	18,6
<i>n</i>	2 $\frac{3}{4}$	2 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{4}$	3 $\frac{1}{2}$	4
<i>ν</i>	17,4	17,8	18,00	18,7	17,1	18,2
<i>a</i>	5,77	6,7	5,13	6,43	5,26	4,44
<i>T</i>	16,8	18	18,95	18,22	17,5	16,60
<i>m</i>	0,10	0,10	0,083	0,104	0,057	0,08
<i>T_i</i>	24,00	24,54	25,44	24,89	24,60	24,01
<i>m_i</i>	0,04	0,05	0,02	0,022	0,018	0,004
<i>k</i>	0,095	0,1084	0,092	0,0982	0,066	0,0617
<i>α</i>	0,0083	0,00764	0,0097	0,0123	0,0197	0,0114
<i>β</i>	6,80	6,005	6,2	6,3	6,7	6,52
<i>φ</i>	6,62	5,82	6,02	6,134	6,632	6,36
<i>t</i>	20,4	21,3	22,3	21,63	21,05	20,14
<i>M</i>	99,7	99,7	99,8	99,8	100	100
<i>Θ</i>	79,3	78,4	77,5	78,17	78,95	79,86
<i>c</i>	3,336	3,384	3,333	3,371	3,413	3,406

Als Mittelwerth aus den Versuchen 5 und 6 ergibt sich 3,410, als größte Abweichung 0,004.

Dafs die ersten vier Zahlen kleiner sind als die beiden letzten, erklärt sich aus der bereits von Hrn. Regnault gemachten Beobachtung, dafs, wenn der ganze Apparat mit Wasserstoff statt mit Luft gefüllt ist, wie dies in der That bei den betreffenden vier Versuchen der Fall war, die Constante k einen weit gröfseren Werth besitzt. In dem leicht beweglichen Wasserstoff treten nämlich, wenn derselbe vor und nach dem Versuch sich im ruhenden Zustande befindet, Strömungen auf, die abgesehen von der Leitung durch den Neusilberansatz, Wärme aus dem Erwärmungsapparat in das Calorimeter überführen. Es ist aber nur die übergeleitete Wärme, die, wenn der Apparat von einem Gasstrom durchflossen wird, bei den Correctionen in Betracht kommt, da dann die secundären Strömungen vollkommen zurücktreten.

Dieser zu grofse Werth von k läfst aber die negative Correction an der beobachteten Temperaturerhöhung zu grofs, diese Temperaturerhöhung also selbst zu klein werden; woraus sich unmittelbar die zu kleine specifische Wärme erklärt. Bei den beiden letzten Versuchen wurde der Apparat vor und nach dem Versuch mit Luft gefüllt; k hat dann den richtigen kleineren Werth, und die so gefundene specifische Wärme 3,410 stimmt mit der von Hrn. Regnault gefundenen 3,409 hinlänglich überein, umsomehr, als die Zahlen von Hrn. Regnault (cfr. l. c. p. 121) selbst von 3,401 bis 3,419 schwanken.

Für die auf das Volumen bezogene specifische Wärme ergibt sich durch Multiplication von 0,0692 mit 3,410 der Werth 0,2358.

Den Wasserstoff für verschiedene Temperaturen auf seine specifische Wärme zu untersuchen, schien ohne Interesse zu seyn, da für ihn bereits Hr. Regnault nachgewiesen hat, dafs sich seine specifische Wärme nicht mit der Temperatur verändert.

Ebensowenig schien eine Untersuchung des Sauerstoffs

und Stickstoffs nöthig zu seyn. Für ersteren hat Hr. Regnault bereits nachgewiesen, dafs seine specifische Wärme im Volumen dieselbe wie die der Luft ist, woraus unmittelbar das gleiche für den Stickstoff folgt.

Da ausserdem die Luft keine Veränderungen ihrer specifischen Wärme mit der Temperatur zeigt, so können auch solche Aenderungen nicht bei ihren Bestandtheilen vorhanden seyn.

Kohlensäure.

Die Kohlensäure wurde wie der Wasserstoff in einem Kipp'schen Apparat aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelt. Das entweichende Gas ging zuerst durch eine Flasche mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, um etwa mitgerissene Salzsäure aufzunehmen, dann durch eine Flasche mit Schwefelsäure und mit Schwefelsäure befeuchtete Perlen.

Die bei den Versuchen benutzte Kohlensäure enthielt nie mehr als $\frac{1}{2}$ — 1 Proc. Luft, wenn sie nach ihrem Austritt aus dem Ballon untersucht wurde.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die Kohlensäure gefundenen Resultate.

