liefern würde. Ich bin von dem practischen Gesichtspunkte ausgegangen, dafs es viel bequemer ist, statt 35 Grove'scher oder Bunsen'scher oder 60 Daniell'scher Elemente nur 2 Elemente der erstern oder 5 der letztern Art von grofser Oberfläche und dabei 50 secundäre Elemente zu verwenden, die keiner beständig zu erneuernden Ladung und keiner weitem Sorgfalt bei ihrer Handhabung bedürfen. Es ist immer ein Gewinn, seine Aufmerksamkeit, statt sie auf eine grofse Anzahl von Gegenständen richten zu müssen, auf eine geringe Anzahl derselben beschränken zu können.

VII. *Ueber die Mischungswärmen und specifischen Wärmen von Flüssigkeitsgemischen;* *von Dr. A. Winkelmann,*

Privatdocent am Polytechnicum zu Aachen.

§. 1.

Es liegen über die Wärmeverhältnisse, welche bei Mischung verschiedener Flüssigkeiten auftreten, mannigfaltige Versuche aus älterer und neuerer Zeit vor.

Favre¹⁾ hat zahlreiche Versuche angestellt über die Wärmemengen, welche frei oder gebunden werden bei Mischung von Alkohol und Wasser und bei Mischung eines dieser beiden Bestandtheile mit andern. Die Untersuchungen wurden mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt und daher war es möglich die Wärmemengen zu bestimmen, ohne die specifischen Wärmen der Mischung und der Bestandtheile zu kennen. Favre giebt bei seinen Versuchen nicht an, welche Anfangstemperaturen die Bestandtheile im Moment ihrer beginnenden Mischung hatten,

1) Compt. Rend., T. LI. p. 316.

und deshalb allein schon lassen die von ihm gewonnenen Resultate keine Vergleichung zu. Ueberdies entbehrt man wegen Mangels der spec. Wärmen der Bestandtheile jeden Anhaltspunktes zur Beurtheilung der von ihm benutzten Flüssigkeiten, von denen mehrere in sehr verschiedener Zusammensetzung vorkommen.

In der ersten Arbeit, welche Bussy und Buignet¹⁾ über denselben Gegenstand mittheilen, werden nicht die Wärmemengen, welche bei Mischung zweier Flüssigkeiten verbraucht oder frei werden, sondern nur die Temperaturänderungen bestimmt, welche hervorgerufen werden. In einer spätern Arbeit²⁾ holen die Forscher diesen Mangel nach, indem sie die spec. Wärmen der Flüssigkeiten und ihrer Mischungen untersuchen und hierdurch im Stande sind, die Wärmemengen zu berechnen. Die Bestimmung der spec. Wärmen hatte außerdem den besondern Zweck zu zeigen, daß sich die Wärmewirkungen nicht allein durch die Differenz der spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile erklären lassen. Es wurde die Richtigkeit dieser Ansicht besonders durch die Untersuchung solcher Gemische bestätigt, welche trotz der Erhöhung der spec. Wärme der Mischung gegenüber jener der Bestandtheile zu einer Temperaturerhöhung Veranlassung geben. In Bezug auf die Methode, welche Bussy und Buignet in ihrer ersten Arbeit zur Ermittlung der Temperaturänderungen bei Mischung zweier Flüssigkeiten anwandten, ist aber zu bemerken, daß dieselbe keine genauen Resultate zu liefern im Stande war. Die Mischung der zu untersuchenden Flüssigkeiten geschah nämlich in einem Glase, und wurde nur die am Thermometer abgelesene Anfangs- und Endtemperatur berücksichtigt und in die Rechnungen eingeführt. Wenn auch bei der Mischung von Flüssigkeiten die Aenderung der Temperatur und die Erreichung des Maximum nach der einen oder andern Seite rasch vor sich geht, so ist doch der Einfluß der Umgebung während der

1) *Annales de Chimie et de Physique* 4. IV. p. 5.

2) *Compt. rend. T. LXIV.* p. 330.

Mischung und ganz besonders der Wasserwerth des Mischungsgefäßes nicht zu vernachlässigen. Daher sind die von Bussy und Buignet angegebenen Temperaturänderungen in jedem Falle zu klein, und die GröÙe dieses Fehlers hängt von der Menge der angewandten Substanzen, der spec. Wärme der Mischung und von der GröÙe der Temperaturänderungen selbst ab. Aus den Versuchsergebnissen ist besonders hervorzuheben, daß der Nachweis geliefert wurde, daß der Einfluß des Mengenverhältnisses bei Mischung zweier Flüssigkeiten so weit geht, daß durch denselben selbst der Sinn der Wärmewirkungen sich ändern kann, und außerdem, daß die Temperaturänderungen in keiner Beziehung zu der Änderung des Volumens stehen, welche die Flüssigkeiten durch die Mischung erleiden; es zeigte sich betreffs des Letztern vielmehr, daß neben den Flüssigkeiten, welche bei ihrer Mischung eine Temperaturerhöhung hervorrufen und ihr Volumen verkleinern, es auch solche gebe, welche eine Temperaturerniedrigung hervorbringen und ebenfalls ein kleineres Volumen nach der Mischung einnehmen.

Zunächst sind nun die Versuche zu nennen, welche Schüller¹⁾ zur Bestimmung der spec. Wärmen von Flüssigkeitsgemischen angestellt hat, auf die ich später noch ein Mal zurückkommen werde.

Fast zu gleicher Zeit mit Schüller haben Dupré und Page²⁾ Untersuchungen mitgetheilt über die spec. Wärme, Mischungswärme und Ausdehnung der Gemische von Aethylalkohol und Wasser und später ist von Dupré³⁾ allein eine Fortsetzung dieser Arbeit gegeben, welche sich auf Methylalkohol und Wasser bezieht. Bei der Berechnung dieser Versuche, welche mit großer Sorgfalt angestellt sind, ist leider ein Fehler begangen, welcher nicht ohne merklichen Einfluß auf die schließlichen Resultate seyn kann. Die Correction, welche an der beobachteten

1) Diese Ann. Ergbd. V. p. 116, 192.

2) Diese Ann. Ergbd. V. p. 221.

3) Diese Ann. Bd. CXLVIII. p. 236.

