

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Festschrift zu Ehren der 43. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Innsbruck 1869

Rembold, Otto

Innsbruck, 1869

L. Pflaundler: Über die bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser freiwerdenden Wärmemengen. L. Pflaundler und H. Platter: Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines ...

ÜBER DIE

BEI DER VERBINDUNG VON SCHWEFELSÄURE MIT WASSER
FREIWERDENDEN WÄRMEMENGEN.

VON

PROF. DR. PFAUNDLER.

ÜBER DIE

WÄRMECAPACITÄT DES WASSERS
IN DER NÄHE SEINES DICHTIGKEITSMAXIMUMS.

VON

L. PFAUNDLER UND H. PLATTER.

Ueber die bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser freiwerdenden Wärmemengen.

Von

Prof. Dr. L. Pfandler unter Mitarbeitung der Herren J. Hopfner, Fr. Kiechl, A. Pölt und A. Wüstner.

Einleitende Bemerkungen über den Zweck der Untersuchung.

Beim Studium der Affinitätserscheinungen stellte sich als erste Aufgabe die Messung der relativen Gewichtsmengen der Stoffe dar, welche an einer chemischen Reaktion theilnehmen. Mit der Entdeckung des Gesetzes der einfachen Proportionen, der Bestimmung der Atomgewichte und der Aufstellung der atomistischen Theorie fand diese Aufgabe in der Hauptsache ihren Abschluss.

Als nächstes Problem erscheint nun die Messung der Kräfte, welche bei den Affinitätserscheinungen wirksam sind. Wie bei jener ersten Aufgabe das Gesetz von der Erhaltung der Materie, so tritt bei dieser das Gesetz von der Erhaltung der Kraft als der leitende Grundsatz auf, der die Richtung der anzustellenden Untersuchungen anzeigt, vor tiefergehenden, bleibenden Irrthümern schützt und das endliche Gelingen der Aufgabe von vorneherein gewährleistet.

Aus dem erwähnten Gesetze entnahm man die Berechtigung zur Annahme, dass die beim Verbräuche der Affinitätskräfte freiwerdenden Wärmemengen ein Mass für jene abgeben können, und schon glaubte man im Thermometer jenes Instrument gefunden zu haben, dessen Anwendung zur Lösung dieses zweiten Problems ebenso rasch führen werde, wie seinerzeit der Gebrauch der Waage zur Lösung des ersten geführt hat.

Haben nun auch die bisherigen Versuche ergeben, dass die Beziehungen zwischen den Angaben dieses Instrumentes und der Grösse der zu messenden Kräfte sehr complicirte und sehr schwierig zu lösende sind, so konnte doch dadurch die Ansicht nicht erschüttert werden, dass nur auf diesem Wege, wenn auch langsamer als anfangs gehofft wurde, die Lösung gefunden werden könne. Es dürfte kaum darüber ein Zweifel sein, dass man vor Allem mit derselben Geduld, mit der einst Berzelius an die Bestimmung der Atomgewichte ging, an die Messung der Wärmemengen schreiten muss, welche bei der einfachsten Reaktion frei werden.

Durch die ausgezeichneten Untersuchungen der Physiker Favre et Silbermann, Andrews u. A. über die Verbrennungswärme sind bereits die einfachsten Reaktionen, nämlich die Oxydationsprozesse, in Bezug auf ihre calorische Wirkung erforscht worden. Von den auf nassem Wege stattfindenden Reaktionen war es die Bildung von Salzen aus Säuren und Basen, welche zuerst in dieser Richtung der Messung unterworfen wurde. Da aber schon beim Lösen und Verdünnen von Säuren und Basen in Wasser beträchtliche Wärmemengen frei werden, musste eine Untersuchung dieser Wärmemengen vorausgehen. Da endlich unter allen Säuren die

Schwefelsäure die am häufigsten auftretende und zugleich diejenige Säure ist, bei welcher die zu messenden Wärmemengen am beträchtlichsten sind und daher die Entdeckung von Gesetzmässigkeiten am ehesten gehofft werden durfte, so ist es nicht zu verwundern, wenn keine von allen Reaktionen in Bezug auf ihren calorimetrischen Effekt öfter und ausführlicher untersucht wurde, als gerade die Hydratation der Schwefelsäure.

Es beschäftigten sich damit Abria¹⁾, Hess²⁾, Graham³⁾, Favre et Silbermann⁴⁾, J. Thomson⁵⁾, Saint Claire Deville⁶⁾, Favre et Quillard.⁷⁾ Wenn ich es trotzdem, dass so tüchtige Experimentatoren sich mit diesem Gegenstande abgegeben haben, unternehme, den vorhandenen Bestimmungen neue hinzuzufügen, so geschah dies mit Rücksicht auf die oben begründete Wichtigkeit desselben. Es schien mir keine verlorene Mühe, Zahlenwerthe, welche als Ausgangspunkte zu einer ganzen Reihe neuer Bestimmungen zu dienen und in so viele spätere Rechnungen einzugehen haben, mit aller möglicher Schärfe zu bestimmen. Insbesondere schien es mir wünschenswerth, die von Favre et Silbermann mittelst ihres Quecksilbercalorimeters erhaltenen Werthe durch Bestimmung nach einer gänzlich abweichenden Methode zu kontrolliren.

Uebersicht der bisherigen Bestimmungen.

Stellt man die bisher vorliegenden Resultate, nachdem man sie wo nöthig auf gleiche Einheiten reduzirt hat, in Ordnung zusammen, so bemerkt man auf den ersten Blick, dass dieselben nicht immer gut harmoniren.

1 Gramm Schwefelsäure-Monohydrat SO_3HO (oder SH_2O_4) entwickelt beim Mischen mit 1, 2, 3 Aequivalenten Wasser HO (oder H_2O) folgende Anzahl von Wärmeeinheiten (1 Gr. Wasser, 1° Cels.):

	Abria	Hess 1840	Hess 1842	Favre et Silbermann 1853	Thomson 1853	Favre et Quillard 1860
SO_3HO mit HO	64.2	63.5	77.7	64.7	65.3	66.4
SO_3HO mit 2 HO	94.7	95.3	110.4	94.6	—	99.5
SO_3HO mit 3 HO	113.0	—	—	111.9	111.9	118.3
SO_3HO mit 4 HO	124.2	—	—	122.2	—	130.1
SO_3HO mit 5 HO	131.1	127.1	148.9	130.7	130.3	139.2
SO_3HO mit 6 HO	—	—	—	136.2	—	146.9
SO_3HO mit 7 HO	—	—	—	141.8	—	152.9
SO_3HO mit 8 HO	—	—	—	145.1	—	—
SO_3HO mit 9 HO	—	—	—	148.5	—	—
SO_3HO mit Ueberschuss von Wasser	—	—	—	148.5	176	—

Am übersichtlichsten stellen sich diese Resultate dar, wenn man sie, wie dies auf der beigegebenen Tafel geschehen ist, durch Curven ausdrückt. Die Ordinaten geben die Anzahl von Wärmeeinheiten an, welche beim Entstehen des auf der Abscisse angeschriebenen Hydrates aus SO_3HO und Wasser entwickelt werden.

¹⁾ Annalen der Chem. u. Phys. 76 S. 162.

²⁾ Die frühern Arbeiten in Poggendorffs Ann. B. 50 S. 385, die spätern in B. 56 S. 463.

³⁾ Im Auszuge in den Annalen der Chem. u. Phys. 52 S. 178.

⁴⁾ Annales de Ch. et de Ph. 1853 3. Serie 37.

⁵⁾ Poggendorffs Annalen B. 88 S. 349 und B. 90 S. 260. Annalen der Chem. 88 S. 144 Jahrg. 1853.