Tabelle I.
Versuche zwischen 100° und 20 bis 25°.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>W</i>	59,84	59,15	60,63	60,63	60,70	60,85	59,32	59,74	60,04
<i>G</i>	15,13	15,12	17,51	14,77	13,72	16,12	16,63	16,10	17,27
<i>B</i>	755,90	755,43	755,60	755,7	755,72	746,9	746,9	745,3	745,36
<i>p</i>	17,7	16,6	17,2	17,4	18,3	20,5	21,2	22,2	20,5
<i>x</i>	86,10	66,50	75,48	82,82	56,83	77,5	78,74	61,61	69,36
<i>n</i>	4 $\frac{1}{2}$	4	4 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	4	4	4	4 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$
<i>a</i>	3,36	3,78	4,04	4,22	3,43	4,03	4,16	3,58	3,84
<i>z</i>	18,00	16,7	17,0	17,4	17,8	20,45	21,2	21,9	22,8
<i>T</i>	17,1	17,1	16,62	16,3	17,3	20,52	18,42	17,51	21,7
<i>m</i>	0,075	0,07	0,079	0,075	0,073	0,043	0,075	0,011	0,067
<i>T₁</i>	25,24	25,06	25,80	24,25	24,46	27,95	26,93	26	29,62
<i>m₁</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>k</i>	0,023	0,03	0,04	0,024	0,013	0,06	0,023	0,00	0,04
<i>α</i>	0,0642	0,076	0,085	0,0616	0,0569	0,044	0,0429	0,0533	0,0521
<i>φ</i>	0,0121	0,0127	0,014	0,0125	0,0120	0,0139	0,0115	0,0130	0,0135
<i>φ₁</i>	7,92	7,82	9	7,72	6,97	7,49	8,35	8,10	7,84
<i>φ₂</i>	7,81	7,74	8,89	7,64	6,86	7,53	8,25	7,86	7,79
<i>i</i>	21,36	21,22	21,40	20,46	21,00	24,37	22,82	21,95	25,8
<i>M</i>	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	98,6	100,25	101,25	97,5
<i>Θ</i>	78,44	78,58	78,4	79,34	78,8	74,23	77,43	7,93	71,7
<i>c</i>	0,2084	0,2081	0,2101	0,2095	0,2113	0,2086	0,2091	0,2061	0,2082

Als Mittelwerth ergibt sich 0,2088, als größte Abweichung 0,0027. Die Versuche 1—5 waren etwa einen Monat vor den Versuchen 6—9 angestellt. Bei den ersteren war das Erwärmungsgefäß mit siedendem Wasser, bei den letzteren mit geschmolzenem Paraffin gefüllt.

Tabelle II.

Versuche zwischen 150° und 25°.

	1	2	3	4	5
<i>W</i>	60,45	60,65	60,37	60,35	60,8
<i>G</i>	16,40	12,43	12,54	12,58	13,5
<i>B</i>	747,6	747,1	747,1	745,2	745,2
<i>p</i>	67,73	64,87	65,7	53,0	57,5
<i>x</i>	19,6	20,4	20,9	19,4	20,6
<i>n</i>	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	4
<i>a</i>	3,64	3,55	3,58	3,025	3,38
<i>c</i>	19,6	20,6	21,5	19,3	20,35
<i>T</i>	19,55	20,85	21,82	19,36	19,35
<i>m</i>	0,114	0,11	0,116	0,103	0,1
<i>T_i</i>	33,20	31,55	32,05	29,9	29,94
<i>m_i</i>	— 0,046	— 0,0125	— 0,035	— 0,02	— 0,017
<i>k</i>	0,114	0,1113	0,121	0,1036	0,089
<i>α</i>	0,0117	0,0114	0,0148	0,0116	0,0109
<i>σ</i>	13,43	10,42	10,08	10,28	10,4
<i>σ_i</i>	13,3	10,26	9,94	10,12	10,24
<i>t</i>	26,7	26,4	27,10	24,86	24,8
<i>M</i>	151,5	155,1	150,7	151,7	146,0
<i>Θ</i>	124,8	128,7	123,6	126,8	121,15
<i>c</i>	0,2160	0,2170	0,2143	0,2147	0,2138

Als Mittelwerth ergibt sich 0,2152, als größte Abweichung 0,0019.

Tabelle III.

Versuche zwischen 200° und 25°.

	1	2	3	4	5	6
<i>W</i>	60,4	60,52	60,7	60,3	60,7	59,75
<i>G</i>	8,36	9,11	10,01	8,40	10,05	10,12
<i>B</i>	745,2	744,63	744,65	744,63	749,0	749,00
<i>p</i>	46,1	47,3	61,2	65,3	62,83	61,2
<i>χ</i>	21,8	22,8	23,4	23,1	20,00	20,1
<i>n</i>	3	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	3	3 $\frac{1}{2}$
<i>a</i>	2,786	2,88	3,16	3,36	3,35	3,20
<i>τ</i>	22	23,25	23,7	23,8	20,2	20,7
<i>T</i>	21,72	21,67	18,60	21,8	19,1	19,76
<i>m</i>	0,14	0,145	0,20	0,20	0,170	0,151
<i>T_i</i>	31,99	32,55	31,16	32,45	31,30	31,93
<i>m_i</i>	0,038	0,039	0,06	0,05	0,04	0,007
<i>k</i>	0,137	0,129	0,1435	0,172	0,158	0,133
<i>α</i>	0,0100	0,097	0,0112	0,0141	0,0107	0,0118
<i>φ</i>	9,74	10,24	11,72	9,84	11,53	11,70
<i>φ'</i>	9,485	9,9	11,31	9,53	11,22	11,48
<i>t</i>	27	27,2	25,05	27,3	25,35	26,04
<i>M</i>	202,1	200,45	201,1	202,8	196,35	196,25
<i>Θ</i>	175,1	173,25	176,05	175,5	171	170,20
<i>c</i>	0,2230	0,2182	0,2193	0,2181	0,2188	0,2207

Als Mittelwerth ergibt sich 0,2197, als größte Abweichung 0,0033.

Unter einander stimmen die von mir gefundenen Zahlen ebenso gut wie die von Hrn. Regnault beobachteten. Es schwanken z. B. die von ihm bei den zwischen 210° und 10° angestellten Bestimmungen erhaltenen Werthe zwischen 0,21416 und 0,21844, die für die specifischen Wärmen zwischen 100° und 10° zwischen 0,20086 und 0,20308.

