universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Specifische Wärme

urn:nbn:at:at-ubi:2-7843

	ϑ	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	γ	
Wasserstoff	7°	0·0003829	0·00175	Winkelmann
„	0°	0·0003190	0·0016	Graetz
„	0°	0·0003198		Kundt u. Wareurg
„	0°	0·000410	0·00275	Schleiermacher
Kohlensäure	0°	0·0000322	0·00401	Winkelmann
„	0°	0·0000309	0·0022	Graetz
„	0°	0·0000290		Kundt u. Warburg
„	0°	0·0000327	0·00548	Schleiermacher
„			0·003732	Eichhorn
Sauerstoff	7°	0·0000563		Winkelmann
Stickstoft	7°	0·0000524		„
Quecksilber	203°	0·00001846	0·0074	Schleiermacher
Stickoxydul	0°	0·0000350	0·00415	Winkelmann
Stirkoxyd	7°	0·0000460		„
Kohlenoxyd	0°	0·0000499		„
Ammoniak	0°	0·000058	0·00513	„
Sumpfgas	7°	0·0000647		„
Aethylen	0°	0·0000395	0·00579	„
„			0·004714	Eichhorn
Wasserdampf			0·00439	Winkelmann
Alkoholdampf			0·00615	„
Schwefelkohlenstoff			0·00572	„
Aetherdampf			0·00701	„

Methylamin	0·6638	für Luft = 1	Höfker
Dimethylamin	0·6661		
Aethylamin	0·5843		
Trimethylamin	0·5705		
Propylamin	0·5259		
Diäthylamin	0·5262		
Butylamin (sek.)	0·5215		
Amylamin	0·4203		
Triäthylamin	0·4677		
Dipropylamin	0·4483		

Graetz.

Specifische Wärme.

Allgemeines und Methoden.

Bezeichnet man mit dQ die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 Gramm eines Körpers von $\vartheta°$ auf $(\vartheta + d\vartheta)°$ zu erwärmen, so ist

$$\frac{dQ}{d\vartheta}$$

die specifische Wärme des Körpers bei $\vartheta°$. Hierbei wird gewöhnlich jene Wärmemenge als Eins vorausgesetzt, welche 1 g Wasser von 0° auf 1° erwärmt[1]).

[1]) Vergl. indess später die specifische Wärme des Wassers.

Die specifische Wärme lässt sich nach dem Obigen auch folgendermaassen definiren, wenn man von der Veränderlichkeit der specifischen Wärme innerhalb des Temperaturintervalls von $\vartheta°$ bis $(\vartheta + 1)°$ absieht: Die specifische Wärme eines Körpers bei $\vartheta°$ ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g des Körpers von $\vartheta°$ auf $(\vartheta + 1)°$ zu erwärmen.

Stellt c die specifische Wärme eines Körpers als Function der Temperatur dar, so ist die Wärmemenge, welche nöthig ist, um p g des Körpers von ϑ_1^0 auf ϑ_2^0 zu erwärmen, gleich

$$Q = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} p \cdot c \cdot d\vartheta,$$

oder, wenn $c_{\vartheta_1, \vartheta_2}$ die mittlere specifische Wärme zwischen ϑ_1 und ϑ_2 bezeichnet:

$$Q = p \cdot c_{\vartheta_1, \vartheta_2} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur wird gewöhnlich durch eine Gleichung von der Form:

$$c = A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2$$

dargestellt. Es ist alsdann die mittlere specifische Wärme von ϑ_1^0 bis ϑ_2^0

$$c_{\vartheta_1, \vartheta_2} = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c\, d\vartheta = A + \frac{B}{2}(\vartheta_2 + \vartheta_1) + \frac{C}{3}(\vartheta_1^2 + \vartheta_1\vartheta_2 + \vartheta_2^2).$$

1) Mischungsmethode.

Nach dieser Methode wird der zu untersuchende Körper auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und dann in Wasser abgekühlt. Die Temperaturerhöhung, welche das Wasser durch den Körper erfährt, lässt die specifische Wärme des letzteren in folgender Weise bestimmen.

Bezeichnet m die Masse des Körpers in Gramm,
Θ die Temperatur desselben in dem Momente, in welchem er in das Wasser eingetaucht werden soll,
M die Masse des Wassers in Gramm,
ϑ_0 die Temperatur des Wassers im Momente des Eintauchens,
ϑ_n die Temperatur des Wassers, nachdem eine Ausgleichung der Temperatur des Körpers und des Wassers stattgefunden hat,

so ist, wenn $C_{\vartheta_0, \vartheta_n}$ die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen ϑ_0^0 und ϑ_n^0 und $c_{\vartheta_n, \Theta}$ die mittlere specifische Wärme des Körpers zwischen $\vartheta_n°$ und $\Theta°$ darstellt:

$$m \cdot c_{\vartheta_n, \Theta} \cdot (\Theta - \vartheta_n) = M \cdot C_{\vartheta_0, \vartheta_n} \cdot (\vartheta_n - \vartheta_0). \qquad (1)$$

Die linke Seite vorstehender Gleichung giebt nämlich die Wärmemenge an, welche der Körper bei seiner Abkühlung von Θ auf ϑ_n an das Wasser abgiebt, die rechte Seite die Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von ϑ_0 auf ϑ_n empfängt. Da beide Wärmemengen gleich sind, so besteht die obige Gleichung. Aus derselben folgt, wenn man $C_{\vartheta_0, \vartheta_n} = 1$ setzt,

$$c_{\vartheta_n, \Theta} = \frac{M \cdot (\vartheta_n - \vartheta_0)}{m(\Theta - \vartheta_n)}. \qquad (1a)$$

Indem wir ältere Einrichtungen übergehen, mögen im Folgenden die Versuchsanordnungen von REGNAULT[1]) und von F. NEUMANN kurz beschrieben

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. 3 sé. 63, pag. 1. 1861.

werden. Die zu untersuchende Substanz wird bei REGNAULT in ein Körbchen von feinem Messingdraht gelegt, das in der Axe einen kleinen Cylinder von Drahtnetz zur Aufnahme des Gefässes eines Thermometers besitzt. Das Körbchen mit Substanz und Thermometer wird in einen Erwärmungsapparat gehängt. Dieser besteht aus drei coaxialen Metallcylindern, von denen der innerste zur Aufnahme der Substanz dient; durch den Zwischenraum der beiden anderen Cylinder strömt Wasserdampf. Der innerste Cylinder wird oben und unten verschlossen und erst nach längerer Zeit, wenn das Thermometer eine constante Temperatur anzeigt, unten wieder geöffnet, um das Körbchen mit der Substanz in das unter den Erhitzungsapparat geschobene Calorimeter einzuführen.

Das Calorimeter, welches mit Wasser gefüllt wird, besteht aus dünnem, polirtem Messingblech; es wird von Seidenfäden oder durch kleine Korkstückchen getragen und ist zum Schutze gegen aussen von einem etwas weiteren Gefäss umgeben. Das Ganze ist auf einem Holzschlitten, mit dessen Hilfe man das Calorimeter schnell in die richtige Lage unter den Erhitzungsapparat bringen kann, befestigt. In dem Calorimeter befindet sich ein feines Thermometer, welches ein langes Gefäss besitzt und seine Stellung während des ganzen Versuches unverändert beibehält. Sobald das Körbchen mit der Substanz in das Calorimeter herabgelassen ist, wird das Calorimeter an seinen früheren Ort zurückgebracht.

An der Gleichung (1a) sind drei Correkturen anzubringen. Es wird nämlich nicht bloss das Wasser, sondern auch das Gefäss, in welchem sich das Wasser befindet, also das Calorimeter, ferner der Rührer, der zur Bewegung des Wassers dient, und endlich das Thermometer erwärmt. Um diese Grössen zu berücksichtigen, bestimmt man deren Wasserwerth, d. h. die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung um 1° erforderlich ist. Den Wasserwerth des Calorimeters erhält man, wenn man das Gewicht des Calorimeters mit der specifischen Wärme der Substanz (gewöhnlich Messing, dessen specifische Wärme $= 0{\cdot}093$ ist) multiplicirt; ganz ebenso erhält man den Wasserwerth des Rührers. Den Wasserwerth des Thermometers kann man in ähnlicher Weise durch Rechnung bestimmen, oder durch einen Versuch, indem man das Thermometer bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, in Wasser eintaucht und die Temperaturerhöhung des Wassers beobachtet. Bei der Berechnung des Wasserwerthes des Thermometers bestimmt man aus dem zu messenden Volumen des eingetauchten Theiles das Gewicht des Glases, wenn man das Gewicht des Quecksilbers anderweitig kennt. Besteht das Thermometer aus Normalglas, so ist die specifische Wärme $0{\cdot}1988$ und das spec. Gew. $2{\cdot}585$; daraus folgt der Wasserwerth von 1 *ccm* Glas gleich $0{\cdot}514$. Der Wasserwerth von 1 *ccm* Quecksilber ist $0{\cdot}0333 \times 13{\cdot}596 = 0{\cdot}452$. Es genügt daher in den meisten Fällen, das Volumen des eingetauchten Theiles des Thermometers zu bestimmen und für den Wasserwerth von 1 *ccm* das Mittel der obigen Werthe $0{\cdot}484$ einzuführen.

Ferner ist der Wasserwerth des Körbchens, in welchem die Substanz sich befindet, zu berücksichtigen; man erhält denselben, indem man das Gewicht des Körbchens mit der specifischen Wärme der Substanz multiplicirt[1]).

Bezeichnet man den Wasserwerth des Calorimeters, Rührers und Thermometers mit A, den Wasserwerth des Körbchens mit a, so erhält man aus (1a)

[1]) Um eine genauere Bestimmung zu erhalten, siehe REGNAULT (POGG. Ann. 122, pag. 272. 1864); ferner WINKELMANN (WIED. Ann. 49, pag. 407. 1893).

$$c_{\vartheta_n,\,\theta} = \frac{(M+A)(\vartheta_n - \vartheta_0}{m(\theta - \vartheta_n)} - \frac{a}{m}. \qquad (1\,b)$$

Die dritte Correction, welche anzubringen ist, bezieht sich auf den Einfluss der Umgebung. Sobald das Calorimeter eine andere Temperatur besitzt, als die Temperatur der Umgebung, wird ein Wärmeaustausch zwischen beiden stattfinden. Man hat daher an der Endtemperatur ϑ_n, welche direkt beobachtet wurde, eine Correction von solcher Grösse anzubringen, dass die corrigirte Endtemperatur erreicht worden wäre, wenn zwischen Calorimeter und Umgebung gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

Es ist die eben genannte Correction in doppelter Art bestimmt worden: von F. NEUMANN, mitgetheilt von PAPE[1]) und von REGNAULT, mitgetheilt von PFAUNDLER[2]).

Wir begnügen uns hier, die letztere mitzutheilen. Man beobachtet bei derselben die Temperatur des Calorimeters vor dem Eintauchen des Körpers in gleichen Zeitintervallen, etwa von 20 zu 20 Secunden. Während dieser Zeitintervalle wird die Temperatur des Calorimeters sehr nahe um eine gleiche Grösse sich ändern. Aus dieser Aenderung wird die Temperatur des Calorimeters im Moment des Eintauchens, welches 20 Secunden nach der letzten Beobachtung stattfindet berechnet. Nach dem Eintauchen beobachtet man wiederum die Temperatur des Calorimeters von 20 zu 20 Secunden, und zwar so lange, bis das Calorimeter in jedem Zeitintervall die gleiche Temperaturänderung erfährt, so dass ganz sicher der Körper die gleiche Temperatur wie das Calorimeter besitzt. Die beobachteten Temperaturen seien folgende:

$t_0, t_1, t_2 \ldots t_m$ vor dem Eintauchen;
$\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2 \ldots \vartheta_n$ nach dem Eintauchen; ϑ_0 ist die Temperatur des Calorimeters im Moment des Eintauchens;
$T_0, T_1, T_2 \ldots T_r$ nach Ausgleichung der Temperaturdifferenz zwischen Substanz und Calorimeter;

ferner sei

$$t_0 - t_1 = t_1 - t_2 \ldots = t_{m-1} - t_m = v$$
$$T_0 - T_1 = T_1 - T_2 \ldots = T_{r-1} - T_r = v'.$$

Die Temperatur ϑ_0 ist nicht beobachtet, sondern berechnet durch

$$\vartheta_0 = t_m + \frac{t_m - t_0}{m}.$$

Wenn das Calorimeter die Temperatur ϑ_0 besitzt und die Umgebungstemperatur x ist, so wird die Temperaturänderung, welche das Calorimeter durch den Einfluss der Umgebung in einem Zeitintervall erfährt, proportional der Differenz $(\vartheta_0 - x)$ sein. Während die Temperatur von ϑ_0 auf ϑ_1 steigt, kann man mit hinreichender Genauigkeit die Mitteltemperatur des Calorimeters gleich $\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2}$ setzen, und daher ist die Temperaturänderung des Calorimeters in Folge der Umgebung gleich:

$$v_1 = a\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2} - x\right),$$

wo a eine zu bestimmende Constante ist.

---

[1]) PAPE, POGG. Ann. 120, pag. 337. 1863.
[2]) PFAUNDLER, POGG. Ann. 129, pag. 102. 1866.

Die Temperaturänderung des Calorimeters während des folgenden Zeitintervalls ist

$$v_2 = a\left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} - x\right)$$

und so fort, bis zum letzten Intervall

$$v_n = a\left(\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - x\right).$$

Addirt man $v_1, v_2 \ldots v_n$, so erhält man in

$$\Sigma v = a\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 \ldots + \vartheta_{n-1} - n \cdot x\right) \qquad (2)$$

die Correction, welche an ϑ_n anzubringen ist, um den Einfluss der Umgebung zu beseitigen.

