

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CLIX.

**I. Ueber die Wärmeleitung von Gasen und Dämpfen und die Abhängigkeit der specifischen Wärmen derselben von der Temperatur;
von A. Winkelmann.**

Für die Gase, Luft, Wasserstoff und Kohlensäure habe ich in meiner zweiten Abhandlung¹⁾ über die Wärmeleitung der Gase die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur untersucht und gezeigt, daß der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff sehr nahe mit den Ausdehnungscoefficienten übereinstimmt. Dem gefundenen Werthe des Temperaturcoefficienten haftete aber, wie ich schon damals bemerkte, dadurch eine gewisse Unsicherheit an, daß die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur nicht genau bekannt war. Um diesen Mangel zu heben, habe ich selbst die Untersuchung durchgeführt. Dieselbe hat das unerwartete Resultat²⁾ ergeben, daß die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur nicht zu- sondern abnimmt.

Es wird durch dieses Ergebniss der Temperaturcoefficient für die Wärmeleitung bedeutend verkleinert, so daß statt des Werthes 0,00365, jetzt 0,00277 erhalten wird³⁾. Wenn man wegen der geringen Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur, diese Abnahme selbst noch nicht als hinreichend sicher constatirt ansehen

1) Diese Annalen Bd. CLVII, S. 497.

2) Seite 152 des vorigen Hefts.

3) Siehe §. 1 dieser Arbeit.

will, und die specifische Wärme des Quecksilbers constant setzt, so erhält man für den Temperaturcoëfficienten den Werth 0,00305.

Für die Kohlensäure war ein größerer Werth für den Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung gefunden worden, als für Luft und Wasserstoff. Durch die Aenderung in der specifischen Wärme des Quecksilbers wird auch dieser bedeutend heruntergedrückt; das Verhältniß desselben zu jenem der beiden permanenten Gase wird aber *nicht* geändert.

Wie schon in der früheren Arbeit erwähnt wurde, findet der größere Werth des Temperaturcoëfficienten für die Kohlensäure in dem Wachsen der specifischen Wärme des Gases mit der Temperatur seine Erklärung. Bezeichnet man die Wärmeleitung eines Gases bei 0° mit k_0 , bei t° mit k_t , so kann man setzen

$$\begin{aligned} k_0 &= A \cdot c_0 \\ k_t &= A \cdot c_t \cdot (1 + \beta t). \end{aligned}$$

Es bedeutet hier A eine Constante, die nur von der Natur des Gases abhängt, c_0 und c_t die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bei 0° resp. t° , und β einen Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung, welcher von der Natur des Gases unabhängig ist. Das Verhältniß der Wärmeleitung bei t° zu jener bei 0°

$$\frac{k_t}{k_0} = \frac{c_t}{c_0} (1 + \beta t) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ist von der Größe $\frac{c_t}{c_0}$ bedingt.

Da nun für Luft und Wasserstoff die specifische Wärme als unabhängig von der Temperatur zu betrachten, also

$$\frac{c_t}{c_0} = 1$$

zu setzen ist, so ergibt die Untersuchung dieser beiden Gase in Bezug auf die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur den Werth β . Wird dann für ein anderes Gas, dessen specifische Wärme nicht von der

Temperatur unabhängig ist, das Verhältniß $\frac{k_t}{k_0}$ bestimmt, so läßt sich hieraus nach Gleichung (1)

$$\frac{c_t}{c_0},$$

also die Aenderung der specifischen Wärme berechnen.

Die vorhergehende Betrachtung enthält den Gedanken- gang, den ich schon in der früheren Abhandlung ausgesprochen habe und der mich zu der vorliegenden Arbeit bewogen hat.

Die kürzlich erschienene interessante Untersuchung von E. Wiedemann¹⁾ über die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Gase von der Temperatur hat mich veranlaßt, besonders jene Gase zu untersuchen, bei denen in der erwähnten Abhandlung eine Aenderung in der specifischen Wärme constatirt war. Es sind dies außer der Kohlensäure die Gase Aethylen, Stickoxydul und Ammoniak. Eine Vergleichung der direct durch Wiedemann beobachteten Werthe mit jenen auf einem ganz anderen Wege gefundenen schien mir von einem besonderen Interesse zu seyn. Außer den erwähnten Gasen ist die Untersuchung noch auf die Dämpfe von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether ausgedehnt.

§. 1.

Neue Berechnung der früher erhaltenen Resultate.

Es ist zunächst nothwendig, die frühere Bestimmung des Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff nach dem Resultate zu corrigiren, welches sich für die Aenderung der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur ergeben hat.

Die specifische Wärme des Quecksilbers bei t^0 ist durch die Gleichung

$$c_t = 0,03336 - 0,0000069 \cdot t$$

bestimmt.

Um den Einfluß hervortreten zu lassen, den die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der

1) Diese Annalen Bd. CLVII, S. 1.

Temperatur hervorbringt, theile ich auch das Ergebniss mit, welches unter Voraussetzung einer constanten specifischen Wärme des Quecksilbers erhalten wurde.