Sowohl aus den Bestimmungen von Hrn. Regnault wie aus den meinigen ergibt sich eine starke Veränderung der specifischen Wärme mit der Temperatur.

Aus den obigen Messungen berechnen sich die wahren specifischen Wärmen für

0°	zu	0,1952
100°	„	0,2169
200°	„	0,2387,

während Hr. Regnault für 0° 0,1870, für 100° 0,2145 für 200° 0,2397 findet.

Die relativen Wärmen ergeben sich, da das specifische Gewicht der Kohlensäure 1,529 ist, für

0° 0,2985, 100° 0,3316, 200° 0,3650.

Kohlenoxyd.

Es wurde dies Gas nach der von Hrn. Fownes angegebenen Methode durch Erwärmen von 1 Theil Blutlaugensalz mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure gewonnen. Das Erwärmen muß übrigens sehr vorsichtig geschehen, da im Anfang das Blutlaugensalz sich in eine breiige Masse verwandelt, die leicht ein Uebersteigen des Gemisches hervorrufen kann. Das Gas wurde zunächst durch Kalilauge geleitet und durch Schwefelsäure, wie die früher besprochenen Gase, getrocknet. Es wurde fast vollkommen von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt. Kohlensäure enthielt es gar nicht. Oxalsäure wurde nicht zur Entwicklung angewandt, da die Reinigung von der sich zu gleicher Zeit bildenden Kohlensäure mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Darstellung aus Ameisensäure war bei den immerhin nicht unbedeutenden untersuchten Mengen nicht gut durchführbar.

Die in Tabelle I. und II. auf Seite 29 und 30 angegebenen Bestimmungen ergeben fast genau dieselbe Zahl wie die zwischen 100° und 25° , so daß wir die specifische Wärme des Kohlenoxydes als unabhängig von der Temperatur betrachten können; auch weichen sie nicht sehr von dem von Hrn. Regnault zwischen 200° und 20° gefundenen Werthe 0,2450 ab. Bestimmungen zwischen 100° und 0° hat derselbe nicht ausgeführt.

Die relative Wärme des Kohlenoxyd ergibt sich, da das specifische Gewicht desselben 0,967 ist, zu 0,2346: ist also nahe gleich dem der Luft 0,2389.

Tabelle I.

Versuche zwischen 100° und 25°.

	1	2	3	4	5
<i>W</i>	60,36	60,85	61,03	60,65	60,13
<i>G</i>	18,88	16,45	18,31	18,81	18,47
<i>B</i>	745,6	745,6	750,5	750,3	753,3
<i>p</i>	75,5	73,7	77,9	77,1	80,8
<i>χ</i>	22,8	23,1	19,9	20,4	20,2
<i>n</i>	4½	4	4½	4½	4½
<i>a</i>	4,084	4,11	4,07	4,18	4,105
<i>i</i>	22,6	23	20,05	20,3	19,95
<i>T</i>	21,05	18,55	18,07	18,05	20,48
<i>m</i>	0,0625	0,1104	0,079	0,083	0,073
<i>T_i</i>	27,65	24,93	25,09	25,19	27,68
<i>m_i</i>	— 0,017	0,027	— 0,004	0,0033	— 0,013
<i>k</i>	0,0442	0,050	0,0557	0,057	0,079
<i>α</i>	0,0120	0,0119	0,0117	0,0112	0,0103
<i>φ</i>	6,40	5,98	6,73	6,88	7,00
<i>φ_i</i>	6,3	5,72	6,57	6,69	6,84
<i>t</i>	24,5	21,8	21,71	21,74	24,20
<i>M</i>	98	97,6	98,6	98	103
<i>Θ</i>	73,5	75,8	76,9	76,26	78,8
<i>c</i>	0,2450	0,2420	0,2432	0,2425	0,2399

Als Mittelwerth ergibt sich 0,2425, als größte Abweichung von diesem 0,0026.

Der sechste Versuch wurde nach den Versuchen zwischen 200° und 25° angestellt.

Tabelle II.
Versuche zwischen 200° und 25°.

	1	2	3	4	5
<i>W</i>	60,95	59,8	60	59,9	60,65
<i>G</i>	11,27	11,7	12,71	11,5	12,61
<i>B</i>	750,15	750,15	750,15	753,3	753,3
<i>p</i>	44,9	58,34	57,52	45,3	65,2
<i>χ</i>	21,6	21,4	21,6	20,4	20,4
<i>n</i>	4	3½	4	4½	4
<i>α</i>	2,82	3,34	3,18	2,55	3,15
<i>τ</i>	22,2	21,7	21,55	20,65	20
<i>T</i>	22,6	17,63	21,54	21,15	21
<i>m</i>	0,2	0,234	0,184	0,18	0,17
<i>T_i</i>	32,9	28,45	32,90	31,35	32,23
<i>m_i</i>	0,07	0,05	0,04	0,0571	0,033
<i>k</i>	0,205	0,166	0,184	0,182	0,182
<i>α</i>	0,0126	0,017	0,0127	0,0121	0,0122
<i>φ</i>	9,22	9,63	10,48	9,33	10,43
<i>φ_i</i>	8,70	9,15	10,08	8,83	10,03
<i>t</i>	28	23,38	27,43	26,44	26,8
<i>M</i>	202,75	194,75	199,1	194,9	198,45
<i>Q</i>	174,75	171,38	171,67	168,46	171,65
<i>c</i>	0,2407	0,2407	0,2442	0,2444	0,2431

Als Mittelwerth ergibt sich 0,2426, als größte Abweichung von diesem 0,0019.