Temperaturänderung in Folge des Wärmeaustausches des Calorimeters mit der Umgebung anzubringen ist, wurde dadurch bestimmt, daß von dem Moment an, wo die Temperatur des Calorimeters wieder zu fallen begann, noch 30" resp. 45" die Temperatur beobachtet wurde, je nachdem 1' oder 1' 30" bis zu diesem Moment verflossen waren, und diese dann beobachtete Temperaturerniedrigung zu dem bestimmten Temperaturmaximum addirt wurde. Da auf den Gang des Thermometers im Calorimeter bis zum Momente des Fallens bei der bezeichneten Berechnung der Correction keine Rücksicht genommen ist, so kann dieselbe auf Genauigkeit keinen Anspruch erheben. Wenn nun diese Ungenauigkeit bei der Bestimmung der spec. Wärmen verhältnißmäßig wenig auf das Resultat einwirkt, da hier die Correction selbst sehr klein ist, so ist hingegen der Einfluß derselben bei Bestimmung der Mischungswärmen ein sehr bedeutender, indem bei diesen Größen die Correction häufig 0°,2 übersteigt. Auf die Folgerung, welche Dupré und Page aus ihren Versuchen ziehen und welche von Dupré auch in der spätern Abhandlung hervorgehoben wird, daß nämlich die Wärme, welche frei wird, wenn gleiche Mengen der Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden, proportional der Differenz der spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile sey, werde ich später zurückkommen.

Zuletzt ist noch eine Arbeit von Jamin ¹⁾ zu erwähnen, in welcher derselbe vier Versuchsreihen über die Temperaturen mittheilt, welche entstehen, wenn Wasser und Alkohol, welche unter einander verschiedene Temperaturen haben, mit einander gemischt werden. Er zeigt, daß, wenn für ein bestimmtes Verhältniß von Alkohol und Wasser bei bestimmten Temperaturen die durch Mischung entstandene Endtemperatur experimentell bestimmt ist, man alsdann für dasselbe Verhältniß, wenn die Temperaturen des Alkohols und des Wassers variirt werden, mit Hülfe der spec. Wärmen die Endtemperatur berech-

1) Compt. rend. T. LXXI. p. 27.

nen kann. Jamin scheint zu glauben, daß diese Berechnung mittels einer ihm eigenthümlichen Theorie geschehe, obgleich Sainte-Claire-Deville in dem Streit, welcher sich zwischen diesen beiden Forschern erhob, ganz richtig bemerkte, daß in derselben nichts Neues vorkomme. Die von Jamin zur Berechnung verwendete Formel enthält nämlich weiter nichts, als die von Person für Salzlösungen aufgestellte Beziehung zwischen der Temperatur, bei der die Lösung vor sich geht, und der eintretenden Temperaturerniedrigung, dieselbe Beziehung, deren allgemeine Anwendbarkeit die mechanische Wärmetheorie später begründete.

§. 2.

Im Anschluß an meine frühern Versuche über Salzlösungen¹⁾, welche zugleich die spec. Wärmen der Lösungen mit großer Genauigkeit abzuleiten gestatteten, habe ich verschiedene Flüssigkeitsgemische untersucht. Die Mischungen wurden bei verschiedenen Temperaturen hergestellt, ein Mal um hierdurch wieder die spec. Wärmen derselben bestimmen zu können, ferner um bei Berechnung der Mischungswärmen die Aenderung der spec. Wärme mit der Temperatur in Betracht zu ziehen. Da bei Mischung zweier Flüssigkeiten die Temperaturänderungen häufig sehr beträchtlich sind und die genannte Aenderung der spec. Wärmen selbst groß ist, so ist bei Berechnung der Mischungswärmen diese Aenderung wohl einer besondern Berücksichtigung werth. Die Versuche sollten zugleich darthun, ob die erwähnte von Dupré und Page gezogene Folgerung, deren sichere Constatirung allerdings, wie sich später noch besonders zeigen wird, einen sehr hohen Grad der Genauigkeit in der Differenz der spec. Wärmen der Bestandtheile und der Mischung beansprucht, in der That besteht, und ob, wenn dies der Fall, dieselbe sich auch auf andere Gemische als jene von Alkohol und Wasser ausdehnt. Wenn man bedenkt, daß der Mischungs-

1) Diese Ann. CXLIX p. 1 und 492.

vorgang sehr zusammengesetzter Art ist, bei welchem viele Einflüsse, die nach verschiedenen Seiten hin wirken, maßgebend sind, so erscheint die in Rede stehende Beziehung, wonach die durch Mischung hervorgerufene Wärmewirkung in einem so einfachen Verhältniß zu den spec. Wärmen steht, sehr wenig wahrscheinlich; daß dieselbe keineswegs für alle Flüssigkeitsgemische Geltung hat, folgt aus den Versuchen von Bussy und Buignet. Denn Alkohol und Chloroform geben je nach dem Mengenverhältniß bei ihrer Mischung zu einer Temperatur-Erniedrigung oder Erhöhung Veranlassung, während die spec. Wärme der Mischung für *alle* Verhältnisse größer, als die der Bestandtheile ist. Da diese Versuche bereits vorlagen, war es um so interessanter zu erfahren, ob für Alkohol-Wasser die erwähnte Beziehung wirklich bestehe oder nicht.

§. 3.

Die von mir angestellten Untersuchungen erstrecken sich auf die Gemische Alkohol-Wasser, Alkohol-Benzin, Alkohol-Schwefelkohlenstoff und Benzin-Schwefelkohlenstoff. Das zuerst genannte Gemisch wurde bei drei, die übrigen bei zwei Temperaturen untersucht. Bei den letztern wurde die Untersuchung deshalb auf zwei Temperaturen beschränkt, weil die Flüssigkeiten in den höhern Temperaturen so schnell verdampfen, daß die hierdurch hervorgebrachte Unsicherheit in der Bestimmung der nothwendigen Größen zu beträchtlich war.

Zunächst wurden die benutzten Flüssigkeiten in Bezug auf ihre spec. Wärmen untersucht und zwar, um die Abhängigkeit derselben von der Temperatur zu bestimmen, der Alkohol bei drei und die beiden übrigen bei zwei Temperaturen. Diesen Bestimmungen gemäß sind Formeln von der Form $k_t = a + bt + ct^2$ berechnet, wo k_t die spec. Wärme bei t° bezeichnet und bei welchen die Constante c für Benzin und Schwefelkohlenstoff gleich 0 gesetzt ist. Die Bestimmung der spec. Wärme geschah durch die Mischungsmethode, indem ein bestimmtes Gewicht von

Kupferspänen, welche in einem durchlöcherten Rührer enthalten waren, von einer bekannten Temperatur in der zu untersuchenden Flüssigkeit abgekühlt oder erwärmt wurde. Ich benutzte zu dieser Untersuchung ebenso wie zu derjenigen der Mischungswärmen das kleinere Calorimeter, welches in meiner frühern Abhandlung erwähnt ist.