⁶⁾ Compt. rend. L. 534 und 584, im Auszuge im Jahresberichte über die Fortschr. der Chemie 1860 S. 32, im Auszuge ebendasselbst S. 33.

⁷⁾ Compt. rend. L. 1150.

Die einzelnen Beobachtungen der verschiedenen Physiker sind einfach durch gerade Linien verbunden, was aber begreiflicherweise nicht besagen will, dass die Zwischenwerthe dem entsprechend gefunden worden seien. So z. B. drückt die Linie für die Versuche von Thomson, welche vom Punkte 65.3 bis zum Punkte 111.9 geradlinig gezogen ist, nicht aus, dass die dem Hydrat $\text{SO}_3 \cdot 3\text{HO}$ entsprechende Ordinate kleiner als 90 gefunden worden, sondern dass für diesen Abscissenpunkt keine Bestimmung vorlag. Bei den Linien für die Versuche von Favre et Silbermann und von Favre et Quillard wurden die Punkte für die Unterabtheilungen des ersten Aequivalents Wasser wegen Raummangels nur bis auf $\frac{1}{2}\text{HO}$ eingezeichnet, obwohl noch solche bis $\frac{1}{8}\text{HO}$ vorliegen.

Die Versuche von Hess sind deshalb wenig genau, weil der Inhalt der Säure aus dem mittelst des Aräometer bestimmten spezifischen Gewichte erschlossen wurde, was nicht genügt, ferner weil das Gefäss, in dem die Mischung vorgenommen wurde, einen sehr hohen Wasserwerth besass und ausserdem der Methode noch einige Vorwürfe gemacht werden können, auf welche ich mit Rücksicht auf die neueren Versuche wohl nicht näher einzugehen brauche.

Am meisten bekannt sind die Werthe von Favre et Silbermann geworden, da sie in alle physikalischen Lehrbücher übergegangen sind. Trotz ihrer vorwiegenden Uebereinstimmung mit den Resultaten von Abria, Hess 1840 und Thomson müssen sie im Ganzen als zu niedrig bezeichnet werden, da die spätern Versuche, welche Favre in Gemeinschaft mit Quillard ebenfalls mittelst des Quecksilbercalorimeters ausführte, bedeutend höhere Zahlenwerthe lieferten, welchen sich, wie man aus der grafischen Darstellung sehen kann, die von mir gefundenen, insbesondere die für die höhere Hydrate gefundenen, bedeutend annähern.

Beschreibung der angewandten Methode.

Mischt man das Monohydrat $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ mit Wasser, so erfolgt bekanntlich eine so stürmische Reaction, dass Verluste nur in ganz geschlossenen Gefässen vermeidlich sind; die Temperaturerhöhung ist sehr bedeutend, daher ihre Messung ungenau, weil die Wärmeverluste an die Umgebung zu gross sind. Vermindert man letztere durch Umhüllung mit einer Wasserschichte, so verlängert man die nöthige Zeitdauer bis zum Ausgleich der Temperatur, wodurch die Korrekturen grösser werden. Ausserdem ist die Berechnung der entwickelten Wärmemengen in diesem Falle von der genauen Kenntniss der Wärmecapacität des Gemisches abhängig. Es ist daher auf diese Weise kein genaues Resultat zu erhalten. Ein Kunstgriff, den übrigens schon Thomson benützt hat, gestattet, diese Schwierigkeiten sämmtlich zu umgehen. Er beruht darauf, statt direkt jene Wärmemengen zu messen, welche das Monohydrat mit 1, 2, 3 etc. Aequivalenten Wasser entwickelt, jene Mengen zu bestimmen, welche durch das bereits mit 1, 2, 3 etc. Aequivalenten verbundene Monohydrat mit Zuschuss eines Ueberflusses von Wasser entwickeln.

Es bedeute:

w_1 die Wärmemenge, welche 1 Gramm $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ mit 1 Aequivalent HO entwickelt,

$w_1 + w_2$ " " " " " " 2 " " "

$w_1 + w_2 + w_3$ " " " " " " 3 " " "

und so weiter, endlich:

$W = w_1 + w_2 + w_3 + \dots$ die Wärmemenge, welche 1 Gr. $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ mit einer Wassermenge entwickelt, die so gross ist, dass ein weiterer Zusatz keine Wärme mehr in Freiheit setzt (oder wenigstens nur so wenig, dass sie nicht mehr messbar ist). Es folgt dann aus $W = w_1 + w_2 + w_3 + \dots$

$$w_1 = W - (w_2 + w_3 + w_4 + w_5 + \dots)$$

$$w_1 + w_2 = W - (w_3 + w_4 + w_5 + \dots)$$

$$w_1 + w_2 + w_3 = W - (w_4 + w_5 + \dots)$$

und so weiter.

Man hat also nur die Wärmemengen zu messen, welche sämmtliche Hydrate mit einem genügenden

Ueberschusse von Wasser entwickeln, um daraus die gesuchten Werthe berechnen zu können. Dieser Ueberschuss ist so zu wählen, dass jedenfalls alle entwickelte Wärmemenge entbunden wird. Damit aber die Temperaturerhöhung nicht zu gering ausfalle, was eine zu geringe Genauigkeit der Methode zur Folge hätte, muss man diesen Ueberschuss so klein als möglich wählen. Endlich ist es vortheilhaft, die Wassermenge so zu wählen, dass die schliessliche Mischung stets dieselbe Zusammensetzung erhalte, weil man dann nur eine einzige genaue Bestimmung ihrer Wärmecapacität nöthig hat, um alle Versuche berechnen zu können.

Es kommt also zunächst die Aufgabe zu lösen, diejenige Menge Wasser zu ermitteln, durch deren Zusatz bereits sicher die ganze Menge Wärme vollständig oder doch bis auf einen unmessbaren Rest entwickelt wird.

Favre et Silbermann fanden diese Grenze ursprünglich beim 9. Aequivalent Wasser erreicht, also auf 49 Gramm $\text{SO}_3 \text{HO}$ bei 9mal 9 = 81 Gramm Wasser.

Bei den spätern Messungen von Favre et Quillard stellte sich heraus, dass diese Grenze bei 60 Aequivalenten noch nicht erreicht sei, dass also die Wassermenge auf 49 Gramm über 60mal 9 = 540 Gramm, also mehr als das 11fache Gewicht der Summe betrage.

Ich habe gefunden, dass selbst noch beim Zusatz des 100sten Aequivalentes Wasser ein wenig Wärme frei wurde und blieb daher beim Hydrat $\text{SO}_3 120 \text{HO}$ als Zusammensetzung der resultirenden Mischung stehen.

Zur Ermittlung der Wärmecapacität dieser Mischung mussten Methoden benutzt werden, welche die mittlere Capacität innerhalb jener Temperaturen lieferten, welche bei den Mischungsversuchen auftraten. Die von mir jüngst veröffentlichte Methode mittelst des elektrischen Stromes war wegen des grossen Leitungsvermögens der verdünnten Schwefelsäure nicht anwendbar. Ich bestimmte also die Capacität nach der gewöhnlichen Methode mittelst zum Siedepunkte erhitzter Kupferblechstücke, die ich abwechselnd in reinem Wasser und in gleicher Gewichtsmenge der zu untersuchenden Flüssigkeit abkühlte. Das Mittel aus 4 Versuchen ergab die Capacität zwischen 10 und 20° C.:

$$C = 0.9676.$$

Zur Kontrolle führte ich noch einige Bestimmungen nach einer ursprünglich von Thomson vorgeschlagenen Methode mittelst eines grossen Quecksilberthermometers aus, dessen Quecksilberfaden beim Siedepunkte des Wassers eben an eine Marke nahe an der Kugel reichte; die bis so weit erhitzte Kugel wurde abwechselnd in gleiche Gewichtsmengen von Wasser oder von der zu untersuchenden Flüssigkeit abgekühlt. Das Mittel aus 7 Versuchen gab die Zahl

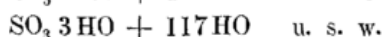
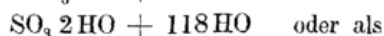
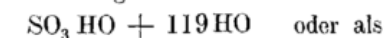
$$C = 0.9658.$$

Mit Berücksichtigung der Gewichtszahlen 4 und 7 erhält man als schliessliches Mittel aller Versuche

$$C = 0.9663.$$

Endlich habe ich auch versucht, die Wärmecapacität dieses Gemisches aus der Capacität der Bestandtheile zu berechnen.