Die Grössen a und x ergeben sich in folgender Weise. Die Temperaturänderung des Calorimeters vor dem Eintauchen des Körpers ist ebenfalls proportional der Temperaturdifferenz des Calorimeters und der Umgebung. Setzt man die mittlere Temperatur des Calorimeters

$$\frac{t_0 + t_1 + \ldots + t_m}{1 + m} = \tau,$$

so ist die Temperaturänderung v

$$v = a(\tau - x).$$

Ebenso ergiebt sich aus den letzten Beobachtungen nach dem Ausgleich, wenn

$$\frac{T_0 + T_1 + T_2 \ldots + T_r}{1 + r} = \tau'$$

gesetzt wird

$$v' = a(\tau' - x).$$

Daher ist

$$a = \frac{v' - v}{\tau' - \tau}; \quad - ax = v - \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \cdot \tau$$

und damit ist

$$\Sigma v = n \cdot v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 + \ldots + \vartheta_{n-1} - n \cdot \tau\right).$$

Es ist hierbei

$$v = \frac{t_0 - t_m}{m}; \qquad v' = \frac{T_0 - T_r}{r}.$$

Ist deshalb Θ die Temperatur des Körpers in dem Moment, in welchem er in das Calorimeter eingeführt wird, so ist die mittlere specifische Wärme des Körpers zwischen ϑ_n und Θ

$$c_{\vartheta_n, \Theta} = \frac{(M + A)[(\vartheta_n + \Sigma v) - \vartheta_0]}{m[\Theta - (\vartheta_n + \Sigma v)]} - \frac{a}{m}. \qquad (1c)$$

Im Folgenden ist ein Beispiel für die Berechnung der Correction Σv angegeben. Die Beobachtung[1]) bezieht sich auf ein Glas von bekannter Zusammensetzung. Die Ablesungen der Calorimetertemperatur geschahen von 20 zu 20 Secunden, nur im Anfang wegen der geringen Aenderungen in dem dreifachen Intervall.

---

[1]) Winkelmann, Wied. Ann. 49, pag. 404. 1893.

Temperatur	Secunden	Intervalle	
14·645	0	0	
14·655	60	3	
14·655	120	6	
14·660	180	9	
—	200	10	Moment d. Eintauchens; $\vartheta_0 = 14{\cdot}662$
15·08	220	11	
17·92	240	12	
18·06	260	13	
18·065	280	14	
18·065	300	15	$\vartheta_n = 18{\cdot}065$
18·055	320	16	
18·05	340	17	
18·04	360	18	
18·03	380	19	
18·03	400	20	
18·02	420	21.	

In diesem Beispiel ist

$$v = \frac{14{\cdot}645 - 14{\cdot}660}{9} = -0{\cdot}0017$$

$$v' = \frac{18{\cdot}065 - 18{\cdot}02}{6} = +0{\cdot}0075$$

$$\tau = 14{\cdot}65; \qquad \tau' = 18{\cdot}04; \qquad n = 15-10 = 5.$$

Mit diesen Werthen wird $\Sigma v = 0{\cdot}0245$, und damit

$$\vartheta_n + \Sigma v = 18{\cdot}065 + 0{\cdot}0245 = 18{\cdot}0895.$$

Würde man nicht beim 15. Intervall die Endtemperatur ϑ_n ansetzen, sondern bei einem späteren Intervall, so würde man doch den gleichen Werth für $(\vartheta_n + \Sigma v)$ erhalten, abgesehen von kleinen Beobachtungsfehlern, welche in den späteren Temperaturen vorkommen. Da v' gleich $+0{\cdot}0075$ gefunden ist, so erhält man für diese Temperaturen folgende berechnete Grössen, denen die beobachteten Werthe beigefügt sind.

	Temperatur		
Intervalle	berechnet	beobachtet	Differenz
15	18·065	18·065	± 0
16	18·0575	18·055	— 0·0025
17	18·0500	18·05	± 0
18	18·0425	18·04	— 0·0025
19	18 0350	18·03	— 0·005
20	18·0275	18·03	+ 0·0025
21	18·0200	18·02	± 0.

Die Unterschiede kommen erst in der dritten Decimale zur Geltung und ebenso liefert $(\vartheta_n + \Sigma v)$ immer den gleichen Werth bis auf kleine Grössen der dritten Decimale, wenn man bei einem späteren als dem 15. Intervall die Endtemperatur ϑ_n in die Rechnung einführt. Hierin beruht der Vortheil dieser Methode; es kommt nur darauf an, dass der Endwerth nicht zu früh angenommen wird.

Bei dem Versuche war ferner:

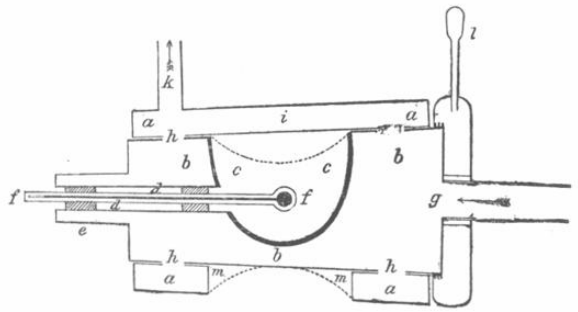
das Gewicht des Glases	$m = 107{\cdot}21\,g$
„ „ „ Wassers	$M = 534{\cdot}23\,„$
der Wasserwerth des Calorimeters, Rührers und Thermometers	$A = 15{\cdot}13$
der Wasserwerth des Körbchens	$a = 2{\cdot}864$
die Temperatur des Glases und des Körbchens im Moment des Eintauchens	$\Theta = 99{\cdot}24.$

Mit diesen Werthen wird die specifische Wärme des Glases in dem Intervall von 18°·09 bis 99°·24 nach Gleichung (1c) gleich

$$0{\cdot}1897$$

bezogen auf Wasser von 14°·66 bis 18°·06 als Einheit.

Die Formel (1c) resp. die Correctionsgrösse Σv enthält eine kleine Ungenauigkeit für den Fall, dass der Wasserwerth des Körpers also $c_{\vartheta_n, \Theta} \cdot m$ einen bedeutenden Bruchtheil von $(M + A)$ ausmacht, weil in diesem Falle die Grösse v sich auf einen wesentlich anderen Zustand bezieht als v'. Man bringt dann nach Beendigung des Versuchs das Calorimeter sammt eingetauchtem Körper auf die Anfangstemperatur zurück und beobachtet jetzt die Temperaturänderung für einige Zeitintervalle, um so einen Werth für v zu erhalten, welcher mit v' unmittelbar vergleichbar ist und in die Summenformel für Σv eingeführt wird[1]).



(Ph. 554).

F. Neumann[2]) hat einen Heizapparat, der in Fig. 554 abgebildet ist, construirt. Ein abgestumpfter doppelter Kegelmantel *aa* aus Messingblech umschliesst einen eingeschliffenen, drehbaren, hohlen Kegel *bb*. Dem letzteren ist ein fast kegelförmiges offenes Messinggefäss *cc* so eingelöthet, dass es eine nach aussen offene Höhlung bildet. In die Wand vor *c* ist eine an beiden Seiten offene Röhre *dd* eingelöthet; eine weitere Röhre *ee* umschliesst die Röhre *dd* und schliesst hier gleichzeitig den Raum *b* nach Aussen ab. Durch die Röhre *dd* wird das Thermometer *f* so eingeführt, dass das Gefäss sich in dem Hohlraum *cc* befindet; das Thermometer wird durch zwei Korke, die den Raum *cc* nach aussen abschliessen, gehalten. Dreht man den inneren Kegel *bb* aus der gezeichneten Lage um 180°, so befindet sich die Oeffnung von *cc* unten, und dieser Stellung der Oeffnung entsprechend ist aus dem äusseren Kegelmantel *aa* eine Oeffnung *mm* geschnitten, die etwas grösser ist, als die Oeffnung von *cc*. Die Oeffnung *mm* dient dazu, die Substanz in den Raum einzufüllen resp. sie wieder aus dem Raum herauszulassen. Zum Einfüllen wird der äussere Mantel *aa* aus der gezeichneten Stellung um 180° gedreht. Nach vollendeter Einfüllung wird *aa* um 180° zurückgedreht und dann durch *g* Wasserdampf, der *cc* umspült und durch *k* in die Atmosphäre tritt, eingeleitet. Ist die Temperatur des Thermometers *f* constant geworden, so wird das Calorimeter unter die Oeffnung *mm* gestellt, und der innere Kegel mit dem Handgriff *l* um 180° gedreht; die er-

[1]) Vergl. Pfaundler, Wied. Ann. 11, pag. 237. 1880; auch Wüllner, Wied. Ann. 10, pag. 284. 1880.

[2]) Vergl. Pape, Pogg. Ann. 120, pag. 351. 1863.

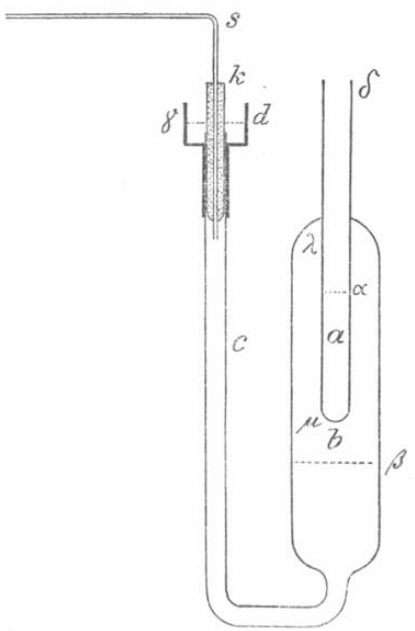
hitzte Substanz fällt in das Calorimeter, welches dann weiter beobachtet wird. — Der beschriebene Apparat von NEUMANN hat gegenüber dem REGNAULT'schen den Vorzug, dass der Raum, in welchem sich die Substanz befindet, von allen Seiten von Dampf umspült wird; hierdurch wird erreicht, dass die Substanz schneller die Temperatur des Dampfes annimmt.

Da die Methoden von NEUMANN und von REGNAULT zu jedem einzelnen Versuche längere Zeit in Anspruch nehmen, hat KOPP[1]) ein einfacheres Verfahren benutzt, welches zugleich ermöglicht, auch solche Substanzen zu untersuchen, welche nicht direkt mit Wasser in Berührung gebracht werden dürfen.

KOPP schliesst die Substanz in ein dünnwandiges Glasröhrchen ein, giesst eine Flüssigkeit von bekannter specifischer Wärme nach, sodass die von den einzelnen Stücken der Substanz freigelassenen Zwischenräume ausgefüllt werden, und verschliesst das Röhrchen mit einem Stöpsel, in welchem sich ein Messingdraht befindet. Mit diesem Draht wird das Röhrchen im Stativ fest geklemmt und dann in ein Quecksilberbad so tief eingetaucht, dass das untere Ende des Stöpsels sich noch unter Quecksilber befindet. Das Quecksilberbad dient zur Erwärmung des Röhrchens; das Bad wird in ein Glas mit Oel eingetaucht, und letzteres auf einem Sandbad erwärmt. Die Flüssigkeit in dem Röhrchen dient sowohl dazu, die Erwärmung der Substanz in dem Quecksilberbade zu beschleunigen, als auch später in dem Calorimeter die Abkühlung bis zur Calorimetertemperatur schneller vor sich gehen zu lassen. Später hat WÜLLNER das KOPP'sche Verfahren vervollkommnet, indem er eine genauere Berücksichtigung des Einflusses der Umgebungstemperatur auf das Calorimeter einführte[2]).

2) Methode des Eisschmelzens. BUNSEN's Eiscalorimeter[3]).

Das BUNSEN'sche Eiscalorimeter ist in Fig. 555 abgebildet. Dasselbe besteht aus einem Probierrohr *a*, welches in ein weiteres Glasrohr *b* eingeschmolzen ist. Das letztere hat eine Fortsetzung in dem doppeltgebogenen Rohre *c*, welches oben einen eisernen Aufsatz *d* besitzt. Um das Instrument für den Gebrauch herzurichten, wird zunächst das Rohr *b*, nachdem es umgekehrt mit luftfreien Wasser gefüllt, in der aufrechten Stellung bis *b* mit Quecksilber gefüllt. Nachdem das Rohr *c* durch einen Luftstrom getrocknet ist, wird auch *c* einschliesslich der oberen Fassung bis γ mit Quecksilber gefüllt. Alsdann wird ein das Gefäss *a* unten umschliessender Eiscylinder dadurch erzeugt, dass man durch den unteren Theil von *a* einen zu- und abfliessenden, stark unter 0° abgekühlten Strom von Alkohol treten lässt. Der ganze Apparat wird zuletzt in ganz reinen Schnee gesetzt, so



(Ph. 555.)

[1]) KOPP, LIEB. Ann. Supplembd. III, pag. 1 u. 289. 1864 u. 1865.
[2]) WÜLLNER u. BETTENDORFF, POGG. Ann. 133, pag. 293. 1868.
[3]) BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 1. 1870.

dass er in seiner ganzen Ausdehnung die Temperatur 0° annimmt und schliesslich wird das Skalenrohr *s* mit dem Kork *k* in das Rohr *k* fest eingesetzt, wodurch das Rohr *s* sich mit Quecksilber theilweise füllt.