Aethylen.

Das Aethylen wurde nach der von E. Mitscherlich angegebenen Methode dargestellt. Alkoholdämpfe wurden in mäßig concentrirte Schwefelsäure, die auf 160 bis 170° erhitzt war, geleitet. Das entweichende Gas wurde in Gasometern aufgefangen, nachdem es vorher durch Kühlvorrichtungen zur Condensation des sich immer bildenden Aethers, ferner durch Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure gegangen war. An das Wasser der Gasometer gab es dann die letzten Spuren des Aethers ab und konnte, nachdem es vorher durch Schwefelsäure getrocknet war, ohne Gefahr in den Kautschukballon gebracht werden.

Da sich stets außer dem Aethylen noch Nebenproducte bilden, so kann bei demselben nicht eine ebenso große Uebereinstimmung der Resultate wie bei den anderen Gasen erzielt werden.

Tabelle I.
Versuche zwischen 100° und 25°

	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>W</i>	60,4	60,51	60,9	60,88	60,7	60,88	60,73	60,29
<i>B</i>	748,7	748,4	748,4	748,4	750,84	750,84	750,84	748,3
<i>G</i>	14,95	15,68	15,4	16,1	15,25	16,13	17,72	15,11
<i>p</i>	80,37	81,2	82,42	74,26	78,33	78,33	79,15	80,8
<i>z</i>	20,8	21,8	21,8	21,6	21,8	22,2	23,1	22,9
<i>n</i>	3	3	3	3 ₁	3	3 ₁	3 ₁	3
<i>a</i>	5,00	5,22	5,1	4,92	5,08	5,34	5,06	5,03
<i>t</i>	21,20	21,9	22	21,7	21,9	22,2	22,75	25,00
<i>T</i>	21,12	20,23	19,23	20,25	18,55	18,11	20,05	19,84
<i>m</i>	0,071	0,073	0,094	0,088	0,1	0,137	0,068	0,115
<i>T₁</i>	29,54	29,14	28,37	29,4	27,15	27,8	30,06	29,19
<i>m₁</i>	—	0,047	—	0,057	—	—	—	—
<i>k</i>	0,070	0,050	0,059	0,064	0,0554	0,046 ^a	0,033	0,0632
<i>α</i>	0,0150	0,0134	0,0124	0,0158	0,0136	0,0141	0,0128	0,0160
<i>φ</i>	8,26	8,74	8,98	9,1	8,3	9,37	9,98	9
<i>φ₁</i>	8,25	8,71	8,88	9,07	8,18	9,27	9,98	8,9
<i>ε</i>	25,57	24,93	23,96	25,15	23	23,21	25,30	24,75
<i>M</i>	100,65	100	101	102	97	100,5	100	102,1
<i>Θ</i>	75,1	75,07	77,1	76,85	74	77,29	74,7	77,35
<i>c</i>	0,3803	0,3852	0,3912	0,3867	0,3783	0,3896	0,3950	0,3973

Als Mittelwerth ergibt sich 0,3880, als größte Abweichung von diesem 0,0093.

Tabelle II.

Versuche zwischen 200° und 27°.

	1	2	3	4	5	6
<i>W</i>	60,81	59,85	60,65	60,43	60,75	60,9
<i>G</i>	7,93	7,15	7,24	5,98	8,06	7,22
<i>B</i>	752,88	752,88	752,88	752,88	748,3	748,3
<i>p</i>	57,52	46,92	46,5	45,7	47,4	48,1
<i>z</i>	20,4	20,8	21,2	21,6	21,8	22,4
<i>n</i>	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	2	1 $\frac{3}{4}$	2 $\frac{1}{2}$	2
<i>a</i>	3,40	3,30	3,62	3,42	3,72	3,61
<i>i</i>	20,75	20,55	21,35	21,85	22	22,6
<i>T</i>	20,86	19,7	21,05	23,15	21,25	21,36
<i>m</i>	0,184	0,17	0,164	0,17	0,14	0,133
<i>T'</i>	32,60	30,67	32,10	32,77	32,53	31,96
<i>m'</i>	0,014	0,0280	0,0166	0,006	0,005	0,0025
<i>k</i>	0,172	0,159	0,158	0,192	0,130	0,118
<i>α</i>	0,0134	0,0130	0,0133	0,0170	0,0129	0,0128
<i>θ</i>	10,83	10,22	10,30	8,75	10,74	10,1
<i>θ'</i>	10,65	10,02	10,13	8,61	10,59	9,98
<i>t</i>	27,08	25,4	26,85	28,35	27,15	26,86
<i>M</i>	197,5	200,2	203,25	204,75	195,4	200
<i>Θ</i>	170,4	174,8	176,4	176,4	168,25	173,14
<i>c</i>	0,4195	0,4267	0,4286	0,4401	0,4251	0,4361

Als Mittelwerth ergibt sich 0,4293, als größte Abweichung von diesem 0,0108.

Die Reihenfolge der mit dem Aethylen angestellten Versuche war 1, 2, 3, 4, 1a, 2a, 3a, 5, 6, 7, 4a, 5a, 8, 6a.

