

den durch den Ueberdruck der stärkeren die Zapfen stets fest an die Lager gepreßt.

Osnabrück, den 26. Mai 1874.



**V. Die specifischen Wärmen der Elemente
Kohlenstoff, Bor und Silicium;
von Dr. H. F. Weber,**

Prof. d. Physik u. Math. an der land- u. forstwirthschaftl. Akademie zu
Hohenheim.

(Aus dem Programm d. Akad. vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Erste Abhandlung: Die Abhängigkeit der specifischen Wärmen der isolirten Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium von der Temperatur.

Dulong und Petit maßen 1819 die specifischen Wärmen dreizehn fester Elemente. Für jedes der untersuchten Elemente ergab sich eine sehr einfache Abhängigkeit seiner specifischen Wärme von seinem Atomgewicht: das Product aus specifischer Wärme in das Atomgewicht lieferte eine Constante. Die Atome aller untersuchten Elemente haben also dieselbe Wärmecapacität. Wurde die specifische Wärme des Wassers als Einheit angenommen und das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 gesetzt, so nahm diese Constante, die sogenannte Atomwärme, den Mittelwerth 6,0 an.

In zahlreichen, von 1840 bis 1862 fortgesetzten Untersuchungen hat später Hr. Regnault die *Allgemeingültigkeit* dieses von Dulong und Petit gefundenen Gesetzes geprüft. Das allgemeine Ergebniß war, daß dieses Gesetz für die meisten festen Elemente annähernde Gültigkeit hat, doch müssen die specifischen Wärmen dieser Elemente bei Temperaturen bestimmt werden, die hinreichend tief unter dem Schmelzpunkte der betreffenden Ele-

mente liegen. Für 32 feste Elemente ergab sich die Atomwärme im Mittel zu 6,3, mit den Extremen 6,7 für Natrium und 5,5 für Phosphor und Schwefel. Nur für die drei festen Elemente Silicium, Bor und Kohlenstoff wurden bedeutend kleinere Atomwärmen gefunden: für krystallisirtes Silicium 4,8, für krystallisirtes Bor 2,7 und für krystallisirten Kohlenstoff in der Diamantmodification sogar nur 1,8 (die Atomgewichte dieser drei Elemente nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen gleich 28, 11, 12 angenommen). Silicium steht hiernach erheblich außerhalb der Gültigkeitssphäre des Gesetzes von Dulong und Petit; Bor und Kohlenstoff zeigen sich als unbestreitbare Ausnahmen dieses merkwürdig einfachen Naturgesetzes.

Diese sonderbare Ausnahmestellung des Kohlenstoffes, Bors und Siliciums bewog Hrn. Regnault, die specifische Wärme der verschiedenen allotropen Modificationen dieser Elemente wiederholt einer eingehenden experimentellen Untersuchung zu unterwerfen. In seiner zweiten Abhandlung über die specifische Wärme fester Körper (*Ann. de Chim. et de Physique*, (3), 1, 202—207) zeigte er, daß die verschiedenen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffes ganz verschiedene specifische Wärmen besitzen und daß keine dieser specifischen Wärmen das Dulong-Petit'sche Gesetz erfüllt. Es ergab sich nämlich die specifische Wärme für

Thierkohle zu . . .	0,2608
Holzkohle	0,2415
Cokes	0,2017
Gaskohle	0,2036
Natürl. Graphit . .	0,2019
Hohofengraphit . .	0,1970
Diamant	0,1469

In einer späteren, 1861 publicirten Versuchsreihe (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3) 63, 1—38) fand Hr. Regnault analoge Resultate für Bor und Silicium: er erhielt als specifische Wärme

des	{ graphitischen Bors . . . 0,2352
	{ krystallisirten Bors . . . 0,2574
	{ geschmolzenen Siliciums 0,1661
	{ krystallisirten Siliciums 0,1733

Fast gleichzeitig (1840—1841) mit Hrn. Regnault untersuchten De la Rive und Marcet die specifische Wärme zweier verschiedener Modificationen des Kohlenstoffs nach der Methode der Erhaltung. (*Ann. de Chim. et de Phys.* (2) 75, 242 und (3), 2, 121). Auch diese Physiker constatirten, daß die specifische Wärme des Diamants bedeutend kleiner ist als die specifische Wärme der porösen pulverförmigen Kohle; die specifische Wärme des Diamants fanden sie gleich 0,119, die specifische Wärme der porösen, aus Zucker dargestellten Kohle gleich 0,165. In diesen Ergebnissen lag ihnen ein evidenter Beleg für die Richtigkeit der Annahme, daß in Bezug auf die specifische Wärme der Elemente der physikalische Zustand eine ebenso große Rolle spielt als die chemische Natur und daß folglich das Dulong-Petit'sche Gesetz nicht der allgemeine Ausdruck des Gesetzes der specifischen Wärme seyn kann. Den außerordentlich großen numerischen Unterschied zwischen ihren Resultaten und denen des Hrn. Regnault glaubten De la Rive und Marcet aus der Verschiedenheit der angewandten Beobachtungsverfahren und aus nicht vollständiger Identität der benutzten Substanzen erklären zu können. Hätten De la Rive und Marcet eingehendere Betrachtungen über diese Differenz angestellt, so würden sie leicht das Unrichtige ihrer Annahmen eingesehen haben (die von ihnen benutzte Erhaltungsmethode muß ihrer Natur nach *nicht kleinere*, vielmehr *größere* Resultate liefern als die von Hrn. Regnault angewandte Mischungsmethode; kleine Verunreinigungen, geringfügige Verschiedenheiten des physikalischen Zustandes eines Elementes, können wohl die specifische Wärme um einige Procent, aber nicht um volle 30 bis 60 pCt. ändern) und hätten höchst wahrscheinlich schon vor 30 Jahren die merkwürdige Eigenschaft des

Kohlenstoffes gefunden, deren Aufdeckung und Untersuchung einen Theil des Inhaltes vorliegender Abhandlung bildet.

In seiner umfangreichen Untersuchung über die specifischen Wärmen fester Körper (Liebig's Annalen III. Supplementband, 1–127 u. 289–343; 1864 u. 1865) unterzog Hr. Kopp die specifischen Wärmen des Kohlenstoffs, des Bors und des Siliciums einer neuen Bestimmung. Mittelst der von ihm etwas modificirten Mischungsmethode, in welcher jede Berührung der zu untersuchenden Substanz mit dem Wasser des Calorimeters vermieden war, erhielt er als Werth der specifischen Wärme

der Gaskohle 0,185

des Hohofengraphits 0,166

des natürl. Graphits . 0,174

des amorphen Bors . 0,254

des krystall. Bors . . 0,230

des amorphen Siliciums 0,214

des geschmolzenen Siliciums . 0,138

des krystallisirten Siliciums . . 0,165

Alle diese Werthe sind bedeutend kleiner als die von Hrn. Regnault gefundenen. Bezüglich der Modificationen des Kohlenstoffs glaubt Hr. Kopp diese Differenzen durch die Annahme erklären zu können, daß der Kohlenstoff in allen seinen Modificationen nur eine und dieselbe specifische Wärme, die des Diamants 0,1469, besitzt, daß die Modificationen der Gaskohle, des Hohofengraphits und des natürlichen Graphits wegen der von ihnen absorbirten Gase und Dämpfe etwas größere specifische Wärmen ergeben müssen und daß die noch größeren Werthe der specifischen Wärmen dieser Modificationen, welche Hr. Regnault nach der gewöhnlichen Mischungsmethode gefunden hat, bedingt worden sind durch die Benetzungswärme, welche auftritt, sobald poröse Substanzen in das Wasser des Calorimeters gesenkt werden. Wie die für Bor und Silicium gefundenen Differenzen erklärt werden

sollen, giebt Hr. Kopp nicht an; er ist aber im Allgemeinen überzeugt, daß alle allotropischen Modificationen *jedes* Elementes in allen Fällen dieselbe specifische Wärme besitzen, und daß alle dieser Annahme widerstreitende Versuchsergebnisse sich auf unreine Substanz und fehlerhafte Beobachtungsmethode zurückführen lassen.

Dieser Hypothese traten die HH. Wüllner und Bettendorf einige Jahre später (1868) entgegen. In der Arbeit „einige Versuche über die specifische Wärme allotroper Modificationen“ (diese Ann. Bd. 133, S. 293) suchten sie den Nachweis zu liefern, daß die von Hrn. Regnault gegebenen Werthe der specifischen Wärmen verschiedener Modificationen des Kohlenstoffes richtig und fehlerfrei bestimmt worden sind, und daß die kleineren von Hrn. Kopp gefundenen Werthe aus nicht zu gestattenden Annahmen fließen, welche dieser Beobachter bezüglich der Wärmeverluste, die sein Calorimeter nach Aussen erfuhr, gemacht hat. Ihr Verfahren war im Wesentlichen das Kopp'sche; nur wurde dasselbe exacter ausgeführt. Es ergab sich die specifische Wärme

der Gaskohle zu	0,2040
des natürlichen Graphits . . .	9,1955
des Hohofengraphits	0,1961
des Diamants	0,1483

Diese Werthe stimmen mit denen des Hrn. Regnault fast genau überein. Die HH. Wüllner und Bettendorf schlossen daher, daß in der That den verschiedenen Formen des Kohlenstoffes wesentlich verschiedene specifische Wärmen zukommen und daß nicht, wie Hr. Kopp annimmt, die Benetzungswärmen der porösen Formen des Kohlenstoffes die specifische Wärme derselben zu groß erscheinen läßt.

In die Berechnung der obigen Werthe ist aber durch folgenden Umstand ein kleiner Fehler eingeflossen. Die zu untersuchende Substanz (1 bis 5 Gramm) wurde in einem Gläschen mit 1 bis 5 Gramm Wasser zusammen bis auf circa 70° erwärmt und im Calorimeter bis auf

etwa 20° abgekühlt. Bei der Berechnung der specifischen Wärme der untersuchten Substanz wurde angenommen, daß die specifische Wärme des in dem Gläschen eingeschlossenen Wassers constant und zwar gleich der Einheit ist. Die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 20° und 70° ist aber nach den von Hrn. Bosscha ausgeführten Berechnungen der Regnault'schen Messungen gleich 1,0099 (Jubelband von Pogg. Ann. S. 545). Wird dieser Werth in die Berechnung der Versuche der HH. Wüllner und Bettendorf eingeführt, so ergibt sich als Werth der specifischen Wärme

der Gaskohle	0,1961		des Hohofengraphits	0,1861
des natürl. Graphits	0,1883		des Diamants	0,1429

Die Verwerthung der Erfahrungen der HH. Jamin und Amaury über die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 20° und 70° (*Compt. rend.* LXX, 661; 1870) würde sogar noch kleinere Werthe liefern. Damit verschwindet die oben erwähnte *gute* Uebereinstimmung der Resultate der vorliegenden und der Regnault'schen Versuchsreihe. Die Ergebnisse der HH. Wüllner und Bettendorf stehen in Wahrheit in der Mitte zwischen den Ergebnissen des Hrn. Kopp und des Hrn. Regnault.

Aus der Summe aller dieser bis jetzt ausgeführten Untersuchungen der specifischen Wärme des Kohlenstoffes, Bors und Siliciums geht mit aller Bestimmtheit hervor, daß die verschiedenen allotropischen Modificationen der genannten Elemente ganz verschiedene specifische Wärmen besitzen, und daß keines dieser drei Elemente, in irgend einer Modification, sich dem Gesetz von Dulong und Petit fügt. Dadurch unterscheiden sich diese drei festen Elemente wesentlich von allen übrigen.

Zugleich ergibt sich aber, was bisher ganz übersehen worden ist, ebenso evident aus den oben besprochenen Versuchsreihen, daß die von den verschiedenen Beobachtern für dieselbe Modification des Kohlenstoffs, Bors, Siliciums gefundenen Werthe der specifischen Wärme weit

von einander abweichen. Die vier Versuchsreihen haben auch nicht zwei übereinstimmende Resultate geliefert. Die Abweichungen der einzelnen Resultate unter einander sind so groß und so allgemein, daß sie weder durch die verschiedenen, in Anwendung gekommenen Beobachtungsmethoden, noch durch unreine Substanz erklärt werden können. Es muß vielmehr ein die spezifische Wärme der genannten Elemente *wesentlich* bedingendes Moment in den vier angeführten Versuchsreihen von *verschiedenem* Werthe gewesen seyn.

Von diesem Gedankengange aus unternahm ich im Winter 1871/72 eine eingehende Analyse der bisher ausgeführten Bestimmungen der spezifischen Wärmen des Kohlenstoffs, des Bors und des Siliciums. Es stellte sich heraus, *daß die verschiedenen Beobachter die spezifischen Wärmen dieser Elemente zwischen ganz verschiedenen Temperaturintervallen bestimmt hatten, und daß die spezifischen Wärmen in der regelmäsigsten Weise um so größer gefunden worden waren, je größer die Summe der Gränzttemperaturen des benutzten Temperaturintervalles war.* Die folgende Zusammenstellung aller vorhandenen Beobachtungen läßt diese Thatsache sofort hervortreten. Die Spalte *C* enthält die beobachteten spezifischen Wärmen, die Spalte *ΔT* giebt die Temperaturgränzen an, zwischen welchen die Beobachtung ausgeführt wurde.

	Regnault		De la Rive und Marcet		Kopp		Wüllner und Bettendorf	
	<i>C</i>	<i>ΔT</i>	<i>C</i>	<i>ΔT</i>	<i>C</i>	<i>ΔT</i>	<i>C</i>	<i>ΔT</i>
Holzkohle	0,2415	18-98°	0,1650	6-15°	—	—	—	—
Graphit	0,1977	17-99°	—	—	0,174	21-52°	0,1881	24-67°
Gaskohle	0,2004	16-100°	—	—	0,185	22-52°	0,1960	24-69°
Hohofen- graphit	—	—	—	—	0,166	22-52°	0,1861	23-65°
Diamant	0,1469	9-98°	0,1192	6-15°	—	—	0,1429	24-70°

		Regnault		Kopp	
		C	AT	C	AT
Bor	amorphes	—	—	0,254	18-48°
	graphitartiges	0,2352	17-99°	—	—
	krystallisirtes	0,2574	14-100°	0,230	21-51°
Silicium	amorphes	—	—	0,214	21-51°
	geschmolzenes	0,1750	22-100°	0,138	21-50°
	krystallisirtes	0,1787	21-99°	0,165	21-52°

Aus dieser Thatsache zog ich den Schlufs: Sind vorstehende Beobachtungsreihen auch nur einigermaßen richtig ausgeführt worden, so wachsen mit zunehmender Temperatur die specifischen Wärmen der verschiedenen allotropischen Modificationen dieser drei Elemente in eminentem, allen bisherigen Erfahrungen widersprechendem Grade.