Zur Bestimmung der Mischungswärmen wurde die eine der beiden Flüssigkeiten in eine dünnwandige Glaskugel gefüllt, welche eine hinreichend lange Röhre als Handhabe besaß. Sollten die Versuche bei einer andern Temperatur, als die des Zimmers war, ausgeführt werden, so wurden die gefüllten und oben durch einen Pfropfen verschlossenen Röhren in ein Quecksilberbad gesetzt, welches nahezu die Temperatur hatte, bei welcher die Mischung vor sich ging. Das Quecksilberbad stand in einem Oelbad und wurde dieses mittels eines Sandbades entweder durch eine Flamme bis zu der erwünschten Temperatur erwärmt und bei dieser erhalten oder durch einen mit Schnee gefüllten Eimer, in welchen dasselbe eingelassen wurde, bis in die Nähe von 0° abgekühlt. Direkt vor dem Versuch wurde die zweite Flüssigkeit, welche, je nachdem der Versuch bei einer höhern oder niedrigern Temperatur, als die des Zimmers war, ausgeführt werden sollte, eine etwas höhere oder niedrigere Temperatur hatte, als das Quecksilberbad besaß, in dem Calorimeter abgewogen und dann in dieses die gefüllte Glaskugel gebracht. Mit der letztern wurde zuerst einige Zeit in dem Calorimeter gerührt, um die kleinen Temperaturdifferenzen zwischen dem Calorimeter und der Glaskugel auszugleichen, und dann dieselbe in dem Calorimeter zerbrochen. Die Kugel wurde deshalb nicht direkt nach dem Einbringen in das Calorimeter zerbrochen und die etwaige Temperaturdifferenz in Betracht gezogen, weil dieses Einbringen, besonders wenn die Kugel eine gewisse GröÙe überschritt, wegen der Vorsicht, welche auf das Thermometer verwandt werden mußte, zuviel Zeit in Anspruch nahm, um nicht auf die Temperatur der Kugel von Einfluß zu seyn. In Bezug auf die

Aufstellung des Calorimeters genügt es auf die schon gedachte Abhandlung zu verweisen, da dort derselbe Apparat verwendet wurde; ebenso schließt sich im Uebrigen die Versuchsmethode der dort mitgetheilten vollständig an.

§. 4.

Da bei der Berechnung der Versuche die spec. Wärme der Flüssigkeiten als von der Temperatur abhängig eingeführt ist, so ist kurz zu erwähnen, welche Bedeutung die aus den Versuchen abgeleitete spec. Wärme der Mischungen hat und wie sich hieraus die Berechnung der Mischungswärme gestaltet.

Als Beispiel möge Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewählt seyn, und es werde 1 Grm. Alkohol mit p Grm. Schwefelkohlenstoff gemischt. Wenn die Mischung bei t^0 , geschieht, trete die Temperaturerniedrigung α_1 ein, und geschieht sie bei t^0_2 , wo $t_2 > t_1$ seyn soll, so sey α_2 die Temperaturerniedrigung.

Die spec. Wärme des Alkohols sey $k_1 = a_1 + b_1 t + c_1 t^2$
 " " " " Schwefelk. " $k_2 = a_2 + b_2 t$
 " " " der Mischung " k_3 .

Es besteht dann bekanntlich, wenn auf den Wasserwerth des Calorimeters usw., welcher sich leicht einführen läßt, keine Rücksicht genommen wird, folgende Gleichung:

$$\int_{t_1}^{t_2} k_1 dt + \int_{t_1}^{t_2} p \cdot k_2 dt + \int_{t_2 - \alpha_2}^{t_2} (1 + p) k_3 dt = \int_{t_1 - \alpha_1}^{t_1} (1 + p) k_3 dt + \int_{t_1}^{t_2} (1 + p) k_3 dt$$

oder

$$\int_{t_1}^{t_2} (k_1 + p k_2) dt = \int_{t_1 - \alpha_1}^{t_2 - \alpha_2} (1 + p) k_3 dt.$$

Bezeichnet man nun mit m die mittlere spec. Wärme der Mischung zwischen den Temperaturen $(t_1 - \alpha_1)$ und $(t_2 - \alpha_2)$, so ist

$$\int_{t_1 - \alpha_1}^{t_2 - \alpha_2} k_s dt = m (t_2 - \alpha_2 - (t_1 - \alpha_1))$$

und daher

$$m = \frac{1}{(1+p)[t_2 - \alpha_2 - (t_1 - \alpha_1)]} \int_{t_1}^{t_2} (k_1 + p k_2) dt$$

$$= \frac{(\frac{1}{2}c_1 + \frac{1}{4}b_1)(t_2 + t_1) + \frac{1}{8}c_1(t_2^2 + t_1^2) + (t_2 + t_1)^2 + p(a_2 + \frac{1}{2}b(t_2 + t_1))}{(1+p)[t_2 - \alpha_2 - (t_1 - \alpha_1)]}$$

Man erhält also durch die Untersuchung der Mischungswärmen bei zwei Temperaturen nur die mittlere spec. Wärme der Mischung zwischen zwei bestimmten Temperaturgränzen. Vermittels dieser läßt sich aber nicht die Mischungswärme selbst berechnen, sondern hierzu ist wieder die Kenntniß der Abhängigkeit der spec. Wärmen von der Temperatur erforderlich. Da die Temperaturgränzen, innerhalb welcher die mittlere spec. Wärme der Mischung bestimmt ist, nahe bei den Temperaturen liegen, bei welchen die Mischung stattfindet, so wird man jedenfalls nur sehr wenig von der Wahrheit abweichen, wenn man annimmt, daß innerhalb der Temperaturgränzen, welche die Versuche darbieten, das Verhältniß der spec. Wärme der Mischung zur mittleren spec. Wärme der Bestandtheile in demselben Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur sey. Die Annahme sagt also, daß

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} (1+p) k_3 dt}{\int_{t_1}^{t_2} (k_1 + p k_2) dt} = v \text{ sey,}$$

welche Gröfse v sich nicht ändert, wenn man die Gränzen der beiden Integrale gleichmäfsig ändert und bei dieser Aenderung innerhalb der Temperaturgränzen bleibt, welche durch die Versuche bestimmt werden.

Da das Integral $\int_{t_1 - \alpha_1}^{t_2 - \alpha_2} k_3 dt$ bekannt ist, so läfst sich v bestimmen; es ist nämlich

$$v = \frac{m [(t_2 - \alpha_2) - (t_1 - \alpha_1)] (1+p)}{\int_{t_1 - \alpha_1}^{t_2 - \alpha_2} (k_1 + p k_2) dt.}$$

Bei den Versuchen mit Alkohol und Wasser konnte die gemachte Annahme, da die Untersuchung bei drei Temperaturen durchgeführt wurde, in etwa einer Prüfung unterzogen werden.

Man erhielt dort für die mittlere spec. Wärme der Mischung zwischen verschiedenen Temperaturgränzen zwei unabhängig von einander ermittelte Werthe und dadurch auch zwei Verhältniszahlen. Nahm man das Mittel dieser Verhältniszahlen und berechnet dann unter Annahme der eben gemachten Voraussetzung rückwärts die mittlere spec. Wärme der Mischung, so war die Differenz der so bestimmten gegenüber der direkt gefundenen spec. Wärme der Mischung immer nur sehr klein. Dieselbe erreichte in allen Fällen nur ein Mal 0,6 Proc. und fiel bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen nach verschiedenen Seiten aus, so dafs sich daraus ergibt, dafs die Versuche nicht die Genauigkeit hatten, um die etwaige geringe Aenderung der Verhältniszahl der spec. Wärme der Mischung

und der Bestandtheile mit der Temperatur zu bestimmen. Daher ist die oben gemachte Voraussetzung bei der erreichbaren Genauigkeit in den Versuchen vollständig gerechtfertigt.