Die Flüssigkeit $\text{SO}_3 120 \text{HO}$ kann aufgefasst werden als



Aus naheliegenden Gründen muss die auf die letzte Zerlegung basirte Rechnung einen richtigeren Werth geben als die beiden erstern.

Aus einer Versuchsreihe, deren Resultate ich seinerzeit veröffentlichen werde, hatte sich mir für die Capacität des Hydrates $\text{SO}_3 3 \text{HO}$ eine mit der Temperatur allmähig steigende Curve ergeben, die, wenn ich sie noch rückwärts verlängerte, zur Capacität 0.44 für die Temperatur 10-20 führte. Man hat also folgende Rechnung

$$\text{SO}_3 3 \text{HO} = 67 \text{ Gewichtstheile.}$$

$$117 \text{HO} = 1053 \text{ Gewichtstheile.}$$

$$\text{Gesamtwegicht} = 1120 \text{ Gewichtstheile.}$$

$$C = \frac{(67 \times 0.44) + 1053}{1120} = 0.9665.$$

Ich nehme also den Werth $C = 0.966$ als richtig an.

Die Versuche wurden nun auf folgende Weise angestellt: das zu untersuchende Hydrat wurde in zwischen 10 und 50 Gramm wechselnden Gewichtsmengen in dünnwandigen Glaskugeln mit enger Stielröhre eingefüllt, deren Wägung vor und nach der Füllung das Gewicht der Säure und des Glases ergab. Hierauf kam eine dieser Kugeln auf ein kleines flaches Körbchen, welches im Calorimeter hing, und wurde in dem Wasser, dessen Menge so berechnet war, dass bei der Mischung das Hydrat $\text{SO}_3 \cdot 120 \text{HO}$ entstehen musste, so lange hin und her bewegt, bis man sicher sein konnte, dass Säure und Wasser gleiche Temperatur angenommen hatten. Jetzt wurde das Thermometer abgelesen und sogleich die Kugel zerbrochen. Die Säure vermischte sich beim Umrühren in weniger als einer Sekunde mit der ganzen Flüssigkeit und das Thermometer stieg rasch, um dann sehr bald fest stehen zu bleiben, da wegen der grossen Mengen der angewendeten Flüssigkeit und der kurzen Dauer des Versuches der Einfluss der umgebenden Luftschichten ganz und gar unmerklich war. Bevor ich zur Mittheilung der Resultate übergehe, muss ich noch über die

Darstellung der verschiedenen Hydrate

einige Mittheilungen machen. Die Richtigkeit der erhaltenen Werthe hängt nämlich vor Allem von der richtigen Zusammensetzung der angewendeten Hydrate ab, besonders bei den ersten Hydraten, wo die Curve sehr rasch ansteigt. Es ist daher höchst nöthig, dieselben sehr sorgfältig zu analysiren. Die gewöhnliche Methode durch Füllen einer gewogenen und verdünnten Probe der Säure mit Chlorbaryum und Wägen des schwefelsauren Baryts ist allzuzeitraubend und erreicht nicht den gewünschten Grad von Genauigkeit.

Ein direktes Messen mittelst einer titrirten Kalilauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion auf Lakmus oder Campechafarbstoff gab ebenfalls keine befriedigenden Resultate. Es ist nämlich nicht räthlich, weniger als 1 Gramm der Säure abzuwägen, da ein Fehler von ein Milligramm beim Wägen schon einen Fehler von $\frac{1}{10} \%$ im Resultate hervorbringt. Soll dann der Kalititre empfindlich genug sein, so darf er per Cub.-Centimeter nicht mehr als 0.01 Grammen Säure entsprechen, weil sonst die Genauigkeit der Messung zu weit hinter der der Wägung zurückbliebe. Es wären dann zu jeder Analyse circa 1000 C.C. Kalititre erforderlich. In so verdünnten Lösungen ist nun aber die Farbenreaktion eine sehr unbestimmte. Sie wird etwas verbessert durch Umwandlung der direkten Analyse in eine Restanalyse, d. h. Zurücktitriren mit Säuretitre bis zur zwiebelrothen Färbung des Lakmus.*) Da aber schon die Herstellung, Aufbewahrung und genaue Messung so grosser Titremengen etwas sehr Missliches hat, so verliess ich diese Art der Analyse bald und blieb nach weiteren Versuchen bei der von Bincau gelegentlich seiner Arbeiten über die Dichtigkeitstabelle der Schwefelsäure benützten Methode stehen. Sie beruht darauf, dass man die abgewogene Säure (5—10 Gramm) mit einer gewogenen Menge kohlensauren Natrons übersättigt und den kleinen Ueberschuss des Alkali's mit titrirter Schwefelsäure misst. Die so ausgeführte Analyse bietet den Vortheil, dass man mit grössern Mengen von Substanz und dennoch mit kleinern Mengen von Flüssigkeit zu thun hat, dass ein kleiner Fehler im Gehalte des Titres keinen merkbaren Fehler hervorbringen kann, und der konstante Fehler bei der Farbegrenzebestimmung durch die Anwendung der Restanalyse eliminirt wird. Untersucht man den ungefähren Einfluss der Fehler, so erhält man folgendes Resultat. Bei einer Substanzmenge von 5 Gramm verursacht ein Wägungsfehler von je $\frac{1}{4}$ Milligramm vor und nach dem Füllen des Glaskügelchens einen möglichen Fehler von $\frac{1}{10000}$ des Gewichts, also von 0.01% ; nahe ebenso gross ist der Fehler beim Wägen des kohlensauren Natrons. Die Abmessung an der Bürette ist auf $\frac{1}{10}$ Cub.-Cent. genau; dies entspricht bei der angewandten Stärke des Titres (1 Cub.-Cent. sättigte 0.01 Gramm kohlensaures Natron) einer Bestimmung der darin enthaltenen Säure bis auf 1 Milligramm und verursacht im Endresultat einen Fehler $= \frac{1}{5000} = 0.02 \%$. Rechnet man dazu einen mindestens ebenso grossen Fehler in Folge Unsicherheit der Farbegrenze, so erhält

*) Meine anfängliche Erwartung, durch Anwendung der Spektralanalyse eine genauer bestimmbare Farbegrenze aufzufinden, hat sich nicht bestätigt.

man im ungünstigsten Falle eine Fehlersumme von $0.01 + 0.01 + 0.02 + 0.02 = 0.06\%$. Da sich meist die Fehler zum Theil compensiren werden, so ist eine Genauigkeit von einigen Hunderteln $\%$ zu erwarten. In der That stimmte die Analyse meistens bis auf diese Grösse überein.

Die Hydrate von $\text{SO}_3 \cdot 2\text{HO}$ an wurden nun sämmtlich so dargestellt, dass man zuerst eine dem berechneten Procentgehalte nahekommende, aber noch etwas zu concentrirte Mischung anfertigte, dieselbe genau analysirte und dann die berechnete Menge Wassers zumischte. Von der so erhaltenen Flüssigkeit wurden zu gleicher Zeit 3—6 Kugeln für die Mischungsversuche und 2 kleinere zu Kontrollanalysen gefüllt. Die Füllung wurde ohne Erhitzung mittelst der Luftpumpe bewerkstelligt. Das Hydrat $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ wurde mit besonderer Sorgfalt aus destillirter Säure, die stets unter 100% $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ enthält, durch Auflösen von wasserfreier Säure und Wiederersetzen mit Wasser bis zum richtigen Gehalte dargestellt.