Für den Kohlenstoff lagen die zahlreichsten und sichersten Beobachtungsreihen vor; für dieses Element war dieser Schlufs am sichersten. Den Elementen Bor und Silicium konnte die genannte Eigenschaft nicht mit *derselben* Sicherheit beigelegt werden; die von Hrn. Kopp für Bor und Silicium zwischen 20° und 50° erhaltenen Werthe der specifischen Wärmen sind allerdings durchgehends kleiner als die von Hrn. Regnault zwischen circa 20° und 100° gefundenen Werthe; allein da Hr. Kopp nur mit sehr wenig Substanz und nach einer nicht sehr genauen Methode arbeitete, können möglicherweise die hervorgehobenen Differenzen nicht von der Verschiedenheit der zur Bestimmung benutzten Temperaturintervalle, sondern von anderen Umständen herrühren. Das vollständig analoge Verhalten der Elemente Kohlenstoff und Bor gegen das Dulong-Petit'sche Gesetz läßt jedoch vermuthen, daß auch das Bor dieselbe Eigenschaft der starken Variabilität der specifischen Wärme mit der Temperatur besitzt wie der Kohlenstoff.

In einer vorläufigen Untersuchung der specifischen Wärme des Diamants, die ich im Januar und Februar 1872 ausführte, prüfte ich die Richtigkeit meiner Schlußfolgerungen. Sie wurde in der ausgezeichnetsten Weise

bestätigt. Die Untersuchung ergab (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang 1872, 305—309 und diese Ann. Bd. 147, S. 317—224), daß die specifische Wärme des Diamants mit zunehmender Temperatur so rasch zunimmt wie die keiner anderen Substanz: die Werthe der specifischen Wärme des Diamants bei 0° , 100° und 200° verhalten sich nahezu wie 1 : 2 : 3. Die Function, welche die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Diamants, γ , von der Temperatur t zwischen 0° und 200° ausdrückt, war nach diesen Versuchen zu setzen:

$$\gamma = 0,0947 + 0,000994 t - 0,00000036 t^2.$$

Für Graphit ergaben zwei Versuche ganz analoge Resultate. Als ich Proben krystallisirten Bors und krystallisirten Siliciums im Herbst 1872 auf die Variation der specifischen Wärme mit der Temperatur prüfte, stellte sich heraus, daß auch die specifische Wärme des Bors in fast genau derselben Weise mit der Temperatur wächst wie die specifische Wärme des Diamants und des Graphits, und daß ebenso die specifische Wärme des Siliciums, wenigstens in niederen Temperaturen, beträchtlich mit der Temperatur variirt.

Nach diesen vorläufigen, orientirenden Versuchen habe ich mich im Lauf der letzten zwei Jahre bemüht, die specifische Wärme der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs, des Bors und Siliciums in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für ein möglichst weites Temperaturintervall zu bestimmen. Da sich im Verlaufe der Untersuchung ergab, daß eine umfassende Bestimmung der specifischen Wärmen dieser Elemente als Function der Temperatur vor Allem zu einer Erklärung und Beseitigung der räthselhaften Ausnahmen, welche diese Elemente vom Dulong-Petit'schen Gesetz bilden, führen könne, und daß sich nebenbei eine ganze Reihe neuer Gesichtspunkte für die Auffassung des Dulong-Petit'schen Gesetzes, für die gegenseitigen Beziehungen der specifischen Wärmen der verschiedenen Modificationen eines Elements und für das Verhalten der specifischen Wärmen der Elemente

in chemischen Verbindungen gewinnen lasse, so habe ich keine Mühe gescheut, für möglichst viele verschiedene Temperaturen möglichst genaue Ermittlungen der specifischen Wärmen dieser Elemente vorzunehmen. Weit über hundert sorgfältige Messungen sind gemacht worden. Für den isolirten Kohlenstoff sind alle experimentellen Probleme, die zu lösen waren, gelöst worden; die Abhängigkeit der specifischen Wärmen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen ist für alle Temperaturen von -80° bis $+1000^{\circ}$ bestimmt worden. Nur in Bezug auf die specifischen Wärmen der Elemente Bor und Silicium sind noch einige Fragen zu lösen. Obwohl ich für die letzteren Elemente denselben definitiven, befriedigenden Abschluß gewünscht hätte, wie er für den Kohlenstoff gewonnen worden ist, so gebe ich doch, um die Publication der bisher erlangten wichtigen Resultate nicht zu weit hinaus zu schieben, das bisher Gewonnene, um in der nächsten Zeit das Fehlende nachzutragen und auf den erhaltenen Resultaten weiter zu bauen.

Der gröfsere Theil der folgenden Untersuchungen ist in der Zeit vom December 1872 bis zum Juli 1873 im physikalischen Institut der Berliner Universität ausgeführt worden; der übrige Theil entstand im Laufe des letzten Jahres hier in Hohenheim (einiges in Stuttgart).

Die Ausführung der ganzen Untersuchung wäre mir nicht möglich gewesen, wenn ich nicht von den verschiedensten Seiten her in freundlichster Weise unterstützt worden wäre. Hr. Geh. Rath Helmholtz, in dessen Laboratorium ich $2\frac{1}{2}$ Jahre als Assistent thätig war, gestattete mir die unbeschränkteste Benutzung aller Hilfsmittel des Berliner physikalischen Instituts und förderte in zuvorkommendster Weise die Ausführung der Untersuchung. Die HH. Professor Rammelsberg in Berlin, Prof. Tschermak in Wien und der jüngst verstorbene Prof. Rose in Berlin liehen mir in liberalster Weise das z. Th. sehr kostbare Untersuchungsmaterial. Hr. Prof. Marx in Stuttgart hatte die Freundlichkeit, mir zur Aus-

führung der Versuche bei hohen Temperaturen einen Theil der Hilfsmittel und Räumlichkeiten seines Laboratoriums zu freier Benutzung zu überlassen. Allen diesen Herren bin ich zu großem Danke verpflichtet.

I. Beobachtungsmethode.

Sind die Wärmemengen W_1, W_2, \dots, W_n gemessen worden, welche G Gewichtseinheiten eines Körpers abgeben, wenn sie von den Anfangstemperaturen T_1, T_2, \dots, T_n zu der Endtemperatur T_0 im Calorimeter abgekühlt werden, so lassen sich aus diesen n Messungen, welche Function der Temperatur die spezifische Wärme γ_T des Körpers auch seyn mag, n verschiedene den Temperaturen

$$\frac{T_1 + T_0}{2}, \frac{T_2 + T_1}{2}, \dots, \frac{T_n + T_{n-1}}{2}$$

zugehörige Werthe der spezifischen Wärme γ_T ableiten, vorausgesetzt, daß die Temperaturabstände $T_1 - T_0, T_2 - T_1, \dots, T_n - T_{n-1}$ gewisse Bedingungen erfüllen. Zwischen γ_T und den Werthsystemen

$$\left. \begin{array}{l} W_1, W_2, W_3, \dots, W_n \\ T_0, T_1, T_2, T_3, \dots, T_n \end{array} \right\}.$$

gelten die n Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{l} W_1 = G \int_{T_0}^{T_1} \gamma_T dT \\ W_2 = G \int_{T_0}^{T_2} \gamma_T dT \\ \dots \dots \dots \\ W_n = G \int_{T_0}^{T_n} \gamma_T dT \end{array} \right\}$$

Werden die Abstände $T_1 - T_0, T_2 - T_1, \dots, T_n - T_{n-1}$ der Integrationsgränzen so klein angenommen, daß die zwischen ihnen liegenden Flächenstücke der γ_T darstellen-

den Curve als Trapeze angesehen werden dürfen, so ist es gestattet zu setzen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{W_1}{G(T_1 - T_0)} &= \gamma \frac{x_1 + x_0}{2} \\ \frac{W_2 - W_1}{G(T_2 - T_1)} &= \gamma \frac{x_2 + x_1}{2} \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{W_n - W_{n-1}}{G(T_n - T_{n-1})} &= \gamma \frac{x_n + x_{n-1}}{2} \end{aligned} \right\}$$

Wie groß der gegenseitige Abstand der Werthe $T_0, T_1, T_2, \dots T_n$ gewählt werden darf, ohne daß erhebliche Differenzen zwischen den in dieser Weise berechneten und den wirklichen Werthen von γ_r entstehen, hängt von der Natur der Function γ_r ab. Provisorische Versuche zeigten, daß sich die mittlere specifische Wärme, $\frac{W_n - W_{n-1}}{G(T_n - T_{n-1})}$, der Elemente Kohlenstoff und Bor innerhalb der Temperaturintervalle 0° bis 100° , 100° bis 200° , 200° bis 300° nahezu linear mit der Temperatur ändert. Für diese beiden Elemente dürfen daher die Temperaturabstände $T_1 - T_0, T_2 - T_1, \dots$ wohl bis zu 50° ansteigen. Für die hohen Temperaturen 500° bis 1000° deuten orientirende Versuche nur eine sehr unbedeutende Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Kohlenstoffs mit wachsender Temperatur an; innerhalb dieses Temperaturintervalles wurde desswegen der Temperaturabstand viel größer, bis zu 200° , angenommen. Bei den Versuchen mit Silicium war innerhalb $T = 100^\circ$ bis $T = 200^\circ$ und darüber ebenfalls ein Temperaturabstand bis zu 50° erlaubt; für das Intervall $T = 0^\circ$ bis $T = 100^\circ$ mußten dagegen etwas kleinere Abstände, 30° bis 40° , angenommen werden.

In Betreff der Methoden und der Apparate, mit Hülfe deren die Werthe

$$\left. \begin{aligned} &G \\ &T_0, T_1, T_2, \dots T_n \\ &W_1, W_2, W_3, \dots W_n \end{aligned} \right\}$$

hergestellt und gemessen wurden, möge Folgendes bemerkt werden.

Die *Gewichtsmengen* G der benutzten Substanzen wurden auf einer feinen Oertling'schen Waage bis auf ein Milligramm (bis zu 0,1 pCt. bis 0,03 pCt. des Gesamtwertes) genau bestimmt; eine größere Genauigkeit der Wägungen wurde nicht angestrebt, da sich die in das Experiment mit eingehenden Werthe T und W nur höchstens bis auf 0,1 pCt. ihres Betrages genau bestimmen lassen.

Die Werthe $T_0, T_1, T_2 \dots T_n$ und $W_1, W_2 \dots W_n$ wurden nicht durchgängig nach demselben Verfahren ermittelt. Innerhalb des Temperaturintervalles $T = -80^\circ$ bis $T = 300^\circ$ wurden die Temperaturen direct mit Hülfe des Thermometers bestimmt und die zugehörigen Wärmequantitäten im Eiscalorimeter gemessen; für die hohen Temperaturen dagegen, von $T = 500^\circ$ bis $T = 1000^\circ$ wurde ein Verfahren angewandt, welches gestattete, die Werthe $T_1, T_2 \dots T_n$ und $W_1, W_2 \dots W_n$ nur aus Calorimeterablesungen herzuleiten. Wir geben die ausführliche Beschreibung beider Verfahrensweisen.

Um die untersuchte Substanz auf eine Reihe von Temperaturen $T_1, T_2, \dots T_n$ *unterhalb der Glühhitze* zu erwärmen, resp. abzukühlen, wurden feste Kohlensäure, eine durch Mischung von einem Gewichtstheil Schnee und $\frac{1}{3}$ Gewichtstheil Kochsalz entstehende Kältemischung und die verschiedensten, zwischen 0° und 300° herstellbaren constant erhaltenen Temperaturen eines Oelbades benutzt. Durch geeignete Regulirung der heizenden Gasflammen und durch fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit konnte die Temperatur des Oelbades ohne Schwierigkeit beliebig lange Zeit so nahezu constant erhalten werden, daß sie sich im Laufe von 15–20 Minuten nur innerhalb eines Grades langsam auf- und abbewegte. Zwei in einander gesteckte, 10^{cm} lange Reagentgläser, deren Zwischenraum mit Baumwolle ausgefüllt war, bildeten das Heizgefäß. Nachdem die zu untersuchende Substanz in das Heizgefäß

gebracht worden war, wurde dasselbe mit einem Baumwollpfropfen, welcher bis zur Substanz hinabreichte und noch einige Centimeter über die Oeffnung hinausragte, verschlossen und, in verticaler Stellung, bis nahe zum oberen Rande in das wärmende, resp. abkühlende Medium constanter Temperatur (feste Kohlensäure, Kältemischung, Oelbad) für eine volle Stunde eingesenkt. Die Temperaturen der festen Kohlensäure und der benutzten Kältemischung blieben während eines solchen Zeitintervalls recht constant. Die Temperatur des Oelbades wurde unausgesetzt beobachtet; die auftretenden kleinen Schwankungen wurden durch feinere Regulirung der Gasheizung möglichst beseitigt. Nach Verlauf einer Stunde wurde die Endtemperatur bestimmt und das Heizgefäß an seinem oberen Ende mit der rechten Hand erfaßt, aus dem erwärmenden, resp. abkühlenden Medium herausgehoben, dabei in horizontale Lage gebracht und möglichst rasch an die Oeffnung des dicht daneben stehenden Calorimeters geführt. In dem Momente, in welchem die Oeffnung des Heizgefäßes der Oeffnung des Calorimeters nahe kam, zog die linke Hand des Beobachters den Baumwollpfropfen heraus, während die rechte Hand durch eine geschickt ausgeführte Bewegung eine solche senkrechte Stellung des Heizgefäßes herbeiführte, daß die erhitzte Substanz, ohne an den Calorimeterwänden anzustossen, in das auffangende Gefäß des Calorimeters hinabfiel. Bald war eine solche Uebung erlangt, daß die Ausführung dieser sämtlichen Operationen nicht mehr Zeit als höchstens zwei Secunden in Anspruch nahm. Während dieser kurzen Zeit verlor die in dreifacher, äußerst schlecht wärmeleitender Hülle (Glas, Luft und Baumwolle, Glas) eingeschlossene Substanz sicher nur eine sehr kleine, ganz zu vernachlässigende Wärmemenge.

Die Temperatur, mit welcher die Substanz in das Calorimeter gelangte, durfte deswegen wohl gleich der constanten Temperatur gesetzt werden, welche das dem Heizgefäß anliegende Thermometer in den letzten 5 bis 10

Minuten zeigte, bevor die Substanz in das Calorimeter übergeführt wurde. Oscillirten während dieser letzten Minuten die Angaben des Thermometers langsam um einige Zehntel eines Grades, so wurde die mittlere Temperatur dieses Zeitintervalles als definitive Endtemperatur der in das Calorimeter fallenden Substanz angenommen.