Das bei diesen Versuchen zwischen 200° und 25° erhaltene Resultat 0,4293 weicht nicht allzu sehr von dem von Hrn. Regnault erhaltenen 0,404 (Mittel aus 4147 und 0,3933) ab. Zwischen 100° und 20° hat derselbe keine Versuche angestellt.

Das Aethylen zeigt uns, wie Kohlensäure und Stickoxydul, eine starke Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur.

Die wahren specifischen Wärmen ergeben sich für 0° 0,3364, 100° 0,4189, 200° 0,5015.

Durch Multiplication mit dem specifischen Gewicht des Aethylen 0,9672 erhalten wir die relative Wärme für 100° 0,3254, 150° 0,405, 200° 0,4851.

Stickstoffoxydul.

Das Gas wurde durch langsames Erhitzen aus salpetersaurem Ammoniak gewonnen. Das angewandte Salz enthielt weder Chlorammonium noch salpetrigsaures Ammoniak, wie eine Prüfung mit salpetersaurem Silber und Jodkalium ergab. Das Gas wurde durch Kalilauge und Schwefelsäure gewaschen und getrocknet. Die Kalilauge zersetzt übergerissenes salpetersaures Ammoniak und nimmt die Salpetersäure auf, während das freie Ammoniak von der Schwefelsäure absorbirt wird.

Tabelle I.

Versuche zwischen 100° und 25°.

	1	2	3	4	5	6
<i>W</i>	59,9	60,29	60,71	60,85	60,53	60,63
<i>G</i>	14,69	14,42	16,73	12,18	15,49	14,93
<i>B</i>	748,0	748,00	748	753,1	753,9	752,75
<i>p</i>	82,4	81,2	67,00	77,5	78,3	76,7
<i>χ</i>	19,5	20,00	20,20	23	21,8	23
<i>n</i>	3½	3½	4½	5	4½	4
<i>a</i>	4,2	4,12	3,72	2,44	3,72	3,73
<i>r</i>	19,75	20,2	20,5	23,1	22,1	23,1
<i>T</i>	19,7	19,77	20,22	19,2	22,4	22,8
<i>m</i>	0,06	0,057	0,075	0,087	0,057	0,056
<i>T_i</i>	27,19	27,10	28,35	25,87	30,24	30,21
<i>m_i</i>	— 0,072	— 0,045	— 0,071	0,01	— 0,042	— 0,066
<i>k</i>	0,059	0,0502	0,070	0,043	0,0608	0,052
<i>α</i>	0,0175	0,0137	0,0179	0,0113	0,0131	0,0164
<i>θ</i>	7,53	7,38	8,17	6,32	7,8	7,41
<i>θ_i</i>	7,56	7,39	8,18	6,08	7,78	7,44
<i>t</i>	23,67	23,62	24,5	22,66	26,5	26,7
<i>M</i>	103,5	102	101,8	102	103,8	103,9
<i>Θ</i>	79,83	73,38	77,3	79,34	77,3	77,2
<i>c</i>	0,2096	0,2138	0,2129	0,2099	0,2144	0,2149

Als Mittelwerth ergibt sich $c=0,2126$, als größte Abweichung von diesem 0,0030.

Die Beobachtungen 4, 5, 6 wurden nach den in Tab. II. aufgeführten Messungen zwischen 200° und 25° angestellt.

Tabelle II.

Versuche zwischen 200° und 25°.

	1	2	3	4
<i>W</i>	60,38	60,45	60,5	59,92
<i>G</i>	9,01	9,18	9,87	8,54
<i>B</i>	748,61	748,61	753,3	753,3
<i>p</i>	58,34	65,30	58,75	71,4
<i>z</i>	21,6	22,8	21,8	22,4
<i>n</i>	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	3	2 $\frac{1}{2}$
<i>a</i>	3,28	3,44	3,29	3,94
<i>r</i>	22,2	23,4	22	22,35
<i>T</i>	19,67	20,85	20	22,25
<i>m</i>	0,225	0,21	0,2	0,173
<i>T_i</i>	31,46	33,03	32,85	34,40
<i>m_i</i>	0,072	0,065	0,036	0,022
<i>k</i>	0,192	0,180	0,1748	0,166
<i>α</i>	0,0130	0,0119	0,0128	0,0125
<i>φ</i>	10,82	11,12	12,04	10,94
<i>φ_i</i>	10,46	10,7	11,67	10,74
<i>t</i>	25,75	27,24	26,6	28,84
<i>M</i>	201	201,45	210,1	212,1
<i>Θ</i>	175,24	174,21	183,5	183,26
<i>c</i>	0,2248	0,2262	0,2187	0,2267

Als Mittelwerth ergibt sich 0,2241, als größte Abweichung von diesem 0,0054.

Die zwischen 200° und 25° gefundene specifische Wärme ist nahe dieselbe wie die von Hrn. Regnault gefundene 0,22616. Hr. Regnault hat bei diesem Gase Versuche angestellt, bei denen das Gas auf 165° und 200° erwärmt wurde. Die innerhalb dieser engeren Temperaturgränzen erhaltenen Resultate lassen auch wie die meinigen schon eine Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur erkennen.

Aus den obigen Messungen berechnen sich die wahren specifischen Wärmen bei

0° 0,1083, 100° 0,2212, 200° 0,2442.

Multipliciren wir diese Gröſsen mit dem specifischen Ge-

wicht 1,52 des Stickoxyduls, so erhalten wir die relative Wärme desselben

für 0° 0,3014, für 100° 0,3362, für 200° 0,3712.

Ammoniak.