Die Berechnung der Beobachtungen braucht wohl keine weitere Erklärung. Zuerst wurde der Gesamtwasserwerth des Apparates ermittelt, indem man die Gewichte des Messings, Glases und Gemisches mit ihren betreffenden Capacitäten multiplizierte und zur Summe der Produkte noch den Wasserwerth des Thermometers addirte. Dieser Gesamtwasserwerth mit der Differenz der Thermometerablesung multipliziert gab die Gesamtmenge der entwickelten Wärme, aus welcher durch Division mit dem Gewichte der Säure der Effekt per Gramm des angewendeten Hydrates erhalten wurde.

Die Versuchsergebnisse.

Die folgende Tafel enthält die wichtigsten Daten der Beobachtung und Rechnung. Sie ist ohne weiteres aus den Aufschriften verständlich.

No. des Versuches	Formel und berechneter Procentgehalt	Gefundener Procentgehalt	Gewicht der Säure	Gewicht des Wassers	Anfangs-Temperatur	End-Temperatur	Temperatur-Zunahme	Gesamt-Wasserwerth	Gesamt-wärme	Wärme per Gramm der angewandten Säure	Mittel
1	$\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ 100.00	100.14 *)	25.5765	558.642	7.90	16.10	8.20	569.296	4668.229	182.52	182.42
2	"	"	27.9796	611.190	11.20	19.40	8.20	622.319	5103.018	182.42	
3	"	"	28.5741	624.115	11.90	20.10	8.20	635.498	5211.084	182.37	
4	"	"	20.6703	451.500	11.70	19.84	8.14	460.456	3748.109	181.33	
5	"	"	17.5584	383.510	12.60	20.82	8.22	391.592	3208.885	182.76	
6	"	"	14.0878	307.701	12.30	20.49	8.19	313.838	2570.336	182.45	
7	"	"	32.876	718.090	11.30	19.52	8.22	730.944	6008.357	182.76	
8	"	"	32.1305	701.790	12.40	20.62	8.22	714.439	5872.686	182.78	
9	"	"	89.9217	1966.07	14.22	22.43	8.21	1997.75	16401.363	182.39	
10	"	99.50	21.8735	478.089	11.14	19.05	7.91	487.926	3859.491	176.45	176.7
11	"	"	27.6136	603.580	12.43	20.40	7.97	614.614	4898.373	177.39	
12	"	"	26.2367	573.455	12.92	20.83	7.91	584.256	4621.462	176.14	
13	$2\text{SO}_3 \cdot 3\text{HO}$ 91.57	91.48	28.907	576.23	13.42	19.82	6.40	589.4377	3772.16	130.49	130.16
14	"	"	50.007	996.74	13.70	20.08	6.38	1017.6070	6492.33	129.85	

*) Der Sinn dieser über 100 betragenden Procentzahl ist natürlich der, dass 100 Theile der Säure, wenn die darin enthaltene überschüssige wasserfreie Säure ebenfalls in Monohydrat übergeführt wird, 100.14 Gewichtsteile abgeben,

Kro. des Versuches	Formel und berechneter Prozenzgehalt	Gefundener Prozenzgehalt	Gewicht der Säure	Gewicht des Wassers	Anfangs-Temperatur	End-Temperatur	Temperatur-Zunahme	Gesamt-Wasserwerth	Gesamt-wärme	Wärme per Gramm der angewandten Säure	Mittel
15	SO ₃ 2HO 84.48	84.50	14.8262	271.50	14.35	19.35	5.00	279.753	1398.767	94.34	94.08
16	"	"	25.6550	469.74	13.53	18.52	4.99	483.492	2412.626	94.04	
17	"	"	47.1770	863.82	12.80	17.80	5.00	885.547	4427.733	93.85	
18	2SO ₃ 5HO 78.40	78.54	26.2434	444.03	15.00	19.21	4.21	459.344	1933.839	73.69	73.52
19	"	"	29.5891	500.65	14.90	19.11	4.21	517.271	2177.712	73.60	
20	"	"	34.1971	578.61	13.57	17.78	4.21	595.115	2505.436	73.26	
21	SO ₃ 3HO 73.13	73.65	21.3676	338.33	16.57	20.11	3.54	351.600	1244.660	58.25	58.54
22	"	"	31.8803	504.79	16.40	19.97	3.57	523.915	1870.374	58.35	
23	"	"	28.8246	446.40	16.48	20.11	3.63	463.093	1681.028	58.32	
24	"	"	12.7762	202.30	16.72	20.31	3.59	210.773	756.674	59.23	
25	2SO ₃ 7HO 68.53	68.55	25.1243	368.53	14.43	17.50	3.07	384.346	1179.943	46.96	47.09
26	"	"	30.2690	444.00	14.40	17.50	3.10	462.208	1432.845	47.33	
27	"	"	18.5547	272.17	14.48	17.55	3.07	283.925	871.650	46.98	
28	SO ₃ 4HO 64.47	64.48	21.2537	291.96	14.58	17.40	2.82	305.694	862.057	40.56	40.17
29	"	"	21.4676	294.91	14.80	17.60	2.80	308.744	864.482	40.27	
30	"	"	24.7170	339.53	14.57	17.35	2.78	354.915	986.662	39.96	
31	"	"	20.7278	284.76	14.43	17.22	2.79	298.209	831.983	40.14	
32	"	"	23.7364	326.07	14.62	17.40	2.78	340.967	947.887	39.93	
33	SO ₃ 5HO 57.65	58.24	28.1884	347.05	14.63	16.88	2.25	366.591	824.829	29.25	29.21
34	"	"	21.4192	263.71	15.33	17.57	2.24	278.514	624.872	29.17	
35	SO ₃ 6HO 52.13	52.35	46.0252	504.67	11.90	13.72	1.82	537.536	978.315	21.25	21.33
36	"	"	18.8065	206.21	14.50	16.32	1.82	220.538	401.379	21.34	
37	"	"	22.7821	249.81	15.00	16.83	1.83	266.499	487.694	21.40	
38	SO ₃ 7HO 47.57	47.78	22.0812	218.78	18.90	20.40	1.50	236.141	354.211	16.04	16.01
39	"	"	28.4586	281.19	19.10	20.59	1.49	302.145	450.196	15.85	
40	"	"	10.7229	105.95	19.00	20.49	1.49	115.366	171.866	16.02	
41	"	"	20.9775	207.27	19.10	20.61	1.51	223.853	338.019	16.12	

Die so erhaltenen Mittel der Wärmemengen, welche von den untersuchten 10 Hydraten beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Wasser frei werden, müssen zunächst eine kleine Correktion erfahren wegen der geringen Abweichungen des wirklichen, durch die Analyse gefundenen Prozentgehaltes vom berechneten. Da diese Abweichungen immer nur einige Zehntel-Prozent betrug, war es erlaubt, durch geradlinige Interpolation die richtigen Werthe zu berechnen.

Eine weitere Umrechnung wird erfordert, um zu erfahren, welche Wärmemenge durch jene Gewichtsmengen der einzelnen Hydrate erzeugt werden, die aus 1 Gramm des Monohydrates durch Mischung mit Wasser hervorgehen. Man findet sie durch Division mittelst des Prozentgehaltes des betreffenden Hydrates und Multiplizieren mit 100.