Vermittels derselben läßt sich leicht die Wärme bestimmen, welche bei der Mischung zweier Flüssigkeiten verbraucht oder frei wird. Für das gewählte Beispiel von 1 Grm. Alkohol und p Grm. Schwefelkohlenstoff, ist diese Wärmemenge, wenn die Mischung bei der Temperatur t_1 vor sich geht,

$$\begin{aligned} \lambda_{,1} &= \int_{t_1 - \alpha_1}^{t_1} (1 + p) k_1 dt = v \int_{t_1 - \alpha_1}^{t_1} (k_1 + p k_2) dt \\ &= \alpha_1 v \left\{ \alpha_1 + \frac{b_1}{2} (2 t_1 - \alpha_1) + \frac{c_1}{6} (t_1^2 + (t_1 - \alpha_1)^2 \right. \\ &\quad \left. + (2 t_1 - \alpha_1)^2) + p \left(\alpha_2 + \frac{b_2}{2} (2 t_1 - \alpha_1) \right) \right\}. \end{aligned}$$

Ebenso lassen sich mittels derselben Annahme die verschiedenen Versuche, welche nicht dieselbe Anfangstemperatur haben, auf eine gleiche reduciren; da die Formel der eben angegebenen ganz ähnlich gebaut ist, wird es überflüssig seyn, dieselbe hier anzuführen.

§. 5.

Die Untersuchung wurde so angestellt, daß bei derselben Temperatur für jedes Mengenverhältniß der Mischung, wenigstens zwei Versuche gemacht wurden; ich will mich indess darauf beschränken für je zwei zusammengehörigen Versuche einzelne Daten mitzutheilen, und ebenso bei den spec. Wärmen der benutzten Flüssigkeiten nur die Resultate, welche zur Bestimmung der aufzustellenden Formeln dienten. Es sey noch erwähnt, daß bei der Bestimmung der spec. Wärmen Thermometer verwandt wurden, welche in 0°,02 getheilt waren und bei Untersuchung der Mischungswärmen außerdem auch ein solches, welches eine Theilung in 0°,04 besaß.

Alkohol. spec. Gewicht ¹⁾ 0,7946 bei 16°,03

spec. Wärme.	Temperaturgrößen.	
0,58081	3,82	4,99
0,57961	4,49	5,67
0,60004	16,33	17,36
0,60254	16,61	17,73
0,62281	27,29	28,32
0,62219	27,23	28,03
0,62307	27,35	28,18

Aus vorstehenden Zahlen berechnet sich

$$k_t = 0,57321 + 0,001443t + 0,0000122t^2$$

Benzin. spec. Gewicht 0,6986 bei 16°,50

0,5250	3,32	4,61
0,5257	4,08	5,22
0,5272	17,65	18,89
0,5296	17,95	19,06

$$k_t = 0,5244 + 0,000220t$$

Schwefelkohlenstoff. spec. Gewicht 1,2665 bei 16°,06

0,2575	4,47	5,88
0,2603	4,89	6,27
0,2567	4,57	6,01
0,2596	5,27	6,59
0,2595	16,08	17,50
0,2618	17,40	18,62
0,2607	17,42	18,55

$$k_t = 0,2575 + 0,000182t.$$

1) Die angegebenen spec. Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4° als Einheit.

Tabelle I.
Alkohol — Wasser.

Alkohol in 10 Misch.	Mischungs- temperatur	Mischungswärmen für			spec. Wärme der Mischung bei 0°	Verhältnis der spec. Wärme $\frac{v}{v}$
		1 Gramm Alkohol	1 Gramm Wasser	10 Gramm Mischung		
1	28,8	43,25				
	19,2	49,62				
	2,5	62,72				
2	0	63,68	7,076	63,68	1,0268	1,0729
	29,6	34,63				
	19,3	40,91				
3	2,4	52,36				
	0	53,40	13,35	106,80	1,0401	1,1372
	29,1	25,33				
4	19,5	30,22				
	3,1	38,50				
	0	40,06	17,17	120,18	1,0106	1,1727
5	29,7	16,73				
	17,2	21,36				
	4,2	25,77				
6	0	27,42	18,28	109,68	0,9726	1,1724
	28,9	11,07				
	17,2	14,12				
7	3,7	17,11				
	0	18,11	18,11	90,55	0,9061	1,1519
	30,1	5,635				
8	18,0	8,800				
	4,8	10,900				
	0,0	11,809	17,71	70,86	0,8446	1,1354
9	29,9	3,912				
	18,2	5,450				
	5,1	6,619				
10	0	7,416	17,30	51,91	0,7813	1,1142
	29,9	2,124				
	18,5	2,922				
11	4,3	3,866				
	0	4,161	16,64	33,29	0,7116	1,0805
	29,0	1,088				
12	16,9	1,477				
	3,7	1,957				
	0	2,050	18,45	18,45	0,6448	1,0469

Tabelle II.
Alkohol — Benzin.

Alkohol in 10 Misch.	Mischungs- temperatur	Mischungswärmen für			spec. Wärme der Mischung bei 0°	Verhältniß der spec. Wärme $\frac{v}{p}$
		1 Gramm Benzin	1 Gramm Alkohol	10 Gramm Mischung		
1	15,2	1,438				
	3,1	1,147				
	0	1,074	9,666	9,666	0,5502	1,0404
2	14,9	2,003				
	5,3	1,723				
	0	1,569	6,276	12,552	0,5572	1,0433
3	14,8	2,505				
	5,6	2,236				
	0	2,067	4,823	14,469	0,5594	1,0378
4	14,7	3,009				
	5,3	2,695				
	0,0	2,536	3,804	15,316	0,5630	1,0351
5	0	3,134 ¹⁾	3,134	15,670		
6	15,0	4,102				
	5,9	3,830				
	0	3,656	2,437	14,624	0,5654	1,0212
7	15,0	4,832				
	4,8	4,629				
	0	4,538	1,945	13,614	0,5643	1,0103
8	14,8	5,470				
	5,2	5,339				
	0	5,274	1,319	10,548	0,5660	1,0046
9	15,0	6,351				
	3,6	6,145				
	0	6,092	0,677	6,092	0,5700	1,0029

1) Der Werth 3,134 ist durch Interpolation gefunden und aus demselben der Werth 15,670 bestimmt.

Tabelle III.

Alkohol — Schwefelkohlenstoff.