Die direct beobachteten Werthe der Verhältnisse der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff bei den Temperaturen T und τ waren für die drei Apparate, die zur Verwendung kamen, nach der früheren Arbeit, folgende:

	T	τ
$A_1 = 1,3289$	109,0	7,5
$A_2 = 1,3063$	107,7	7,4
$A_3 = 1,3272$	108,0	7,6.

Unter Annahme der Constanz der specifischen Wärme des Quecksilbers ist an diesen Werthen nur eine Correction anzubringen, die daher rührt, daß die Gefäße der Apparate in der höheren Temperatur, in Folge der stärkeren Ausdehnung des Quecksilbers als des Glases, eine geringere Gewichtsmenge Quecksilber, als in der unteren Temperatur enthielten (vgl. §. 14 d. früheren Arbeit). Es sind deshalb die Werthe mit 0,9847 zu multipliciren und man erhält daher die corrigirten Werthe \bar{A}

$$\begin{aligned}\bar{A}_1 &= 1,3086 \\ \bar{A}_2 &= 1,2863 \\ \bar{A}_3 &= 1,3069.\end{aligned}$$

Aus diesen Werthen ergibt sich der Temperaturcoefficient β in der Formel

$$k_t = k_0 (1 + \beta t)$$

nach der Gleichung

$$\bar{\beta} = \frac{\bar{A} - 1}{T - \bar{A} \cdot \tau}$$

$$\bar{\beta}_1 = 0,003111; \quad \bar{\beta}_2 = 0,002915; \quad \bar{\beta}_3 = 0,003128$$

$$\text{Mittel } \bar{\beta} = 0,00305.$$

Unter Rücksicht auf die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur sind die Werthe \bar{A} mit dem Factor 0,9793 zu multipliciren; man

erhält dann die Werthe \bar{A} und die Temperaturcoefficienten $\bar{\beta}$.

$$\begin{array}{ll} \bar{A}_1 = 1,2814 & \bar{\beta}_1 = 0,002831 \\ \bar{A}_2 = 1,2596 & \bar{\beta}_2 = 0,002638 \\ \bar{A}_3 = 1,2798 & \bar{\beta}_3 = 0,002845. \\ \text{Mittel } \bar{\beta} = 0,00277. \end{array}$$

Der Werth $\bar{\beta}$ stimmt jetzt sehr nahe mit dem Temperaturcoefficienten für die Reibung überein; für diesen ist, wie schon in der vorigen Arbeit erwähnt wurde, nach O. E. Meyer 0,00273, nach v. Obermayer 0,00272 zu setzen.

Die früher angeführte Uebereinstimmung mit der Theorie Maxwell's ist aber jetzt nicht mehr vorhanden. Wie erwähnt, habe ich schon in der früheren Arbeit (§. 14 und §. 22) mehrfach darauf hingewiesen, daß dem damals bestimmten Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung dadurch eine gewisse Unsicherheit anhaftet, daß die Veränderung der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur nicht genau bekannt und daher eine volle Bestätigung des Maxwell'schen Gesetzes noch nicht geliefert sey. Die mitgetheilten Versuche haben gegen dasselbe entschieden, so daß der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung dem Resultate Maxwell's eben so wenig, wie jenem von Clausius folgt.

Aus der Vergleichung der Abkühlungsconstanten von Wasserstoff und Kohlensäure waren folgende Werthe B gefunden; dieselben gelten für dieselben Temperaturen T und τ , wie die eben mitgetheilten Werthe A .

$$B_1 = 1,3104; \quad B_2 = 1,2817; \quad B_3 = 1,3019.$$

Aus diesen Werthen ergeben sich die Verhältnisse C der Wärmeleitungsfähigkeit nach der Formel¹⁾

$$C = B + (A - B) m.$$

Je nachdem man die specifische Wärme des Queck-

1) Siehe §. 18 der früheren Arbeit.

silbers als constant, oder als mit wachsender Temperatur abnehmend betrachtet, erhält man die Werthe \bar{C} und C

$$\begin{array}{ll} \bar{C}_1 = 1,4822 & \bar{C}_1 = 1,4515 \\ \bar{C}_2 = 1,5158 & C_2 = 1,4844 \\ \bar{C}_3 = 1,5430 & \bar{C}_3 = 1,5111. \end{array}$$