Wird in den so vorgerichteten Apparat, bei welchem die zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln von BUNSEN genau angegeben sind, ein warmer Körper bei δ eingeführt, so dient die von dem Körper während der Abkühlung bis 0° abgegebene Wärmemenge dazu, einen Theil des die Röhre *a* umgebenden Eiscylinders zu schmelzen. Hierdurch tritt eine Volumverminderung ein, deren Grösse durch das Zurückgehen des Quecksilbers in dem Scalenrohr *s* genau messbar ist.

Wenn 1 *g* Eis von 0° in Wasser von 0° verwandelt wird, so tritt hierbei eine Volumverminderung von 0·09070 *cbcm* ein. Da nun zur Schmelzung von 1 *g* Eis nach BUNSEN 80·025 Wärmeeinheiten verbraucht werden, so wird die Zufuhr von einer Wärmeeinheit in das Eiscalorimeter eine Volumverminderung von

$$\frac{0{\cdot}0907}{80{\cdot}025} = 0{\cdot}00113339 \; cbcm$$

hervorbringen.

Wird daher bei einem Versuche ein Körper von der Masse M und der Temperatur θ in das Calorimeter gebracht und dabei die Volumverminderung V beobachtet, so ist:

$$\frac{V}{0{\cdot}00113339},$$

die von dem Körper abgegebene Wärmemenge. Die mittlere specifische Wärme $c_{0,\theta}$ des Körpers zwischen 0° und θ ergiebt sich daher aus der Gleichung:

$$M \cdot c_{0,\theta} \cdot \theta = \frac{V}{0{\cdot}00113339}$$

oder

$$c_{0,\theta} = \frac{V}{M \cdot \theta \cdot 0{\cdot}00113339}.$$

Das Calorimeter von BUNSEN besitzt eine sehr grosse Empfindlichkeit und hat den Vortheil, dass es die Correction bezüglich des Einflusses der Umgebung ganz überflüssig macht. Es beansprucht aber eine grosse Menge vollkommen reinen Schnees, weil nur ein solcher genau den Schmelzpunkt 0° besitzt. Da dieser oft nur sehr schwer zu haben ist, wurde von SCHULLER und WARTHA[1]) folgende Abänderung mit gutem Erfolge eingeführt. Ein Gefäss, hinreichend gross um das BUNSEN'sche Calorimeter aufzunehmen, wird mit destillirtem Wasser gefüllt und in eine Kältemischung gesetzt, sodass sich an der inneren Wandung ein Eiscylinder von etwa 20 bis 30 *mm* Dicke bildet. In dies Gefäss wird das BUNSEN'sche Calorimeter so gesetzt, dass es die Eisschicht nicht berührt, sondern überall von Wasser umgeben ist, und dann wird das Gefäss mit einem Deckel, der die nothwendigen Oeffnungen für das Calorimeter besitzt, bedeckt. Schliesslich wird das Gefäss in einen weiteren Behälter auf Holzstutzen gesetzt, der Zwischenraum von Gefäss und Behälter mit Eis gefüllt und ebenso der Deckel mit Eis bedeckt. Wenn das letztere nicht vollkommen rein ist, so ist dies von keinem Einfluss auf das Calorimeter; denn so lange in dem Gefässe der Eiscylinder nicht weggeschmolzen ist, wird das Calorimeter von einer Wasser-

[1]) SCHULLER und WARTHA, Ber. der chem. Gesellschaft VIII, pag. 1011. (1875); WIED. Ann. 2, pag. 359. 1877. — Vergl. v. THAU, WIED. Ann. 13, pag. 84. 1881.

schicht umgeben sein, welche genau 0° besitzt, weil letztere mit dem absolut reinen Eiscylinder in Berührung steht.

Ferner haben SCHULLER und WARTHA das Scalenrohr entfernt und dasselbe durch ein kurzes, nach abwärts gebogenes, mit einer feinen Spitze versehenes Rohr ersetzt, welches in einen kleinen Tiegel mit Quecksilber taucht. Durch die Gewichtsbestimmung des Tiegels vor und nach dem Versuch ergiebt sich die Menge des von dem Calorimeter eingesaugten Quecksilbers. Da eine Wärmeeinheit nach BUNSEN eine Volumveränderung von 0·0013339 *ccm* hervorbringt, so entspricht diese dem Gewicht von:

$$0{\cdot}0013339 \times 13{\cdot}596 = 0{\cdot}015416\ g$$

Quecksilber. Nach späteren Versuchen ist der Werth etwas grösser, nämlich:

nach SCHULLER und WARTHA[1]) 0·015442 *g* Quecksilber
„ VELTEN[2]) 0·01547 „ „

Nimmt man das Mittel sämmtlicher Werthe, so erhält man pro Wärmeeinheit (mittlere Grammcalorie) 0·01544 *g* Quecksilber. Hierbei ist die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1 gesetzt.

3) Methode des Erkaltens.

Bringt man einen erwärmten Körper in eine kältere Umgebung, so kühlt er sich ab. Die Geschwindigkeit dieser Abkühlung ist durch verschiedene Umstände bedingt; zunächst kommen bestimmte Eigenschaften des Körpers selbst in Betracht, nämlich das Emissionsvermögen E und die specifische Wärme c des Körpers, dann die Oberfläche S und das Gewicht P desselben; ausserdem spielt aber auch die Umgebung des Körpers eine Rolle, nämlich die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases und das Absorptionsvermögen der äusseren Hülle. Nimmt man an, dass der Körper zur Zeit o in eine Hülle gebracht werde, deren Temperatur constant auf 0° gehalten wird, und dass ferner die Anfangstemperatur t_0 des Körpers so klein sei, dass das NEWTON'sche Abkühlungsgesetz noch gültig ist, so ist die Temperatur t, die der Körper nach der Zeit z besitzt, durch die Gleichung gegeben:

$$t = t_0 \cdot e^{-\frac{SE}{Pc} \cdot z}. \tag{1}$$

Hat man nun einen zweiten Körper, so wird für diesen die Zeit z' verstreichen, damit seine Temperatur unter den gleichen äusseren Bedingungen ebenfalls von t_0 bis t sinkt. Bezeichnet man bei diesem zweiten Körper die entsprechenden Grössen durch Striche, so hat man:

$$\frac{S \cdot E}{Pc} z = \frac{S' E'}{P' c'} z'. \tag{2}$$

Man verfährt nun so, dass man für alle zu untersuchenden Körper S und E gleich macht, indem man sie nach einander in ein kleines Metallgefäss bringt. Dieses Gefäss wird bei allen Versuchen in die gleiche Hülle, die durch Eis auf 0° gehalten wird, eingesetzt. Das Metallgefäss enthält ein Thermometer, dessen Gefäss von der Substanz (bei festen Körpern in Pulverform) umgeben ist. Aus der obigen Gleichung ergiebt sich, wenn $S = S'$ und $E = E'$ gesetzt wird,

$$\frac{c'}{c} = \frac{P}{P'} \cdot \frac{z'}{z}.$$

---

[1]) SCHULLER und WARTHA, WIED. Ann. 2, pag. 368. 1877.

[2]) VELTEN, WIED. Ann. 21, pag. 31. 1884.

Hat man die Substanz in ein Gefäss, wie oben angegeben, gebracht, so ist der Wasserwerth dieses Gefässes, welches sich ja gleichfalls abkühlt, zu berücksichtigen. Nennt man den Wasserwerth des Gefässes w, so ist entsprechend der Gleichung (2)

$$\frac{z}{P \cdot c + w} = \frac{z'}{P' c' + w}$$

und daher

$$c' = \left(\frac{z'}{z} Pc + \frac{z' - z}{z} w \right) \frac{1}{P'} . \qquad (3)$$

Füllt man in dem ersten Falle Wasser in das Gefäss und setzt $c = 1$, so erhält man nach der Gleichung (3) aus der Beobachtung der Zeit z' die specifische Wärme c'. So einfach hiernach diese Methode erscheint, so ist sie doch mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, sobald man an die Genauigkeit der Resultate nur mässige Ansprüche macht. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, dass die Temperaturbestimmung wenigstens bei festen, pulverförmigen Körpern immer ungenau ist. Die einzelnen Theile des Pulvers haben verschiedene Temperaturen, sobald der Abkühlungsprocess begonnen hat, und deshalb ist die angewandte Formel schon nicht mehr strenge richtig. REGNAULT hat in der That gezeigt, dass die Resultate, welche nach der Erkaltungsmethode selbst bei Metallpulvern erhalten wurden, je nach der Stärke, mit der die Pulver zusammengepresst waren, grosse Unterschiede zeigen. Bei Flüssigkeiten lässt sich die Methode eher verwenden, steht aber auch hier, gegenüber der nach den anderen Methoden erreichbaren Genauigkeit, zurück.

4) Methode der Dampfcondensation. Dampfcalorimeter.

J. JOLY[1]) hat die Condensationswärme des Wasserdampfes zur Bestimmung der specifischen Wärme in folgender Weise verwandt. Der zu untersuchende Körper wird mit einem feinen Draht an der einen Seite einer Waage aufgehängt und durch Gewichte an der anderen Seite äquilibrirt. Dann wird die den Körper umgebende Luft von der Temperatur t_1 durch gesättigten Wasserdampf von der höheren Temperatur t_2 ersetzt. Es wird sich jetzt Wasserdampf auf der Oberfläche des Körpers condensiren und zwar so lange, bis seine Temperatur t_2 geworden ist. Die Waage liefert das Gewicht w des condensirten Dampfes. Bezeichnet λ die Condensationswärme bei t_2, p das Gewicht und c die mittlere specifische Wärme des Körpers zwischen t_1 und t_2, so ist:

$$p \cdot c(t_2 - t_1) = w \cdot \lambda$$

oder

$$c = \frac{w\lambda}{p(t_2 - t_1)} .$$

Durch REGNAULT ist die Condensationswärme λ des Wasserdampfes als Function der Temperatur genau bestimmt; für 100° ist sie 536·5.

Damit von dem condensirten Wasser nichts verloren geht, muss die Wägung ausgeführt werden, während der Körper sich im Dampf befindet; hierin liegt eine Schwierigkeit, die sich aber überwinden lässt. JOLY benutzte einen kleinen Bügel von Platindraht, der unten ein kleines Drahtnetz trug, in welches der zu untersuchende Körper gelegt wurde. Um etwa abtropfendes Condensationswasser aufzufangen, hing unter dem Bügel eine kleine Platinschale. Nachdem das Ganze durch einen feinen Platindraht mit der Waage verbunden ist, wird dasselbe

[1]) J. JOLY, Proc. Roy. Soc. 41, pag. 352. 1887.

von zwei Halbkugeln aus Kupferblech allseitig umgeben. Diese Halbkugeln haben seitlich zwei Oeffnungen, um den Dampf zu- resp. abzuführen. Zum Schutze der Waage gegen Strahlung ist endlich die Kugel von einem Holzkasten eingehüllt. Nachdem die Temperatur des Körpers bestimmt ist, wird die Waage äquilibrirt und dann nach Entfernung des Thermometers der Dampf zugeführt; nach einigen Minuten ist die Condensation vollendet, wie sich daraus ergiebt, dass das Gewicht des condensirten Dampfes sich nicht mehr ändert. JOLY hat eine grössere Zahl von Metallen untersucht und damit die Anwendbarkeit seiner Methode gezeigt; besonders ausgebildet wurde dann diese Methode, als JOLY die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen untersuchte; wir kommen hierauf später zurück.

Bald nach JOLY hat BUNSEN[1]) ein Dampfcalorimeter beschrieben, welches in seiner Einrichtung von dem JOLY'schen besonders dadurch abweicht, dass der Dampf nicht seitlich, sondern von unten zugeführt und oben durch eine besondere Vorrichtung abgesaugt wird. Durch Versuche mit Platin, Glas und Wasser hat BUNSEN gezeigt, dass die Uebereinstimmung der Versuche nicht gegenüber denjenigen zurücksteht, die nach anderen Methoden erhalten wurden.

Da die Condensationswärme des Wassers sehr gross ist, verlangt die Wägung w des condensirten Wassers eine grosse Genauigkeit, um genügende Resultate zu erzielen. Bei den BUNSEN'schen Versuchen mit Platin betrug das Gewicht des Platins etwa 35 g, und das Gewicht des condensirten Dampfes etwa 0·2 g. Bei den Versuchen von JOLY mit Luft war die condensirte Dampfmenge, die durch die Luft allein bedingt war, noch geringer.

R. WIRTZ[2]) hat das Dampfcalorimeter, an dem er noch einige zweckmässige Veränderungen anbringt, benutzt, um die Verdampfungswärme einiger Flüssigkeiten zu bestimmen. A. WINKELMANN.

Specifische Wärme des Wassers.

Die Definition der Wärmeeinheit geht von der Wärmemenge aus, welcher 1 Gramm Wasser zuzuführen ist, um die Temperatur derselben um 1° zu erhöhen. Wäre die specifische Wärme des Wassers von der Temperatur unabhängig, so wäre die obige Definition vollständig. Diese Unabhängigkeit ist aber thatsächlich nicht vorhanden, und deshalb ist es nothwendig, die Definition durch Angabe des Temperaturbereiches zu ergänzen. Gewöhnlich wird die Temperatur 0° als Ausgangspunkt gewählt und auf die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers bei calorimetrischen Versuchen, bei denen das Calorimeterwasser in den meisten Fällen eine Temperatur hat, die zwischen 15° und 20° liegt, keine Rücksicht genommen. Es liegt hierin eine Ungenauigkeit, deren Grösse sich nur beurtheilen lässt, wenn man die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur kennt.