Die Resultate dieser Rechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

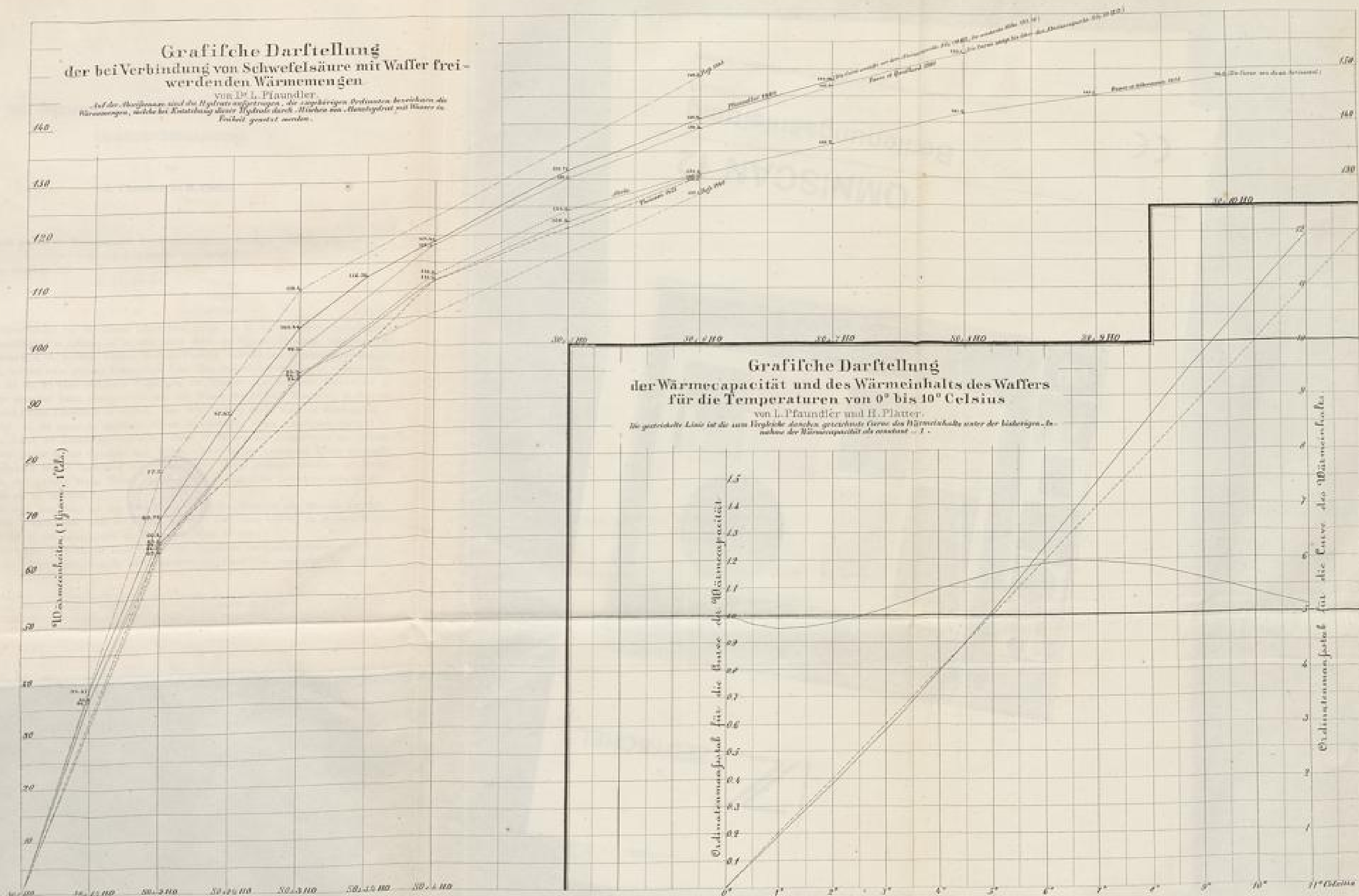
Formel	Mit einem Ueberschuss von Wasser entwickelte Wärmemenge		Freiwerdende Wärmemenge beim Entstehen des angeschriebenen Hydrats aus 1 Gramm Monohydrat	Freiwerdende Wärmemengen beim Zusatz je eines Aequivalents Wasser zu 1 Gramm Monohydrat
	per Gramm der Substanz	per Gramm in der Substanz enthaltenen Monohydrates		
$\text{SO}_3 \text{ HO}$	181.16	181.16	0	0
$\text{SO}_3 1\frac{1}{2} \text{ HO}$	130.66	142.69	38.47	—
$\text{SO}_3 2 \text{ HO}$	94.15	111.44	69.72	69.72
$\text{SO}_3 2\frac{1}{2} \text{ HO}$	73.06	93.19	87.97	—
$\text{SO}_3 3 \text{ HO}$	56.84	77.72	103.44	33.72
$\text{SO}_3 3\frac{1}{2} \text{ HO}$	47.05	68.66	112.50	—
$\text{SO}_3 4 \text{ HO}$	40.15	62.31	118.85	15.41
$\text{SO}_3 5 \text{ HO}$	28.50	49.43	131.73	12.88
$\text{SO}_3 6 \text{ HO}$	21.04	40.36	140.80	9.07
$\text{SO}_3 7 \text{ HO}$	15.73	33.07	148.09	7.29
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$\text{SO}_3 120 \text{ HO}$	0	0	181.16	—

Die in der vorletzten Columnne enthaltenen Zahlen sind nun diejenigen, welche bei der grafischen Darstellung auf der beigegebenen Tafel benützt wurden; sie stellen direkt die Grösse der Ordinaten dar. Sie sind ferner unmittelbar vergleichbar mit den vorhin auf Seite 60 angeführten Werthen der frühern Beobachter. Die Beurtheilung darüber, welche der nun vorliegenden Bestimmungen die richtigsten sind, muss ich dem Leser überlassen.

der bei Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser freiwerdenden Wärmemengen

von Dr. L. Finschler

Auf der Abzissaxe sind die Hydrate aufgetragen, die zugehörigen Bestanden bezeichnen die Kurven, welche bei Entstehung dieser Hydrate durch Mischen von Flussspat mit Wasser in Einheit gesetzt werden.



Ueber die bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser freiwerdenden Wärmemengen.

Von

Prof. Dr. L. Pfaundler unter Mitarbeitung der Herren J. Hopfner, Fr. Kiechl, A. Pölt und A. Wüstner.

Einleitende Bemerkungen über den Zweck der Untersuchung.

Beim Studium der Affinitätserscheinungen stellte sich als erste Aufgabe die Messung der relativen Gewichtsmengen der Stoffe dar, welche an einer chemischen Reaktion theilnehmen. Mit der Entdeckung des Gesetzes der einfachen Proportionen, der Bestimmung der Atomgewichte und der Aufstellung der atomistischen Theorie fand diese Aufgabe in der Hauptsache ihren Abschluss.

Als nächstes Problem erscheint nun die Messung der Kräfte, welche bei den Affinitätserscheinungen wirksam sind. Wie bei jener ersten Aufgabe das Gesetz von der Erhaltung der Materie, so tritt bei dieser das Gesetz von der Erhaltung der Kraft als der leitende Grundsatz auf, der die Richtung der anzustellenden Untersuchungen anzeigt, vor tiefergehenden, bleibenden Irrthümern schützt und das endliche Gelingen der Aufgabe von vorneherein gewährleistet.

Aus dem erwähnten Gesetze entnahm man die Berechtigung zur Annahme, dass die beim Verbräuche der Affinitätskräfte freiwerdenden Wärmemengen ein Mass für jene abgeben können, und schon glaubte man im Thermometer jenes Instrument gefunden zu haben, dessen Anwendung zur Lösung dieses zweiten Problems ebenso rasch führen werde, wie seinerzeit der Gebrauch der Waage zur Lösung des ersten geführt hat.