Die Temperaturcoefficienten γ der Kohlensäure werden hiernach

$$\begin{array}{ll} \bar{\gamma}_1 = 0,004930 & \gamma_1 = 0,004602 \\ \bar{\gamma}_2 = 0,005345 & \bar{\gamma}_2 = 0,005009 \\ \bar{\gamma}_3 = 0,005639 & \gamma_3 = 0,005296 \end{array}$$

$$\text{Mittel } \gamma = 0,00530 \quad \text{Mittel } \gamma = 0,00497$$

Wie man sieht, sind auch diese Werthe gegenüber dem früher bestimmten 0,00600 ¹⁾ bedeutend vermindert; das Verhältniß

$$\frac{1 + \gamma \cdot 100}{1 + \beta \cdot 100}$$

wird aber, wie ich schon in der Einleitung andeute, nicht geändert. Nach der früheren Bestimmung erhält man

$$\frac{1,600}{1,365} = 1,172,$$

nach der jetzigen

$$\frac{1,530}{1,305} = 1,172$$

oder

$$\frac{1,497}{1,277} = 1,172.$$

Der Grund dieser Constanz ist leicht zu übersehen. Bezeichnet man die Leitungsfähigkeit der Kohlensäure mit k_τ , jene des Wasserstoffs mit w_τ bei der Temperatur τ , so ist das Verhältniß

- 1) In der früheren Arbeit §. 18 steht anstatt 0,00600 der Werth 0,00590. Es finden sich in den dort mit β bezeichneten Werthen kleine Fehler, während die Gröfsen C , aus denen sie berechnet waren, richtig angegeben sind. Die richtigen Werthe für β sind

$$\left. \begin{array}{l} \beta_1 = 0,00555 \\ \beta_2 = 0,00606 \\ \beta_3 = 0,00638 \end{array} \right\} \text{Mittel } \beta = 0,00600.$$

$$\frac{1 + \gamma \cdot 100}{1 + \beta \cdot 100} = \frac{\frac{k_{100}}{k_0}}{\frac{w_{100}}{w_0}}.$$

Da durch eine veränderte Annahme der Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur, die Größen $\frac{k_{100}}{k_0}$ und $\frac{w_{100}}{w_0}$ mit demselben Factor zu multipliciren sind, so wird der Quotient dieser beiden Größen hierdurch nicht geändert.

Auch die Bestimmung der Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur wird durch die neuen Resultate der Aenderung der specifischen Wärme des Quecksilbers berührt. In der Gleichung

$$s_r = s_0 \cdot a'$$

war nach der früheren Bestimmung

$$a = 1,0094.$$

Es wird jetzt, wenn die specifische Wärme des Quecksilbers als constant betrachtet wird

$$\bar{a} = 1,0089$$

oder unter Annahme der Abnahme der specifischen Wärme

$$\bar{\bar{a}} = 1,0087.$$

§. 2.

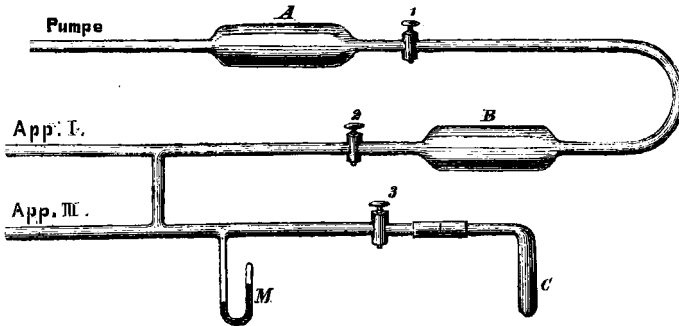
Beschreibung der neuen Versuche.

Zu den Untersuchungen wurden nur die Apparate I und III verwendet¹⁾, da der App. II wie schon früher erwähnt, weniger genaue Resultate lieferte und eine durchgängig doppelt geführte Untersuchung auch als ausreichend angesehen werden konnte.

Durch eine einfache Vorrichtung an der Quecksilberluftpumpe wurde es erreicht, daß beide Apparate gleichzeitig gefüllt werden konnten. Die Füllung geschah beim Aethylen und Stickoxydul ganz in derselben Weise, wie bei den früheren Untersuchungen.

1) Siehe die frühere Arbeit. Die Dimensionen der Apparate sind dort im §. 2 angegeben.

Für die Dämpfe und das Ammoniak war die Zusammenstellung folgende. An die Pumpe, welche die Röhre *A* (siehe nebenstehende Figur) mit Phosphorsäure gefüllt



dauernd besitzt, war zunächst die Röhre *B* gelegt, welche ebenfalls mit Phosphorsäure gefüllt war; der Glashahn 2 schließt dieselbe ab. Ein doppel T-förmiges Glasrohr gestattete dann eine dreifache Communication, zunächst mit den beiden Apparaten I und III und dann mit der geschlossenen Röhre *C*; letztere konnte durch den Hahn 3 abgeschlossen werden. Die abwärts gehende Röhre *M* stellt ein kleines Quecksilbermanometer dar; dasselbe war zur Messung des Druckes in den Apparaten beim Abschlufs der Hähne 2 und 3 angebracht.

Die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, wurde in eine kleine Kugel mit ausgezogener Spitze gefüllt und letztere nach der Füllung abgeschmolzen. Die gefüllte Kugel wurde in die Röhre *C* gelegt und diese mit der Pumpe verbunden. Nachdem dann die Apparate und Röhrenleitungen ebenso wie *C* möglichst ausgepumpt waren, wurde der Hahn 3 geschlossen und die in *C* befindliche Kugel durch Erwärmung gesprengt.