Das Ammoniak wurde aus der concentrirtesten im Handel vorkommenden Ammoniakflüssigkeit durch gelindes Erwärmen entwickelt; getrocknet wurde es durch eine lange mit Kalk gefüllte Röhre. Um die Stärke des Gasstromes zu beurtheilen, wurde dasselbe durch eine kleine mit Quecksilber gefüllte Flasche geleitet.

Eine leere in den Gasstrom gebrachte Flasche diente dazu, etwa mitgerissenes Quecksilber aufzunehmen.

Bei dem Ammoniak wurde statt des Wassers im Manometer *k* concentrirte Ammoniakflüssigkeit benutzt, deren specifisches Gewicht natürlich bei der Reduction des betreffenden Druckes auf Quecksilber in Betracht gezogen wurde.

Ein Dreiweghahn gestattete das Gas nach Belieben dem Kautschukballon zuzuführen oder aber dasselbe aus dem Fenster entweichen zu lassen.

Tabelle I.
Versuche zwischen 100° und 25°.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>W</i>	60,38	61,45	60,33	59,77	60,9	60,62	59,42	60,93	60,64	60,00	60,96	60,83
<i>G</i>	16,12	13,97	13,38	15,12	14,78	16,41	16,65	16,75	14,35	14,76	15,72	17,7
<i>B</i>	753,3	752,46	749,62	749,68	749,68	747,4	747,40	746,6	746,6	747,3	747,3	747,3
<i>p</i>	60,0	69,04	70,59	73,04	60,32	61,2	63,24	64,1	71,0	69,0	69,8	71
<i>z</i>	19,8	16,3	17,2	17,00	17,00	25	25,2	24	24,2	23,3	23,7	24,00
<i>n</i>	4	3	3	3,1	3,1	4	4	4	4	4	4,2	4,3
<i>a</i>	4,03	4,66	4,46	4,54	4,22	4,10	4,16	4,19	3,59	3,69	3,77	3,73
<i>r</i>	19,9	16,0	15,9	16,85	16,75	23,15	25,3	23,7	24,2	23,1	23,6	24,1
<i>T</i>	17,90	16,38	15,9	16,4	15,8	22,65	21,68	22,25	22,56	21	20,56	21,11
<i>m</i>	0,08	0,078	0,086	0,101	0,098	0,098	0,137	0,078	0,09	0,1	0,123	0,126
<i>T_i</i>	25,8	23,45	23,03	24,39	23,24	30,50	29,7	30,05	29,60	28,78	28,95	29,85
<i>m_i</i>	—	0,033	0,00	0,0075	0,0025	—	0,002	—	0,0025	0,0066	0,018	0,0170
<i>k</i>	0,0513	0,0848	0,086	0,095	0,087	0,063	0,0785	0,059	0,071	0,076	0,085	0,089
<i>α</i>	0,0143	0,0180	0,0120	0,0186	0,0130	0,014	0,0175	0,0131	0,0128	0,0125	0,0125	0,0124
<i>φ</i>	7,76	6,79	6,33	7,69	7,24	7,44	7,49	7,6	6,68	7,35	7,77	8,37
<i>φ_i</i>	7,68	6,76	6,70	7,54	7,06	7,28	7,24	7,5	6,50	7,14	7,49	8,04
<i>t</i>	22,9	20,0	19,6	20,55	19,6	26,82	26	26,4	26,26	25,1	25	25,6
<i>M</i>	99,8	99,7	99,6	99,6	99,6	102	99,5	101,8	100,96	104	103,5	100,6
<i>Θ</i>	77,80	79,5	80	79,05	80	75,2	73,5	75,4	74,7	78,9	78,5	75
<i>c</i>	0,5226	0,5164	0,5246	0,5226	0,5108	0,5173	0,5084	0,5201	0,5246	0,5245	0,5271	0,5240

Als Mittelwerth aus sämtlichen Zahlen ergibt sich 0,5202, als größte Abweichung von diesem 0,0118.
Bei den Versuchen 1 bis 6 war das Erwärmungsgefäß mit siedendem Wasser gefüllt.

Tabelle II.
Versuche zwischen 200° und 25°.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>W</i>	60,84	60,71	60,3	60,49	61,04	60,21	60,74	60,96	61,01	60,18	60,91
<i>G</i>	6,2	7,6	9,59	8,2	7,34	9,54	6,81	7,02	8,15	8,3	6,6
<i>B</i>	750,6	750,6	750,6	750,3	750,3	750,3	750,3	745,8	745,8	747,7	747,7
<i>p</i>	45,3	45,3	47,7	37,1	38,0	46,51	45,3	51,4	48,9	45,9	44,0
<i>x</i>	23	23	23,6	23,8	23,8	24,1	24,4	25,6	26	24,8	25,00
<i>n</i>	2	2½	3	3	3	3	2½	2½	3	3½	2½
<i>a</i>	3,1	3,04	3,2	2,73	2,44	3,18	3,14	2,81	2,72	2,61	2,604
<i>z</i>	23,06	23,2	23,9	23,80	23,8	24,15	24,4	26,00	26,6	24,5	25
<i>T</i>	23,25	22,68	19,78	20,76	21,5	20,75	23,07	23,35	22,55	21,14	21,26
<i>m</i>	0,185	0,204	0,23	0,183	0,20	0,22	0,26	0,25	0,30	0,35	0,35
<i>T₁</i>	30,90	31,85	31,37	30,50	30,24	31,95	32,01	33,15	32,65	32,00	30,44
<i>m₁</i>	0,058	0,06	0,075	0,06	0,07	0,054	0,13	0,135	0,15	0,16	0,17
<i>k</i>	0,183	0,195	0,175	0,145	0,165	0,169	0,242	0,220	0,242	0,29	0,277
<i>α</i>	0,0162	0,0157	0,0134	0,0126	0,015	0,015	0,0145	0,012	0,0148	0,0174	0,0196
<i>φ</i>	6,83	8,42	10,55	8,93	7,99	10,45	7,64	7,95	8,94	9,22	7,13
<i>φ₁</i>	6,59	8,1	10,10	8,57	7,59	10,05	7,22	7,48	8,27	8,40	6,50
<i>t</i>	27,20	27,4	25,73	25,85	26	26,52	27,6	28,55	27,8	26,6	26,22
<i>M</i>	203,8	203,9	200,8	201	200	200,4	201	202,3	199,9	196,9	192,65
<i>Θ</i>	176,6	176,5	175,07	175,15	174	173,88	173,4	173,75	172,1	170,3	166,43
<i>c</i>	0,5343	0,5349	0,5291	0,5341	0,5392	0,5340	0,5448	0,5493	0,5322	0,5270	0,5323