Alle Temperaturen wurden durch die Angaben des *Luftthermometers* gemessen. Die thermische Ausdehnung, welche die benutzten Glasgefäße dieses Thermometers innerhalb 0° und 200° zeigten, war durch Auswägungen mit Quecksilber gefunden worden:

$$v_T = v_0 (1 + 0,0000235 T + 0,000000095 T^2).$$

Die constanten Temperaturen der festen Kohlensäure und der Schnee-Kochsalzmischung wurden direct mit dem Luftthermometer bestimmt; das Mittel mehrerer Versuche ergab für diese Temperaturen die Werthe — 79°,5 C. und — 21°,3 C.

Die zwischen 0° und 100° liegenden Temperaturen wurden zunächst an zwei in 0°,1 getheilten Normalthermometern abgelesen. Eine genaue Vergleichung der Angaben dieser Quecksilberthermometer mit denen des Luftthermometers ergab, daß die Correction, welche bei der Temperatur T den Angaben der benutzten Quecksilberthermometer beigefügt werden mußte, um die Angaben des Luftthermometers zu erhalten, gleichgesetzt werden konnte dem Ausdruck

$$0°,13 \frac{T(100 - T)}{2500}.$$

Mit Hülfe dieser Correction wurden die Angaben dieser Quecksilberthermometer auf die wahren, am Luftthermometer zu messenden Temperaturen reducirt.

Ein nur in ganze Grade getheiltes Quecksilberthermometer, an welchem aber Zehntelsgrade gut geschätzt werden konnten, diente zur Bestimmung der zwischen 100° und 300° liegenden Temperaturen. Das Correctionsglied, welches die Ablesungen T dieses Thermometers in die Angaben des Luftthermometers überführt, durfte nach den

Resultaten mehrerer sorgfältig ausgeführter Vergleichen, gleichgesetzt werden

$$0^{\circ} + 16 \frac{T(100 - T)}{2500}.$$

Selbstverständlich waren an den directen Ablesungen der Quecksilberthermometer vor der Reduction auf die Angaben des Luftthermometers die Correctionen wegen unrichtiger Lage der Fundamentalpunkte, wegen Herausragen der Skala aus dem heizenden Medium usw. angebracht worden.

In allen Versuchen, in welchen die benutzte Substanz nicht bis zur Glühhitze erwärmt wurde, wurden die Wärmemengen $W_1, W_2, \dots W_n$ in dem *Eiscalorimeter* gemessen, welches Hr. Bunsen vor einigen Jahren construirt und ausführlich beschrieben hat. (Diese Ann. Bd. 141, S. 1—31; 1870). Ohne den Gebrauch dieses vortrefflichsten aller Calorimeter wäre mir die Ausführung vorliegender Arbeit geradezu unmöglich gewesen. Ganz abgesehen davon, daß die Anwendung des Eiscalorimeters den bequemen Vorthail bot, daß die Endtemperatur T_0 , auf welche sich die auf $T_1, T_2, \dots T_n$ erhitzte Substanz im Calorimeter abkühlte, in allen Versuchen von selbst gleich und zwar gleich 0° blieb, gestattete mir die außerordentlich werthvolle Eigenschaft dieses Calorimeters, auch bei geringer Menge eingeführter Substanz doch sehr erhebliche und sehr genaue Ausschläge zu geben, mit einigen Grammen, ja mit Bruchtheilen eines Grammes der zu untersuchenden seltenen und kostbaren Substanzen Diamant, Bor und Silicium auskommen, und trotzdem die zu messenden Wärmemengen bis auf Bruchtheile eines Procentes genau (im Mittel) bestimmen zu können.

In Betreff der Herrichtung, Behandlungsart und Wirkungsweise des Eiscalorimeters verweise ich auf die citirte Originalabhandlung des Hrn. Bunsen. Nur über das Verfahren, welches ich angewandt habe, um aus den Ausschlägen des Quecksilberfadens die zu messenden Wärme-

mengen möglichst genau zu bestimmen, will ich einige Bemerkungen machen.

Die Graduierung der benutzten Scalenröhren, d. h. die Bestimmung der Anzahl N_0 der Theilstriche der Scala, um welche sich der Quecksilberfaden bei Einführung der Wärmeeinheit in das Calorimeter verschiebt, wurde nicht durch das Einbringen einer bestimmten, auf eine gewisse Temperatur erwärmten Menge *Wasser* ausgeführt, da zur Zeit der *genauen* Werth der Wärmequantität W_0^r unbekannt ist, welche die Gewichtseinheit *Wasser* braucht, um ihre Temperatur von 0° bis auf T zu erhöhen. Die bis jetzt vorliegenden Bestimmungen dieser Grösse widersprechen sich: nach den von Hrn. Bosscha berechneten Regnault'schen Bestimmungen (die zwischen den Temperaturen 100° und 200° ausgeführt wurden) ist diese Grösse:

$$W_0^r = T + 0.00011 T^2;$$

die auf das Temperaturintervall 0° bis 75° sich beziehenden Versuche der HH. Jamin und Amaury (*Compt. Rend. LXX*, 661; 1870) ergeben dagegen

$$W_0^r = T + 0.00055 T^2 + 0.0000004 T^3.$$

So lange nicht durch eine neue Versuchsreihe der Widerspruch dieser Ergebnisse gelöst ist, darf das *Wasser* nicht zur empirischen Graduierung des Eiscalorimeters benutzt werden. Aus diesem Grunde habe ich die benutzten Skalenröhren mit Hülfe einer andern Substanz, mit Kalkspath, graduirt. In 3 Versuchen wurde die spezifische Wärme des Kalkspaths an 50 Gramm sehr reiner Substanz mittelst des Neumann'schen Apparates nach der Mischungsmethode bestimmt. Als mittlere spezifische Wärme zwischen den Temperaturen 6° und 100° ergab sich 0.2065, wenn die spezifische Wärme des *Wassers* bei den Temperaturen 2° bis 6° als Einheit angenommen wurde. Aus einer später ausgeführten Versuchsreihe, in welcher die Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Kalkspaths untersucht wurde, ging hervor, daß die mittlere spezifische Wärme des Kalkspaths zwischen den Temperaturen 0° und 100° gleich 0,2061 gesetzt werden

muss, wenn ihr Werth zwischen 6° und 100° gleich 0,2065 ist. Kühlt sich die Gewichtseinheit (1 Gramm) Kalkspath von 100° bis auf 0° im Eiscalorimeter ab, so führt sie demselben also 20,61 Wärmeeinheiten zu, wobei diejenige Wärmemenge als Wärmeeinheit genommen ist, welche nöthig ist, um die Temperatur eines Grammes Wasser zwischen 2° und 6° um einen Grad zu erhöhen. Nachdem diese Constante gewonnen worden war, wurde jedes zur Verwendung kommende Scalenrohr dadurch graduirt, daß ein auf die Siedetemperatur T erhitztes Stückchen reinen Kalkspathes, im Gewichte von 1,521 Gramm, in das Calorimeter eingeführt und der dadurch entstehende Ausschlag N des Quecksilberfadens gemessen wurde. Die einer Wärmeeinheit entsprechende Verschiebung des Quecksilberfadens war dann: $N_0 = \frac{N}{1,511 \cdot 0,2061 T}$. Diese Gröſſe N_0 hatte für die fünf benutzten Scalenröhren folgende Werthe:

Scalenrohr	$\overset{\text{mm}}{A}$	$\overset{\text{mm}}{B}$	$\overset{\text{mm}}{C}$	$\overset{\text{mm}}{D}$	$\overset{\text{mm}}{E}$
N_0	14,42	10,24	9,80	6,03	4,11

bezogen auf die mittleren Querschnitte der Röhren. Durch sorgfältige Calibrirungen waren die einzelnen Querschnitte der nahezu gleich weiten und 600—900^{mm} langen Röhren unter sich verglichen worden; aus den Calibrirungstabellen konnte an die Stelle irgend eines abgelesenen Ausschlages derjenige gesetzt werden, welcher eingetreten wäre, wenn das Scalenrohr überall den gleichen, den mittleren Querschnitt besessen hätte. Der Stand des Quecksilberfadens wurde auf eine 1^m lange, genau getheilte Millimeterscala bezogen, wie sie zu Spiegelablesungen gebraucht wird. Das Scalenrohr wurde so vor dieser Millimeterscala befestigt, daß es die mittleren Parteen der Millimeterstriche überdeckte. Stellte sich das den Stand des Quecksilberfadens ablesende Auge so, daß die oberen, unteren und mittleren, durch das Rohr gesehenen Parteen der Striche, gerade Striche bildeten, so hatte es die richtige, parallax-

freie Stellung; die geringste Verrückung des Auges aus dieser Stellung heraus liefs sofort den mittleren Theil des Striches gekrümmt erscheinen. Auf diese einfache Weise liessen sich die Ablesungen ebenso scharf und bei weitem bequemer machen, wie mit Hülfe eines Fernrohrs.

Während der ganzen Dauer der Untersuchung zeigte der Quecksilberfaden des Calorimeters eine permanente, von den in das Calorimeter eingeführten zu messenden Wärmemengen unabhängige, langsame Bewegung, welche durch kleine Differenzen in den Schmelzpunkten des Inhaltes und der Umhüllung des Calorimeters hervorgerufen wurde. So lange das Calorimeter in einer Schneehülle gehalten werden konnte, betrug diese Bewegung nur 0,0^{mm} bis 0,20^{mm} in der Minute; als aber das Calorimeter von Februar bis Juli in reines Seeis gesetzt wurde, schwankte diese unabhängige Bewegung zwischen 0,0^{mm} bis 0,45^{mm} in der Minute. Die Gesamt-Correction, welche wegen dieser Bewegung an der Fadenverschiebung eines jeden Versuchs hätte angebracht werden müssen, würde bei einer Versuchsdauer von 20—30 Minuten bei der Eisbenutzung auf erhebliche Werthe gestiegen seyn. Um diese Correction möglichst klein zu machen, sorgte ich immer dafür, dafs die Zeit, welche verstrich, ehe die ganze in das Calorimeter eingeführte Wärme zur Eisschmelzung verwendet worden war, möglichst kurz ausfiel. Dieses liefs sich dadurch erreichen, dafs man nie mehr als 4 bis 5 Gramm Eis um den Cylinder des Auffangegefäfses herum abschmelzen liefs, sondern sofort eine neue Eisbildung von demselben Betrag um den Cylinder herum in der Weise herstellte, dafs man mehrere Brocken Schnee oder Eis in das Auffangegefäfs brachte und einige Tropfen Alkohol darüber gofs. — Auf diese Weise erzielte man, dafs schon nach 10—15 Minuten die in das Calorimeter eingeführten Wärmemengen vollständig zur Eisschmelzung verbraucht worden waren und der Quecksilberfaden des Scalenrohrs wieder seine gewöhnliche langsame Bewegung angenommen hatte.

Um nicht die Temperatur des Wassers im Auffangegefäfs des Calorimeters erheblich über 4° zu bringen und dadurch möglicherweise einen kleinen Bruchtheil der zugeführten Wärme aus dem Calorimeter entweichen zu lassen, wurden Calorimeter von drei verschiedenen Gröfsen benutzt. Beträgen die zu messenden Wärmemengen zwischen

0 und 50
50 und 100
100 und 200

Wärmeeinheiten, so wurden Eiscalorimeter

von solchen Dimensionen angewandt, dafs in das Auf-

nahmegefäfs die Wassermenge $\left. \begin{matrix} 8 \\ 16 \\ 30 \end{matrix} \right\}$ Gramm gebracht werden konnte.

Das Wasser im Aufnahmegefäfs wurde durch Alkohol ersetzt, sobald die Wärmemengen zu messen waren, welche auf $-T^{\circ}$ abgekühlte Substanzen bei ihrer Erwärmung auf 0° durch *Bildung* einer entsprechenden Quantität Eis aus dem Calorimeter aufnahmen. Bei diesen Bestimmungen mußte durch Anbringen von Schirmen sorgfältig dafür Sorge getragen werden, dafs die Schnee- oder Eishülle des Calorimeters beim Heranführen des stark abgekühlten Substanzbehälters nicht unter ihren Schmelzpunkt erkaltete.