Haben nun auch die bisherigen Versuche ergeben, dass die Beziehungen zwischen den Angaben dieses Instrumentes und der Grösse der zu messenden Kräfte sehr complicirte und sehr schwierig zu lösende sind, so konnte doch dadurch die Ansicht nicht erschüttert werden, dass nur auf diesem Wege, wenn auch langsamer als anfangs gehofft wurde, die Lösung gefunden werden könne. Es dürfte kaum darüber ein Zweifel sein, dass man vor Allem mit derselben Geduld, mit der einst Berzelius an die Bestimmung der Atomgewichte ging, an die Messung der Wärmemengen schreiten muss, welche bei der einfachsten Reaktion frei werden.

Durch die ausgezeichneten Untersuchungen der Physiker Favre et Silbermann, Andrews u. A. über die Verbrennungswärme sind bereits die einfachsten Reaktionen, nämlich die Oxydationsprozesse, in Bezug auf ihre calorische Wirkung erforscht worden. Von den auf nassem Wege stattfindenden Reaktionen war es die Bildung von Salzen aus Säuren und Basen, welche zuerst in dieser Richtung der Messung unterworfen wurde. Da aber schon beim Lösen und Verdünnen von Säuren und Basen in Wasser beträchtliche Wärmemengen frei werden, musste eine Untersuchung dieser Wärmemengen vorausgehen. Da endlich unter allen Säuren die

immer kleinere Werthe ergaben, was auf eine grössere Capacität des Wassers bei diesen Temperaturen schliessen liess.

Wir haben nun im verflossenen Winter den Gegenstand einer vorläufigen experimentellen Untersuchung unterzogen und legen hiemit die erhaltenen Resultate vor, die, wie man sehen wird, im Wesentlichen die oben angestellten theoretischen Betrachtungen bestätigen.

Die Beobachtungsmethode war eine sehr einfache. Zwei grosse Calorimetergefässe von dünnem Messingbleche, deren eines mit einer langgestielten Handhabe versehen war, wurden mit Wasser ungefähr zur Hälfte gefüllt, die Temperaturen in beiden mit einem empfindlichen Thermometer unter Umrühren mit einem messingenen Rührer gemessen und dann schnell der Inhalt des einen Gefässes in das andere entleert. Nach vollständiger Vermischung, welche durch Rühren innerhalb einiger Sekunden bewerkstelligt wurde, las man am Thermometer, das sehr bald wieder stationär wurde, die Temperatur ab und ermittelte dann noch das Gewicht des zugegossenen Wassers. Durch besondere Versuche hatten wir uns überzeugt, dass der Einfluss der Umgebungstemperatur verschwindend klein war.

Wir hatten ursprünglich auch versucht, die Temperatur des zugeführten Wassers konstant 0^0 zu nehmen, indem wir dasselbe aus einem mit Eis umgebenen Gefässe ausfliessen liessen. Die oben beschriebene Methode zeigte sich aber als sicherer, wenn auch weniger bequem für die Rechnung.

Die Beobachtungsergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt. t_1 und t_2 bedeuten die Anfangstemperaturen der beiden Wassermengen, p_1 und p_2 ihre Gewichte, τ die Temperatur der Mischung; der Wasserwerth des Mischgefässes sammt Thermometer betrug: 5.792 Gramm.*)

Tabelle I.

Nro.	P ₂ Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	P ₁ Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t ₂ Tempera- tur zu P ₂	t ₁ Tempera- tur zu P ₁	Temperatur der Mischung			Differenz $\tau - \tau_2$
					τ beobachtet	τ_1 berechnet für C = 1	τ_2 berechnet für C = f(t)	
1	440.94	451.96	3.44	10.47	7.20	7.22	7.19	+ 0.01
2	444.34	405.57	4.53	10.26	7.21	7.25	7.20	+ 0.01
3	423.68	438.04	9.85	0.60	5.38	5.18	5.43	— 0.05
4	458.87	451.67	5.02	9.78	7.34	7.36	7.33	+ 0.01
5	393.33	389.38	3.87	9.58	6.72	6.69	6.70	+ 0.02
6	435.85	421.58	3.91	9.43	6.61	6.61	6.61	0.00
7	489.80	432.81	9.25	0.34	5.32	5.10	5.37	— 0.05
8	470.90	402.42	9.22	0.67	5.50	5.30	5.54	— 0.04
9	464.66	436.24	9.19	0.59	5.29	5.05	5.31	— 0.02
10	441.55	394.00	9.13	1.83	5.84	5.71	5.86	— 0.02
11	455.28	395.61	3.01	9.07	5.88	5.81	5.88	0.00
12	446.11	452.95	3.36	9.03	6.23	6.19	6.24	— 0.01
13	437.63	428.23	2.78	8.96	5.89	5.81	5.90	— 0.01
14	432.81	402.89	3.91	8.83	6.30	6.26	6.29	+ 0.01
15	440.40	399.31	8.80	0.92	5.29	5.08	5.32	— 0.03

*) Bei der Berechnung dieses Wasserwerthes konnte natürlich auf die Veränderlichkeit der Capacität des Wassers noch keine Rücksicht genommen werden, was aber, wie leicht einzusehen, bei dem ohnehin sehr kleinen Einflusse dieser Grösse keinen irgendwie merklichen Fehler hervorrufen kann.

Nro.	P ₂ Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	P ₁ Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t ₂ Tempera- tur zu P ₂	t ₁ Tempera- tur zu P ₁	Temperatur der Mischung			Differenz τ—τ ₂
					τ beobachtet	τ ₁ berechnet für C = 1	τ ₂ berechnet für C = f(t)	
16	453.32	437.86	8.72	1.01	5.14	4.96	5.19	— 0.05
17	445.10	458.71	3.87	8.69	6.32	6.30	6.32	0.00
18	427.51	434.56	3.08	8.65	5.93	5.87	5.94	— 0.01
19	411.43	420.95	3.63	8.64	6.20	6.14	6.19	+ 0.01
20	413.02	439.74	8.51	0.66	4.72	4.49	4.76	— 0.04
21	402.28	410.11	3.62	8.37	6.03	6.01	6.05	— 0.02
22	425.77	435.98	3.52	8.27	5.97	5.90	5.97	0.00
23	445.79	392.34	8.23	0.63	4.92	4.69	4.96	— 0.04
24	437.39	406.80	3.36	8.22	5.77	5.68	5.75	+ 0.02
25	410.64	425.42	3.12	8.12	5.72	5.65	5.73	— 0.01
26	368.69	368.01	8.10	2.88	5.58	5.50	5.60	— 0.02
27	431.50	427.84	8.10	0.62	4.64	4.40	4.67	— 0.03
28	480.00	438.68	3.34	8.02	5.62	5.56	5.64	— 0.02
29	438.45	462.59	2.81	8.01	5.55	5.46	5.56	— 0.01
30	423.23	397.89	7.95	0.68	4.73	4.45	4.71	+ 0.02
31	425.65	422.55	3.20	7.88	5.61	5.51	5.60	+ 0.01
32	473.48	382.50	4.92	7.79	6.14	6.19	6.14	0.00
33	448.08	423.66	7.79	2.72	5.47	5.34	5.45	+ 0.02
34	412.97	459.08	7.68	1.03	4.41	4.20	4.44	— 0.03
35	436.62	452.76	3.76	7.61	5.77	5.71	5.76	+ 0.01
36	431.83	420.12	7.57	1.83	4.90	4.76	4.90	0.00
37	456.54	407.03	7.44	0.55	4.44	4.21	4.47	— 0.03
38	401.64	455.08	7.20	0.91	4.07	3.88	4.10	— 0.03
39	443.50	415.18	6.99	0.63	4.12	3.93	4.16	— 0.04
40	440.87	402.99	6.91	0.92	4.30	4.07	4.28	+ 0.02
41	448.85	411.87	6.81	0.74	4.12	3.92	4.14	— 0.02
42	403.11	426.74	6.74	0.46	3.71	3.54	3.77	— 0.06
43	425.81	448.39	6.73	1.45	4.18	4.04	4.20	— 0.02
44	434.76	439.91	6.67	0.72	3.93	3.69	3.91	+ 0.02
45	431.23	411.75	6.64	4.58	5.66	5.64	5.66	0.00
46	453.47	457.65	6.64	0.73	3.87	3.69	3.90	— 0.03
47	452.98	436.20	6.61	1.42	4.23	4.08	4.24	— 0.01
48	458.20	397.11	6.51	1.04	4.18	3.98	4.17	+ 0.01
49	409.00	388.55	6.43	2.41	4.60	4.48	4.58	+ 0.02
50	428.33	423.07	6.42	0.34	3.60	3.42	3.64	— 0.04
51	424.69	456.31	6.41	0.54	3.57	3.39	3.60	— 0.03
52	506.87	452.00	6.37	0.52	3.81	3.63	3.83	— 0.02
53	454.92	409.53	6.37	0.35	3.71	3.54	3.75	— 0.04