Alkohol in 10 Misch.	Mischungs- temperatur	Mischungswärmen für			spec. Wärme der Mischung bei 0°	Verhältnis der spec. Wärme $\frac{v}{v}$
		1 Gramm Schwefelk.	1 Gramm Alkohol	10 Gramm Mischung		
2	15,4	2,586				
	4,1	2,201				
	0	2,064	8,256	16,512	0,3474	1,0826
3	15,0	3,251				
	4,8	3,019				
	0	2,906	6,781	20,342	0,3662	1,0455
4	15,2	4,190				
	5,5	3,826				
	0	3,624	5,436	21,744	0,4058	4,0573
5	15,9	5,004				
	4,0	4,547				
	0	4,398	4,398	21,990	0,4340	1,0451
6	15,5	5,553				
	3,8	5,283				
	0	5,201	3,467	20,804	0,4558	1,0199
7	15,3	6,205				
	3,2	6,014				
	0,0	5,960	2,554	17,880	0,4833	1,0100
8	15,2	7,044				
	4,2	6,694				
	0	6,557	1,639	13,114	0,5164	1,0124
9	15,1	7,715				
	3,3	7,200				
	0	7,045	0,783	7,045	0,5460	1,0081

Tabelle IV.

Benzin — Schwefelkohlenstoff.

Benzin in 10 Misch.	Mischungs- temperatur	Mischungswärmen für			spec. Wärme der Mischung bei 0°	Verhältniß der spec. Wärme $= v$
		1 Gramm Benzin	1 Gramm Schwefelk.	10 Gramm Mischung		
1	15,1	7,110				
	4,2	7,161				
	0	7,172	0,797	7,172	0,2858	0,9987
2	15,6	5,713				
	4,2	5,791				
	0,0	5,807	1,452	11,614	0,3098	0,9964
3	14,6	4,715				
	4,7	4,811				
	0	4,856	2,081	14,578	0,3347	0,9915
4	0	3,992 ¹⁾	2,661	15,968		
5	14,4	3,091				
	5,0	3,154				
	0	3,197	3,197	15,985	0,3871	0,9902
6	14,6	2,433				
	3,7	2,492				
	0	2,511	3,766	15,066	0,4146	0,9925
7	13,7	1,750				
	2,9	1,782				
	0	1,787	4,170	12,509	0,4424	0,9958
8	14,5	1,137				
	4,5	1,143				
	0	1,150	4,600	9,200	0,4702	0,9982
9	14,7	0,555				
	3,8	0,560				
	0	0,562	5,058	5,058	0,4973	9,9992

1) Die Werthe 3,992 und 2,661 sind durch Interpolation bestimmt und aus denselben 15,968 berechnet.

§. 6.

Was die Genauigkeit der Versuche angeht, so ist zunächst zu bemerken, daß bei Bestimmung der spec. Wärmen der Flüssigkeiten, wie eine Vergleichung der verschiedenen Werthe erkennen läßt, ein Fehler von 1 Proc. wohl nicht überschritten ist; in Bezug auf die übrigen Versuche gilt aber die Bemerkung, daß die erreichte Genauigkeit nicht entfernt so groß ist, als die in meinen früheren Abhandlungen, welche sich auf Salzlösungen bezogen, angegebene.

Es ist bei den Untersuchungen mit Flüssigkeitsgemischen eine Fehlerquelle vorhanden, welche sich selbst mit der größten Sorgfalt nur annähernd vermeiden läßt. Durch eine kleine Unregelmäßigkeit im Rühren während des Versuches wird die Verdampfungsgeschwindigkeit der leicht verdampfenden Flüssigkeiten derartig geändert, daß dieser Einfluß in dem Gang des Thermometers erkennbar ist. Dieser Nachtheil wird nicht dadurch aufgehoben, daß die Mischung von Flüssigkeiten viel schneller vor sich geht, als die Lösung von Salzen. Denn es haben nicht zugleich mit der Mischung die Glaskugel und das Calorimeter die neue Temperatur angenommen; letzteres muß aber der Fall seyn, — und darum dauert der Versuch etwas länger, als bloß zur Mischung der Flüssigkeiten erforderlich wäre — um die Wasserwerthe der beiden Größen in die Rechnung einführen zu können.

Ohne eine genaue Berechnung des Einflusses der verschiedenen Fehlerquellen auf die einzelnen Resultate hier durchzuführen, will ich nur, indem ich mich im Uebrigen auf die gedachte Abhandlung beziehe, einige Beispiele anführen, um einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der erreichbaren Genauigkeit in den spec. Wärmen der Mischung und den Mischungswärmen zu gewähren.

Bei der Mischung von Alkohol und Wasser zu gleichen Theilen sey ein Fehler von $0^{\circ},06$, — d. i. 1 Proc der beobachteten Temperaturänderung — in der Bestim-

mung der Differenz der Temperaturänderungen angenommen. Derselbe verursacht bei einer Differenz von $11^{\circ},7$ in den Anfangstemperaturen einen Fehler von 0,6 Proc. in der spec. Wärme der Mischung und bei einer Differenz von $25^{\circ},2$ einen Fehler von 0,3 Proc. Wenn bei der Mischung von Schwefelkohlenstoff und Benzin zu gleichen Theilen der analoge Fehler angenommen wird, so beträgt der Fehler in der spec. Wärme der Mischung 0,4 Proc. und bei einer Mischung, welche auf 20 Benzin 80 Schwefelkohlenstoff enthält, nur 0,3 Proc.

Wie man sieht, werden trotz beträchtlicher Fehler in den Temperaturänderungen, welche bei weitem den größten Einfluß aller Fehler ausüben, die Fehler in den spec. Wärmen der Mischungen noch nicht bedeutend. Es ist aber zu beachten, daß die ganze Rechnung sich auf die spec. Wärme der Bestandtheile gründet und daß die hier vorkommenden Fehler in demselben Verhältniß in die spec. Wärmen der Mischungen eingehen. Wenn man dies Alles in Rechnung zieht, so wird man jedenfalls die Genauigkeit nicht zu hoch greifen, wenn man annimmt, daß ein Fehler von 2 Proc. in der spec. Wärme der Mischung und ein Fehler von 1 Proc. in der Differenz der spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile nicht überschritten ist.

Für die Mischungswärme gilt zunächst, daß der Fehler in der spec. Wärme der Mischung für sie maßgebend ist, wodurch also nach dem eben Gesagten höchstens ein Fehler von 2 Proc. entsteht, welchem sich im ungünstigsten Falle noch der Fehler in der Temperaturerniedrigung hinzufügt, so daß hier als Gränze ein Fehler von 2,5 Proc. zugegeben werden muß.

§. 7.