Da mir ein zur Messung *sehr hoher Temperaturen* geeignetes Luftthermometer nicht zur Verfügung stand, mir es auch nicht möglich war, ein solches sofort herstellen lassen zu können, mußte ich zur Bestimmung der specifischen Wärmen für hohe Temperaturen, für Temperaturen zwischen 500° und 1000° , ein wesentlich anderes Verfahren anwenden. Wenn auch dieses Verfahren, als indirectes, weniger genau seyn muß, als das bisher beschriebene, so ist es doch im Stande, alle die Probleme, welche in Bezug auf die specifische Wärme der Elemente in hohen Temperaturen gestellt werden mögen, einigermaßen befriedigend lösen zu können. Dieses Verfahren beruht auf Folgendem. Gesetzt, es ist durch eine Versuchsreihe die Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit

Platin zugeführt werden muß, um ihre Temperatur von T_0 auf irgend eine hohe Temperatur T (gemessen am Luftthermometer) zu bringen, genau bestimmt und gleich der Function $\Pi(T - T_0)$ gefunden worden, so ist es umgekehrt möglich, aus der Wärmemenge $W_{T_0}^T$, welche die Gewichtseinheit Platin im Calorimeter abgibt, wenn sie sich von der unbekannten Temperatur T auf die bekannte Endtemperatur T_0 abkühlt, die ursprüngliche Temperatur T zu bestimmen. Es ist nur nöthig, die Gleichung

$$W_{T_0}^T = \Pi(T - T_0)$$

in Bezug auf T aufzulösen. Erhitzt man also G Gramm Platin und G_1 Gramm irgend einer Substanz K auf eine ihnen gemeinsame Temperatur T und kühlt dann das Platin und die Substanz K in je einem Calorimeter bis auf die gemeinsame Endtemperatur T_0 ab, so lässt sich aus den gemessenen Wärmemengen W_p und W_k , welche diese beiden Substanzen in den Calorimetern bei ihrer Abkühlung abgeben, sowohl die Anfangstemperatur bestimmen, als auch die mittlere spezifische Wärme C_{T_0-T} ermitteln, welche der Substanz K zwischen den Temperaturen T_0 und T zukommt. Es ist T aus T_0 und der aus der Gleichung

$$W_p = G \cdot \Pi(T - T_0)$$

zu bestimmenden Differenz $T - T_0$ abzuleiten; C_{T_0-T} ergibt sich dann als:

$$\frac{W_k}{G_1(T - T_0)} = C_{T_0-T}.$$

Die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Platin braucht, um ihre Temperatur von T_0 auf T zu erhöhen, ist von Pouillet für das Temperaturintervall $T = 0^\circ$ bis $T = 1200^\circ$ in einer sehr sorgfältig ausgeführten Versuchsreihe bestimmt worden (*Compt. rend.* 3, 782—788; 1836; auch Pouillet, *Traité de Physique.*, 6^{me} édit. 1, 227; 1853). Er fand, daß diese Wärmemenge W_T^T folgende Function der Temperatur T ist:

$$W_{T_0}^T = 0,03237 (T - T_0) + 0,000041 (T^2 - T_0^2)$$

Da die Temperaturen T an einem Luftthermometer (bei constantem Druck) mit Platingefäß gemessen wurden, da die bedeutende Masse von 178 Gramm Platin zu den Versuchen verwendet wurde und da die vom erhitzten Platin im Wassercalorimeter abgegebenen Wärmemengen mit aller wünschenswerthen Feinheit ermittelt wurden, halte ich diese Ergebnisse für zuverlässig genug, um sie als Basis für meine Bestimmungen der specifischen Wärme in hohen Temperaturen benutzen zu können. Allerdings muss nach den neueren Erfahrungen von Deville und Troost zugestanden werden, daß das Platin in hohen Temperaturen für Gase durchgängig wird, daß deswegen die in dem Platingefäße des Pouillet'schen Luftthermometers eingeschlossene Luft während der Versuche nicht vollständig abgeschlossen blieb, daß vielmehr ein langsamer Austausch der eingeschlossenen Luft durch die Platinwände hindurch mit der äußeren Luft Statt fand; da aber die eingeschlossene und die äußere Luft unter genau denselben Druck- und Temperaturverhältnissen standen (die Temperaturen wurden durch die Volumsvergrößerungen der eingeschlossenen Luft gemessen) und das Platingefäß von den gasigen Producten der heizenden Flamme durch die Wände einer eisernen Muffel getrennt war, so kann der durch diesen Umstand hervorgerufene Fehler nur äusserst gering sein¹⁾.

- 1) Die wesentlich anderen Daten, welche in neuerer Zeit Hr. Weinhold (Pogg. Ann. 149, 213) für die specifische Wärme des Platins als Function der am Luftthermometer gemessenen Temperatur für $T=0$ bis $T=950^\circ$ geliefert hat, scheinen mir nicht so zuverlässig zu sein, wie die von Pouillet gegebenen; ich habe sie deswegen nicht benutzt. Hr. Weinhold hat zu seinen Versuchen nur eine sehr geringe Menge Platin, nur 9 Gramm, verwandt und sich dadurch höchstwahrscheinlich einer Reihe von Fehlerquellen ausgesetzt. Der gefundene Zickzack-Verlauf der specifischen Wärme des Platins bei wachsender Temperatur deutet wohl ziemlich sicher darauf hin, daß die Messungen nicht ganz fehlerfrei waren.

Unter Zugrundelegung der obigen Versuchsergebnisse Pouillet's wurde nun die specifische Wärme des Kohlenstoffs in hohen Temperaturen im chemisch-technischen Laboratorium des Hrn. Prof. Marx in Stuttgart in folgender Weise bestimmt.

Zwei 6^{cm} lange, 1,2^{cm} weite, unten geschlossene Platinröhren, mit 1,2^{mm} Wanddicke waren an ihren oberen Enden durch einen Querbalken so an einander befestigt, daß sie parallel neben einander in einem Abstände von 1,2^{cm} lagen: In der Mitte des Querbalkens war ein senkrecht abstehender Platinstift angebracht, an welchem das System der beiden Röhren mittelst einer Zange leicht transportirt werden konnte. In die eine Röhre wurden zwei Stücke Platin im Gesamtgewicht von 32,39 Gramm gebracht; in die andere wurde so viel der zu untersuchenden Substanz eingeführt, daß ihr Wärmewerth nahezu gleich dem Wärmewerth der 32,39 Gramm Platin wurde. Die Röhren wurden durch Asbestpfropfen verschlossen, in eine kleine vollständig verschließbare Muffel aus 2^{mm} dickem Kupferblech gelegt und mit dieser Muffel in den hintersten Theil der Muffel eines Muffelofens neuerer Construction mit Gasfeuerung gebracht. Durch entsprechende Stellung des Gashahnes konnte in der Muffel jede beliebige Temperatur zwischen circa 500° und 1000° hergestellt werden. Es wurden drei Stellungen ausfindig gemacht, welche die Temperatur circa 500°, circa 700° und circa 900° lieferten; der vollständig geöffnete Hahn entsprach etwa der Temperatur 1050°. Da die Platinröhren durch einen dicken Querbalken verbunden waren, auf einer gut leitenden dicken Kupferunterlage ruhten und ganz symmetrisch zu den 6 heizenden Flammen lagen, so durfte wohl angenommen werden, daß nach Verlauf einer hinreichend langen Zeit beide Röhren sammt Inhalt *dieselbe* Temperatur angenommen hatten. Nachdem das Röhrensystem mit seinem Inhalt eine Stunde lang der in der Muffel herrschenden, durch den Gaszufluß bedingten Temperatur ausgesetzt gewesen, wurde dasselbe mit einer

glühend gemachten Zange an dem senkrecht emporstehenden Stifte gepackt und rasch aus der Muffel nach einem in unmittelbarer Nähe stehenden doppelten Wasser-Calorimeter geführt. In demselben Momente, in welchem die rechte Hand des Beobachters die Röhren an die Mündungen der beiden Calorimeter herauführte, zog seine linke Hand die Asbestpfropfen mit einem Griffe aus beiden Röhren heraus; sofort wurde mit der rechten Hand dem Röhrensystem eine solche Lage gegeben, daß der Inhalt der einen Röhre in das eine Calorimeter, der Inhalt der anderen in das zweite Calorimeter fiel. Es war bald eine solche Fertigkeit erlangt, daß die Zeitdauer zwischen dem Momente, in welchem das Röhrensystem aus der glühenden Muffel herausgeholt wurde und dem Momente, in welchem die Substanzen in die Calorimeter einfelen, nicht mehr als 3 bis 4 Secunden betrug. Der Wärmeverlust, welcher während dieser kurzen Zeit Statt fand, traf beide Röhren genau in gleicher Weise, da sie in Bezug auf Gröfse, Form, Substanz und Temperatur vollständig übereinstimmten. Die aus beiden Röhren in die transportirende Zange überfließenden Wärmemengen mußten wegen der vollständig symmetrischen Stellung des Anfalspunktes zu beiden Röhren ebenfalls gleich sein. Diese vorzugsweise von den Oberflächen ausgehenden Wärmeverluste konnten bei der großen Wanddicke der Röhren und der kurzen Zeitdauer des Transportes die Temperaturen der eingeschlossenen Substanzen jedenfalls nicht sehr erheblich erniedrigen. Da die Gewichte der beiden Substanzen so abgeglichen waren, daß das Produkt aus dem Gewicht in die specifische Wärme für beide Substanzen dieselbe Gröfse lieferte, durften die eintretenden kleineren Temperaturabnahmen für beide Substanzen als gleich angenommen werden. Gegen die Annahme, daß die Platinstücke und die zu untersuchende Substanz mit der gleichen Temperatur in die Calorimeter fielen, kann also nichts Erhebliches eingewendet werden.

Das benutzte Doppel-Calorimeter bestand aus zwei

vollständig identischen, parallelepipedischen Gefäßen aus dünnstem Kupferblech, die, nur durch einen Zwischenraum von 2^{mm} von einander getrennt, mit ihren Längsseiten parallel neben einander standen. Der Deckel jedes Calorimeters hatte zwei Oeffnungen: durch die eine ragte ein Thermometer heraus, die andere, weitere, war als Mündung des Calorimeters bestimmt. Die Mündungen beider Calorimeter lagen einander zugekehrt, in solcher gegenseitigen Entfernung, daß ihre Mittelpunkte genau denselben Abstand besaßen, wie die Mittelpunkte der beiden benutzten Platinröhren. Jedes Calorimeter war mit einem kupfernen Rührer versehen; durch einen einfachen Mechanismus konnten beide Rührer gleichzeitig in Bewegung gesetzt werden. Der Wasserwerth des einen Calorimeters sammt Thermometer und Rührer betrug 3,15 Gramm, der des andern 3,35 Gramm. Die beiden Calorimeter wurden mit nahezu gleichen Wassermengen versehen, um beim Einbringen der beiden gleich hoch erhitzten, nahezu gleichwärmewerthigen Substanzen, die gleiche Temperaturerhöhung zu erzielen. Dieses wurde in der That in allen Versuchen bis auf circa 0,1° hin erreicht. Die in den beiden Calorimetern benutzten Thermometer erlaubten Hundertstel eines Grades zu bestimmen. Fünfzehn Minuten vor jedem Versuch wurden die Rührer in Thätigkeit gesetzt, von fünf zu fünf Minuten wurde die Veränderung der Temperatur in beiden Calorimetern bestimmt. Da beide Calorimeter nach Größe, Form und Inhalt identisch waren, genau dieselbe Temperatur besaßen und unter den nämlichen äußeren Verhältnissen standen, zeigten sie immer denselben Gang der Temperatur; niemals betrug die Aenderung der Temperatur in der Minute mehr als $\pm 0,006^\circ$. Unmittelbar vor dem Einwerfen der glühenden Substanzen wurden die Temperaturen beider Calorimeter abgelesen. Bei dem Eintauchen der glühend heißen Substanzen in das Wasser der Calorimeter zeigte sich nie die geringste Dampfentwicklung; auch nicht die Spur eines Geräusches sich

entwickelnder Dampfblasen war zu hören. Die gebildete Dampfmenge war also jedenfalls unerheblich; da sie übrigens in beiden Calorimetern genau von demselben Betrage seyn mußte, hatte sie, wie die unten stehende Rechnung leicht übersehen läßt, auf die zu bestimmende specifische Wärme der untersuchten Substanz so gut wie keinen Einfluß.

Von dem Moment an, in welchem die glühenden Substanzen in die Calorimeter einfelen, blieben die Rührer volle 10 Minuten in Bewegung; die Temperaturen beider Calorimeter wurden während dieser Zeit von Minute zu Minute abgelesen, um den in der Minute Statt findenden Temperaturrückgang für beide Calorimeter zu ermitteln. Das Maximum der Temperatur trat in allen Versuchen in beiden Calorimetern schon etwas vor der ersten Minute nach dem Eintauchen der erhitzten Substanzen ein; von der zweiten Minute an erfolgten die Temperatursenkungen in der regelmäsigsten Weise. Die zu End der zweiten Minute Statt findende Temperatur wurde als definitive Endtemperatur angenommen und ihr die Correction $\Delta = \frac{1}{3} (\Delta \Theta + 3 \Delta \Theta')$ beigelegt, wo $\Delta \Theta$ und $\Delta \Theta'$ die Temperaturabnahmen bedeuten, welche vor und nach dem Einwerfen der erhitzten Substanzen in der Minute eintraten. Der Werth dieser Correction erreichte in keinem Versuche 2 Proc. der eingetretenen Temperaturerhöhung Δt des Calorimeters.

Bezeichnen G_p und G_s die Gewichte des benutzten Platins und der zu untersuchenden Substanz K , stellen Q_p und Q_s die Wasserwerthe, Δt_p und Δt_s die Temperaturerhöhungen und t_p und t_s die corrigirten Endtemperaturen der dem Platin und der Substanz K zugehörigen Calorimeter dar, so bestehen zwischen diesen gemessenen Größen, der zu bestimmenden beiden Substanzen gemeinsamen Anfangstemperatur T und der zu ermittelnden mittleren specifischen Wärme C_{-r} der Substanz K folgende zwei Gleichungen:

$$\frac{Q_p \cdot \Delta t_p}{G_p} = 0,03232 (T - t_p) + 0,0000041 (T^2 - t_p^2)$$

und

$$\frac{Q_k \cdot \Delta t_k}{G_k} = C_{i-r} (T - t_i)$$

aus denen die unbekannten Größen T und C_{i-r} leicht abgeleitet werden können.

Es würde Unmögliches verlangt, wollte man bei diesen Bestimmungen dieselbe Genauigkeit beanspruchen, welche die bei niederen Temperaturen ausgeführten Messungen erreichen lassen. Messungen, in welche Temperaturen von der Höhe der Rothglüh- bis Weißglühhitze eingehen, sind *nothwendig* intensiveren Fehlerquellen ausgesetzt, als thermische Maafsbestimmungen, die innerhalb der ersten Hunderte von Graden der gewöhnlichen Temperaturskala ausgeführt werden.

Sollte sich später durch eine genauere Versuchsreihe herausstellen, daß die von Pouillet bestimmte Function

$$W_{T_0}^T = 0,03237 (T - T_0) + 0,000041 (T^2 - T_0^2)$$

in den Constanten oder in der Form etwas verbessert werden muß, um voller Ausdruck der Wirklichkeit zu werden, so wird es ein Leichtes seyn, die im Folgenden gegebenen Resultate meiner Versuche nach dieser richtigen Function umzurechnen. Es würden sich dann nur die numerischen Werthe der specifischen Wärmen des Kohlenstoffes in hohen Temperaturen etwas ändern; der allgemeine Character ihres Verlaufes durch die hohen Temperaturen würde aber dadurch kaum afficirt werden. Das im Folgenden gefundene Resultat, daß die zwei Modificationen des Kohlenstoffes von circa 600° an so gut wie vollständig identische Werthe haben, würde vollkommen unverändert bestehen bleiben.