Auf die Erforschung der Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur ist von verschiedenen Forschern eine grosse Mühe verwandt, ohne dass bisher die Frage mit der Genauigkeit gelöst wäre, welche im Interesse der Calorimetrie wünschenswerth erscheint.

Nachdem ältere Versuche[3]) zu dem Resultat geführt hatten, dass die specifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur abnehme, zeigte F. NEU-

---

[1]) BUNSEN, WIED. Ann. 31, pag. 1. 1887.

[2]) K. WIRTZ, WIED. Ann. 40, pag. 438. 1890.

[3]) Vergl. GEHLER's physik. Wörterbuch.

MANN[1]), dass dies nicht der Fall sei; setzt man die specifische Wärme des Wassers bei 27° gleich 1, so fand NEUMANN die mittlere specifische Wärme zwischen 27° und 100° gleich 1·0127.

1) Versuche von REGNAULT.

REGNAULT[2]) hat in zwei Arbeiten die specifische Wärme des Wassers untersucht. In der ersten bestimmte er die mittlere specifische Wärme zwischen 15° und 98°, bezogen auf jene zwischen 8 und 15° als Einheit; er fand[3]) 1·00709 und 1·00890, im Mittel daher 1·0080.

Bei der zweiten Methode benutzte REGNAULT eine Einrichtung, welche es gestattete, Wasser über 100° zu verwenden. Ein grosses Calorimeter, welches rund 100 *kg* Wasser enthielt, stand neben einem Wasserkessel, aus dem eine Röhre mit Hahn nahe zum Boden des Calorimeters führte. Wurde der Hahn geöffnet, so strömte das erhitzte Wasser, durch den Druck des Dampfes im Kessel getrieben, aus einer grossen Zahl kleiner Oeffnungen, die das Ende der Röhre bildeten, in das Calorimeter. Die Mischung des Wassers wurde noch durch eine Rührvorrichtung beschleunigt. Die zugeführte Wassermenge betrug rund 10 *kg*. Die Temperatur des erhitzten Wassers lag bei den verschiedenen Versuchen, deren 40 angestellt wurden, zwischen 107·7 und 190·36°, nach dem Lufthermometer gemessen. Die Anfangstemperatur im Calorimeter variirte zwischen 8·27° und 14·07°, die Temperatursteigerung zwischen 8·82° und 15·98°. REGNAULT stellte das Resultat dieser Beobachtungen durch die Formel

$$c_t = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}0000009\,t^2$$

dar, in der c_t die wahre specifische Wärme bei t^0 bedeutet. Die mittlere specifische Wärm zwischen 0 und t^0 wird daher

$$c_{0,t} = 1 + 0{\cdot}00002\,t + 0{\cdot}0000003\,t^2.$$

Die Formel liefert folgende Werthe:

Temperatur nach dem Lufthermometer t	Wahre specifische Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spec. Wärme zwischen 0 und t^0 $c_{0,t}$	Temperatur nach dem Lufthermometer t	Wahre specifische Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spec. Wärme zwischen 0 und t^0 $c_{0,t}$
0	1·0000	—	80	1·0089	1·0035
10	1·0005	1·0002	90	1·0109	1·0042
20	1·0012	1·0005	100	1·0130	1·0050
30	1·0020	1·0009	120	1·0177	1·0067
40	1·0030	1·0013	140	1·0232	1·0087
50	1·0042	1·0017	160	1·0294	1·0109
60	1·0056	1·0023	180	1·0364	1·0133
70	1·0072	1·0030	200	1·0440	1·0160

J. BOSSCHA[4]) hat die Versuche REGNAULT's einer Neuberechnung unterworfen, nachdem er an den beobachteten Temperaturen Correcturen angebracht hat, die sich auf die Reduction der Angaben des Quecksilberthermometers auf die des Luftthermometers beziehen. Die BOSSCHA'sche Formel für die wahre specifische Wärme bei t^0 ist

$$c_t = 1 + 0{\cdot}00022\,t.$$

---

[1]) F. NEUMANN, POGG. Ann. 23, pag. 40. 1831.

[2]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. II. ser. 73, pag. 35. 1840.

[3]) REGNAULT, Memoires de l'Academie XXI. pag. 730. 1847.

[4]) J. BOSSCHA, POGG. Ann. Jubelb. pag. 549. 1874.

Es wird hiernach die specifische Wärme bei 100° gleich 1·022 und bei 200° gleich 1·044.

Die REGNAULT'sche Beobachtungsreihe wurde von VELTEN[1]) mit den von REGNAULT selbst gegebenen Daten neu berechnet; hierbei stellte sich heraus, dass die Rechnungsergebnisse REGNAULT's für die mittlere specifische Wärme bei einer grossen Zahl von Versuchen durchaus nicht mit den Beobachtungen selbst stimmten. REGNAULT berechnete das Verhältniss der mittleren specifischen Wärmen zwischen den Temperaturen T und t_1 einerseits, und t_1 und t_0 andererseits, oder

$$\frac{c_{T,\,t_1}}{c_{t_1,\,t_0}}.$$

Hier bedeutet T die Temperatur des erhitzten Wassers, t_1 die End- und t_0 die Anfangstemperatur des Calorimeters. REGNAULT berechnet für jeden einzelnen der 40 Versuche dieses Verhältniss grösser als 1; dagegen zeigt VELTEN, dass die richtige Rechnung bei 13 Versuchen zu Werthen führt, die kleiner als 1 sind. So findet REGNAULT, um nur ein Beispiel anzuführen, beim 40 sten Versuche, bei dem

$$T = 190{\cdot}36; \quad t_1 = 29{\cdot}43; \quad t_0 = 13{\cdot}46$$

war, für das oben angegebene Verhältniss der specifischen Wärmen

1·01528,

während die richtige Rechnung nach VELTEN nur

0·9799

liefert.

Der Unterschied beträgt 3·5%. Da eine Aufklärung über die durch VELTEN nachgewiesenen Differenzen nicht gegeben ist, lässt sich die Versuchsreihe REGNAULT's nicht mehr verwerthen, um ein sicheres Urtheil über die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur zu gewinnen.

2) Versuche verschiedener Beobachter.

Schon vor den VELTEN'schen Berechnungen wurde die Sicherheit der Resultate REGNAULT's durch die Versuche anderer Forscher vermindert. PFAUNDLER und PLATTER[2]) fanden in einer ersten Arbeit eine viel stärkere Aenderung der specifischen Wärme in dem Intervall von 0° bis 10°, als sich nach REGNAULT's Formel ergab. Dieses Resultat erfuhr in einer zweiten Arbeit zwar eine Correction, indessen wurde doch bestätigt, dass die specifische Wärme in der Nähe von 7° wahrscheinlich ein Maximum besitzt.

Auch die Versuche von HIRN[3]) und von JAMIN und AMAURY[4]) lieferten eine stärkere Aenderung der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur, als nach REGNAULT's Arbeit zu erwarten war. HIRN verfuhr so, dass er stets die gleiche Wärmemenge zuführte und die Anfangstemperaturen des Calorimeterwassers variirte. In der folgenden Tabelle sind einige Zahlen von HIRN mitgetheilt.

Anfangstemperatur des Calorimeters	Temperaturerhöhung des Calorimeters
0·500	1·203
5·251	1·164
9·750	1·149
14·219	1·139

[1]) VELTEN, POGG. Ann. 21, pag. 45. 1884. Auf diese Arbeit VELTEN's über die specifische Wärm des Wassers werden wir später zurückkommen.

[2]) PFAUNDLER und PLATTER, POGG. Ann. 140, paff. 574; 141, pag. 537. 1870.

[3]) HIRN, C. R. 70, pag. 592 u. 831. 1870.

[4]) JAMIN und AMAURY, C. R. 70, pag. 661. 1870.

Da die Temperaturerhöhung mit wachsender Anfangstemperatur des Calorimeters abnimmt, so folgt daraus, dass die specifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur zunimmt, und zwar beträchtlich; bei 14·5° ist die specifische um 5·6% grösser als bei 1°.

JAMIN und AMAURY erwärmten das Wasser durch einen galvanischen Strom und fanden durch vergleichende Versuche, die das Intervall von 0° bis 75° umfassten, dass die specifische Wärme des Wassers eine stetige Zunahme mit der Temperatur zeigte.

Endlich sind noch die Versuche von v. MÜNCHHAUSEN, Fräulein M. STAMO, HENRICHSEN, BAUMGARTEN und GEROSA zu nennen. Stellt man die wahre specifische Wärme durch eine Formel von der Gestalt

$$c_t = 1 + at + bt^2$$

dar, so ergaben sich folgende Resultate bei den einzelnen Beobachtern:

Beobachter	a	b	Bemerkungen
REGNAULT	0·00004	0·0000009	zwischen 8° und 190°
„	0·00022	0	berechnet von BOSSCHA
JAMIN u. AMAURY	0·0011	0·0000012	zwischen 0° und 75°
v. MÜNCHHAUSEN[1])	0·000425	0	„ 20° und 65°
Fräulein STAMO[2])	0·001255	0	„ 15° und 80°
HENRICHEN[3])	0·0003156	0·000004045	„ 0° und 100°
BAUMGAGTNER[4])	0·000307	0	„ 0° und 100°
GEROSA[5])	0·0011	0·000006	„ 5° und 24°.

Um eine Uebersicht über die Resultate zu geben, sind in der folgenden Tabelle die wahren specifischen Wärmen des Wassers bei 20° und 100° mit getheilt, jene bei 0° gleich 1 gesetzt.

	bei 20°	bei 100°
REGNAULT	1·0012	1·0130
„ berechnet von BOSSCHA .	1·0044	1·0220
JAMIN und AMAURY	1·0225	1·1220
v. MÜNCHHAUSEN	1·0085	1·0425
Fräulein STAMO	1·0251	1·1255
HENRICHSEN	1·0079	1·0720
BAUMGARTNER	1·0061	1·0307
GEROSA	1·0244	—

[1]) v. MÜNCHHAUSEN, WIED. Ann. 1, pag. 592. 1877, mitgetheilt von WÖLLNER, und 10, pag. 284 (1880), wo WÖLLNER eine neue Berechnung der Versuche, die nach der Mischungsmethode angestellt wurden, durchführt.

[2]) M. STAMO (Dissert. Zürich 1877; Beibl. 3, pag. 344. 1879) bediente sich eines Kupfergefässes, welches mit Kupferkörnern gefüllt war und in welches Wasser von bekannter höherer Temperatur gegossen wurde. Es ergab sich aus Versuchen, bei denen das Wasser auf 60° bis 80° erwärmt war, das oben angegebene Resultat. Ferner machte dieselbe Verfasserin Versuche mit zwei Calorimetern, die durch den gleichen elektrischen Strom erwärmt wurden, und erhielt so das Verhältniss der specifischen Wärmen des Wassers für zwei Temperaturen. Diese Versuche lieferten für a einen kleineren Werth, nämlich 0·000849.

[3]) HENRICHSEN (WIED. Ann. 8, pag. 83. 1879) verwendete das BUNSEN'sche Eiscalorimeter zu seinen Versuchen.

[4]) BAUMGARTNER (WIED. Ann. 8, pag. 648. 1879) mitgeteilt von PFAUNDLER; es wurde die Mischungsmethode benutzt.

[5]) GEROSA (Beibl. 6, pag, 222. 1882) benutzte die Mischungsmethode; die oben angegebenen Constanten gelten für das Intervall von 0 bis 2 und von 5·5 bis 24°. In der Nähe von 4,·4° findet sich ein Maximum der specifischen Wärme.

Bei 20° beträgt der Unterschied des grössten und kleinsten Werthes über $2\frac{0}{0}$, bei 100° über $11\frac{0}{0}$.

3) Versuche von ROWLAND.

Eine sehr genaue Untersuchung hat ROWLAND[1]) in Baltimore ausgeführt, als er den Arbeitswerth der Wärmeeinheit von neuem bestimmte. Das Calorimeter hatte einen Wasserwerth von etwa 9 *kg*; die Temperatursteigerung wurde etwa je zwei Minuten beobachtet und betrug in diesem Zeitintervall mehr als 1°. Die Zahlen, die ROWLAND für das gleiche Temperaturintervall als Arbeitswerth der Wärmeeinheit ableitet, zeigten sehr geringe Unterschiede, dagegen nahmen diese Werthe mit wachsender Temperatur des Calorimeters regelmässig bis zu etwa 30° ab.

Im Folgenden sind die Arbeitswerthe der Wärmeeinheit in Kilogrammmetern für 1° C., bezogen auf die Breite von Baltimore, wie sie von ROWLAND bei den Temperaturen t gefunden sind, angegeben.

Temperatur t	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Arbeitswerth	429·8	428·5	427·4	426·4	425·8	425·6
Differenz		1·3	1·1	1·0	0·6	0·2.

Da die Arbeitswerthe ihrer Natur nach von der Temperatur unabhängig sind, zeigen diese Zahlen, dass die specifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur bis 30° abnimmt, und zwar in dem gleichen Verhältniss, wie die Arbeitswerthe.

ROWLAND prüfte dieses Resultat durch direkte Versuche nach der Mischungsmethode und bestätigte dasselbe; wir werden auf diese Versuche zurückkommen. Später wurde mit ROWLAND's Apparat die specifische Wärme des Wassers nach der Mischungsmethode von G. A. LIEBIG[2]) mit einem ähnlichen Apparat untersucht; auch diese Versuche werden später Erwähnung finden.

4) Versuche von VELTEN und DIETERICIE.