Da die Apparate bis zur Temperatur 0° abgekühlt werden sollten und auch hier der Dampf noch nicht gesättigt seyn durfte, war es am zweckmässigsten die Röhre *C* mit einer Kältemischung zu umgeben und einige Zeit hierin zu belassen, ohne daß der Hahn 3 wieder geöffnet

wurde. Es destillirte dann die Flüssigkeit, die sich in der Röhrenleitung vom Hahne 3 bis zur Biegung befand und nicht von der Kältemischung umgeben war, in die Röhre *C* hinüber. Nach Schließung des Hahnes 2 wurde dann der Hahn 3 geöffnet, um die Apparate zu füllen. Zur Entfernung der letzten Spuren von Luft, wurde nach der Füllung von Neuem wieder ausgepumpt und mehrfach diese Operation wiederholt.

Es liefs sich leicht constatiren, ob die Füllung mit dem Dampf so vollkommen erreicht war, daß die etwa noch zurückgebliebenen Gasmengen keinen merkbaren Einfluß auf die Resultate ausübten. Nachdem die Abkühlungsconstante einer Füllung, die in der eben erwähnten Art gemacht, untersucht war, wurden die Apparate ebenso wie die Pumpe mit Wasserstoff gefüllt und erst dann nach vorhergehender Evacuation die Füllung mit Dampf bewirkt. Die Versuche dieser Art wurden mit Wasserdampf durchgeführt und es zeigte sich, daß die erhaltenen Abkühlungsconstanten fast identisch dieselben waren, gleichgültig ob von Luft oder Wasserstoff aus das Vacuum hergestellt war, um die nachfolgende Füllung eintreten zu lassen. Bei den übrigen Dämpfen durfte nach Constatirung dieser Thatsache von einer jedesmaligen Controle dieser Art abgesehen werden. Um aber auch hier die Ueberzeugung einer guten Füllung zu gewinnen, wurde dieselbe mindestens zwei Mal vorgenommen, und jede einzelne in Bezug auf ihre Abkühlungsconstanten durch zwei Reihen von Beobachtungen untersucht, so daß für jede später mitgetheilte Abkühlungsconstante mindestens vier Beobachtungsreihen vorliegen.

§. 3.

Die beobachteten Abkühlungsconstanten.

Im Folgenden theile ich die direct beobachteten Abkühlungsconstanten *v. loge* mit, welche ganz in derselben Weise bestimmt sind, wie die Mittelwerthe der einzelnen Beobachtungen in der früheren Arbeit. Neben den Tem-

peraturen, auf welche sich dieselben beziehen, sind auch die Drucke angegeben, unter denen die Apparate gefüllt waren.

1. Aethylen. C_2H_4 .

Das Gas ist durch Erhitzen von Schwefelsäure und Alkohol entwickelt und durch Kalilauge gewaschen.

Apparat I.		Apparat III.		
$v. \log e$	Temperatur	$v. \log e$	Temperatur	Druck
0,0003705	7,4	0,0003867	7,5	5 ^{mm}
0,0007307	108,7	0,0008282	107,9.	

2. Stickoxydul. N_2O .

Das Gas wurde durch Erhitzen von Ammoniumnitrat dargestellt und durch Kalilauge und eine Lösung von Eisenvitriol geleitet.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003453	7,4	0,0003665	7,6	5 ^{mm}
0,0006567	108,9	0,0007740	108,0.	

3. Wasserdampf. H_2O .

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003527	7,4	0,0003733	7,6	5 ^{mm}
0,0006736	108,9	7862	108,0.	

4. Alkoholdampf. C_2H_6O .

Der Alkohol war durch getrocknetes Kupfervitriol so lange entwässert, bis dieses sich nicht mehr blau färbte.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003113	7,4	0,0003464	7,6	11 ^{mm} ,6
0,0006446	108,9	0,0007626	108,0.	

5. Schwefelkohlendampf. CS_2 .

Die Darstellung des verwandten Präparates, ebenso wie die des später angeführten Aethers verdanke ich der Freundlichkeit meines Collegen, Hrn. Dr. Brühl.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0002470	7,4	0,0003024	7,6	10 ^{mm}
0,0005312	108,7	6879	107,9.	

6. Ammoniak. N H_3 .

Dasselbe wurde aus einer Mischung von Chlorammonium und Kalk durch Erwärmen entwickelt und durch Kalihydrat und ungelöschten Kalk getrocknet. Das kleine Gasometer, in welchem es über Quecksilber aufgefangen war, wurde an die Stelle der Röhre *C* gebracht.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0004118	7,4	0,0004112	7,6	12 ^{mm}
0,0507783	108,7	0,0008591	107,9.	

7. Aether. $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}$.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003107	7,4	0,0003425	7,6	10 ^{mm}
0,0006515	108,9	0,0007711	108,0.	

§. 4

Berechnung der Wärmeleitung und der Temperaturcoefficienten.