II. Die specifische Wärme des Kohlenstoffs.

A. Die specifische Wärme des Diamants.

Meine früheren Bestimmungen der specifischen Wärme des Diamants (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Aprilheft 1872 und diese Annalen, Jahrgang 1872, 11. Heft) führte ich an zwei wasserhellen Krystallen des Berliner mineralogischen Museums aus, welche zusammen die Masse von nur 1,061 Gramm besaßen. Wurde diese geringe Masse auf die niederen Temperaturen circa 20°, 30° etc. erwärmt und in das Eiscalorimeter gebracht, so verschob sich der Quecksilberfaden im Skalenrohr nur um verhältnißmäßig kleine Strecken, beim engsten angewandten Skalenrohr nur um 20—40 Theilstriche. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung stellte sich heraus, daß sich der Quecksilberfaden nie genau um die Strecke verschiebt, um welche er sich in Folge der Wirkung der in das Calorimeter eingeführten Wärmemenge verschieben sollte, daß er vielmehr wegen der Widerstände gegen seine Bewegung gewöhnlich um eine kleine Strecke hinter seiner eigentlichen Endstellung zurückbleibt. Ist nun der Betrag der Gesamtverschiebung klein, so muß die erwähnte fehlerhafte Einstellung des Fadens die zu bestimmende specifische Wärme erheblich zu klein erscheinen lassen. Aus diesem Grunde sind meine früheren Bestimmungen der specifischen Wärmen des Diamants in der Nähe von 0° und aufwärts bis zu circa 30° etwas zu *klein* ausgefallen.

Um den besprochenen Fehler auf ein möglichst kleinstes Maas herunterzusetzen, blieb nichts übrig, als eine möglichst große Masse Diamant zu verwenden. Der verstorbene Geh. Rath G. Rose hatte die Güte, mir den gesammten Diamantvorrath der Berliner Universitätssammlung zur Verfügung zu stellen. Von den vorhandenen Diamanten wählte ich aus:

- | | | | |
|-----------------------|-------------|----------|--------|
| A. einen wasserhellen | 48-Flächner | 446 mgr. | schwer |
| B. einen wasserhellen | 24-Flächner | 615 | „ „ |
| C. einen wasserhellen | 24-Flächner | 357 | „ „ |

- D.* einen bräunlichen 8-Flächner 402 mgr. schwer
E. einen grünlichgelben 8-Flächner 345 " "
F. einen durchscheinenden, kugelförmig abgerundeten Diamant 1397 " "

Die Gesamtmasse war hiernach 3,562 gr.

Leider zeigten diese sechs Stücke in thermischer Beziehung kein ganz gleiches Verhalten. Aus einer Reihe von Bestimmungen ergab sich die mittlere specifische Wärme zwischen den Temperaturen 0° und 100°.

für (<i>A</i> + <i>B</i> + <i>C</i>)	zu 0,1438	}
für (<i>D</i> + <i>E</i>)	zu 0,1451	
für (<i>F</i>)	zu 0,1458	

Die offenbar nicht ganz homogenen Exemplare *D*, *E* und *F* hätten nach diesen Ergebnissen von der Untersuchung ganz ausgeschlossen werden müssen, wenn nicht gewisse Rücksichten zu beobachten gewesen wären. Würden nur die drei ersten Stücke *A*, *B* und *C* zur Bestimmung der specifischen Wärmen verwandt worden seyn, so hätten sich aus dem oben angeführten Grunde die specifischen Wärmen für das Temperaturintervall von -30° bis $+30^{\circ}$ nur höchstens bis auf die dritte Decimale genau bestimmen lassen. Dieser Grad der Genauigkeit genügte aber nicht, um einen durch vorläufige Untersuchungen angedeuteten in der Nähe von 0° liegenden Inflexionspunkt der Curve der specifischen Wärme des Diamants einigermaßen sicher zu constatiren. Da mir die Bestimmung eines solchen Wendepunktes von großer Wichtigkeit zu seyn schien, opferte ich die Rücksicht auf reine Substanz zu Gunsten einer möglichst genauen Bestimmung der specifischen Wärme des Diamants in der Nähe von 0° und verwendete das gesammte Material zur Untersuchung. Um eine genaue Vergleichbarkeit der Resultate aller Versuche herzustellen, wurden sämmtliche sechs Stücke in allen Versuchsreihen beibehalten.

Die folgenden Tabellen enthalten die Daten und Resultate von 27 angestellten Versuchen, welche die Bestim-

mung der specifischen Wärme des Diamants für 9 verschiedene Temperaturen zwischen -80° und $+280^{\circ}$ bezwecken. Es bedeutet

- G das Gewicht der benutzten Diamanten,
 T die am Luftthermometer gemessene, vom gewöhnlichen Nullpunkte an gezählte Temperatur, welche die Diamanten im Momente des Eintauchens in das Wasser des Bunsen'schen Eiscalorimeters besaßen,
 N die Anzahl der Theilstriche am Skalenrohr, um welche sich der Quecksilberfaden nach dem Einbringen der auf T erhitzten Substanz verschob (um diese Anzahl N zu erhalten, wurde die direkt abgelesene Anzahl der Theilstriche nach der Calibrirungstabelle auf den mittleren Querschnitt der Röhre reducirt und sodann um den Betrag der von der eingeführten Wärmemenge unabhängigen Bewegung des Quecksilberfadens corrigirt);
 N_0 die Anzahl der Theilstriche, über welche hin sich der Quecksilberfaden bewegt, wenn die Wärmeinheit in das Calorimeter eingeführt wird,
 W die aus N und N_0 berechnete Anzahl der Wärmeinheiten, welche dem Calorimeter durch das Einwerfen der auf T erwärmten G Gramm Substanz zugeführt werden,
 C_{0-T} die aus W , T und G abgeleitete mittlere specifische Wärme zwischen den Temperaturen 0° und T , und
 $\frac{W}{T}$
 T_0 die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Substanz braucht, um ihre Temperatur von T_0 auf T zu erhöhen.

a) Versuche innerhalb der Temperaturen -80° bis 280° ,
mit Hilfe des Eis calorimeters ausgeführt.

I. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 14,42$$

G	T	N	W	C_{0-T}
3,562	-79,8	298,3	-20,69	0,0728
3,562	-79,9	295,4	-20,49	0,0720
3,562	-79,4	289,9	-20,11	0,0711
3,562	-79,7	294,5	20,43	0,0720
$\overset{0,0}{W} = 5,736$ $-79,7$				

II. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 14,42$$

G	T	N	W	C_{0-T}
3,562	-21,35	103,9	-7,21	0,0948
3,562	-21,10	104,0	-7,21	0,0960
3,562	-21,30	104,0	-7,21	0,0951
3,562	-21,25	104,0	-7,21	0,0953
$\overset{0,0}{W} = 2,024$ $-21,2$				

III. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 14,42$$

G	T	N	W	C_{0-T}
3,562	21,20	123,3	8,55	0,1132
3,562	21,42	124,1	8,61	0,1128
3,562	21,60	124,7	8,65	0,1125
3,562	21,41	124,0	8,60	0,1128
$\overset{21,4}{W} = 2,414$ $0,0$				

IV. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 14,42$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>N</i>	<i>W</i>	<i>C_{0-τ}</i>
3,562	44,80	281,9	19,55	0,1225
3,562	45,40	287,2	19,92	0,1232
3,562	45,75	288,5	20,01	0,1228
3,562	45,35	285,9	19,83	0,1228

$$W = \overset{45,35}{0,0} 5,568$$

V. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 14,42$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>N</i>	<i>W</i>	<i>C_{0-τ}</i>
3,562	70,45	485,4	33,66	0,1343
3,562	71,35	490,3	34,00	0,1338
3,562	71,80	492,7	34,17	0,1335
3,562	71,20	489,5	33,94	0,1339

$$W = \overset{71,20}{0,0} 9,529$$

VI. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 14,42$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>N</i>	<i>W</i>	<i>C_{0-τ}</i>
3,562	99,9	750,9	52,08	0,1463
3,562	99,9	749,4	51,97	0,1460
3,562	99,5	745,6	51,71	0,1459
3,562	99,8	748,6	51,92	0,1461

$$W = \overset{99,8}{0,0} 14,576$$

VII. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 6,030$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>N</i>	<i>W</i>	<i>C_{0-τ}</i>
3,562	179,5	694,0	115,09	0,1800
3,562	181,1	697,8	115,73	0,1794
3,562	180,0	696,5	115,51	0,1802
3,562	180,2	696,1	115,44	0,1799

$$W = \overset{180,2}{0,0} 32,41$$

VIII. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 4,11$$

G	T	N	W	C_{0-T}
3,562	232,4	683,5	166,31	0,2009
3,562	230,6	675,9	164,46	0,2002
3,562	233,0	684,5	166,56	0,2007
3,562	232,0	681,3	165,78	0,2006
$\begin{matrix} 232,0 \\ W = 46,57 \\ 0,0 \end{matrix}$				

IX. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 4,11$$

G	T	N	W	C_{0-T}
3,562	280,8	898,8	218,73	0,2187
3,562	281,6	900,3	219,06	0,2184
3,562	283,6	910,8	221,59	0,2190
3,562	282,0	903,8	219,79	0,2187
$\begin{matrix} 282,0 \\ W = 61,70 \\ 0,0 \end{matrix}$				

Aus den mittleren Resultaten dieser neun Versuchsgruppen

$\begin{matrix} 0,0 \\ W = 5,736 \\ -79,7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 45,3 \\ W = 5,568 \\ 0,0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 180,2 \\ W = 32,41 \\ 0,0 \end{matrix}$
$\begin{matrix} 0,0 \\ W = 2,024 \\ -21,2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 71,20 \\ W = 9,529 \\ 0,0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 232,0 \\ W = 46,57 \\ 0,0 \end{matrix}$
$\begin{matrix} 21,4 \\ W = 2,414 \\ 0,0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 98,8 \\ W = 14,576 \\ 0,0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 282,0 \\ W = 61,70 \\ 0,0 \end{matrix}$

ergeben sich die folgenden wahren specifischen Wärmen des Diamants, γ_T :

$\gamma_{-50,5} = \frac{\overset{0,0}{W} - \overset{0,0}{W}}{-70,7 - 21,2} = 0,0635$	und die folgenden Werthe von $\frac{d\gamma}{dT}$
$\gamma_{-10,6} = \frac{\overset{0,0}{W}}{21,2} = 0,0955$	
$\gamma_{10,7} = \frac{\overset{21,4}{W}}{21,4} = 0,1128$...0,000802..von -50° bis -10°
$\gamma_{33,4} = \frac{\overset{45,86}{W} - \overset{21,4}{W}}{\overset{0,0}{0,0} - \overset{0,0}{0,0}} = 0,1318$	
$\gamma_{58,3} = \frac{\overset{71,2}{W} - \overset{45,86}{W}}{\overset{0,0}{0,0} - \overset{0,0}{0,0}} = 0,1532$...0,000812..von -10° bis 10°
$\gamma_{85,5} = \frac{\overset{99,8}{W} - \overset{71,2}{W}}{\overset{0,0}{0,0} - \overset{0,0}{0,0}} = 0,1765$	
$\gamma_{140,0} = \frac{\overset{180,2}{W} - \overset{99,8}{W}}{\overset{0,0}{0,0} - \overset{0,0}{0,0}} = 0,2218$...0,000837 ..von 10° bis 30°
$\gamma_{206,1} = \frac{\overset{232,0}{W} - \overset{180,2}{W}}{\overset{0,0}{0,0} - \overset{0,0}{0,0}} = 0,2733$	
$\gamma_{247,0} = \frac{\overset{282,0}{W} - \overset{232,0}{W}}{\overset{0,0}{0,0} - \overset{0,0}{0,0}} = 0,3026$...0,000859 ..von 30° bis 60°
	...0,000856 ..von 60° bis 85°
	...0,000831 ..von 85° bis 140°
	...0,000779 ..von 140° bis 205°
	...0,000716 ..von 205° bis 250°

Nach diesen Versuchen nimmt die specifische Wärme des Diamants von -50° an bis zu $+250^\circ$ in ausserordentlich starker Weise ununterbrochen mit steigender Temperatur zu; die Geschwindigkeit dieser Zunahme, $\frac{d\gamma}{dT}$, ist von -50° bis $+60^\circ$ langsam wachsend, von $+60^\circ$ bis $+250^\circ$ stetig abnehmend. In der Nähe von 60° liegt also ein Wendepunkt in der Curve der specifischen Wärme des Diamants. Die von 60° an erfolgende stetige Abnahme des Werthes $\frac{d\gamma}{dT}$ macht es wahrscheinlich, dass diese Abnahme mit höher werdender Temperatur stetig weiter erfolgt und dass eine bestimmte hohe Temperatur

existirt, von welcher an $\frac{\Delta \gamma}{\Delta T}$ außerordentlich klein oder ganz zu Null geworden ist, daß ein constanter, oder doch wenigstens nahezu constanter *Gränzwert* existirt, welchem die specifische Wärme mit zunehmender Temperatur zustrebt.

Zur Entscheidung dieser Erwartungen wurde in vier Versuchsgruppen die specifische Wärme des Diamants für drei zwischen 500° und 1000° liegende Temperaturen mit Hülfe des oben beschriebenen Doppel-Calorimeters bestimmt. Die in den obigen Versuchen angewandten Krystalle durften zu diesen neuen Versuchen nicht verwendet werden; die mit beginnender Rothgluth eintretende Verbrennung würde die z. Th. kostbaren Krystalle an Substanz und Glanz erheblich beschädigt haben. Es musste für diese Versuche in Roth- bis Weißglühhitze weniger werthvolles Material zur Verwendung kommen. Hr. Prof. Tschermak, Director des k. k. Hofmineralien-Cabinets in Wien, hatte die außerordentliche Gefälligkeit mir sieben farblose, durchscheinende bis durchsichtige Diamanten (mattglänzende Krystalle, abgerundete Stücke und eckige Bruchstücke) im Gesamtgewicht von nahezu fünf Grammen zur freien Benutzung in hohen Temperaturen zu leihen und die Ausführung nachstehender Versuche zu ermöglichen.

In den Tabellen, welche die Ergebnisse dieser Versuche darlegen, bedeutet

- G das Gewicht der angewandten Substanz,
- Q den Wasserwerth des betreffenden Calorimeters (inclusive Rührer und Thermometer),
- Δt die Temperaturerhöhung, welche das Calorimeter nach dem Einbringen der glühenden Substanz zeigte (bereits corrigirt wegen der Wärmeverluste nach Aussen),
- W das berechnete Product aus Q und Δt ,
- ΔT die aus W und der bekannten specifischen Wärme des Platins berechnete Differenz zwischen der An-

fangstemperatur T der in die Calorimeter eingeführten Substanzen und ihrer Endtemperatur T_0 , und C_{T_0-T} die mittlere spezifische Wärme zwischen den Temperaturen T_0 und T .

b) Versuche bei hohen Temperaturen mit Hilfe des Doppel-Calorimeters ausgeführt.