Als Mittelwerth ergibt sich 0,5356, als größte Abweichung von diesem 0,0137.

Wie Hr. Regnault bereits vermuthete, ist die von ihm für die specifische Wärme des Ammoniaks zwischen 200° und 20° gefundene Zahl 0,50836 etwas zu klein; nach meinen Versuchen ergibt sie sich zu 0,5356.

Die wahren specifischen Wärmen ergaben sich für 0° zu 0,5009, für 100° zu 0,5387, für 200° zu 0,5629.

Multiplirciren wir diese Zahlen mit der Dichte des Ammoniaks 0,5894, so erhalten wir die relative Wärme für 0° 0,2952, für 100° 0,3134, für 200° 0,3378.

Auch beim Ammoniak zeigt sich eine Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur, wenn auch nicht in dem Maafse, wie bei Stickoxydul, Kohlensäure und Aethylen.

Schluss.

Eine Vergleichung der oben mitgetheilten Resultate mit den von Hrn. Regnault gefundenen zeigt, daß die von mir angewandte Methode der des Hrn. Regnault nicht an Genauigkeit nachsteht. Da aber die Wassermenge in meinem Calorimeter nur den zehnten Theil von der in dem von Hrn. Regnault benutzten beträgt, so genügte schon der zehnte Theil des Gases, um ebenso große Temperaturerhöhungen wie jener zu erhalten. Durch diese bedeutende Materialersparniß war es möglich, in verhältnißmäßig kurzer Zeit der Untersuchung eine größere Ausdehnung zu geben.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Zahlen noch einmal zusammengestellt. Die erste, zweite und dritte Columnne enthalten die wahren specifischen Wärmen der Gase bei 0° , 100° und 200° bezogen auf die Gewichtseinheit, die vierte giebt den Unterschied der wahren specifischen Wärmen bei 0° und 200° , ausgedrückt in Procenten der specifischen Wärme bei 0° . Die fünfte, sechste und siebente Columnne enthalten die wahren specifischen Wärmen, bezogen auf die Volumeneinheit, die specifische Wärme der Volumeneinheit Luft gleich 0,2389 gesetzt. Die achte

enthält die specifischen Gewichte der betreffenden Gase, während die neunte das von Hrn. Regnault bestimmte Verhältniß der Producte aus dem Volumen V und V_1 und dem Druck P und P_1 angiebt, wenn P etwa eine Atmosphäre, P_1 dagegen etwa zwei Atmosphären beträgt. Die Abweichung dieser Zahlen von der Einheit, der sie bei vollkommenen Gasen gleich sind, kann als ein Maafß für ihre Abweichung vom vollkommenen Gaszustand dienen.

39

	Specifische Wärmen gleicher Gewichte.				Specifische Wärmen gleicher Volumina.				
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	0°	100°	200°		0°	100°	200°	Spec. Gew.	$\frac{P}{P_1} \frac{V}{V_1}$
Luft	0,2389	"	"	0	0,2389	"	"	1	1,00215
Wasserstoff	3,410	"	"	0	0,2359	"	"	0,0692	—
Kohlenstoff	0,2426	"	"	0	0,2346	"	"	0,967	1,00293
Kohlensäure	0,1952	0,2169	0,2387	22,28	0,2985	0,3316	0,3650	1,529	1,00722
Aethylen	0,3364	0,4189	0,5015	49,08	0,3254	0,4052	0,4851	0,9677	—
Stickstoffoxydul	0,1983	0,2212	0,2442	23,15	0,3014	0,3362	0,3712	1,5241	1,00651
Ammoniak	0,5009	0,5317	0,5629	12,38	0,2952	0,3134	0,3318	0,5894	1,01881

Nach dem von Avogadro aufgestellten Gesetz enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase gleichviel Molecüle: Es geben also die specifischen Wärmen gleicher Volumina der Gase auch die Molecular-Wärmen derselben.