Zur Bestimmung der Temperaturcoefficienten hat man nach §. 18 der früheren Arbeit zunächst das Verhältniß *C* der Wärmeleitung des Gases bei den Temperaturen *T* und *τ* zu bilden. Es ist

$$C = B + (A - B)m.$$

Es bezeichnet hier *A* das Verhältniß der Wärmeleitung von Wasserstoff oder Luft für dieselben Temperaturen *T* und *τ*, welches sich aus der früheren Arbeit ergibt. Werden die Abkühlungsconstanten mit

für Wasserstoff, und mit

für Luft bezeichnet, so ist

$$A = \frac{V_{w,T} - V_{l,T}}{V_{w,\tau} - V_{l,\tau}}.$$

Die GröÙe B ist in derselben Weise zu bilden, nur tritt für V_l die Abkühlungsconstante des zu untersuchenden Gases x , also V_x ein. Es ist

$$B = \frac{V_{w,T} - V_{x,T}}{V_{w,\tau} - V_{x,\tau}}.$$

m giebt das Verhältniß der Leitung des Wasserstoffs zu der des Gases x bei der Temperatur τ an; daher nach der früheren Bezeichnung

$$m = \frac{w_\tau}{x_\tau}.$$

Mit Ausnahme des Aethylens und Stickoxyduls ist für die untersuchten Gase m nicht direct bestimmt. Es läßt sich dasselbe aber aus den vorliegenden Werthen ableiten, sobald die GröÙe der Strahlung s_τ bekannt ist.

Es ist nämlich

$$V_{w,\tau} = w_\tau + s_\tau$$

$$V_{x,\tau} = x_\tau + s_\tau$$

daher

$$\frac{w_\tau}{x_\tau} = \frac{V_{w,\tau} - s_\tau}{V_{x,\tau} - s_\tau}.$$

Für s_τ ist nun gefunden (§. 19).

Apparat I.	
0,0001512	} Mittel 0,0001497.
0,0001483	

Apparat III.	
0,0002228	} Mittel 0,0002268.
0,0002307	

Setzt man diese Werthe ein, so erhält man aus den beobachteten Abkühlungsconstanten, die GröÙen m . Bei der Bildung des Mittels von m ist dem Werthe, der sich aus den Zahlen des Apparats I ergab, das doppelte Gewicht beigelegt, weil bei diesem die Strahlung kleiner ist und daher die Bestimmung von m bei gleichen Beobachtungsfehlern eine genauere seyn muß.

Für die GröÙen m wurden folgende Werthe gefunden:

	<i>m</i>		
	Apparat I.	Apparat III.	Mittel
Wasserdampf	8,79	9,07	8,88
Alkoholdampf	11,04	11,12	11,07
Schwefelkohlenstoffdampf	18,34	17,58	18,08
Ammoniak	6,81	7,17	6,93
Aetherdampf	11,08	11,49	11,22.

Die Unterschiede, die sich aus der Berechnung der beiden Apparate ergeben, sind für sich betrachtet, ziemlich bedeutend; bedenkt man aber die Art der Berechnung, so erkennt man leicht, daß dieselben durch sehr kleine Beobachtungsfehler erklärt werden. Der größte Unterschied zeigt sich beim Schwefelkohlenstoff; unter Voraussetzung eines Fehlers von 1 Proc. in der beobachteten Abkühlungsconstante beim Apparat III erhält man statt 17,58 die Zahl 18,31, die den Unterschied in den Resultaten der beiden Apparate fast vollständig verschwinden läßt. Der Schwefelkohlenstoffdampf leitet nach den obigen Zahlen am schlechtesten die Wärme, dann folgt Aether und Alkoholdampf, welche auch noch beide schlechter als die Kohlensäure leiten.

Im Folgenden sind die Werthe zusammengestellt, die sich als Verhältniszahlen der Wärmeleitung bei den Temperaturen T und τ aus den früher mitgetheilten Abkühlungsconstanten ergeben. Anstatt der unmittelbar berechneten Werthe C , sind die Werthe \overline{C} und $\overline{\overline{C}}$ angegeben, welche zu C in der Beziehung

$$\overline{C} = C \cdot 0,9847$$

$$\overline{\overline{C}} = C \cdot 0,9847 \cdot 0,9793$$

stehen.

Es stellt dann entsprechend der früheren Bezeichnungsweise (siehe §. 1 dieser Arbeit) \overline{C} das gesuchte Verhältniß dar unter Annahme einer constanten specifischen Wärme des Quecksilbers, $\overline{\overline{C}}$ dasselbe unter Annahme einer mit wachsender Temperatur abnehmenden specifischen

Wärme des Quecksilbers. Die Indices 1 und 3 beziehen sich auf die Apparate I und III.

Für Aethylen ist $m = 8,03$

„ Stickoxydul ist $m = 9,16$

zu setzen ¹⁾.