X. Versuchsgruppe.

	G	Q	At	W	AT	C_{T_0-T}	T_0
Platin	32,390	103,61	5,465	566,2	506,2	0,03454	22,25
Diamant	3,802	105,20	5,569	580,3		0,3016	22,34
Platin	32,390	101,21	5,378	544,2	487,5	0,03446	22,63
Diamant	3,802	102,30	5,471	559,8		0,3021	22,71

Aus dem ersten Versuche folgt: $W = 152,6$
^{528,5}
^{22,3}

aus dem zweiten $W = 147,2$
^{610,2}
^{22,7}

XI. Versuchsgruppe.

	G	Q	At	W	AT	C_{T_0-T}	T_0
Platin	32,390	154,30	5,030	776,1	679,8	0,03524	22,04
Diamant	3,802	165,40	5,277	872,9		0,3374	22,16
Platin	32,390	148,20	5,105	756,6	664,0	0,03518	22,42
Diamant	3,790	162,85	5,223	850,5		0,3380	22,50

Aus dem ersten Versuche folgt: $W = 229,6$
^{702,0}
^{22,2}

aus dem zweiten $W = 224,4$
^{686,5}
^{22,5}

XII. Versuchsgruppe.

	C	Q	Δt	W	ΔT	$C T_0 - T$	T_0
Platin	32,390	201,61	5,178	1043,8	892,2	0,03612	22,81
Diamant	3,121	204,30	4,982	1017,8		0,3655	22,63
Platin	32,390	200,03	5,269	1054,0	900,4	0,03615	22,50
Diamant	3,101	201,40	5,072	1021,5		0,3658	22,41

Aus dem ersten Versuche ergibt sich: $W = 326,1$
 $\begin{smallmatrix} 914,8 \\ 22,6 \end{smallmatrix}$

aus dem zweiten $W = 329,4$
 $\begin{smallmatrix} 922,8 \\ 22,4 \end{smallmatrix}$

XIII. Versuchsgruppe.

	G	Q	Δt	W	ΔT	$C T_0 - T$	T_0
Platin	32,390	241,21	5,112	1233,0	1036,7	0,03672	22,11
Diamant	3,071	228,40	5,280	1205,9		0,3787	22,22
Platin	32,390	240,72	5,035	1211,9	1020,9	0,03665	22,63
Diamant	3,036	231,21	5,048	1167,1		0,3765	22,60

Aus dem ersten Versuche folgt: $W = 392,7$
 $\begin{smallmatrix} 1058,9 \\ 22,2 \end{smallmatrix}$

aus dem zweiten $W = 384,4$
 $\begin{smallmatrix} 1043,5 \\ 22,6 \end{smallmatrix}$

Mit Hilfe des früher gewonnenen Werthes $\gamma_{22,5} = 0,1228$ reduciren wir die 8 Ergebnisse dieser Versuche zunächst auf eine gemeinsame untere Gränztemperatur, auf die mittlere Temperatur $22^{\circ},5$. Durch diese Reduction wird die erste Decimale der numerischen Werthe von W^x nicht verändert; wir erhalten:

$$\begin{smallmatrix} 528,5 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 152,6$$

$$\begin{smallmatrix} 702,0 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 229,6$$

$$\begin{smallmatrix} 911,8 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 326,1$$

$$\begin{smallmatrix} 1058,9 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 392,7$$

$$\begin{smallmatrix} 510,2 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 147,2$$

$$\begin{smallmatrix} 686,5 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 224,4$$

$$\begin{smallmatrix} 922,8 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 329,4$$

$$\begin{smallmatrix} 1043,5 \\ 22,5 \end{smallmatrix} W = 384,4$$

Hieraus leiten sich ab:

$$\begin{array}{lcl}
 \gamma_{615,2} = \frac{\overset{702,0}{W} - \overset{528,5}{W}}{\overset{22,5}{22,5} \overset{22,5}{22,5}} = 0,4438 & \left| & \gamma_{598,3} = \frac{\overset{686,5}{W} - \overset{510,2}{W}}{\overset{22,5}{22,5} \overset{22,5}{22,5}} = 0,4378 \\
 \gamma_{808,4} = \frac{\overset{914,8}{W} - \overset{702,0}{W}}{\overset{22,5}{22,5} \overset{22,5}{22,5}} = 0,4535 & \left| & \gamma_{804,6} = \frac{\overset{922,8}{W} - \overset{686,5}{W}}{\overset{22,5}{22,5} \overset{22,5}{22,5}} = 0,4444 \\
 \gamma_{986,8} = \frac{\overset{1058,9}{W} - \overset{914,8}{W}}{\overset{22,5}{22,5} \overset{22,5}{22,5}} = 0,4622 & \left| & \gamma_{983,1} = \frac{\overset{1043,5}{W} - \overset{922,8}{W}}{\overset{22,5}{22,5} \overset{22,5}{22,5}} = 0,4557
 \end{array}$$

Die Voraussetzung dieser Rechnung gestattet die Mittelwerthe

$$\gamma_{606,7} = \frac{1}{2} \{ \gamma_{615,2} + \gamma_{598,3} \}$$

usw. usw.

zu bilden; es resultirt:

$$\begin{aligned}
 \gamma_{606,7} &= 0,4408 \\
 \gamma_{806,5} &= 0,4489 \\
 \gamma_{985,0} &= 0,4589.
 \end{aligned}$$

Nach diesen Versuchen ist in der That die Zunahme $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ der specifischen Wärme des Diamants in der Rothgluth und den darauf folgenden Stadien der Glühhitze auf eine so unbedeutende Gröfse herabgesunken, daß sie nur den 17. Theil desjenigen Werthes ausmacht, welcher ihr innerhalb des Temperaturintervalles 0° bis 100° zukommt. Diese Zunahme ist also von derselben Gröfßenordnung wie die Werthe $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ welche die übrigen, das Dulong-Petit'sche Gesetz erfüllenden Elemente zeigen. Da sich für Graphit in dem folgenden Abschnitte nahezu identische Werthe der specifischen Wärmen in hohen Temperaturen ergeben, sollen weitere Bemerkungen und Folgerungen erst später, für Graphit und Diamant zusammen, gegeben werden.

Die Curve „Diamant“ auf Taf. IV, Fig. 1 stellt die Ergebnisse der oben ausführlich mitgetheilten Versuche anschaulich dar; der ausgezogene Theil der Curve ist beob-

achtet, der punktirt ist aus den beobachteten Curvenstücken interpolirt.

B. Die specifische Wärme des Graphits.

Hr. Kopp hat wiederholt (Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, III. Supplementband, S. 71 und Bd. 141, S. 121) die Ansicht ausgesprochen, daß dem reinen Kohlenstoff in allen seinen Modificationen nur *eine* specifische Wärme zukomme. Nur im Diamant habe man reinen Kohlenstoff, welcher durch die Berührung mit dem Wasser des Calorimeters keine Wärmeänderungen hervorrufe. Alle übrigen Modificationen des Kohlenstoffs, blättriger Graphit, poröse Holzkohle usw. entwickelten durch ihr Eintauchen in das Wasser des Calorimeters eine mit ihrem Gefüge variable *Benetzungswärme*, welche die zu bestimmende specifische Wärme mehr oder minder zu groß erscheinen lasse, alle übrigen Modificationen des Kohlenstoffs absorbirten eine mit dem Grade ihrer Porosität wechselnde Menge von Gasen und Dämpfen, die ebenfalls eine Fälschung des wahren Werthes der specifischen Wärme zur Folge habe.

Hr. Kopp hat keinen Versuch zur Prüfung der Richtigkeit dieser Annahmen unternommen.

Es schien mir daher geboten, vor der Aufnahme der im Folgenden mitgetheilten umfangreichen Versuchsreihe über die specifische Wärme des Graphits eine directe Prüfung auf die Richtigkeit der Annahmen des Hrn. Kopp vorzunehmen. Zunächst versuchte ich, ob Graphit und Wasser, bei gleicher Temperatur zur Berührung gebracht, eine Wärmeänderung bewirken.

Ein Stück reinen Graphits, 3,51 Gr. schwer, wurde in das Innere zweier in einander gesteckter langer Reagensgläser gebracht, welche bis an den Hals herauf in die Schneehülle des Eiscalorimeters eingesenkt waren. Ein Baumwollenpfropf verhinderte die Berührung der äußeren, über 0° temperirten Luft mit dem Graphitstück. Während sich der Graphit nach und nach auf die Schmelz-

temperatur des benutzten Schnees abkühlte, wurde der langsame Gang des Quecksilberfadens im Calorimeterrohre, welcher durch die kleine Differenz in den Schmelzpunkten der Schneehülle und des Calorimeteereises verursacht wurde, genau verfolgt.

Es war der Stand des Quecksilberfadens an der Scala um 5^h 12^m bei 131,0^{mm}

"	5 ^h 17 ^m	"	131,6 ^{mm}	} Im Durchschnitt rückte der Quecksilberfaden in der Minute um 0,11 Theilstriche vor.
"	5 ^h 22 ^m	"	132,2 ^{mm}	
"	5 ^h 27 ^m	"	132,7 ^{mm}	

In dem Momente 5^h 27^m wurde das während einer vollen Stunde der Temperatur 0° ausgesetzte Graphitstück möglichst rasch aus seinem Behälter in das Aufnahmegefäß des Calorimeters übergeführt, und die nun erfolgende Bewegung des Quecksilberfadens controllirt. Das Ende des Quecksilberfadens befand sich

um 5^h 32^m bei 133,3^{mm}

"	5 ^h 37 ^m	"	133,8 ^{mm}	} Der Quecksilberfaden rückte also jetzt mit <i>genau derselben Geschwindigkeit</i> vorwärts, wie vor dem Einbringen des Graphitstückes.
"	5 ^h 42 ^m	"	134,3 ^{mm}	
"	5 ^h 47 ^m	"	134,9 ^{mm}	

Durch die Berührung von Graphit und Wasser findet hiernach keine wahrnehmbare Wärmeentwicklung statt.

Ein zweiter Versuch constatirte, daß die Absorption, welche der blättrige Graphit auf Gase und Dämpfe ausübt, so gering ist, daß die von einem 3 Gramm schweren Graphitstück absorbirten Gase und Dämpfe noch nicht die Masse von einem Milligramm erreichen.

In einem Glaskölbchen wurde ein 3 Gramm schweres Graphitstück 15 Minuten hindurch auf beginnender Rothgluth erhalten, um alle etwa absorbirten Gase und Dämpfe möglichst vollständig auszutreiben. Hierauf wurde, während der Graphit in der Rothgluth erhalten wurde, das Glaskölbchen an seinen beiden Enden in feine Spitzen ausgezogen und zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurden durch Abbrechen der Spitzen zwei Oeffnungen von circa 2^{mm} Weite hergestellt, durch welche Gase und Dämpfe eintreten konnten. Acht Stunden hindurch wurde von

Stunde zu Stunde das Gewicht des Kölbchens bis auf $\frac{1}{4}$ Milligramm genau bestimmt. Es trat allerdings im Laufe dieser 8 Stunden eine kleine Gewichtsvermehrung ein, doch erreichte sie nicht den Werth von 1 Milligramm. Diese geringe Menge absorbirter Gase und Dämpfe kann bei der Bestimmung der specifischen Wärme des Graphits vollständig vernachlässigt werden, sobald eine Graphitmasse von mehreren Grammen zum Versuche verwendet wird.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche ist es also gestattet, den Graphit zur Bestimmung seiner specifischen Wärme im Wasser des Calorimeters abzukühlen und den in der Luft enthaltenen Gasen und Dämpfen auszusetzen.

Die folgenden Versuche wurden mit einem Stück sehr reinen, blättrigen Graphits von Ceylon angestellt. Eine Aschenbestimmung, welche am Ende der Versuche an diesem Stück ausgeführt wurde, ergab nur einen Aschengehalt von 0,38 Proc. Die für dieses Stück gefundenen Werthe der specifischen Wärme werden sich deshalb von den für *reinen* Graphit gültigen höchstens um 1 bis 2 Einheiten der vierten Decimale unterscheiden. Den vielleicht vorhandenen, geringen Wasserstoffgehalt des benutzten Stückes habe ich nicht bestimmt, weil die zwei Bestimmungen, welche Hr. Kopp am Graphit von Ceylon ausführen liefs, nur den äufserst geringen Wasserstoffgehalt von 0,06 Proc. und 0,17 Proc. lieferten.

Die Anordnung der Daten der einzelnen Versuche am Graphit zu folgenden Tabellen ist dieselbe wie die oben bei Mittheilung der Versuche am Diamant beschriebene.

a) Versuche bei gewöhnlichen Temperaturen, mit Hilfe des Eis calorimeters ausgeführt.