Im Jahre 1884 theilte VELTEN[3]) eine grosse Versuchsreihe über die specifische Wärme des Wassers mit. Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode und mit dem BUNSEN'schen Eiscalorimeter angestellt. Bei der Mischungsmethode variirte die Anfangstemperatur des kalten Wassers zwischen 4·74 und 18·97, die Temperatur des warmen Wassers zwischen 41·1 und 99·6. Die sämmtlichen Versuche von VELTEN lieferten das Resultat, dass die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 25 und 100° kleiner ist, als diejenige zwischen 16 und 25°; es ergab sich nämlich aus drei verschiedenen Beobachtungsreihen:

$$\frac{c\,(26{\cdot}8 \text{ bis } 97{\cdot}4)}{c\,(16{\cdot}54 \text{ bis } 16{\cdot}56)} = 0{\cdot}9924$$

und bei nicht viel verschiedenen Temperaturgrenzen

0·9888 und 0·9941.

Die Versuche mit dem Eiscalorimeter bestätigten die Resultate jener nach der Mischungsmethode; im Speciellen folgerte VELTEN aus den Versuchen:

a) Zwischen 0 und 7·31° ist die mittlere specifische Wärme die grösste, die überhaupt zwischen 0 und 100° vorkommt.

---

[1]) ROWLAND, Proc. of the Amer. Acad. of arts and sc., pag. 75. 1879.

[2]) G. A. LIEBIG, Sill. J. 26, pag. 57. 1883.

[3]) VELTEN, WIED. Ann. 21, pag. 31. 1884. Vergl. Eine Besprechung dieser Versuche und derjenigen früherer Forscher durch A. v. OETTINGER, Mèm. de l'Acad. de St. Petersbourg VII. ser. 32, pag. 34. 1885.

b) Zwischen 7·31° und 10·87° ist dieselbe um mehr als 3·3 % kleiner, dann steigt die specifische Wärme und erreicht zwischen 14° und 27° ein Maximum. Die von VELTEN angegebene Formel, welche ausser seinen eigenen Versuchen auch die von einigen andern Beobachtern verwerthet, ist folgende

$$c_t = 1 - 0{\cdot}0_2 146255\, t + 0{\cdot}0_4 23798\, t^2 - 0{\cdot}0_6 10716\, t^3.$$

Hiernach wird die specifische Wärme bei 100° gleich 0.9846 und die mittlere zwischen 0 und 100° gleich 0·9794, beide Werthe bezogen auf 1·0000 bei 0°.

DIETERICI[1]) hat eine Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme auf elektrischem Wege ausgeführt und durch die Vergleichung mit den ROWLAND'schen Werthen einen Zahlenwerth für die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gefunden. Als Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit fand DIETERICI im absoluten Maassystem (*gr, cm, sec.*)

$$424{\cdot}36 \times 10^5.$$

Dieser Zahl liegen folgende Constanten zu Grunde: a) 1 *g* Wasser von 100° vermag bei seiner Abkühlung auf 0° soviel Eis von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln, dass die entstehende Volumdifferenz gleich dem Volumen von 1·544 *g* Quecksilber von 0° ist; das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° ist 13·596; b) ein elektrischer Strom von 1 Ampère schlägt in einer *sec* 0·0011183 *g* Silber nieder c) der Widerstand eines Ohm ist gleich dem einer Quecksilbersäule von 1 *qmm* Querschnitt und 106 *cm* Länge bei 0°. Diese Constanten sind alle genügend sicher gestellt, bis auf die letzte: Nach übereinstimmenden neueren Versuchen entspricht 1 Ohm einer grösseren Länge als 106 *cm* Quecksilber; begnügt man sich mit einer Decimale, so hat man 106·3 *cm* einzusetzen. Hiermit wird der von DIETERICI gefundene Werth des Aequivalents

$$424{\cdot}36 \times \frac{106}{106{\cdot}3}\, 10^5 = 423{\cdot}2 \cdot 10^5 = J_{0{\cdot}100},$$

Der Index (0·100) ist hinzugefügt, um die zu Grunde gelegte Wärmeeinheit anzudeuten; die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100 ist gleich 1 gesetzt.

Um das vorstehende Resultat mit den ROWLAND'schen Werthen zu vergleichen, sind die letzteren ebenfalls in absoluten Einheiten auszudrücken. Die Beschleunigung *g* in Baltimore ist gleich 9·8005 *m*, und daher sind die Werthe ROWLAND's, welche in Kilogrammetern angegeben sind, mit

$$9{\cdot}8005 \cdot 10^4$$

zu multipliciren, um sie in absoluten Einheiten (*gr, cm, sec*) zu erhalten. Dies liefert für 15°

$$427{\cdot}4 \cdot 9{\cdot}8005 \cdot 10^4 = 418{\cdot}9 \cdot 10^5 = J_{15}.$$

Es folgt also für das Verhältniss der specifischen Wärmen (mittlere zwischen 0 und 100°, und bei 15°)

$$\frac{c_{0{\cdot}100}}{c_{15}} = \frac{423{\cdot}2}{418{\cdot}9} = 1{\cdot}0106.$$

Die absoluten Werthe ROWLAND's für die pag. 235 angegebenen Temperaturen sind:

Temperaturen t	5	10	15	20	25	30
Arbeitswerthe $\times 10^{-5}$	421·2	420·0	418·9	417·9	417·3	417·0

DIETERICI hat aus den Beobachtungen ROWLAND's über das mechanische Aequivalent der Wärme und aus seinen eignen die specifische Wärme des Wassers berechnet und dabei die Voraussetzung gemacht, dass die specifische Wärme des Wassers sich zwischen 5° und 0° in derselben Weise linear mit der

[1]) DIETERICI, WIED. Ann. 33, pag. 417. 1888.

Temperatur ändert, wie nach Rowland's Beobachtungen zwischen[1]) 5° und 10°, und dass ferner zwischen 30° und 100° die specifische Wärme sich linear mit der Temperatur ändert. Die so gewonnenen Werthe Dieterici's sind die folgenden:

Temp.	Spec. Wärme	Temp.	Spec. Wärme	Temp.	Spec. Wärme
0	1·0000	40	0·9934	80	1·0182
10	0·9943	50	0·9995	90	1·0244
20	0·9893	60	1·0057	100	1·0306
30	0·9872	70	1·0120		

Die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und 100° wird

$$c_{0\cdot100} = 1\cdot0045.$$

Die Berechnung ist so geführt, dass die Quotienten aus den Aequivalentwerthen und den entsprechenden specifischen Wärmen constant werden. Es ist also nach Rowland's Werthen (in absoluten Einheiten)

$$\frac{420\cdot0}{0\cdot9943} = \frac{417\cdot9}{0\cdot9893} = \frac{417\cdot0}{0\cdot9872} = 422\cdot38,$$

ferner nach Dieterici

$$\frac{424\cdot36}{1\cdot0045} = 422\cdot32.$$

Die von Dieterici berechneten Werthe der specifischen Wärme stimmen mit den Mischungsversuchen von v. Münchhausen und Velten bis zu 65° genügend überein, dagegen zeigen sich in höheren Temperaturen bedeutende Abweichungen. Diesem Ergebniss steht aber gegenüber, dass die Resultate von Henrichsen in den höheren Temperaturen entgegengesetzte Abweichungen zeigen, wie die Velten'schen Versuche.

5) Versuche von Bartoli und Stracciati.

In der neuesten Zeit wurden sehr ausgedehnte Versuche von Bartoli und Stracciati[2]) mitgetheilt. Sie benutzten die Mischungsmethode und zwar in dreifach verschiedener Weise; a) Metallkugeln (5 verschiedene Metalle) wurden auf 100° erhitzt und in das Wasser des Calorimeters gebracht; b) Wasser von 0° wurde mit dem Wasser des Calorimeters gemischt; c) Wasser verschiedener Temperaturen wurde mit dem Wasser des Calorimeters gemischt. Das Wasser des Calorimeters variirte zwischen 150 und 8000 *g*, das Gewicht der Metallkugeln zwischen 118 und 2830 *g*. Die benutzten 27 Thermometer wurden mit dem Gasthermometer verglichen und alle Correctionen genau ermittelt, insbesondere war auch auf die Correction für etwaige Verschiebung des Nullpunkte-Rücksicht genommen. Die Versuche, deren Zahl über 2000 war, lieferten die specifische Wärme zwischen 0° und 31° C. Setzt man die specifische Wärme des Wassers bei 15° gleich 1, so sind die specifischen Wärmen bei der

Temperatur t	0	5	10	15	20	25	30
Specifische Wärme	1·0066	1·0038	1·0015	1·0000	0·9995	1·0000	1·0019

Diese Werthe zeigen eine Abnahme bis 20° und dann wieder eine schwache Zunahme. Die Differenz zwischen der specifischen Wärme bei 0° und dem Minimum bei 20° ist 0·0071, während nach den obigen Zahlen von Dieterici die Differenz von 0° und dem Minimum bei 30° gleich 0·0128 ist.

---

[1]) In der Arbeit Dieterici's steht pag. 440 zwischen 5 und 30°, anstatt zwischen 5 und 10°; Herr Dieterici hatte die Güte, den Referenten hierauf aufmerksam zu machen.

[2]) Bartoli und Stracciati, Nouv. Cim. (3) 32, pag. 19, 97, 215. 1892; Beibl. 17, pag. 638. 1893.

Eine Vergleichung der vorliegenden Beobachtungen macht es in hohem Maasse wahrscheinlich, dass die specifische Wärme des Wassers von 0° an bis zur Temperatur von 20° bis 30° abnimmt. Aus den Beobachtungen von DIETERICI und den Beobachtungen von ROWLAND folgt dann weiter, dass die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° grösser ist, als bei einer Temperatur zwischen 5° und 30°. Diese Beobachtungen, welche den Arbeitswerth der Wärmeeinheit bestimmen, dürften in der That die sichersten Resultate über die Veränderung der specifischen Wärme liefern.

6) Neue Formel für die specifische Wärme des Wassers.

Im Folgenden ist eine Formel angegeben, welche diesen Bemerkungen Rechnung trägt. Die Differenz zwischen der specifischen Wärme bei 0° und dem Minimum ist gleich 0·0102 gesetzt; dies entspricht fast genau dem Mittel von BARTOLI und STRACCIATI einerseits und von DIETERICI andererseits; dieses Mittel ist 0·0100. Ferner ist die Veränderung der specifischen Wärme mit der Temperatur so bestimmt, dass der Mittelwerth des Wärmeäquivalents aus den ROWLAND'schen Beobachtungen gleich wird dem von DIETERICI bestimmten Wärmeäquivalent.

Die Formel ist folgende:

$$c_t = 1 - 0{\cdot}0006684\,t + 0{\cdot}00001092\,t^2.$$

Die Formel liefert ein Minimum bei 30°·6.

Aus den Beobachtungen über das Wärmeäquivalent, ausgedrückt in absoluten Einheiten, ergiebt sich:

Temp. t	Aequivalent $J \cdot 10^{-5}$	Spec. Wärme c	$\frac{J}{c}\,10^{-5}$	Temp. t	Aequivalent $J \cdot 10^{-5}$	Spec. Wärme c	$\frac{J}{c}\,10^{-5}$
5	421·2	0·9969	422·5	25	417·3	0·9901	421·5
10	420·0	0·9944	422·4	30	417·0	0·9898	421·3
15	418·9	0·9924	422·1	35	517·3	0·9900	421·5
20	417·9	0·9910	421·7				

Das Mittel der Werthe

$$\frac{J}{c} \cdot 10^{-5} = 421{\cdot}9.$$

Die Maximaldifferenz dieses Mittelwerthes gegenüber den Einzelwerthen ist 0·14%.

Corrigirt man, wie oben geschehen, den Werth von DIETERICI, indem man für 1 Ohm 106·3 *cm* statt 106·0 *cm* Quecksilber setzt, so erhält man:

$$J_{0\cdot100} \times 10^{-5} = 423{\cdot}2.$$

Nach der obigen Formel ist die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100°

$$c_{0\cdot100} = 1{\cdot}0030$$

und hiermit wird:

$$\frac{J_{0\cdot100} \times 10^{-5}}{c_{0\cdot100}} = 421{\cdot}9,$$

also identisch mit dem aus ROWLAND's Beobachtungen sich ergebenden Mittelwerth.

Eine Vergleichung der nach der Formel berechneten Werthe mit den Beobachtungen ROWLAND's und LIEBIG's, die aus Mischungsversuchen abgeleitet sind, giebt die folgende Tabelle. Den drei Temperaturen t_1, t_2, t_3 entsprechen die

mittleren specifischen Wärmen $c_{1\cdot2}$ und $c_{2\cdot3}$, Das Verhältniss dieser Grössen ist beobachtet und berechnet.

Rowland's Beobachtungen [1]							Liebig's Beobachtungen [2]						
No.	t_1	t_2	t_3	$(c_{1\cdot2})/(c_{2\cdot3})$ beob.	ber.	Differenz	No.	t_1	t_2	t_3	$(c_{1\cdot2})/(c_{2\cdot3})$ beob.	ber.	Differenz
1	0	18	27	1·0025	1·0046	— 0·0019	1	0	14	17	1·0030	1·0038	— 0·0008
2	0	21	34	1·0062	1·0046	+ 0·0016	2	0	17	22	1·0015	1·0082	— 0·0027
3	0	17	29	1·0024	1·0048	— 0·0024	3	0	19	30	1·0057	1·0047	+ 0·0010
4	0	18	30	1·0067	1·0048	+ 0·0019	4	0	20	31	1·0051	1·0046	+ 0·0005
5	0	16	24	1·0010	1·0044	— 0·0034	5	0	21	28	1·0032	1·0043	— 0·0011
6	0	17	25	1·0027	1·0045	— 0·0018	6	0	23	30	1·0043	1·0042	+ 0·0001
7	0	21	28	1·0045	1·0043	+ 0·0002	7	0	24	29	1·0045	1·0042	+ 0·0003
8	20	24	29	0·9983	1·0006	— 0·0023	8	20	24	29	0·9980	1·0006	— 0·0026
9	21	29	38	0·9954	1·0003	— 0·0057	9	21	24	31	0·9989	1·0006	— 0·0017
							10	25	27	31	0·9995	1·0002	— 0·0007

Die Difierenz in der ersten Reihe erreicht ein Mal 0·57 %; in der zweiten Reihe (von Liebig) ist die Maximaldifferenz nur 0·27 %. Die Uebereinstimmung ist also eine sehr gute.