Betrachtet man zunächst die Tabellen II, III, IV, welche die Resultate solcher Flüssigkeiten enthalten, die bei ihrer Mischung eine Temperaturerniedrigung hervorrufen, so sieht man, daß die bei der Mischung von 1 Grm. eines Bestandtheiles mit verschiedenen Mengen des an-

dem Bestandtheiles verbrauchte Wärmemenge um so größer ist, je größer die zweite Menge ist. Es besteht also hier dieselbe Regelmäßigkeit, welche auch für Salze in niedrigeren Temperaturen gilt, daß nämlich die bei der Lösung verbrauchte Wärmemenge zugleich mit der angewandten Wassermenge wächst. Eine nähere Beziehung, welche die Wärmemenge, die zur Mischung von 1 Grm. des einen Bestandtheiles in eine bestimmte Menge des andern Bestandtheiles verbraucht wird, in ein einfaches Verhältniß zu dieser zweiten Menge setzt, besteht übrigens nicht.

Vergleicht man in denselben Tabellen die Wärmemengen mit einander, um 10 Grm. Mischung unter verschiedenen Mengenverhältnissen darzustellen, so findet man, daß das Maximum immer dort liegt, wo die Mischung aus gleichen Theilen der Bestandtheile besteht; von hieraus gerichtet nehmen die Wärmemengen nach einer Seite hin schneller ab, als nach der andern. Die schnellere Abnahme zeigt sich bei den drei betrachteten Gemischen nach jener Seite, wo in der Mischung der Bestandtheil überwiegend ist, welcher die größere spec. Wärme besitzt. Es würde voreilig seyn, auf Grund dieses Ganges einen Zusammenhang zwischen den betrachteten Größen vorauszusetzen; aber jedenfalls verdient der Umstand besonders hervorgehoben zu werden.

Die Wärmeverhältnisse bei der Mischung von Alkohol und Wasser bilden eine besondere Gruppe. Denn während man nach den oben mitgetheilten Versuchen erwarten sollte, daß die Wärmemenge, welche bei Mischung von 1 Grm. Alkohol in p Grm. Wasser frei wird, um so *kleiner* sey, je *größer* p ist, findet gerade das Umgekehrte Statt; es wird also mehr Wärme frei, wenn 1 Grm. Alkohol mit einer größeren Wassermenge gemischt wird, als mit einer kleinern. Aber auch diese Erscheinung findet in gewisser Weise ein Analogon bei der Lösung von Salzen. Ich habe nämlich nachgewiesen, daß die bei der Lösung von Salzen vorhin erwähnte Regelmäßigkeit nur innerhalb gewisser Temperaturgränzen besteht, wenigstens

daß es eine obere Temperaturgränze giebt; so habe ich besonders gezeigt, daß, wenn in der Nähe von 70° 1 Grm. Chlornatrium in verschiedene Wassermengen gelöst wird, die verbrauchte Wärmemenge um so kleiner ist, je größer die Wassermenge ist und daß, wenn man noch wenige Grade höher geht, die bei der Lösung frei werdende Wärmemenge um so größer wird, je größer die angewandte Wassermenge ist. Man hat also dort dasselbe, wie hier bei Alkohol und Wasser, wenn die Wärmemenge auf 1 Grm. Alkohol bezogen wird.

Während aber die Zahlen, welche die frei werdende Wärmemenge bei Mischung von 1 Grm. Alkohol mit verschiedenen Wassermengen darstellen, einen gleichmäßigen Verlauf zeigen, indem dieselben immer zugleich mit der Wassermenge wachsen, lassen die Wärmemengen, die bei Mischung von 1 Grm. Wasser mit verschiedenen Alkoholmengen frei werden, gar keine bestimmte Beziehung zur Alkoholmenge erkennen. Die Werthe steigen von 7,08 bis zu 18,28 an, fallen dann bis 16,64 und erreichen zuletzt den Werth 18,45. Es ist nicht möglich, diesen eigenthümlichen Gang durch Beobachtungsfehler zu erklären, da man dieselben dann viel größer annehmen müßte, als die vorhin berechneten Gränzen erlauben. Zudem lassen die Zahlen, welche von Dupré und Page gefunden sind, ganz denselben Gang erkennen. Diese Forscher haben die Wärmemenge bestimmt, welche frei wird, wenn 5 Grm. Mischung bei verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt wird. Ich stelle in der folgenden Tabelle diese Zahlen, welche sich auf eine Anfangstemperatur in der Nähe von 17° beziehen, mit den daraus berechneten und von mir gefundenen zusammen.

Alkohol in 10 Misch.	Dupré und Page			Winkelmann	
	Wärmemengen für			Wärmemengen für	
	5 Gramm Mischung	1 Gramm Alkohol	1 Gramm Wasser	1 Gramm Alkohol	1 Gramm Wasser
1	26,685	53,37	5,93	63,68	7,08
2	43,954	43,95	10,99	53,40	13,35
3	47,980	31,99	13,71	40,06	17,17
4	44,863	22,43	14,95	27,42	18,28
5	38,809	14,23	13,23	18,11	18,11
6	27,262	9,09	13,63	11,81	17,71
7	18,820	5,38	12,55	7,42	17,30
8	12,477	3,13	12,47	4,16	16,64
9	7,702	1,71	15,40	2,05	18,45

Wenn man in vorstehender Tabelle die 4. und letzte Reihe, welche die Wärmemengen für 1 Grm. Wasser angeben, mit einander vergleicht, so wird man finden, daß der Gang in beiden ganz derselbe ist, d. h. sie fallen und steigen zugleich. Dieser eigenthümliche Gang bei den Gemischen von Alkohol und Wasser zeigt besonders deutlich, daß der Mischungsproceß zweier Flüssigkeiten sehr zusammengesetzter Art ist.

Vergleicht man in Tabelle I noch die Wärmemengen mit einander, welche bei Herstellung von 10 Grm. Mischung frei werden, so zeigt sich, daß das Maximum dort liegt, wo in der Mischung 3 Grm. Alkohol und 7 Grm. Wasser enthalten ist und daß von hier aus die Wärmemengen nach beiden Seiten hin abnehmen. Auch dieser Umstand läßt erkennen, daß die Alkohol-Wasser-Gemische sich von den übrigen untersuchten Gemischen wesentlich unterscheiden. Denn da dort die größte Wärmemenge zuzuführen ist, um eine Mischung herzustellen, welche gleiche Mengen der Bestandtheile enthält, so müßte hier für dasselbe Mischungsverhältniß unter Voraussetzung der Gleichmäßigkeit die kleinste Wärmemenge abzuführen seyn.

Es ist dies aber nicht der Fall und es steht überhaupt der Gang der Zahlen, welche die frei werdende Wärmemenge angeben, in keiner Beziehung zu jenen, welche bei den übrigen Gemischen die abzuführende Wärmemenge darstellen.

§. 8.