I. Versuchsgruppe

$$N_0 = 10,24$$

G	T	N	W	C_{0-r}
3,718	— 79,35	366,0	— 35,74	0,1212
3,718	— 79,20	367,2	— 35,87	0,1218
3,718	— 79,30	370,2	— 35,17	0,1227
3,718	— 79,28	367,8	— 35,93	0,1219

$$W_{-79,3}^{0,0} = 9,664$$

II. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 10,24$$

G	T	N	W	C_{0-r}
3,718	— 21,52	117,0	— 11,42	0,1428
3,718	— 21,20	116,7	— 11,40	0,1447
3,718	— 21,35	118,0	— 11,52	0,1451
3,718	— 21,36	117,2	— 11,44	0,1442

$$W_{-21,4}^{0,0} = 3,076$$

III. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 9,80$$

G	T	N	W	C_{0-r}
3,718	21,65	127,0	12,96	0,1610
3,718	21,55	125,9	12,84	0,1603
3,718	21,60	126,0	12,86	0,1601
3,718	21,60	126,3	12,89	0,1605

$$W_{0,0}^{21,6} = 3,465$$

IV. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 9,80$$

G	T	N	W	C_{0-r}
3,550	98°,65	654,4	66,77	0,1907
3,550	99 ,10	656,8	67,02	0,1905
3,550	99 ,25	655,9	66,93	0,1900
3,550	99 ,0	655,7	66,91	0,1904

$$W = \begin{matrix} 99,0 \\ 18,85 \\ 0,0 \end{matrix}$$

V. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 9,80$$

G	T	N	W	C_{0-r}
1,625	177°,2	616,3	62,89	0,2184
1,625	177 ,8	620,2	63,29	0,2191
1,623	179 ,0	622,5	63,52	0,2187
1,624	178 ,0	619,7	63,23	0,2187

$$W = \begin{matrix} 178,0 \\ 38,93 \\ 0,0 \end{matrix}$$

VI. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 9,80$$

G	T	N	W	C_{0-r}
1,258	226°,5	657,2	67,06	0,2354
1,257	225 ,4	652,4	66,57	0,2348
1,250	224 ,1	644,5	65,77	0,2348
1,255	225 ,3	651,7	66,47	0,2350

$$W = \begin{matrix} 225,3 \\ 52,96 \\ 0,0 \end{matrix}$$

VII. Versuchsgruppe.

$$N_0 = 9,80$$

G	T	N	W	C_{0-r}
1,250	274°,1	843,2	86,04	0,2511
1,242	273 ,6	834,2	85,12	0,2505
1,240	271 ,9	829,0	84,59	0,2509
1,244	273 ,2	835,5	85,25	0,2508

$$W = \begin{matrix} 273,2 \\ 68,53 \\ 0,0 \end{matrix}$$

Aus den mittleren Ergebnissen dieser sieben Versuchsgruppen, nämlich

$$W = 9,664$$

0,0
- 79,3

$$W = 3,076$$

0,0
- 21,1

$$W = 3,465$$

21,6
0,0

$$W = 18,85$$

99,0
0,0

und

$$W = 38,93$$

178,0
0,0

$$W = 52,96$$

225,3
0,0

$$W = 68,53$$

273,2
0,0

ergeben sich folgende Werthe der specifischen Wärme des Graphits

$\gamma_{50,3} = \frac{W_{0,0} - W_{-79,3}}{57,9} = 0,1138$	Werthe von $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$
$\gamma_{10,7} = \frac{W_{0,0} - W_{-21,1}}{21,4} = 0,1437$	
$\gamma_{10,8} = \frac{W_{21,6} - W_{0,0}}{21,6} = 0,1604$	
$\gamma_{61,3} = \frac{W_{99,0} - W_{21,6}}{77,4} = 0,1990$	
$\gamma_{138,5} = \frac{W_{178,0} - W_{99,0}}{79,0} = 0,2542$	
$\gamma_{201,1} = \frac{W_{225,3} - W_{178,0}}{47,3} = 0,2966$	
$\gamma_{249,3} = \frac{W_{273,2} - W_{225,3}}{47,9} = 0,3250$	

Der Graphit zeigt hiernach in thermischer Beziehung ein völlig analoges Verhalten wie der Diamant; seine specifische Wärme wächst bedeutend mit steigender Temperatur. Dieses Wachsthum erfolgt von -50° bis gegen 0° in beschleunigter, und von 0° bis 250° hin in abnehmen-

der Weise. Die Curve der specifischen Wärme des Graphits besitzt also für die Abscissenwerthe in der Nähe von 0° einen Wendepunkt. Eine genauere Fixirung der Lage dieses Wendepunktes dürfte mit großen Schwierigkeiten verbunden seyn; bei der geringen Veränderlichkeit der Werthe von $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ in der Gegend von $T=0^{\circ}$, müßten Temperaturen und Wärmequantitäten mit viel größerer Genauigkeit, als die angewendeten Hilfsmittel erlaubten, gemessen werden, um die diesem Punkte entsprechende Temperatur auch nur auf einige Grade genau zu ermitteln.

Die fast permanente Abnahme der Werthe $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ von 0° an bis 250° aufwärts läßt es fast als gewiß erscheinen, daß die specifische Wärme des Graphits, wie die des Diamants, mit höher werdender Temperatur einen *constanten* (oder nahezu constanten) *Gränzwert* erreicht. Da sich außerdem aus der Vergleichung der Curven der specifischen Wärme des Diamants und des Graphits (man betrachte die Curventafel) herausstellt, daß die Differenz γ_T (Graphit) — γ_T (Diamant) innerhalb des Temperaturintervalles $T=-50^{\circ}$ bis $T=250^{\circ}$ mit wachsendem T kleinere und kleinere Werthe annimmt, und da eine Reihe anderer Elemente in allen ihren verschiedenen Modificationen dieselbe specifische Wärme zeigen, so war zu vermuthen, daß die constanten Gränzwerte, welchen die specifischen Wärmen des Diamants und Graphits bei steigenden Temperaturen zustreben, *identisch* sind.

Die Bestimmungen der specifischen Wärme des Graphits für die Temperaturen 500° bis 1000° haben beide Erwartungen vollständig erfüllt. Da die folgenden Tabellen, welche diese Bestimmungen enthalten, dieselbe Anordnung, dieselben Daten und dieselbe Bezeichnung tragen, wie die oben für Diamant mitgetheilten, wird ihr Inhalt durch die dort gegebenen Bemerkungen ohne Weiteres verständlich seyn.

b) Versuche bei hohen Temperaturen, mit Hülfe des Doppel-Calorimeters ausgeführt.

VIII. Versuchsgruppe.

	G	Q	Δt	W	ΔT	$CT_0 - T$	T_0
Platin	32,390	153,21	3,920	600,5	535°,2	0,03645	22,10
Graphit	3,370	153,50	3,820	586,3		0,3251	22,00
Platin	32,390	151,22	3,845	581,4	519°,2	0,03459	21,74
Graphit	3,368	152,41	3,715	566,1		0,3237	21,60

Aus dem ersten Versuche ergibt sich $W = 174,0$
^{557,2}
^{22,0}

aus dem zweiten $W = 168,1$
^{540,8}
^{21,6}

IX. Versuchsgruppe.

	G	Q	Δt	W	ΔT	$CT_0 - T$	T_0
Platin	32,390	153,44	5,385	826,3	720,2	0,03541	22,38
Graphit	3,260	154,03	5,450	839,4		0,3574	22,45
Platin	32,390	150,32	5,367	806,7	705,0	0,03535	22,12
Graphit	3,211	151,04	5,315	802,7		0,3549	22,06

Aus dem ersten Versuche ergibt sich $W = 257,5$
^{742,6}
^{22,4}

aus dem zweiten $W = 250,0$
^{727,0}
^{22,1}

X. Versuchsgruppe.

	G	Q	Δt	W	ΔT	$CT_0 - T$	T_0
Platin	32,390	204,20	5,156	1053,0	899,3	0,03615	22,74
Graphit	3,186	204,92	5,266	1079,0		0,3769	22,81
Platin	32,390	201,42	5,069	1020,9	874,8	0,03604	21,62
Graphit	3,120	200,10	5,105	1021,5		0,3742	21,67

Aus dem ersten Versuche folgt $W = 338,7$
^{922,1}
^{22,8}

aus dem zweiten $W = 327,4$
^{896,5}
^{21,7}

XI. Versuchsgruppe.

	G	Q	Δt	W	ΔT	$C_{T_0}-T$	T_0
Platin	32,390	250,30	4,830	1209,0	1018,7	0,03664	22,41
Graphit	3,102	252,10	4,853	1223,5		0,3872	22,38
Platin	32,390	251,51	4,860	1222,4	1028,9	0,03668	22,83
Graphit	3,063	249,40	4,906	1223,7		0,3886	22,96

Aus dem ersten Versuche folgt $W = \frac{1041,1}{22,4} = 394,4$

aus dem zweiten $W = \frac{1051,9}{23,0} = 399,5$

Die Resultate dieser 8 Versuche

$$W = \frac{557,2}{22,0} = 174,0$$

$$W = \frac{742,6}{22,4} = 257,5$$

$$W = \frac{922,1}{22,8} = 338,5$$

$$W = \frac{1041,1}{22,4} = 394,4$$

$$W = \frac{540,8}{21,6} = 168,1$$

$$W = \frac{727,0}{22,1} = 250,0$$

$$W = \frac{896,5}{21,7} = 327,4$$

$$W = \frac{1051,9}{23,0} = 399,5$$

mögen zunächst auf eine *gleiche* untere Gränze des Temperaturintervalls reducirt werden; als solche wählen wir den gemeinschaftlichen Mittelwerth sämmtlicher unterer Gränzen, nämlich den Werth $22^0,2$. Da die specifische Wärme des Graphits bei $22^0,2 = 0,169$ ist, resultirt nach Ausführung dieser Reductionen:

$$W = \frac{557,2}{22,2} = 174,0$$

$$W = \frac{742,6}{22,2} = 257,5$$

$$W = \frac{922,1}{22,2} = 338,6$$

$$W = \frac{1041,1}{22,2} = 394,4$$

$$W = \frac{540,8}{22,2} = 168,0$$

$$W = \frac{727,0}{22,2} = 250,0$$

$$W = \frac{896,5}{22,2} = 327,3$$

$$W = \frac{1051,9}{22,2} = 399,6$$

Aus diesen Reihen leiten sich ab:

$$\begin{array}{lcl}
 \begin{array}{l}
 \frac{742,6}{W} - \frac{557,2}{W} \\
 \frac{22,2}{185,4}
 \end{array} & \text{und} & \begin{array}{l}
 \frac{727,0}{W} - \frac{540,8}{W} \\
 \frac{22,2}{186,2}
 \end{array} \\
 \gamma_{649,9} = 0,4504 & & \gamma_{633,9} = 0,4404 \\
 \begin{array}{l}
 \frac{922,1}{W} - \frac{742,6}{W} \\
 \frac{22,2}{179,5}
 \end{array} & & \begin{array}{l}
 \frac{896,5}{W} - \frac{727,0}{W} \\
 \frac{22,2}{169,5}
 \end{array} \\
 \gamma_{832,3} = 0,4518 & & \gamma_{811,7} = 0,4560 \\
 \begin{array}{l}
 \frac{1041,1}{W} - \frac{922,1}{W} \\
 \frac{22,2}{119,0}
 \end{array} & & \begin{array}{l}
 \frac{1061,9}{W} - \frac{896,5}{W} \\
 \frac{22,2}{155,4}
 \end{array} \\
 \gamma_{981,6} = 0,4688 & & \gamma_{974,2} = 0,4652
 \end{array}$$

Da der Berechnung dieser γ -Werthe die Annahme zu Grunde liegt, daß sich die spezifische Wärme des Graphits innerhalb der Temperaturintervalle 550° bis 750°, 750° bis 900° und 900° bis 1050° in *linearer* Weise mit der Temperatur ändert, ist es selbstverständlich gestattet

$$\begin{array}{c}
 \gamma_{649,9} + \gamma_{633,9} = 2\gamma_{641,9} \\
 \text{etc. etc.}
 \end{array}$$

zu setzen und folgende Mittelwerthe zu bilden:

$$\begin{array}{l}
 \gamma_{641,9} = 0,4454 \\
 \gamma_{822,0} = 0,4539 \\
 \gamma_{977,0} = 0,4670
 \end{array}$$

Eine Vergleichung dieser Werthe mit den für Diamant gefundenen

$$\begin{array}{l}
 \gamma_{606,7} = 0,4408 \\
 \gamma_{806,5} = 0,4489 \\
 \gamma_{985,0} = 0,4589
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \gamma_{606,7} \\ \gamma_{806,5} \\ \gamma_{985,0} \end{array}} \right\}$$

läßt folgende zwei Thatsachen erkennen:

1) Die Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur, $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$, ist

für Graphit	für Diamant
0,0000472	0,0000405 zwischen 600° u. 800°
0,0000840	0,0000561 zwischen 800° u. 1000°
Im Mittel: 0,0000656	0,0000483

Ob die Werthe von $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ für Graphit und Diamant inner-

halb des Temperaturintervalls zwischen 600° und 1000° in der That mit steigender Temperatur *wachsen*, und ob sie wirklich für Graphit und Diamant *verschieden* sind, wage ich nicht, in Anbetracht der Fehlerquellen, welche allen in hohen Temperaturen ausgeführten Messungen anhaften müssen, zu entscheiden. Es läßt sich leicht übersehen, daß ein Versuchsfehler, welcher die direct beobachtete

Größe $\overset{T}{W}_{T_0}$ um 1 Proc. zu hoch oder zu niedrig ausfallen

läßt, schon zur Folge hat, daß die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthe von γ_T sich so abändern, daß der

Quotient $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ um fast volle 100 Proc. seiner wahren Größe gefälscht werden kann. Da die Unterschiede der obigen vier Werthe von $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ nur *höchstens* bis zu 50 Proc.

der Werthe $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ ansteigen und da die Größe $\overset{T}{W}_{T_0}$ nicht genauer als bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. ihres Werthes bestimmt werden

konnte, so kann sehr wohl die Größe $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ von 600° an von der Temperatur unabhängig seyn und für beide Modificationen des Kohlenstoffs genau denselben Werth besitzen. Wenn auch die angewandte Beobachtungsmethode nicht im Stande war, diese feinen Fragen mit befriedigender Präcision zu lösen, so ist doch sicher durch die obigen Bestimmungen constatirt, *daß der Kohlenstoff von der Rothgluth an keine größere Variabilität seiner specifischen Wärme mit steigender Temperatur zeigt, als die übrigen, das Dulong-Petit'sche Gesetz erfüllenden Elemente.* Nach Bède (*Mém. cour. de l'Acad. de Brux. T. XXVII*) ist z. B. die specifische Wärme bei der Temperatur T für

$$\text{Kupfer} = 0,0910 + 0,000046 T$$

$$\text{Zink} = 0,0865 + 0,000088 T$$

$$\text{Blei} = 0,0286 + 0,000038 T$$

2) *Die specifischen Wärmen des Graphits und Diamants sind* (von kleinen Differenzen, welche den Betrag $\frac{1}{2}$ bis

2 Proc. des numerischen Werthes von γ nicht übersteigen, vorläufig abgesehen) *von der Temperatur 600° an identisch*. Reduciren wir die obigen Werthe der specifischen Wärme des Graphits mit Hülfe des mittleren Differentialquotienten $\frac{\Delta\gamma}{\Delta T} = 0,0000656$ auf die Temperaturen 606°,7, 806°,5 und 985°,0, denen die ermittelten Werthe der specifischen Wärme des *Diamants* angehören, so erhalten wir:

	Graphit	Diamant	Differenz
$\gamma_{606,7} =$	0,4431	0,4408	0,0023
$\gamma_{806,5} =$	0,4529	0,4489	0,0040
$\gamma_{985,0} =$	0,4674	0,4589	0,0085

Der Umstand, daß die kleine Differenz in jedem dieser drei Fälle dasselbe Vorzeichen trägt, macht es allerdings höchst wahrscheinlich, daß die graphitische Modification des Kohlenstoffs zwischen 600° und 1000° eine um ein Weniges höhere specifische Wärme besitzt, als die Diamantmodification. Da diese Differenz aber, procentisch genommen, nicht größer ist, als die Differenz der specifischen Wärmen eines und desselben metallischen Elements in seinen verschiedenen Härte- und Dichtezuständen (nach Hrn. Regnault ist die mittlere specifische Wärme zwischen circa 10° und 100° für

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{weichen Stahl} = 0,1165 \\ \text{harten Stahl} = 0,1175 \end{array} \right\} \text{für} \left\{ \begin{array}{l} \text{weiches Kupfer} = 0,0948 \\ \text{hartes Kupfer} = 0,0934 \end{array} \right\}$$

so ist man wohl berechtigt, diese unerhebliche Differenz durch einen Unterschied der Molecularaggregation in Graphit und Diamant zu erklären und zu behaupten, daß *jede wesentliche Differenz der specifischen Wärmen der Graphit- und der Diamantmodification des Kohlenstoffs von der Rothgluth an aufgehört hat*.