Eine Vergleichung mit den Beobachtungen von Bartoli und Stracciati giebt folgende Tabelle:

Temperatur	0°	5	10	15	20	25	30
Spec. Wärme beob. .	1·0000	0·9972	0·9949	0·9934	0·9929	0·9934	0.9953
,, ber. .	1·0000	0·9969	0·9944	0·9924	0·9910	0·9901	0·9898
Differenz		0·0003	0·0005	0·0010	0·0019	0·0033	0·0055

Vergleicht man die mittlere specifische Wärme zwischen 100° und 15 bis 20° mit jener in tieferen Temperaturen, so zeigen die Resultate verschiedener Beobachter unter sich und daher auch mit der Formel sehr bedeutende Unterschiede. Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung.

Beobachter	t_1	t_2	t_3	$(c_{1\cdot2})/(c_{2\cdot3})$ beob.	ber.	Differenz
Regnault [3]	97·6	14·9	8	1·0071	1·0092	— 0·0021
,, ...	98·1	16·4	8	1·0089	1·0100	— 0·0011
Baumgarten	98·16	14·51	1·36	1·0185	1·0078	+ 0·0107
,, ...	98·15	22·30	12·10	1·0115	1·0132	— 0·0017
Rowland	100	28	18	1·0024	1·0162	— 0·0138
Velten [4]	99·6	21·96	15·64	0·9941	1·0139	— 0·0198
,, ...	98·68	0	18·36	0·9845	1·0078	— 0·0183
Henrichsen [5]	98·72	0	24·91	1·0267	1·0086	+ 0·0181

Die Regnault'schen Beobachtungen stimmen fast vollkommen mit der Formel überein. Da die Differenz gegenüber den Baumgartner'schen Werthen das Zeichen wechselt, ist auch hier die Uebereinstimmung ausreichend. Dagegen geben die Werthe von Rowland und Velten starke negative Differenzen, denen

[1]) Rowland, l. c.

[2]) Liebig, l. c.

[3]) Regnault, die Resultate aus der ersten Arbeit, vergl. pag. 332 ds. Hdb.

[4]) Velten, l. c. der erste Werth ist aus Mischungsversuchen, der zweite mit dem Eiscalorimeter bestimmt.

[5]) Henrichsen, l. c.

aber ein positiver Werth von HENRICHSEN, wie schon DIETERICI hervorhebt, gegenübersteht. Unter diesen Verhältnissen wird man der DIETERICI'schen Beobachtung des Wärmeäquivalents, die durch die Formel dargestellt wird, das grösste Gewicht beizulegen berechtigt sein und dann wird die Formel die zur Zeit sichersten Werthe der specifischen Wärme des Wassers darstellen. Diese Werthe sind bei einigen Temperaturen die folgenden:

Specifische Wärme des Wassers nach der Formel, pag. 338.

Temp. t	Specifische Wärme bei t°	Specifische Wärme mittlere zwischen 0° u. t°	Temp. t	Specifische Wärme bei t°	Specifische Wärme mittlere zwischen 0° u. t°
0	1·0000		40	0·9907	0·9925
10	0·9944	0·9970	50	0.9939	0·9924
15	0·9924		60	0·9992	0·9931
20	0·9910	0·9948	70	1·0067	0·9944
25	0·9901		80	1·0164	0·9966
30	0·9898	0·9933	90	1·0283	0·9994
			100	1·0424	1.0030

Es ist mehrfach darauf hingewiesen, dass die Wärmemenge, die nöthig ist, um 1 g Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, nicht scharf bestimmt ist und überhaupt nicht scharf bestimmbar sei. Deshalb ist vorgeschlagen, den hundertsten Theil der Wärmemenge, welche 1 g Wasser bei seiner Abkühlung von 100° auf 0° abgiebt und die durch das BUNSEN'sche Eiscalorimeter scharf bestimmt werden kann, als Wärmeeinheit zu definiren. Diese Definition kommt darauf hinaus, die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1 zu setzen[1]). Nimmt man diese Definition an, so sind sämmtliche in der obigen Tabelle angegebenen Werthe durch 1·0030 zu dividiren, oder die obigen Werthe werden um 0·3 % kleiner. — Die meisten Versuche über die specifischen Wärmen der verschiedenen Körper sind mit dem Calorimeter, das eine Temperatur von 15° bis 20° hatte, ausgeführt und dabei ist die specifische Wärme des Wassers in diesem Temperaturintervall gleich 1 gesetzt. Hält man die alte Definition der Wärmeeinheit (mittlere zwischen 0° und 1°) fest, so ist die specifische Wärme des Wassers zwischen 15° und 20° um 0·8 bis 0·9 % kleiner als 1; bei der neuen Definition der Wärmeeinheit (mittlere zwischen 0° und 100°) ist die specifische Wärme des Wassers zwischen 15° und 20° um 1·1 bis 1·2 % kleiner als 1. In jedem Falle ist es zweckmässig, bei den Beobachtungen die Temperaturgrenzen des Calorimeters anzugeben. A. WINKELMANN.

Specifische Wärme der festen Körper.

1) Abhängigkeit von der Temperatur.

Die specifische Wärme der festen Körper wächst mit wachsender Temperatur, aber für die verschiedenen Körper in sehr verschiedenem Maasse.

Von älteren Versuchen seien die Resultate von DULONG und PETIT[2]) erwähnt, die die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und 100°, resp. zwischen 0 und 300° bestimmten.

[1]) Die so definirte Einheit ist zuerst von BUNSEN angewandt. POGG. Ann. 141, pag. 1. 1870.

[2]) DULONG und PETIT, Ann. de chim. et de phys. 7, pag. 113. 1818.

Mittlere specifische Wärme	Eisen	Zink	Antimon	Silber	Kupfer	Platin	Glas
$c_{0\cdot100}$	0·1098	0·0927	0·0507	0·0557	0·0949	0·0335	0·177
$c_{0\cdot300}$	0·1218	0·1015	0·0549	0·0611	0·1013	0·0355	0·190
$\frac{c_{0\cdot300} - c_{0\cdot100}}{c_{0\cdot100}}$	0·109	0·095	0·075	0·097	0·068	0·059	0·153

Bystrom[1]) hat für eine Reihe von Metallen die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ermittelt.

Specifische Wärme bei der Temperatur $t°$.

t	Roheisen	Zuwachs in Procenten von 0°	Reines Eisen	Zuwachs in Procenten von 0°	Silber	Zuwachs in Procenten von 0°	Platin	Zuwachs in Procenten von 0°
0°	0·12768	—	0·11164	—	0·05698	—	0·03239	—
50°	0·12830	0·40	0·11237	0·62	0·05715	0·30	0·03248	0·23
100°	0·12954	1·46	0·11380	1·86	0·05749	0·89	0·03268	0·86
150°	0·13140	2·92	0·11590	3·66	0·05800	1·79	0·03295	1·33
200°	0·13388	4·86	0·11882	6·17	0·05868	2·98	0·03333	2·90
250°	0·13698	7·29	0·12241	9·26	0·05953	4·47	0·03380	4·35
200°	0·14070	10·18	1·12672	12·95	0·06055	6·26	0·03475	7·28

Wie die Zahlen zeigen, wächst die specifische Wärme für das gleiche Temperaturintervall um so mehr, je höher die Anfangstemperatur ist.

Von Violle[2]) wurde die specifische Wärme des Platins bis zu 1177° untersucht und zwar nach der Mischungsmethode. Es fand sich, dass die specifische Wärme sich darstellen lässt durch

$$c_t = 0{\cdot}0317 + 0{\cdot}000012\,t.$$

Hiernach ist die specifische Wärme des Platins

bei	0°	100°	500°	1000°	1200°
	0·0317	0·0329	0·0377	0·0437	0·0461.

Der gleiche Autor hat später die specifische Wärme anderer Metalle bis zu hohen Temperaturen verfolgt. Beim Iridium wurde festgestellt[3]), dass die gleiche Formel wie für das Platin gilt; die Untersuchung wurde beim Iridium bis 1400° geführt.

Für andere Metalle wurden folgende Resultate gefunden:

Palladium[4]) $c_t = 0{\cdot}05820 + 0{\cdot}00002\,t$ bis 1265° untersucht.

Das Gold[5]) lieferte die specifische Wärme $c_{0\cdot100} = 0{\cdot}0324$; $c_{0\cdot600}$ fast ebenso gross;

$$c_{0\cdot900} = 0{\cdot}0345$$
$$c_{0\cdot1020} = 0{\cdot}0352.$$

---

[1]) Byström, Oefvers. K. Vet. Ak. Forhandl. Stockholm 17, pag. 307. 1860.
[2]) Violle, Compt. rend. 85, pag. 543. 1877.
[3]) Violle, Compt. rend. 89, pag. 702. 1879.
[4]) Violle, Compt. rend. 87, pag. 981. 1878.
[5]) Violle, Compt. rend. 89, pag. 702. 1879.

Die specifische Wärme c_t verschiedener Metalle wird in verschiedenen Temperaturintervallen nach den Versuchen von PIONCHON[1]) durch folgende Formeln dargestellt:

Silber	von	0°	bis 907°	$c_t = 0{\cdot}05758 + 0{\cdot}0_5 88t + 0{\cdot}0_7 18t^2$
„	„	907°	„ 1100	$c_t = 0{\cdot}0748$
Zinn	„	232°·7	„ 1100	$c_t = 0{\cdot}061293 + 0{\cdot}0_4 209482t + 0{\cdot}0_7 310344t^2$
Eisen, weich	„	0	„ 660	$c_t = 0{\cdot}11012 + 0{\cdot}0_4 506333t + 0{\cdot}0_6 163998t^2$
„	„	660	„ 720	$c_t = 0{\cdot}57803 - 0{\cdot}00287196t + 0{\cdot}0_5 3585t^2$
„	„	720	„ 1000	$c_t = 0{\cdot}218$
„	„	1050	„ 1200	$c_t = 0{\cdot}19887$
Nickel	„	0	„ 230	$c_t = 0{\cdot}10836 + 0{\cdot}0_4 4466t$
„	„	230	„ 400	$c_t = 0{\cdot}183493 - 0{\cdot}0_3 564t + 0{\cdot}0_5 1399998t^2$
„	„	400	„ 1150	$c_t = 0{\cdot}099 + 0{\cdot}0_4 675t$
Kobalt	„	0	„ 890	$c_t = 0{\cdot}10584 + 0{\cdot}0_4 457334t + 0{\cdot}0_7 658281t^2$
„	„	890	„ 1150	$c_t = 0{\cdot}124 + 0{\cdot}0_4 8t.$

Aus diesen Formeln sind zur Vergleichung der Metalle die specifischen Wärmen bei 0°, 100° und 500° berechnet.

Specifische Wärme	Silber	Zuwachs in Procenten von 0°	Eisen	Zuwachs in Procenten von 0°	Nickel	Zuwachs in Procenten von 0°	Kobalt	Zuwachs in Procenten von 0°
0°	0·05758	—	0·11012	—	0·10836	—	0·10584	—
100°	0·05864	1·9	0·11682	6·1	0·11283	4·1	0·11107	5·0
500°	0·06648	15·5	0·17623	60·0	0·13275	22·5	0·14616	38·1

Das Eisen zeigt also mit wachsender Temperatur den grössten Zuwachs der specifischen Wärme. Zwischen 660° und 720° scheint bei diesem Metall eine Zustandsänderung vor sich zu gehen, da bei 700° die specifische Wärme 0·3232 beträchtlich grösser ist als von 720° an; es ist bemerkenswerth, dass das Eisen in der Nähe von 700° die Eigenschaft verliert, magnetisch zu werden. Auch Nickel und Kobalt zeigen entsprechende Eigenthümlichkeiten; Nickel zwischen 230° und 400° und Kobalt bei 900°.

Auch die specifische Wärme des Quarzes hat PIONCHON[2]) bis 1200° verfolgt Zwischen 0° und 400° ergiebt sich

$$c_t = 0{\cdot}1737 + 0{\cdot}0_3 394t - 0{\cdot}0_7 27t^2.$$

Von 400° bis 1200° fand sich die specifische Wärme constant und zwar gleich 0·305.

SPRING[3]) hat eine grössere Untersuchung der Legirungen von Blei und Zinn ausgeführt, um zu untersuchen, ob die Legirungen sich in Bezug auf die specifischen Wärmen wie Gemenge verhalten oder nicht. Es wurde die Zunahme der Gesammtwärme Q' bestimmt, welche je 100 g der Legirung erhalten, wenn die Bestandtheile einzeln von 100° bis 360° erwärmt würden. Ferner wurde die Zunahme der Gesammtwärme Q bestimmt, welche je 100 g der Legirung bei der gleichen Temperaturerhöhung empfangen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

---

[1]) PIONCHON, Compt. rend. 102, pag. 1122. 1886.