Die von Dupré und Page aus ihren Versuchen gezogene Folgerung, welche schon in der Einleitung erwähnt wurde, wird durch meine Versuche nicht bestätigt. Dupré und Page fanden die constante Zahl 341,1, wenn sie die zur Herstellung von 5 Grm. Mischung unter verschiedenen Mischungsverhältnissen frei werdende Wärmemenge durch die Differenz der spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile dividirten. Führe ich dieselbe Rechnung durch bei den Wärmemengen, welche bei Herstellung von 10 Grm. Mischung frei werden, so finde ich nicht eine constante Zahl, sondern eine stetig abnehmende. Die folgende Tabelle giebt die einzelnen Werthe an.

Reihe I enthält die Wärmemengen, welche durch 10 Grm. Mischung bei 0° erzeugt werden.

Reihe II die Differenz der spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile für 0°.

Reihe III die Quotienten der in I und II gegebenen Zahlen.

Alkohol in 10 Misch.	I	II	III
1	63,68	0,0698	912
2	106,80	0,1255	853
3	120,18	0,1506	853
4	109,68	0,1430	797
5	90,55	0,1195	769
6	70,86	0,1005	756
7	51,91	0,0801	705
8	32,29	0,0530	648
9	18,45	0,0289	637

Die dritte Reihe zeigt, daß die Quotienten bis auf eine kleine Unterbrechung (bei 8) ganz stetig abnehmen; da außerdem die Unterschiede in diesen Quotienten beträchtlich sind, so folgt, daß meine Versuche der von Dupré und Page aufgestellten Beziehung direkt widersprechen. Eine kurze Betrachtung der Fehlergrößen in der Bestimmung der spec. Wärmen genügt übrigens, um den Nachweis zu liefern, daß die Versuche von Dupré und Page nicht den Grad von Genauigkeit besitzen, um die aufgestellte Beziehung auch nur mit einiger Sicherheit zu begründen. Wenn man nur einen Fehler von 1 Proc. in den spec. Wärmen der Mischung voraussetzt, so werden die Aenderungen in der Differenz der spec. Wärmen und dadurch auch in den Quotienten schon ganz bedeutend. Um dies zu zeigen, will ich für einige Mischungsverhältnisse die in Rede stehenden Aenderungen angeben. Für 1 Grm. Alkohol auf 10 Mischung erfährt die von Dupré und Page bestimmte Differenz der spec. Wärmen eine Aenderung von 0,0753 auf 0,0856, — d. i. 13 Proc.; — für 5 Alkohol von 0,1042 auf 0,1132 — d. i. 10 Proc. — für 8 Alkohol von 0,0335 auf 0,0405 — d. i. 21 Proc.; — für 9 Alkohol von 0,0138 auf 0,0203 — d. i. 47 Proc.

Um denselben Bruchtheil als sich diese Differenzen ändern, würden sich auch unter Annahme der von Dupré und Page gezogenen Folgerungen die darnach berechneten Wärmemengen oder unter Festhaltung der Wärmemengen die Quotienten ändern.

Aus den Versuchen von Dupré und Page geht aber hervor, daß die verschiedenen Werthe, welche für die spec. Wärme derselben Mischung erhalten wurden, sich mehrfach um 1 Proc. unterscheiden; es ist daher die Genauigkeit jener Versuche bei weitem nicht hinreichend, um der mehrfach bezeichneten Beziehung eine irgendwie sichere Grundlage zu geben. Dupré hat zwar in der zweiten der früher erwähnten Abhandlungen dieselbe Folgerung aus der Untersuchung der Gemische von Methylalkohol und Wasser gezogen; das eben Gesagte gilt aber in noch größerm

Mafsstabe auch von diesen Versuchen, bei welchen die Differenz der spec. Wärmen viel kleiner gefunden wurde und daher ein Fehler in der spec. Wärme der Mischung einen grössern Einflufs auf jene Differenz und dadurch auch auf die Quotienten ausübt. Ueberlegt man, dafs meine Versuche einen derartigen Gang zeigen, dafs der in Frage stehende Quotient nicht etwa hin- und herschwankt, sondern stetig abnimmt, so wird man in Verbindung mit der eben angestellten Betrachtung die Ueberzeugung gewinnen, dafs die von Dupré und Page aufgestellte Beziehung nicht der Wahrheit entspricht.

§. 9.

Einer Vergleichung der gefundenen Zahlenwerthe selbst mit denen anderer Beobachter und der sich daraus ergebenden Uebereinstimmung oder Nichtübereinstimmung ist nur dann eine besondere Bedeutung beizulegen, wenn in beiden Fällen mit denselben oder annähernd gleichen Substanzen operirt wurde.

Der von Dupré und Page zu den Versuchen benutzte Alkohol weicht sowohl in der spec. Wärme als auch in dem spec. Gewicht nur wenig von jenem ab, welchen ich bei meinen Versuchen verwandte. Die spec. Wärme ist nach Dupré und Page 0,6043 zwischen den Temperaturen $17^{\circ},4$ und $20^{\circ},5$; für dasselbe Temperaturintervall habe ich, wie aus den früher angegebenen Zahlen hervorgeht, 0,6049 gefunden. Das spec. Gewicht wird von Dupré und Page bei $15^{\circ},5$ zu 0,7932 ¹⁾ angegeben, während das von mir bestimmte bei $16^{\circ},03$ 0,7946 ist, bezogen auf Wasser von 4° gleich 1.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe für die spec. Wärmen und Mischungswärmen zusammengestellt, welche von Dupré und Page einerseits und mir andererseits bestimmt wurden.

Die Reihen I und III enthalten die Wärmemengen, die

1) Auf welche Einheit Dupré und Page das spec. Gewicht beziehen, ist nicht angegeben.

durch 5 Grm. Mischung erzeugt werden; dieselben beziehen sich auf die Anfangstemperatur 17°.

Die Reihen II und IV enthalten die spec. Wärmen der Mischungen für das Temperaturintervall 17°,4 und 20,5

Alkohol in 10 Misch.	Dupré u. Page		Winkelmann	
	I	II	III	IV
1	26,68	1,0358	25,90	1,0302
2	43,95	1,0436	42,70	1,0474
3	47,98	1,0260	47,23	1,0337
4	44,86	0,9680	42,60	0,9872
5	35,58	0,9063	35,02	0,9243
6	27,26	0,8433	26,72	0,8662
7	18,82	0,7344	19,05	0,8060
8	12,48	0,7169	12,06	0,7389
9	7,70	0,6576	6,54	0,6746

Wie man sieht, weichen die Zahlen nicht unbeträchtlich von einander ab; während aber diese Abweichungen bei den spec. Wärmen regelmässig verlaufen, indem die von Dupré und Page bestimmten Werthe — mit Ausnahme des ersten, welcher sich auf eine Mischung, die auf 9 Theile Wasser einen Theil Alkohol enthält bezieht, — sämmtlich kleiner als die meinigen sind und den grössten Unterschied bei jenen Gemischen zeigen, welche grosse Alkoholmengen enthalten, sind jene bei den Mischungswärmen ganz unregelmässig.