Dieses Resultat scheint mir sowohl für allgemeine Betrachtungen über die specifische Wärme der Elemente als auch für das specielle Verständniß der Natur des Kohlenstoffs von größter Wichtigkeit zu seyn; ich habe daher die Frage nach der Gleichheit oder Verschiedenheit der

specifischen Wärmen des Graphits und des Diamants bei Temperaturen über 600° noch in anderer, etwas einfacher Weise zu beantworten versucht.

Gesetzt es sind die specifischen Wärmen des Graphits und Diamants für jeden Werth der Temperatur T von $T = T_i$ an identisch, und bezeichnen wir die Wärmemengen, welche 1 Gramm Graphit und 1 Gramm Diamant abgeben, wenn sie von den Temperaturen T_1, T_2, T_3 etc. (wo T_1, T_2, T_3 etc. $> T_0$) bis T_0 abgekühlt werden, der Reihe nach mit

$$\begin{array}{c} W_g^{T_1-T_0}, W_g^{T_2-T_0}, W_g^{T_3-T_0}, \dots \\ \text{und } W_d^{T_1-T_0}, W_d^{T_2-T_0}, W_d^{T_3-T_0}, \dots \end{array}$$

so gelten die Gleichungen:

$$\begin{array}{c} W_g^{T_2-T_0} - W_g^{T_1-T_0} = W_d^{T_2-T_0} - W_d^{T_1-T_0} \\ W_g^{T_3-T_0} - W_g^{T_2-T_0} = W_d^{T_3-T_0} - W_d^{T_2-T_0} \\ \dots \dots \dots \end{array}$$

Daß diese Gleichungen in der Wirklichkeit mit sehr großer Annäherung bestehen, wurde durch folgende drei Versuche bewiesen.

In die eine Röhre des benutzten Platingefäßes wurden circa 3,3 Gr. Graphit, in die andere circa 3,5 Gr. Diamant gebracht. Nachdem das Platingefäß während einer vollen Stunde einer Temperatur von etwa 550°, resp. 750°, resp. 1000° ausgesetzt gewesen war und man sicher seyn konnte, daß beide Röhren wegen ihrer geringen gegenseitigen Entfernung und ihrer symmetrischen Lage in der Muffel *dieselbe* Temperatur angenommen hatten, wurde dasselbe aus dem Ofen herausgenommen, möglichst rasch nach dem Doppelcalorimeter geführt und dort so bewegt, daß sein Graphitinhalt in das eine, sein Diamantinhalt in das andere Calorimeter fiel. Die benutzten Mengen Graphit und Diamant und die in den Calorimetern befindlichen

Wasserquantitäten waren gegenseitig so abgeglichen, daß nahezu dieselbe Temperaturerhöhung erzielt wurde. Die Endtemperatur, auf welche in den 3 Versuchen Graphit und Diamant in den beiden Calorimetern abgekühlt wurden, schwankte zwischen 21,°3 und 21,°6.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle enthalten. (Die Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie in den früheren Tabellen,)

I. Versuch.

Erhitzungstemperatur circa 550°.

	<i>G</i>	<i>Q</i>	Δt	<i>W</i>	<i>T</i> ₀
Graphit	3,330	123,10	4,278	526,6	21,42
Diamant	3,512	125,81	4,150	522,2	21,33

II. Versuch.

Erhitzungstemperatur circa 750°.

	<i>G</i>	<i>Q</i>	Δt	<i>W</i>	<i>T</i> ₀
Graphit	3,362	151,11	5,224	789,4	21,63
Diamant	3,525	153,40	5,172	793,5	21,58

III. Versuch.

Erhitzungstemperatur circa 1000°.

	<i>G</i>	<i>Q</i>	Δt	<i>W</i>	<i>T</i> ₀
Graphit	3,401	203,22	5,607	1139,5	21,30
Diamant	3,541	203,13	5,658	1149,3	21,41

Die Wärmemengen, welche 1 Gr. Diamant und 1 Gr. Graphit im Calorimeter abgaben, als sie von der ihnen gemeinsamen Temperatur circa 550°, circa 750° und circa 1000° bis auf die ihnen gemeinsame Endtemperatur 21,°5 (Mittelwerth aus den obigen Zahlen), abgekühlt wurden, waren hiernach:

für Graphit	für Diamant
158,14	148,72
234,82	225,11
335,05	324,56

Die Unterschiede je zweier auf einander folgender Werthe dieser Reihen sind:

für Graphit	für Diamant
76,68	76,39
100,23	99,45

Da die Unterschiede für Graphit um $\left. \begin{matrix} 0,39 \\ 0,78 \end{matrix} \right\}$ größer sind als die für Diamant, so bestätigen diese neuen Versuche, daß in der That die specifische Wärme des Graphits von der Rothgluth an um einen kleinen Betrag größer als die specifische Wärme des Diamants und zwar um

0,0020	zwischen den Temperaturen 550° und 750°
0,0031	„ „ „ 750° und 1000°

was mit den Resultaten der früher angeführten Versuche ziemlich gut übereinstimmt.

3) Die Ergebnisse

	Graphit	Diamant
$\gamma_{606,7} =$	0,4431	0,4408
$\gamma_{806,5} =$	0,4529	0,4489
$\gamma_{985,0} =$	0,4674	0,4589

zeigen, daß der Kohlenstoff von dem Temperaturpunkte an (circa 600°) von welchem aus die Variabilität seiner specifischen Wärme mit wachsender Temperatur auf normale, auch den übrigen Elementen zukommende Werthe herabsinkt und jede wesentliche Verschiedenheit der specifischen Wärmen der beiden Modificationen verschwindet, unter die Herrschaft des Dulong-Petit'schen Gesetzes tritt. Multiplirciren wir die Werthe der specifischen Wärmen des Kohlenstoffs zwischen 600° und 1000° mit dem bisher angenommenen, aus den Bestimmungen der Dampfdichte gasförmiger Kohlenstoffverbindungen abgeleiteten Atomgewicht 12, so erhalten wir Werthe der Atomwärme des Kohlenstoffes, welche zwischen 5,4 und 5,6 schwanken. Die Atomwärme des Kohlenstoffes hat hiernach denselben Werth, den die Atomwärmen der übrigen festen Elemente

mit kleinen Atomgewichten (Aluminium 5,7, Phosphor 5,5, Schwefel 5,5 etc.) besitzen.

Mit eintretender Glühhitze verschwinden also sämtliche Anomalien der specifischen Wärme des Kohlenstoffes.

Die Resultate der mitgetheilten Bestimmungen der specifischen Wärmen des Diamants und Graphits in hohen Temperaturen stehen im Widerspruch mit den Ergebnissen, welche Hr. Dewar in Edinburgh in einigen von ihm angestellten Versuchen gewonnen hat. Nachdem ich die bedeutende, jede bisherige Erfahrung weit übersteigende Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Kohlenstoffs (in allen seinen Modificationen) mit variabler Temperatur aus den von früheren Beobachtern ausgeführten Bestimmungen erschlossen hatte, theilte ich kurz darauf, Ende März 1872 der Berliner physikalischen Gesellschaft und der Deutschen chemischen Gesellschaft die experimentelle Bestätigung dieses Schlusses mit und publicirte diese Mittheilung in einem kleinen Artikel der „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“ (zweite Aprilnummer 1872). Den Hauptinhalt dieses Artikels, welcher natürlich nur der Vorläufer dieser gröfseren Arbeit sein sollte, bildete der experimentelle Nachweis, dafs die specifische Wärme des Diamants wie die des Graphits mit steigender Temperatur so rasch zunimmt, dafs zu erwarten war, dafs bei höherer Temperatur, bei circa 600°, die specifische Wärme des Kohlenstoffs den Werth erreicht hat, welchen sie nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz haben soll. Fünf Monate nach dieser Mittheilung, Ende August 1872, legte Hr. Dewar der chemischen Section der britischen Naturforscherversammlung in Brighton die Resultate einiger Versuche vor, welche er über die specifische Wärme des Kohlenstoffs in hohen Temperaturen angestellt hatte. Die Beschreibung und die Ergebnisse dieser Versuche publicirte er im Decemberheft des *Philosophical Magazine*, Jahrgang 1872. Nach diesen Versuchen ist die mittlere specifische Wärme zwischen

der Zimmertemperatur (20°) und der Temperatur des siedenden Zinks (1040°)

für Gaskohle = 0,314 (Mittel aus 8 Bestimmungen)

für Graphit = 0,310 (1 Bestimmung)

für schwarz. Diamant = 0,366 (1 Bestimmung mit nur 0,836 Gr. Substanz)

und die mittlere spezifische Wärme zwischen 20° und der Temperatur der Oxyhydrogenflamme (von Hrn. Dewar zu 2100° bestimmt) für „carbon“ = 0,374 (Mittel aus 5 Bestimmungen). Eine möglichst genaue Festlegung des Ganges der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs durch die hohen Temperaturen hindurch hat Hr. Dewar nicht versucht. Er glaubt aber aus seinen zwei Versuchsgruppen schliessen zu dürfen: *„The true specific heat of carbon at 2000° must be at least 0,5, so that at this temperature carbon would agree with the law of Dulong and Petit.“*

Vergleicht man den von mir für Graphit gefundenen

Werth $\int_{22,0}^{1046,4} \gamma dT = 0,3879$ und den für Diamant ermittelten

Werth $\int_{22,4}^{1051,2} \gamma dT = 0,3776$ mit den obigen Zahlenwerthen des

Hrn. Dewar, so treten, namentlich für Graphit, bedeutende Differenzen hervor. Alle meine Versuche bestätigen, daß in allen Temperaturen bis zu 1000° hinauf die mittlere spezifische Wärme des Graphits etwas grösser ist als die des Diamants. Die auf Seite 417 angeführten direct vergleichenden Versuche mit Graphit und Diamant, welche in dieser Frage in Folge ihrer Anordnung die zuverlässigsten Resultate geben müssen, bestätigen dieses ausnahmslos. In den Versuchen des Hrn. Dewar scheinen also erhebliche Fehler zu liegen. Einer dieser Fehler dürfte wohl darin bestehen, dass Hr. Dewar die hohe Temperatur, welche der Kohlenstoff in der ersten Versuchsreihe unmittelbar vor dem Einwerfen in das Calori-

meter besass, gar nicht gemessen, sondern sie ohne Weiteres mit der Temperatur des siedenden Zinks identificirt hat. Da aber der Erhitzungsbehälter der benutzten Substanz vor dem Herausnehmen aus dem Zinkdampf an seinem oberen Rande mit einer eisernen Scheibe von viel niedrigerer Temperatur versehen wurde (um einen Schirm gegen herunterfallendes Zinkoxyd zu haben), und da bei dem Ueberführen dieses Behälters vom Erhitzungsapparat bis zum Calorimeter ebenfalls Wärme verloren gehen musste, war gewiss die Temperatur des benutzten Kohlenstoffs im Momente des Eintauchens in das Calorimeterwasser *erheblich* kleiner als die Temperatur des siedenden Zinks 1040°. Ob nun dieser Fehler so mächtig war, den Werth der mittleren specifischen Wärme des Graphits zwischen 20° und circa 1000° von 0,388 auf 0,310 herunter zu drücken, oder ob noch weitere Fehler mitwirkten, lasse ich dahin gestellt seyn. In meinen Bestimmungen der specifischen Wärme bei hohen Temperaturen wurde gerade auf die Bestimmung der Temperatur, welche die Substanz im Momente des Hineinfallens in das Calorimeterwasser besaß, die größte Sorgfalt verwendet; aus diesem Grunde halte ich die Resultate meiner Versuche für die richtigeren.

Die Vermuthungen, welche Hr. Dewar am Schlusse seines Artikels, gestützt auf meine früheren Bestimmungen am Graphit und Diamant und auf die Ergebnisse seiner eigenen Versuche, bezüglich des Verlaufes der specifischer Wärmen des Graphits und Diamants bei zunehmenden Temperatur ausgesprochen hat:

„Starting from absolute zero, carbon as graphite most probably increases regularly in specific heat, whereas diamond probably diminishes until we reach — 42,°3 C., and then increases regularly until it exceeds that of graphite, which it continues to do until they agree at very high temperatures“ haben sich nach der Gesamtheit meiner Bestimmungen nur für den Graphit im Grossen und Ganzen als richtig erwiesen. Das Verhalten der specifischen

Wärme des Diamants ist bei weitem einfacher als Hr. Dewar angenommen hat.

(Schluß im nächsten Heft.)

VI. Ueber den Gang der Lichtstrahlen durch ein Spectroskop; von Dr. J. L. Hoorweg.

§. 1. Da nur in seltenen Fällen die Lichtstrahlen in solcher Weise auf die Prismen einfallen, daß die Einfallsebene zur brechenden Kante senkrecht ist, so wollen wir Erstens untersuchen, welche Variation ein Strahl erleidet, welcher einen kleinen Winkel i mit der Ebene macht, welche senkrecht zur brechenden Kante gestellt ist. Diese Frage kann analysirt in folgender Weise gelöst werden.

Sei (Fig. 1 folg. Seite) die brechende Kante die Z -Axe eines rechtwinkligen Coordinaten-Systems, dessen YZ -Ebene mit der Ebene des Prismas, auf welche der Strahl einfällt, zusammenfällt, während die XY -Ebene senkrecht zur brechenden Kante ist.

Der Punkt P , in welchem der Strahl die XY -Ebene trifft, nehmen wir als die Lichtquelle an, deren Coordinaten:

$$x_0 = a; \quad y_0 = b; \quad z_0 = 0.$$

Die Coordinaten des Einfallspunktes A nennen wir (x_1, y_1, z_1) und wollen setzen:

$$x_1 = 0; \quad y_1 = b - \delta; \quad z_1 = \beta.$$

Verlängere AP , bis $AP' = n \cdot AP$ geworden ist, ziehe aus P eine Gerade parallel mit der Normale in A und suche den Schnidepunkt Q dieser Geraden mit einer Kugel, deren Mittelpunkt A und deren Radius AP' ist. Alsdann ist die Verlängerung der Linie QA die Richtung, nach welcher der Strahl durch das Prisma geht.