	\overline{C}_1	\overline{C}_1	T	τ	\overline{C}_3	\overline{C}_3	T	τ
Aethylen	1,5736	1,5410	108,8	7,5	1,6043	1,5710	108,0	7,6
Stickoxydul	1,4081	1,3789	„	„	1,4633	1,4329	„	„
Wasserdampf	1,4386	1,4088	108,9	„	1,4795	1,4439	„	„
Alkoholdampf	1,6318	1,5980	„	„	1,6221	1,5885	„	„
Schwefelkohlenstoffdampf	1,5716	1,5390	108,8	„	1,6007	1,5676	„	„
Ammoniak	1,5108	1,4794	„	„	1,5494	1,5172	„	„
Aetherdampf	1,6857	1,6508	108,9	„	1,7310	1,6952	„	7,5

Aus diesen Zahlen ergeben sich die Temperaturcoëfficienten $\overline{\gamma}$ oder $\overline{\gamma}$ nach der Gleichung

$$\overline{\gamma} = \frac{\overline{C} - 1}{T - \overline{C} \cdot \tau}.$$

Es verhält sich also die Wärmeleitung eines Gases bei τ^0 zu jener bei 0^0 , wie $(1 + \overline{\gamma} \cdot \tau) : 1$

	$\overline{\gamma}_1$	$\overline{\gamma}_3$	Mittel $\overline{\gamma}$	$\overline{\gamma}_1$	$\overline{\gamma}_3$	Mittel $\overline{\gamma}$
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Aethylen	5913	6308	6110	5560	5942	5751
Stickoxydul	4156	4781	4468	3847	4452	4149
Wasserdampf	4471	4954	4712	4154	4623	4388
Alkoholdampf	6534	6501	6517	6165	6130	6147
Schwefelkohlenstoffdampf	5887	6270	6078	5534	5900	5717
Ammoniak	5239	5711	5475	4902	5354	5128
Aetherdampf	7106	7695	7400	6737	7287	7012
Kohlensäure			5300			4970

1) Diese Ann. Bd. CLVI, S. 527.

Die Temperaturcoëfficienten γ entsprechen dem Werthe 0,00277, welcher für Luft und Wasserstoff gefunden wurde; dieselben sind daher als das erste Ergebniss der Versuche hinzustellen. In Bezug auf die Genauigkeit der Resultate erlaube ich mir auf den §. 18 der vorigen Arbeit zu verweisen; die Unsicherheit beträgt etwa 7 Proc. des gefundenen Werthes.

Mit Ausnahme der Werthe für Alkohol sind bei allen untersuchten Substanzen, die Werthe, welche der Apparat I für den Temperaturcoëfficienten geliefert hat, kleiner als jene durch den Apparat III gewonnenen. Da in jede Bestimmung von C derselbe Werth A eingeht, so erklärt sich dieser Umstand durch einen kleinen Fehler, welcher in A_1 oder A_2 gemacht wurde. Der grösste Unterschied findet sich nach obigen Zahlen beim Stickoxydul; ein Fehler von 0,5 Proc. in der Bestimmung von A_1 gleicht diesen Unterschied aber vollständig aus; es hat daher das Ergebniss nichts Auffallendes. Die Genauigkeit der erlangten Resultate für die Temperaturcoëfficienten ist freilich nur eine geringe; ich glaube indess, dass sich eine grössere Genauigkeit vorläufig nicht erzielen lässt. Die directen Beobachtungen beziehen sich auf die Bestimmung des Verhältnisses der Wärmeleitung bei zwei verschiedenen Temperaturen, und es geht eben in die Berechnung der obigen Werthe die Differenz zweier solcher Verhältnisse, nämlich $(A - B)$ ein, die nothwendig eine in Beziehung zu ihrer Grösse sehr beträchtliche Unsicherheit mit sich führt.

§. 5.

Bestimmung der Aenderung der specifischen Wärme der untersuchten Gase und Dämpfe mit der Temperatur.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, lässt sich aus dem Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung die Aenderung der specifischen Wärme der Gase mit der Temperatur ableiten.

Das Verhältniß der Wärmeleitung eines Gases bei der Temperatur 100° , zu jener bei der Temperatur 0° ist

$$\frac{k_{100}}{k_0} = 1 + 100 \cdot \gamma.$$

Bezeichnet man den Temperaturcoefficienten für die permanenten Gase mit β , und die spezifische Wärme des untersuchten Gases für constantes Volumen bei 100° mit c_{100} , bei 0° mit c_0 , so erhält man nach beiden bisher aufgestellten Theorien von Clausius und Maxwell die Gleichung

$$1 + 100 \cdot \gamma = \frac{c_{100}}{c_0} (1 + 100 \cdot \beta).$$

Es bestimmt sich hieraus das Verhältniß $\frac{c_{100}}{c_0}$. Ich hebe nochmals hervor (vgl. §. 1), daß die GröÙe $\frac{c_{100}}{c_0}$ vollständig unabhängig von der Aenderung ist, die man für die spezifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur annimmt.

Man erhält die Werthe:

	$\frac{c_{100}}{c_0}$
Aethylen	1,233
Stickoxydul	1,108
Wasserdampf	1,127
Alkoholdampf	1,264
Schwefelkohlenstoffdampf	1,231
Ammoniak	1,184
Aetherdampf	1,332
Kohlensäure	1,172.