In Bezug auf die letzteren ist aber, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, zu bemerken, dass die von Dupré und Page an den Temperaturerhöhungen angebrachten Correctionen nicht genau berechnet sind und sehr beträchtliche Grössen erreichen. Dieselben überschreiten häufig 0°,2 und gehen 1 Mal bis zu 0°,4, während bei meinen Versuchen die grösste Correction nur 0°,13 beträgt. Es ist daraus zu schliessen, dass bei jenen Versuchen das

Calorimeter nur mangelhaft gegen den Einfluß der Umgebung geschützt war, was jedenfalls die Genauigkeit der Resultate vermindern mußte.

Was die spec. Wärmen der Mischungen anlangt, so ist hier ein Umstand hervorzuheben, welcher aus der Abhandlung Schüller's „Ueber die spec. Wärmen von Flüssigkeitsgemischen“ sich ergibt. Schüller giebt dort nämlich eine Vergleichung der von ihm und von Dupré und Page gefundenen Werthe für die spec. Wärmen der Mischungen, aus welcher hervorgeht, daß die Differenzen nur 2 Mal 1 Proc. überschreiten. Die spec. Wärme des von Schüller benutzten Alkohols ist aber um mehr als 4 Proc. kleiner, als jene von Dupré und Page angegebene; dieselbe berechnet sich aus der Formel von Schüller für das Temperaturintervall 17,4 und 20,5 zu 0,5764. Die große Uebereinstimmung der spec. Wärmen der Mischungen trotz dieser Abweichung in der spec. Wärme der Alkohole ist daher auffallend. Nimmt man an, daß die von Dupré und Page bestimmte spec. Wärme des Alkohols von diesen Forschern zu groß angegeben ist, so wird durch diese Annahme sowohl die genannte Uebereinstimmung, als auch die Abweichung jener Werthe gegenüber den von mir gefundenen, welche, wie erwähnt, die größeren sind, am einfachsten erklärt.

Außer den Alkohol-Wasser-Gemischen sind von Schüller auch die übrigen Gemische in Bezug auf ihre spec. Wärmen untersucht (auf welche sich meine Versuche erstrecken). Indessen weichen die spec. Wärmen der benutzten Flüssigkeiten so sehr von einander ab, daß eine Vergleichung der einzelnen Werthe überflüssig erscheint. Nur möge noch ein Punkt berührt werden, welcher sich auf die spec. Wärme der Mischungen von Benzin und Schwefelkohlenstoff bezieht. Schüller findet für die spec. Wärme der Mischungen dieser beiden Substanzen, ebenso wie für jene aus Benzin-Chloroform und Schwefelkohlenstoff-Chloroform, daß dieselbe fast genau gleich der aus den Bestandtheilen berechneten spec. Wärme ist; er schließt

daraus, daß, da die Abweichungen nach beiden Seiten auftreten, die spec. Wärme der Mischung gleich der mittleren der Bestandtheile sey.

Wenn diese Eigenschaft, welche also von Schüller für *drei verschiedene* Gemische aufgestellt ist, nicht durch eine Aenderung der benutzten Flüssigkeiten aufgehoben wird, so läßt dieselbe eine Prüfung an den von mir gefundenen Werthen zu. Für die Mischungen aus Schwefelkohlenstoff und Benzin finde ich nun, daß die spec. Wärme derselben immer etwas kleiner ist, als die mittlere spec. Wärme der Bestandtheile; die Abweichungen sind allerdings nur sehr klein und überschreiten nirgends 1 Proc. Trotz der geringen GröÙe dieser Differenz glaube ich doch, daß die Art der Bestimmung der spec. Wärme durch Mischung zweier Flüssigkeiten im Stande ist, dieselbe sicher zu constatiren. Wenn nämlich bei Mischung zweier Flüssigkeiten eine Temperaturerniedrigung eintritt, welche mit abnehmender Anfangstemperatur zunimmt, so müßte man, wenn die Differenz in den Temperaturerniedrigungen hinreichend ist, eine sehr große Veränderlichkeit der spec. Wärmen der Flüssigkeiten mit der Temperatur voraussetzen, um unter Festhaltung der gleichen spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile, diese Differenz zu erklären. Es kommt hierbei, was zu beachten ist, nicht auf die absoluten Werthe der spec. Wärmen der beiden Flüssigkeiten und der sich daraus ergebenden spec. Wärme der Bestandtheile der Mischung an, da in gleichem Verhältnisse wie diese durch die Art der Berechnung auch die spec. Wärme der Mischung selbst größer oder kleiner wird.

Die Differenzen in den Temperaturerniedrigungen bei verschiedenen Anfangstemperaturen gehen nun in den Versuchen für die Gemische Benzin - Schwefelkohlenstoff mehrfach über $0^{\circ},1$ hinaus, so daß hieraus zu schließen ist, daß die spec. Wärme der Mischungen für diese Substanzen kleiner ist, als die spec. Wärme der Bestandtheile. Uebersieht man noch in Tabelle IV die Verhältniszahlen der beiden spec. Wärmen, so erkennt man den gleich-

mäßigen Gang derselben; die Abweichung von der Einheit beginnt mit 0,0013, wächst dann bis 0,0098 und nimmt von da wieder ab, um schließlich den Werth 0,0008 zu erreichen.

Ob eine Aenderung der benutzten Flüssigkeiten die von Schüller aufgestellte Eigenschaft aufzuheben vermag, oder ob auch für die übrigen von Schüller untersuchten Gemische, welche eben angeführt sind, die spec. Wärme der Mischung mit jener der Bestandtheile in der That nicht ganz genau übereinstimmt, müssen weitere Versuche, für welche, wie gesagt, die von mir benutzte Methode besonders vortheilhaft erscheint, entscheiden.

Aachen, November 1873.

VIII. *Weitere Mittheilungen über Aetzfiguren an Krystallen; von Dr. Heinr. Baumhauer,*

Lehrer an der landwirthschaftl. Lehranstalt zu Lüdingshausen, Westfalen.

Meinen früher mitgetheilten Untersuchungen¹⁾ über die Structur der Krystalle reihe ich im Folgenden einige neue Beobachtungen an.

Da die isomorphen Mineralien: Kalkspath, Dolomit und Spatheisenstein wesentliche Unterschiede, namentlich in der Lage ihrer Aetzfiguren auf der Hauptrhomboëderfläche aufweisen, so schien es mir vor allem interessant, eine andere isomorphe Reihe zu erforschen, um zu sehen, ob auch bei ihr derartige Verschiedenheiten auftreten. Ich wählte dazu theilweise sehr schön ausgebildete Krystalle folgender isomorpher Doppelsalze: schwefelsaures Nickeloxydul-Kali ($\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$), schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak ($\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$) und schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak ($\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$). Den mit diesen

1) S. d. Annal. CXIV, S. 459. (Lies daselbst S. 460 Zeile 15 v. o. „abhängig“ statt „unabhängig“.)