[2]) PIONCHON, Compt. rend. 106, pag. 1344. 1888.

[3]) SPRING, Bull. Ac. Belg. (3) 11, pag. 355. 1886.

Legirung	Zunahme der Gesammtwärme der in der Legirung enthaltenen		Summe Q'	Q	$Q - Q'$
	Pb	Sn			
PbSn . . .	974·52	1155·31	2129·83	2530·00	400·17
Pb_2Sn . . .	1192·56	702·54	1895·10	2323·00	427·90
Pb_3Sn . . .	1285·90	507·81	1793·71	2176·34	382·63
Pb_4Sn . . .	1339·45	396·45	1735·90	2006·15	270·25
Pb_5Sn . . .	1373·57	325·50	1699·07	1930·06	230·99
Pb_6Sn . . .	1397·28	276·18	1673·46	1910·91	237·45
$PbSn_2$ . . .	714·86	1695·26	2410·12	2854·23	444·11
$PbSn_3$ . . .	564·60	2007·71	2572·31	3092·00	519·69
$PbSn_4$ . . .	466·37	2211·98	2678·35	3285·03	606·68
$PbSn_5$ . . .	397·52	2355·17	2752·09	3440·00	687·31
$PbSn_6$ . . .	346·10	2462·07	2808·17	3318·70	510·51

Da $Q > Q'$, so folgt, dass die in jeder Legirung enthaltene Gesammtwärme grösser ist, als die Summe der Gesammtwärmen der Bestandtheile. Untersucht man die specifische Wärme hinreichend weit oberhalb des Schmelzpunktes, so findet man nach SPRING, dass die specifische Wärme der Legirung sehr nahe mit der mittleren specifischen Wärme der Bestandtheile übereinstimmt. Das gleiche Resultat findet man nach REGNAULT bei den Legirungen, wenn die specifische Wärme hinreichend weit unterhalb des Schmelzpunktes untersucht wird. Die oben angegebene Differenz ist also durch den Schmelzungsvorgang bedingt. SPRING schliesst deshalb, dass beim Uebergang der Legirung aus dem festen in den flüssigen Zustand zur molekularen Umlagerung eine Arbeit geleistet wird, deren Ueberschuss über die mittlere Schmelzwärme der Metalle durch die oben angegebene Differenz $(Q - Q')$ dargestellt wird.

Ausserordentlich stark ist, wie H. F. WEBER[1]) nachgewiesen hat, das Wachsthum der specifischen Wärmen von Bor, Silicium und Kohlenstoff mit steigender Temperatur. WEBER wurde zu diesen Versuchen durch die Verschiedenheit veranlasst, welche die Resultate früherer Beobachtungen unter einander zeigten, und durch die grosse Abweichung, welche die genannten Elemente gegenüber dem DULONG-PETIT'schen Gesetze darstellten. Wir werden später darauf zurückkommen. Bis zur Temperatur von 300° benutzte WEBER das BUNSEN'sche Eiscalorimeter und bestimmte die Temperatur durch das Luftthermometer. In höheren Temperaturen benutzte WEBER die Mischungsmethode, indem er gleichzeitig mit zwei Calorimetern arbeitete; ein Stück Platin und die zu untersuchende Substanz wurden in einem Ofen auf die gleiche, zunächt unbekannte, Temperatur erhitzt und dann einzeln in die beiden Calorimeter gebracht. Ist die specifische Wärme des Platin als Function der Temperatur bekannt[2]), so ergiebt der Versuch mit Platin die Temperatur der erhitzten Substanz, welche in das zweite Calorimeter eingeführt wurde. Die folgende Tabelle giebt die Resultate WEBER's wieder.

---

[1]) H. F. WEBER, POGG. Ann. 154, pag. 367. 1875.

[2]) WEBER benutzt die von POUILLET (Compt. rend. 3, pag. 782. 1836) ermittelte Abhängigkeit der specifischen Wärme des Platins von der Temperatur nach der Formel, welche die mittlere specifische Wärme zwischen t_2 und t_1 liefert:

$$c_{t_2, t_1} = 0{\cdot}03237 + 0{\cdot}000041\ (t_2 + t_1).$$

Bor			Silicium		
Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°	Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°
— 39·6	0·1965	—	— 39·8	0·1360	—
+ 26·6	0·2382	0·000706	+ 21·6	0·1697	0·000550
76·7	0·2737	0·000708	57·1	0·1833	0·000386
125·8	0·3069	0·000676	86·0	0·1901	0·000235
177·2	0·3378	0·000601	128·7	0·1964	0·000148
233·2	0·3663	0·000508	184·3	0·2011	0·000085
			232·4	0·2029	0·000078

Kohlenstoff (Diamant)			Kohlenstoff (Graphit)		
Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°	Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°
— 50·5	0·0635	—	— 50·3	0·1138	—
— 10·6	0·0955	0·000802	— 10·7	0·1437	0·000749
+ 10·7	0·1128	0·000812	+ 10·8	0·1604	0·000777
33·4	0·1318	0·000837	61·3	0·1990	0·000764
58·3	0·1532	0·000859	138·5	0·2542	0·000715
85·5	0·1765	0·000856	201·6	0·2966	0·000672
140·0	0·2218	0·000831	249·3	0·3250	0·000596
206·1	0·2733	0·000779	641·9	0·4454	—
247·0	0·3026	0·000771	822·0	0·4539	0·000047
606·7	0·4408	—	977·9	0·4670	0·000047
806·5	0·4489	0·000042			
985·0	0·4589	0·000054			

Den stärksten Zuwachs zeigt die specifische Wärme des Diamants. Dieselbe steigt von 0·0635 bis 0·4589, also auf den siebenfachen Betrag. Es zeigt sich aber, dass diese Zunahme hauptsächlich in Temperaturen bis 300° statt hat, oberhalb 600° ist der Zuwachs viel geringer, so zwar, dass hier die Aenderung der specifischen Wärme nicht grösser ist, als bei anderen Körpern in viel niedrigeren Temperaturen.

Ferner beweist die Vergleichung von Diamant und Graphit, dass die specifische Wärme derselben in niedrigeren Temperaturen bedeutende Abweichungen zeigt; bei — 50° ist die specifische Wärme des Graphits um etwa 80% grösser, als die des Diamants. In höheren Temperaturen wird diese Differenz aber immer kleiner und bei 980° beträgt sie nur mehr 1·7%.

2) Abhängigkeit von der Dichtigkeit.

Derselbe Körper zeigt je nach seiner Dichtigkeit bei der gleichen Temperatur verschiedene specifische Wärmen, und zwar nimmt, wie REGNAULT[1]) gezeigt hat, die specifische Wärme ab, wenn die Dichtigkeit zunimmt. Die Unterschiede sind allerdings nur klein, wie folgende Resultate zeigen:

Substanz	Dichtigkeit	Specifische Wärme
Stahl, weich	7·8609	0·1165
„ hart	7·7982	0·1175
Kupfer, weich		0·0950 und 0·09455
„ hart, kalt gehämmert		0·09360 „ 0·09332
„ dasselbe Stück, durch Rothgluth erweicht		0·09493 „ 0·09479.

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (3) 9, pag. 322. 1843; POGG. Ann. 62, pag. 50. 1844.

Dass die specifische Wärme einer Substanz, wenn diese in verschiedenen allotropen Modifikationen vorkommt, verschiedene Werthe annehmen kann, zeigen die schon angeführten Resultate von WEBER über den Kohlenstoff, der als Diamant und Graphit in niedrigeren Temperaturen bedeutende Unterschiede (bis zu 80%) in der specifischen Wärme aufweisst. REGNAULT[1]) hatte dies schon früher am Schwefel gezeigt, der nach der Schmelzung in Prismen krystallisirt, nach längerer Zeit sich aber in Rhombenoctaëder umwandelt. REGNAULT fand:

Schwefel, frisch geschmolzen	0·1844
„ nach zwei Monaten	0·1803
„ „ zwei Jahren	0·1764
„ natürlicher, krystallisirter . . .	0·1776.

Die Zahlen zeigen, dass die specifische Wärme des frisch geschmolzenen Schwefels mit wachsender Zeit abnimmt und schliesslich den Werth annimmt, den auch der natürliche Schwefel besitzt[2]).

3) Beziehungen der specifischen Wärme zum Atomgewicht. — Gesetz von DULONG und PETIT.

Im Jahre 1819 fanden DULONG und PETIT[3]) bei der Untersuchung der specifischen Wärmen von chemisch einfachen Stoffen, dass das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht für die untersuchten Substanzen gleich sei. Dieses Gesetz wurde durch die späteren Untersuchungen, welche auf weitere chemische Elemente ausgedehnt wurden, annähernd bestätigt; nur fügten sich die Elemente Bor, Kohlenstoff und Silicium dem Gesetze nicht, indem das Produkt von specifischer Wärme und Atomgewicht bei diesen Elementen bedeutend kleinere Werthe lieferte, als die übrigen Substanzen. Erst durch die Untersuchungen von H. F. WEBER, welche schon (pag. 343) angeführt sind, wurde bewiesen, dass die genannten drei Körper eine mit wachsender Temperatur sehr stark zunehmende specifische Wärme besitzen, welche oberhalb einer bestimmten Temperatur nahezu constant wird und welche dann ebenfalls dem DULONG-PETIT'schen Gesetz annähernd entspricht.

Das Produkt aus specifischer Wärme und Atomgewicht ist der Wärmemenge proportional, welche nothwendig ist, um die Atome um 1° zu erwärmen. Nennt man dieses Produkt die Atomwärme des Körpers, so nimmt das DULONG-PETIT'sche Gesetz folgende einfache Gestalt an: »Alle einfachen (nicht zusammengesetzten) Körper haben die gleiche Atomwärme«. Dasselbe gilt mit einer gewissen Annäherung, die sogleich näher angegeben wird, für die Elemente im festen Aggregatzustande.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Die Atomgewichte sind der Tabelle entnommen, welche L. MEYER und K. SEUBERT: „Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883" angegeben Die specifischen Wärmen

---

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (2) 73, pag. 1. 1840; POGG. Ann. 51, pag. 44. 1840.

[2]) Ueber die specifische Wärme allotroper Modifikationen sind noch die Arbeiten von KOPP (LIEB. Ann. III Suppleb., pag. 1, 289. 1864) und von BETTENDORFF und WÜLLNER, (POGG. Ann. 133, pag. 293. 1868) zu erwähnen. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die von diesen Forschern erhaltenen Resultate vergl. H. F. WEBER l. c.

[3]) DULONG und PETIT, Ann. de chim. et de phys. 10, pag. 395. 1819.

sind fast sämmtlich von REGNAULT[1]) beobachtet; nur beim Indium und Ruthenium sind die BUNSEN'schen Werthe angegeben[2]).

Elemente	Atom-gew.	Spec. Wärme	Produkt	Elemente	Atom-gew.	Spec. Wärme	Produkt
Aluminium	27·1	0·2143	5·80	Nickel	58·6	0·1092	6·40
Antimon	119·6	0·0508	6·08	Osmium	198·6	0·0311	6·18
Arsen	74·9	0·0814	6·10	Palladium	106·35	0·0593	6·31
Blei	206·4	0·0314	6·48	Phosphor	30·96	0·1895	5·87
Brom	79·76	0·0843	6·72	Platin	194·3	0·0324	6·29
Cadmium	111·5	0·0567	6·33	Queksilber (fest) .	199·8	0·0319	6·37
Eisen	55·9	0·1138	6·36	Rhodium	102·7	0·0580	5·96
Gold	196·7	0·0324	6·37	Ruthenium . . .	101·4	0·0611	6·20
Indium	113·6	0·0569	6·45	Schwefel (krystallisirt, natürlich) . .	31·98	0·1776	5·68
Jod	126·5	0·0541	6·84	Selen (krystallisirt) .	78·87	0·0762	6·01
Iridium	192·5	0·0326	6·28	Silber	107·66	0·0570	6·14
Kalium	39·03	0·1655	6·46	Tellur	125·0	0·0474	5·92
Kobalt	58·6	0·1067	6·25	Thallium	203·7	0·0336	6·84
Kupfer	63·18	0·0935	5·91	Wismuth	208·38	0·0308	6·42
„	„	0·0952	6·01	Wolfram	183·6	0·0334	6·13
Lithium	7·01	0·9408	6·59	Zink	65·1	0·0956	6·22
Magnesium . . .	24·3	0·2499	6·07	Zinn	118·8	0·0562	6·68
Mangan	54.8	0·1217	6·66				
Molybdän	95·9	0·0722	6·92				
Natrium	22·99	0·2934	6·74				

Eine Vergleichnng der Zahlenwerthe, welche als Produkt angegeben sind, zeigt, dass dieselben zwischen 5·80 und 6·92 liegen.

Die drei Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium, welche nach H. F. WEBER eine mit der Temperatur stark wachsende specifische Wärme besitzen, liefern in den höchsten Temperaturen folgende Produkte aus der specifischen Wärme und dem Atomgewichte; zur Vergleichung sind einige Werthe für niedrige Temperaturen eingeklammert beigefügt.