Die Genauigkeit der Werthe $\frac{c_{100}}{c_0}$ würde entsprechend der Angabe von 7 Proc. bei den Temperaturcoefficienten, hier auf 3 bis 4 Procent festzustellen seyn.

Die Gase und Dämpfe sind bei einem so geringen Drucke (4 bis 12^{mm}) untersucht, daß man nach den Untersuchungen Regnault's ¹⁾ und Herwig's ²⁾ wohl anneh-

1) *Mémoires de l'Académie T. XXVI.*

2) Diese Ann. Bd. CXXXVII und CXLVII.

men darf, daß dieselben den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac nahezu folgen. Die Versuche beweisen dann in erster Linie ganz unmittelbar, daß die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur, die bisher bei höherem Druck constatirt ist, nicht den Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze zuzuschreiben ist. Ich bemerke, daß schon E. Wiedemann aus der geringen Aenderung, die die specifische Wärme des Ammoniaks erfährt, obwohl dasselbe sehr stark vom Mariotte'schen Gesetze abweicht, zu demselben Schlusse gelangt ist.

E. Wiedemann hat von den angeführten Körpern Kohlensäure, Aethylen, Stickoxydul und Ammoniak direct untersucht; für das Verhältniß der specifischen Wärme bei *constantem Druck* bei 100° zu jener bei 0°, welches mit $\frac{c'_{100}}{c'_0}$ bezeichnet werden möge, wurden folgende Werthe gefunden.

Kohlensäure	1,111
Aethylen	1,257
Stickoxydul	1,115
Ammoniak	1,061.

Vergleicht man diese Zahlen mit den von mir bestimmten, so ist die Uebereinstimmung für Aethylen und Stickoxydul eine befriedigende; für Kohlensäure und ganz besonders Ammoniak gehen aber die Werthe sehr weit auseinander. Es sind indess die Werthe der beiden Versuchsreihen nur dann unmittelbar vergleichbar, wenn das Verhältniß der specifischen Wärme bei constantem Druck zu jenem bei constantem Volumen von der Temperatur unabhängig ist. Die Versuche von E. Wiedemann beziehen sich auf die specifische Wärme bei constantem Druck, welcher etwas größer als der Druck einer Atmosphäre war. Für diesen Druck weichen die Gase aber vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ab, so daß auch das Verhältniß der specifischen Wärmen nicht constant ist.

Für die Kohlensäure ist die Aenderung des Verhältnisses
 Pogendorff's Annal. Bd. CLIX.

nisses der specifischen Wärmen mit der Temperatur bestimmt¹⁾; man erhält für 0°

$$\frac{c'_0}{c_0} = 1,3220$$

für 100°

$$\frac{c'_{100}}{c_{100}} = 1,2603.$$

Es folgt daher

$$\frac{c_{100}}{c_0} = \frac{c'_{100}}{c'_0} \cdot \frac{1,3220}{1,2603} = 1,165.$$

Während also die directen Versuche Wiedemann's ergeben, daß die specifische Wärme der Kohlensäure bei *constantem Druck* von 0° bis 100° um 11,1 Proc. wächst, folgt aus denselben Versuchen unter Beachtung der Abnahme des Verhältnisses der specifischen Wärmen mit wachsender Temperatur, daß die specifische Wärme der Kohlensäure bei *constantem Volumen* von 0° bis 100° um 16,5 Proc. wächst. Diese letztere Zahl ist mit der von mir gefundenen, welche sich, wie erwähnt, auch auf die specifische Wärme bei constantem Volumen bezieht, zu vergleichen; ich erhalte für das Wachsthum derselben in dem gleichen Temperaturintervall 17,2 Proc. Die Uebereinstimmung dieser beiden Werthe ist eine sehr gute. Wenn sich das Resultat für weitere Gase bestätigt, so würde die interessante Folgerung sich ergeben, daß die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Volumen* mit der Temperatur keine Function des Druckes ist. Denn die Versuche Wiedemann's sind bei Atmosphärendruck angestellt, während meine Versuche sich auf 5^{mm} Druck beziehen.

Nach den Rechnungen von Schröder van der Kolk ist die Aenderung des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen mit der Temperatur eine Function des Druckes, und zwar ist diese Aenderung um so kleiner je kleiner der Druck ist. Nimmt man an, daß bei dem Druck von 5^{mm} diese Aenderung

1) Schröder van der Kolk. Diese Annalen Bd. CXXVI, S. 333. — Röntgen. Diese Annalen Bd. CXLVIII, S. 610.

schon verschwindet, so daß das Verhältniß der specifischen Wärmen bei diesem Drucke unabhängig von der Temperatur ist, so folgt daraus, daß bei diesem Drucke die specifische Wärme bei *constantem Druck* um gleiche Procente wächst, als die specifische Wärme bei *constantem Volumen*; es würde also für die Kohlensäure die specifische Wärme bei constantem Druck im Intervall von 0° bis 100° bei dem Drucke von 5^{mm} um 17,2 Proc. wachsen. Da nun bei Atmosphärendruck die specifische Wärme bei constantem Druck in dem gleichen Temperaturintervall nur um 11,1 Proc. wächst, so folgt also, daß die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Druck* mit der Temperatur eine Function des Druckes ist, und zwar eine solche, die mit wachsendem Drucke abnimmt.