Nro.	P ₂ Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	P ₁ Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t ₂ Tempera- tur zu P ₂	t ₁ Tempera- tur zu P ₁	Temperatur der Mischung			Differenz $\tau - \tau_2$
					τ beobachtet	τ_1 berechnet für C = 1	τ_2 berechnet für C = f(t)	
54	442.32	419.58	6.16	0.62	3.62	3.48	3.65	-0.03
55	442.37	425.43	6.14	0.40	3.51	3.34	3.54	-0.03
56	420.66	447.81	6.13	0.18	3.28	3.08	3.29	-0.01
57	436.46	428.15	6.07	2.81	4.53	4.46	4.53	0.00
58	410.84	393.10	6.04	0.59	3.62	3.39	3.58	+0.04
59	427.41	437.45	6.03	0.60	3.45	3.30	3.48	-0.03
60	445.62	418.70	6.03	0.13	3.41	3.19	3.40	+0.01
61	414.91	456.20	5.86	0.65	3.34	3.15	3.33	+0.01
62	463.77	335.25	5.81	1.11	3.97	3.85	3.99	-0.02
63	448.37	445.41	5.74	0.25	3.22	3.02	3.20	+0.02
64	420.17	403.18	5.71	0.68	3.43	3.26	3.43	0.00
65	410.42	399.57	5.69	0.64	3.37	3.22	3.38	-0.01
66	418.59	384.07	5.64	0.66	3.41	3.27	3.44	-0.03
67	413.74	461.41	5.51	0.63	3.11	2.95	3.10	+0.01
68	461.41	406.15	5.42	0.53	3.26	3.14	3.29	-0.03
69	430.21	440.45	5.40	0.97	3.32	3.17	3.31	+0.01
70	434.70	368.09	5.33	0.93	3.48	3.33	3.46	+0.02
71	404.87	429.83	5.33	0.63	3.05	2.92	3.07	-0.02
72	465.01	428.01	5.28	0.37	3.08	2.94	3.09	-0.01
73	464.01	374.29	5.25	0.62	3.30	3.19	3.33	-0.03
74	430.46	423.04	5.25	0.33	3.00	2.83	2.98	+0.02
75	417.28	390.68	5.25	0.29	3.05	2.87	3.02	+0.03
76	457.76	404.92	5.23	0.56	3.16	3.05	3.19	-0.03
77	415.42	411.37	5.07	0.64	3.01	2.88	3.01	0.00
78	448.01	389.61	5.02	0.39	2.99	2.88	3.01	-0.02
79	426.05	428.65	4.93	0.25	2.70	2.60	2.72	-0.02
80	446.95	419.49	4.93	0.08	2.72	2.59	2.73	-0.01
81	480.19	420.23	4.93	0.07	2.79	2.67	2.81	-0.02
82	437.21	335.00	4.81	0.41	3.08	2.92	3.04	+0.04
83	406.17	422.46	4.78	1.09	3.02	2.91	3.01	+0.01
84	416.58	428.73	4.71	0.59	2.73	2.63	2.74	-0.01
85	430.37	442.79	4.60	0.62	2.72	2.59	2.70	+0.02
86	415.37	425.07	4.53	0.73	2.74	2.62	2.71	+0.03
87	440.98	382.24	4.51	0.37	2.71	2.60	2.70	+0.01
88	465.49	449.23	4.48	0.27	2.53	2.42	2.52	+0.01
89	443.85	424.44	4.34	0.29	2.49	2.37	2.47	+0.02
90	463.37	405.52	4.19	0.07	2.37	2.28	2.37	0.00
91	465.16	367.79	4.10	0.89	2.75	2.69	2.76	-0.01

Eine veränderliche Wärmecapacität des Wassers lässt sich jedenfalls als Funktion der Temperatur darstellen. Die Annahme

$$\frac{dQ_t}{dt} = C = 1 + 2\alpha t + 3\beta t^2 + 4\gamma t^3 + 5\delta t^4 \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

wird daher zur annäherungsweisen Darstellung des C tauglich sein.

Befinden sich nun in einem Calorimeter p_2 Gramm Wasser von der Temperatur t_2 , werden dieselben mit p_1 Gramm Wasser von der Temperatur t_1 vermischt, erhält dabei die Mischung die Temperatur τ und ist der Wasserwerth des Mischgefäßes sammt Rührer und Thermometer $= w$, so besteht zwischen den vor und nach der Mischung vorhandenen Wärmemengen die Gleichung:

$$p_1 \int_0^{t_1} C dt + p_2 \int_0^{t_2} C dt + w t_2 = (p_1 + p_2) \int_0^{\tau} C dt + w \tau \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Substituiren wir in Gleich. 4) für C aus Gleich. 3) und führen die Integration aus, so ergibt sich:

$$\alpha [p_2 (t_2^2 - \tau^2) - p_1 (\tau^2 - t_1^2)] + \beta [p_2 (t_2^3 - \tau^3) - p_1 (\tau^3 - t_1^3)] + \gamma [p_2 (t_2^4 - \tau^4) - p_1 (\tau^4 - t_1^4)] + \delta [p_2 (t_2^5 - \tau^5) - p_1 (\tau^5 - t_1^5)] + p_2 (t_2 - \tau) + w(t_2 - \tau) - p_1 (\tau - t_1) = 0 \quad . \quad . \quad 5)$$

Diese Gleichung benützten wir, um aus der grösseren Hälfte der angeführten Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten α , β , γ , δ zu bestimmen. Diese höchst anstrengende und langwierige Rechnung ergab folgende Werthe:

$$\begin{aligned} \alpha &= -0.047761997 & \beta &= +0.017854577 \\ \gamma &= -0.001758739 & \delta &= +0.000054134 \end{aligned}$$

Es wird somit:

$$C = 1 - 0.095523994t + 0.053563731t^2 - 0.007034956t^3 + 0.000270670t^4 \quad . \quad . \quad 6)$$

Zur Berechnung der erforderlichen Wärmemengen, um einen Gramm Wasser von 0^0 auf $\frac{1}{2}^0$, 1^0 , $1\frac{1}{2}^0$, 2^0 10^0 zu erwärmen, ergibt sich durch Ausführung der Integration in Gleich. 1):

$$Q = t - 0.047761997t^2 + 0.017854577t^3 - 0.001758739t^4 + 0.000054134t^5 \quad . \quad . \quad 7)$$

Da zur Berechnung der Constanten α , β , γ , δ nur Versuche innerhalb des Temperaturintervalles 0^0 bis 10^0 verwendet wurden, so gelten natürlich auch die beiden Gleichungen 6) und 7) nur von $t=0$ bis $t=10$.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe des C von $\frac{1}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ Grad und des Q von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Grad.