Die durch die vorliegenden Versuche bestimmte specifische Wärme bei constantem Druck setzt sich aus zwei Theilen zusammen: erstens aus der bei der Ausdehnung der Gase zur Ueberwindung des äußeren Druckes verwandten Arbeitswärme, die sich aus dem Ausdehnungscoëfficienten und dem Wärmeäquivalent zu 0,06902 Wärmeinheiten bei der Aenderung der Temperatur von 1 Grm. Luft um 1° berechnet; zweitens aus der für die innere Arbeit im Gase verwandten Wärme, welche man auch durch Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen D direct messen könnte. Eine Bestimmung der einzelnen die specifische Wärme bei constantem Volumen zusammenstehenden Theile der Molecularbewegungswärme, der Atom- und Atomenwärme nach Hrn. Naumann, sowie der Versuch, einfache Beziehungen zwischen denselben aufzustellen, dürfte insofern noch verfrüht erscheinen, als in Folge der ungleichen Aenderungen der specifischen Wärmen mit der Temperatur, welche sich nicht allein auf die geringen Verschiedenheiten der Ausdehnungswärmen zurückführen lassen, sich für die verschiedenen Temperaturen ganz verschiedene Verhältnisse zwischen denselben ergeben würden.

Die Aenderungen der specifischen Wärmen der Gase mit der Temperatur lassen sich nicht aus der Abweichung derselben von dem permanenten Gaszustande erklären. Bei dem Ammoniak nämlich sind, trotzdem dasselbe weit mehr sich von dem permanenten Gaszustande entfernt, als Stickoxydul und Kohlensäure, wie sich aus dem Verhältniß der Werthe $\frac{P V}{P_1 V_1}$ ergibt, doch die Veränderungen mit der Temperatur weit geringer, als bei den ersteren

Dafs die Verschiedenheiten in den Ausdehnungscoëfficienten diese Veränderungen nicht bedingen können, folgt aus der geringen Verschiedenheit dieser für die verschiedenen Gase.

Auch aus etwaigen Aenderungen der specifischen Wärme des einen der das betreffende Gas zusammensetzenden Körper, etwa des Kohlenstoffs oder Stickstoffs, die Ursache der starken Aenderungen der specifischen Wärme abzuleiten, ist nicht wohl möglich. Denn erstens zeigt der Stickstoff selbst, wie die Versuche an der Luft beweisen, keine Aenderungen seiner specifischen Wärme mit der Temperatur; und ferner verändert sich auch nicht die specifische Wärme aller Kohlenstoffverbindungen (so die des Kohlenoxyds) mit der Temperatur. Man müßte bei diesem sonst mit Hrn. Fr. Weber¹⁾ annehmen, dafs der in ihm enthaltene Kohlenstoff wesentlich andere Eigenschaften als der in der Kohlensäure zeigt. Unmöglich ist es freilich nicht, dafs bei der Kohlensäure auch die Veränderung der specifischen Wärme des Kohlenstoffs mit zu dem Phänomen beiträgt.

Vielleicht läßt sich die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur dadurch erklären, dafs bei der Erwärmung der betreffenden Gase eine allmähliche Dissociation stattfindet, die eventuell nur in einer Lockerung²⁾ des Zusammenhangs der einzelnen Atome besteht, und der ein Wärmeverbrauch entspricht. Dafs bei der Zersetzung des Stickoxyduls sich eine Wärmeentwicklung zeigt, braucht der obigen Erklärung nicht zu widersprechen. Hr. Favre führt nämlich diese Wärmeentwicklung auf eine Verwandlung des im Stickoxydul enthaltenen activen Sauerstoffs in unactiven zurück. Bei den niedrigen, bei unseren Versuchen stattfindenden Temperaturen braucht die Dissociation aber noch nicht bis zur vollkommenen Zersetzung fortgeschritten zu seyn; es kann dann auch diese Umwandlung noch nicht stattgefunden haben.

Einer weiteren theoretischen Behandlung dieses Gegen-

1) Fr. Weber, Pogg. Ann. 1875, Bd. 154, p. 578.

2) Horstmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. II, p. 723.

standes müssen noch ausführlichere experimentelle Untersuchungen vorangehen. Es wird demnach meine erste Aufgabe seyn, die Versuche innerhalb weiterer Temperaturgränzen auszuführen und vor Allem auch die specifischen Wärmen der Dämpfe zu untersuchen. Ich habe bereits hierfür eine längere Reihe von Vorversuchen angestellt und dazu mit geringen Modificationen denselben Apparat benutzt, der schon für die vorliegende Arbeit gedient hat.

Die Mittheilung der hierauf bezüglichen Untersuchungen bleibt einer späteren Abhandlung vorbehalten.

II. Ueber die akustische Anziehung und Abstoßung;

von Dr. V. Dvořák,
Privadocenten in Prag.

Was die früheren Versuche von Guyot, Guthrie und Schellbach über diesen Gegenstand betrifft, so hat dieselben Bertin in den *Annales de Chimie et de Physique*, T. XXV, (1872), p. 199, übersichtlich zusammengestellt. Da ich die rein theoretischen Abhandlungen von Thomson (*Philos. Magazin* T. XLI) und Challis (ebendasselbst) bis jetzt nicht zu lesen bekam, so ist im Folgenden bloß auf die Untersuchungen von Guyot, Guthrie und Schellbach Rücksicht genommen.

Beobachtungen an transversal-schwingenden Stäben.

Schon Guyot (1834) untersuchte die Einwirkung eines transversal schwingenden Stabes auf ein kleines in der Nähe aufgehängtes Papierquadrat. Der Versuch ist in den *Annales de Chimie et de Physique* T. XXV, p. 200¹⁾, auf folgende Art beschrieben:

1) Auch diese Ann. 1834, Bd. 31, S. 640.