Die erwähnte Beziehung würde sich als Consequenz aus der Gleichheit der specifischen Wärmen bei constantem Volumen unter verschiedenen Drucken ergeben, die aber, wie erwähnt, noch nicht sicher constatirt ist. Ich begnüge mich daher, darauf hingewiesen zu haben und behalte es weiteren Versuchen vor, eine Entscheidung zu bringen. Nur will ich noch die Bemerkung beifügen, daß sich aus dem Resultate, wenn es bestätigt würde, noch eine sehr werthvolle Erweiterung unserer Kenntnisse über die Aenderung der specifischen Wärme der Gase mit der Temperatur ableiten ließe. Die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Volumen* mit der Temperatur wird hiernach *nur* durch die Arbeitsleistung bedingt, die bei der Temperaturerhöhung *im Molecül* zu leisten ist, während die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Druck* mit der Temperatur nicht nur durch diese Arbeitsleistung, sondern auch durch jene, welche *zwischen* den Molecülen zu leisten ist, hervorgerufen wird.

Die Werthe, welche beiderseits für das Ammoniak erhalten sind, weichen sehr weit von einander ab. E. Wiedemann erhält

$$\frac{c'_{100}}{c'_0} = 1,061;$$

nach meinen Versuchen ist

$$\frac{c_{100}}{c_0} = 1,184.$$

Die beiden Werthe sind aber, wie schon hervorgehoben wurde, nicht mit einander vergleichbar, da sich die eine Bestimmung auf die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck mit der Temperatur, die andere auf die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen bezieht. Es sind für das Ammoniak die Gröfsen nicht bekannt, welche aus dem Verhältnifs $\frac{c'_{100}}{c'_0}$ die Gröfse

$\frac{c_{100}}{c_0}$ zu berechnen gestatten. Es würde hierzu nothwendig seyn, die Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen von der Temperatur, oder die Abweichung des Ammoniaks vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze als Function der Temperatur zu kennen. Wenn sich nun auch eine genaue Vergleichung nicht durchführen läfst, so zeigen die beiden Zahlen doch, dafs der Sinn der Differenz der richtige ist. Die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen ist bedeutend gröfser, als die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck. Dasselbe ist für die Kohlensäure gefunden und aus den Abweichungen der Kohlensäure von den Gasgesetzen abgeleitet. Da nun nach den Versuchen Regnault's das Ammoniak bei der Temperatur 7°,9 viel stärker vom Mariotte'schen Gesetze, als die Kohlensäure abweicht, so wird man nach Analogie der Kohlensäure erwarten müssen, dafs auch für das Ammoniak die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen, jene bei constantem Druck bedeutend übertrifft, und zwar in stärkerem Maafse, als dies bei der Kohlensäure der Fall ist. Nach dieser Bestimmungsweise kann also der Unterschied von

18,4 (für die Aenderung der spec. W. bei const. Vol.)

zu 6,1 (der Aenderung der spec. W. bei const. Druck),

nicht auffallend seyn, sondern stimmt vielmehr mit den

experimentellen Daten, soweit solche vorliegen, genügend überein.

Da es sehr wünschenswerth ist, eine genaue Vergleichung zu erhalten, werde ich versuchen, die Abweichung des Ammoniaks von den Gasgesetzen als Function der Temperatur zu bestimmen. Es wird diese Untersuchung auch zeigen, ob das für die Kohlensäure erhaltene Resultat verallgemeinert werden darf.

Was schliesslich die Werthe von Stickoxydul und Aethylen angeht, so läßt sich auch hier eine genaue Vergleichung nicht durchführen. Für das erstere Gas ist aber von Regnault gezeigt, daß die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze bei der Temperatur $7^{\circ},9$ kleiner ist, als für die Kohlensäure; das Aethylen ist nicht untersucht.

Die Hauptresultate dieser Arbeit lassen sich so zusammenfassen:

- 1) Die Untersuchung der Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur giebt für Gase und Dämpfe ein Mittel, die Aenderung der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen mit der Temperatur zu bestimmen.
- 2) Für Kohlensäure ist der nach dieser Methode gefundene Werth für das Wachsthum der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen in Uebereinstimmung mit dem aus der Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck abgeleiteten. Für das Ammoniak läßt sich eine genaue Vergleichung aus Mangel an experimentellen Daten nicht durchführen, es scheint aber, daß auch hier die Uebereinstimmung besteht.
- 3) Die Untersuchung liefert, außer den Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung als neue experimentelle Daten, die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen folgender Dämpfe: von Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Aachen, Juni 1876.