Tabelle II.

Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge in 1 Gramm Wasser	Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge in 1 Gramm Wasser	Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge in 1 Gramm Wasser
0.00	1.0000000	0.0000000	3.50	1.0608154	3.4449419	7.00	1.1928436	7.4708372
0.25	0.9793579	—	3.75	1.0775670	—	7.25	1.1898383	—
0.50	0.9647665	0.4901831	4.00	1.0939781	3.9836931	7.50	1.1850746	8.0656524
0.75	0.9556044	—	4.25	1.1097823	—	7.75	1.1786416	—
1.00	0.9512754	0.9683880	4.50	1.1247388	4.5385174	8.00	1.1706537	8.6647692
1.25	0.9512117	—	4.75	1.1386323	—	8.25	1.1612506	—
1.50	0.9548597	1.4443022	5.00	1.1512726	5.1077287	8.50	1.1505976	9.2353647
1.75	0.9617076	—	5.25	1.1624949	—	8.75	1.1388851	—
2.00	0.9712580	1.9253810	5.50	1.1721601	5.6888467	9.00	1.1263292	9.8056156
2.25	0.9830418	—	5.75	1.1801540	—	9.25	1.1131711	—
2.50	0.9966152	2.4170511	6.00	1.1863882	6.2787546	9.50	1.0996774	10.3612944
2.75	1.0115596	—	6.25	1.1907994	—	9.75	1.0861403	—
3.00	1.0274821	2.9228712	6.50	1.1933497	6.8740215	10.00	1.0728772	10.9042000
3.25	1.0440148	—	6.75	1.1940268	—	11.00	1.0298006	11.9538775

Zur deutlicheren Uebersicht enthält die beigegebene Tafel die grafische Darstellung der den Gleichungen für Q und C entsprechenden Curven. Zur Vergleichung wurden auch noch die einer constanten Capacität entsprechenden Wärmemengen construirt.

Eine etwas aufmerksame Vergleichung dieser beiden grafischen Darstellungen des Q lässt sofort erkennen, dass die Mischungstemperaturen, welche sich aus den mittelst der Gleichung 7) berechneten Wärmemengen ergeben, im allgemeinen zwar höher liegen müssen als die unter Zugrundelegung jener Wärmemengen berechneten, welche einer constanten Wärmecapacität entsprechen, dass jedoch in gewissen Fällen erstere auch unter letzteren liegen, sowie ihnen gleich sein können. Die folgenden drei Versuche repräsentiren diese drei möglichen Fälle:

Mischungstemperaturen:						
Nro.	t ₂	t ₁	τ beobachtet	τ_1 berechnet für C = 1	τ_2 berechnet für C = f(t)	$\tau_2 - \tau_1$
3	9.85	0.60	5.38	5.18	5.43	+ 0.25
32	4.92	7.79	6.14	6.19	6.14	— 0.05
6	3.91	9.43	6.61	6.61	6.61	0.00

Zur Prüfung der durchgeführten Rechnungen sowohl, als um zu sehen, in wie weit die in den Versuchen vorhandenen Wärmemengen mit den durch die Rechnung gefundenen übereinstimmen, berechneten wir nun noch die Temperaturen der Mischungen für die angestellten Versuche. Dazu wären eigentlich Gleichungen des 5. Grades zu lösen gewesen. Dem liess sich nur dadurch ausweichen, dass wir für das Calorimeter sammt Rührer und Thermometer die beobachteten Mischungstemperaturen τ als auch aus der Rechnung sich ergebende vorläufig annahmen. Mit Benützung dieser Annahme, die selbst dort, wo die beobachteten und berechneten Temperaturen der Mischungen am meisten von einander abweichen, doch von zu vernachlässigendem Einflusse ist, gestaltete sich die Berechnung der Temperaturen der Mischungen sehr einfach.

Bezeichnen wir mit τ_2 die zu berechnende Temperatur der Mischung und mit Q_{t_1} , Q_{t_2} , Q_{τ_2} die in einem Gramm der mit einander gemischten Wassermengen und der Mischung selbst vorhandenen Wärmemengen, so ergibt sich aus

[illegible]

die in einem Gramm der Mischung vorhandene Wärmemenge, aus der die Tabelle II sofort die Temperatur der Mischung berechnen lässt.

Die so berechneten Temperaturen der Mischungen sind in der mit τ_2 überschriebenen Spalte der Tabelle I eingetragen. Die Differenzen $\tau - \tau_2$ zwischen den beobachteten und den unter der Annahme der Gültigkeit der Gleichungen 6) und 7) berechneten Mischungstemperaturen sprechen entschieden sehr für die Richtigkeit der für C und Q innerhalb des Temperaturintervalles von 0 bis 10 Grad gefundenen Werthe.

Schlussfolgerungen.

Die mitgetheilten Resultate scheinen uns in mehrfacher Richtung von grossem Interesse, und zwar:

1. in theoretischer Beziehung. Das räthselhafte Verhalten des Wassers bei 4⁰ Cels. hat mehrfach zur Untersuchung herausgefordert; das Nichtstattfinden eines Maximums des Brechungsvermögens für die nämliche Temperatur liess diese Anomalie nur um so merkwürdiger erscheinen; das von andern Flüssigkeiten abweichende Verhalten in Bezug auf die Schmelzpunktsänderung durch Druck steigerte das Interesse; wir finden nun in der Abweichung der spez. Wärme eine neue mit jener offenbar sehr nahe zusammenhängende Erscheinung, welche zur Auffindung einer Erklärung der Anomalie seinerzeit erheblich beitragen dürfte.

2. Vor Allem ist aber die Entdeckung der Abweichung der spez. Wärme von grosser Wichtigkeit für alle calorimetrischen Messungen, bei welchen meistens das Wasser als Vergleichsflüssigkeit zu dienen hat. Manche Abweichungen, z. B. die der Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme, mögen sich daraus erklären, dass die betreffenden Arbeiten mit Wasser von niederen und verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, dessen Capacität man stets $= 1$ setzte, während sie doch um ein ganzes Fünftel ihrer Grösse abweichen kann.
3. Die Definition der Wärmeeinheit und indirekt des mechanischen Aequivalentes der Wärme muss geändert werden. Es bieten sich hiezu mehrere Vorschläge. Einmal kann man die Definition der Wärmeeinheit gründen auf die $= 1$ gesetzte spez. Wärme bei 0° , oder analog mit der Bildung der Einheit der Dichte auf das Minimum der spez. Wärme, oder auf das Maximum derselben, oder auf die mittlere Grösse der spez. Wärme zwischen 0 und 100. Der erste Vorschlag dürfte am meisten für sich haben, besonders wenn die Fortsetzung der Untersuchung ergeben sollte, dass dem bei calorimetrischen Arbeiten meist benützten Temperaturintervall von 10 bis 25° Cels. eine nahe ebenso grosse spez. Wärme entspricht, wie der Temperatur 0° Cels. Es dürften also vor Allem die Resultate weiterer Versuche abzuwarten sein.

Bevor wir diese Abhandlung schliessen, müssen wir darauf hinweisen, dass die erhaltenen Resultate noch nicht als definitive angesehen werden dürfen. Ursprünglich nur zu dem Zwecke unternommen, eine allfällige Abweichung zweifellos zu konstatiren, entbehrt unsere Untersuchung noch jenes äussersten Grades der Genauigkeit, der bei einer so wichtigen Beziehung wünschenswerth ist. Wir beabsichtigen daher im kommenden Winter diese Messungen mit aller möglichen Sorgfalt fortzusetzen.