Elemente	Atom-gew.	Temp.	Spec. Wärme	Produkt
Kohlenstoff (Diamant) . .	11·97	10·7	0·1128	(1·35)
„ „ . .	„	985	0·4589	5·49
„ (Graphit) . . .	„	10·8	0·1604	(1·92)
„ „ . . .	„	985	0·4674	5·60
Bor	10·9	26·6	0·2382	(2·60)
„	„	233·2	0·3663	(3·99)
„	„	Rothglut	0·50	5·45
Silicium, krystall.	28·3	21·6	0·1697	(4·80)
„ „	„	232·4	0·2029	5·74

Die in der obigen Tabelle mitgetheilten Temperaturen geben die Werthe an, bei denen die specifischen Wärmen bestimmt wurden; nur ist zu bemerken,

[1]) REGNAULT, Ann. de chim et de phys. (2) 73, pag. 5. 1840; Ann. de chim. et de phys. (3) 1, pag. 129. 1841; Ann. de chim. et de phys. (3) 9, pag. 322. 1843. — POGG. Ann. 51, pag. 44, 213. 1840; 53, pag. 60, 243. 1841; 62, pag. 50. 1844.

[2]) BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 1. 1870.

dass beim Bor keine Beobachtung bei der Rothgluth vorliegt und der oben angegebene Werth nur aus dem sonstigen Verhalten des Bors geschlossen wurde.

Beschränkt man das DULONG-PETIT'sche Gesetz auf ein bestimmtes Temperaturintervall, welches dadurch charakterisirt ist, dass die specifischen Wärmen der Elemente innerhalb dieses Intervalls nur wenig mit der Temperatur variiren, so ist dasselbe für alle Elemente im festen Aggregatzustande (also mit Ausnahme der gasförmigen und tropfbar flüssigen Elemente) nach den obigen Angaben innerhalb gewisser Grenzen gültig; die Atomwärme — das Produkt aus specifischer Wärme und Atomgewicht — ist für alle Elemente zwischen den Werthen 5·5 und 6·9 gelegen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die vorhandenen Differenzen nicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden können.

Um die theoretische Bedeutung des Gesetzes von DULONG und PETIT zu erkennen, ist es nothwendig, die Wirkungen zu betrachten, welche die einem Körper zugeführte Wärme ausübt. Diese sind dreierlei Art: 1) wird die lebendige Kraft der Wärmebewegung vergrössert, welche sich als eine Temperaturerhöhung nach aussen kund giebt; 2) wird eine innere Arbeit zur Ueberwindung resp. Verminderung der zwischen den Theilchen des Körpers vorhandenen Cohäsionskräfte geleistet; 3) wird eine äussere Arbeit geleistet, wenn durch die Wärmezufuhr eine Volumvergrösserung und hierdurch ein Zurückschieben des äusseren Druckes stattfindet. Die letzte Arbeit ist in allen Fällen, wo es sich um die Ausdehnung von festen Körpern handelt, so klein, dass man ganz davon absehen kann. Um dies zu beweisen, nehmen wir an, 1 *kg* eines Körpers, welcher die Dichtigkeit s und des cubischen Ausdehnungscoëfficienten α besitzt, werde um 1° erwärmt. Die Volumvergrösserung, welche der Körper hierbei erfährt, ist in Cubikmetern ausgedrückt, gleich

$$\frac{0{\cdot}001 \cdot \alpha}{s}.$$

Setzt man ferner voraus, dass der Körper sich unter dem Druck von einer Atmosphäre befindet, so ist die bei der eben berechneten Volumvergrösserung nach aussen geleistete Arbeit (in Kilogramm-Metern)

$$\frac{0{\cdot}001 \cdot \alpha}{s} \cdot 10333.$$

Die Wärmemenge, welche hierzu nothwendig ist, ist daher

$$\frac{0{\cdot}001 \cdot \alpha}{s} \cdot \frac{10333}{425}.$$

Diese Wärme ist gegenüber der ganzen zu Temperaturerhöhung von 1° nothwendigen Wärme sehr klein. Beim Kupfer wird die obige Wärmemenge z. B. nur 0·000 00015, während 0·094 Wärmeeinheiten nothwendig sind, um die Gewichtseinheit Kupfer um 1° zu erwärmen. Der zur äusseren Arbeit verwandte Antheil der Wärme beträgt deshalb nur 0·0000016 der gesammten zugeführten Wärme.

Man hat daher nach der obigen Darstellung nur auf die beiden ersten Wirkungen der Wärme — jene, welche zur Temperaturerhöhung, und jene, welche zur inneren Arbeitsleistung verwandt wird — Rücksicht zu nehmen. Nach der Vorstellung über die Natur der Wärme als eine Bewegung der kleinsten Körpertheilchen hat man anzunehmen, dass die lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Theile mit zunehmender Temperatur wächst und dass zwei Körper dann die gleiche Temperatur besitzen und in Folge dessen bei ihrer Berührung

keine Temperaturänderung eintreten lassen, wenn die Atome der beiden Körper die gleiche lebendige Kraft der Bewegung besitzen. Da dies für alle Temperaturen in gleicher Weise gelten muss, so folgt, dass zwei Körper den gleichen Zuwachs der lebendigen Kraft der Bewegung ihrer Atome erfahren, wenn sie um einen Temperaturgrad erwärmt werden. Bezeichnet man die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um die lebendige Kraft der Bewegung in einem Gramm eines Körpers so weit zu erhöhen, dass eine Temperatursteigerung um 1° eintritt, als die wahre specifische Wärme des Körpers, so wird das Produkt aus dieser specifischen Wärme und dem Atomgewicht ein relatives Maas für den Zuwachs der lebendigen Kraft eines Atoms bei der Temperatursteigerung um 1° sein. Da aber dieser Zuwachs nach dem Obigen für die verschiedenen Körper gleich ist, so wird auch das genannte Produkt von der Natur des Körpers unabhängig sein. Würden daher die Substanzen bei ihrer Erwärmung keine innere Arbeit beanspruchen, dann wäre die experimentell bestimmte specifische Wärme gleich der wahren (in dem obigen Sinne verstanden) und dann würde das DULONG-PETIT'sche Gesetz streng richtig sein. In Wirklichkeit ist die innere Arbeit bei den festen Körpern aber erheblich von Null verschieden, und deshalb folgt aus dem annähernden Zutreffen des DULONG-PETIT'schen Gesetzes, bezogen auf die experimentell bestimmten specifischen Wärmen, dass die bei der Erwärmung zu leistenden inneren Arbeiten für alle einfachen Körper annähernd gleich sind, wenn dieselben auf Gewichte bezogen werden, welche den Atomgewichten proportional sind.

Nach der obigen Darlegung rühren die Unterschiede, welche die einzelnen Elemente in ihren Atomwärmen unter einander zeigen, davon her, dass die inneren Arbeiten, welche zur Ueberwindung der Cohäsionskräfte zu leisten sind, nicht unabhängig von der Natur der Elemente sind.

Die wahre specifische Wärme eines Körpers ist nach CLAUSIUS[1]) für jeden Körper eine vollkommen constante Grösse und deshalb sowohl von der Temperatur als auch dem Aggregatzustande vollständig unabhängig. Alle Veränderungen, welche die empirisch bestimmte specifische Wärme zeigt, rühren bloss von den verschiedenen Grössen der inneren Arbeit her, welche unter verschiedenen Umständen zu leisten sind.

4) Gesetz von NEUMANN.

Im Jahre 1831 theilte F. E. NEUMANN eine Untersuchung über die specifische Wärme von Mineralien mit, in der er für zusammengesetzte Substanzen ein ähnliches Gesetz aufstellte, wie das DULONG-PETIT'sche für die chemisch einfachen Körper ist. Das NEUMANN'sche Gesetz lautet[2]): „Es verhalten sich bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen die specifischen Wärmen umgekehrt, wie die stöchiometrischen Quantitäten". Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen ist das Produkt aus specifischer Wärme und Molekulargewicht constant.

Im Folgenden ist als Beispiel eine Reihe von Oxyden angeführt, die nach der Formel RO zusammengestellt sind; die specifischen Wärmen sind die von REGNAULT[3]) bestimmten.

---

[1]) CLAUSIUS, Ges. Abhandl., pag. 270. 1864; POGG. Ann. 116, pag. 100. 1862.

[2]) F. E. NEUMANN, POGG. Ann. 23, pag. 32. 1831.

[3]) REGNAULT, Ann. de chim et de phys. (3) 1, pag. 129, 184; POGG. Ann. 53, pag. 60, 243. 1841.

Substanz	Molekulargewicht	Specifische Wärme beobachtet	Produkt	Specifische Wärme berechnet
Bleioxyd	223	0.0512	11·4	0·0490
Kupferoxyd	79·4	0·1420	11·3	0·1385
Magnesia	40	0·2439	9·8	0·2687
Manganoxydul	71	0·1570	11·1	0·1549
Nickeloxydul	74·8	0·1588	11·9	0·1471
Quecksilberoxyd , . . .	216	0·0518	11·2	0·0509
Zinkoxyd	81·2	0·1248	10·1	0·1355
			Mittel 11·0	

In der letzten Verticalreihe sind die specifischen Wärmen mit Hilfe des Mittelwerthes 11·0 für das Produkt nach der Formel

$$c = \frac{11{\cdot}0}{P}$$

berechnet, wo P das Molekulargewicht bedeutet. Die Differenzen gegenüber den beobachteten Werthen der specifischen Wärme beweisen, dass das NEUMANN'sche Gesetz, ebenso wie das DULONG-PETIT'sche Gesetz nur eine annähernde Gültigkeit besitzt.

Im Folgenden sind die Werthe für die Produkte aus Molekulargewicht und specifischer Wärme, welche sich als Mittel ergeben haben, für eine Anzahl von Verbindungen zusammengestellt.

		Molekularwärme
Oxyde	von der Form . . . RO	. . . 11·0
„	„ „ „ . . . RO_2	. . . 14·0
„	„ „ „ . . . RO_3	. . . 18·8
„	„ „ „ . . . R_2O_3	. . . 26·9
Schwefelmetalle	„ „ „ . . . RS	. . . 11·9
„	„ „ „ . . . RS_2	. . . 18·1
Chlormetalle	„ „ „ . . . RCl	. . . 12·75
„	„ „ „ . . . RCl_2	. . . 18·7
Jodmetalle	„ „ „ . . . RJ	. . . 13·4
„	„ „ „ . . . RJ_2	. . . 19·4
Salpetersaure Salze	„ „ „ . . . RNO_3	. . . 24·0
„ „	„ „ „ . . . RN_2O_6	. . . 38·2
Schwefelsaure Salze	„ „ „ . . . RSO_4	. . . 26·4
„ „	„ „ „ . . . R_2SO_4	. . . 32·9
Kohlensaure Salze	„ „ „ . . . RCO_3	. . . 21·4
„ „	„ „ „ . . . R_2CO_3	. . . 29·1

Die Differenzen, welche in den einzelnen Gruppen sich zeigen, sind annähernd ebenso gross, wie in der ausführlich mitgetheilten Gruppe der Oxyde von der Form RO.

5) Gesetz von JOULE[1]).

Beobachtungen von KOPP. JOULE stellte im Jahre 1844 den Satz auf, dass die Molekularwärme einer Verbindung gleich der Summe ihrer Atomwärmen sei. Bezeichnet man

[1]) JOULE, Phil. mag. (3) 25, pag. 334. 1844. OSTWALD hat darauf aufmerksam gemacht (Allgemeine Chemie, II. Aufl., Bd. I, pag. 976. 1891), dass JOULE das oben genannte Gesetz zuerst aufgestellt hat. WOESTYN hat erst 1848 denselben Satz angegeben. (Ann. de chim. et de phys. (3) 23, pag. 295. 1848; POGG. Ann. 76, pag. 129. 1849).

mit C die specifische Wärme der Verbindung,
„ A das Molekulargewicht,
„ $c_1, c_2, c_3 \ldots$ die specifische Wärme der Elemente
„ $a_1, a_2, a_3 \ldots$ die Atomgewichte der Elemente
„ $n_1, n_2, n_3 \ldots$ die Zahl der einzelnen Atome,

die in der Verbindung enthalten sind, so ist nach JOULE:

$$CA = c_1 n_1 a_1 + c_2 n_2 a_2 + c_3 n_3 a_3 + \ldots .$$

wobei ferner nach den obigen Bezeichnungen

$$A = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 + \ldots .$$

ist.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über die specifische Wärme der festen Körper und im Zusammenhange hiermit eine Prüfung des JOULE'schen Gesetzes rühren von KOPP[1]) her. KOPP benutzte die Mischungsmethode, brachte indess nicht die erwärmten Körper unmittelbar in das Calorimeter (das Calorimeterwasser würde einen grossen Theil der Körper gelöst haben), sondern zunächst in ein kleines Probirröhrchen, welches mit einer den Körper nicht lösenden Flüssigkeit theilweise gefüllt war. Das Röhrchen mit Körper und Flüssigkeit wurde in einem Quecksilberbad auf etwa 50° erwärmt und dann in das Calorimeter gebracht und die Temperaturerhöhung des letzteren ermittelt. Kennt man das Gewicht und die specifische Wärme von Glas und Flüssigkeit, so ergiebt die Beobachtung die specifische Wärme der Substanz.

Würde das DULONG-PETIT'sche Gesetz für alle Elemente strenge gültig sein und würde man voraussetzen, dass die Atomwärme sich nicht ändert, wenn die Atome in Verbindungen eingehen, so wäre die Molekularwärme einer chemischen Verbindung gleich dem Produkt aus einer Constanten (der Atomwärme der Elemente) und der Anzahl der im Molekül vereinigten Elemente. Dass diese Beziehung nicht zutrifft, zeigen die oben bei dem NEUMANN'schen Gesetz angegebenen Zahlen unmittelbar; denn berechnet man die Constanten aus verschiedenen Gruppen, so findet man erheblich verschiedene Werthe, wie folgende Beispiele zeigen.

	Molekularwärme
RO	11·0 = 5·5 × 2
RO_2	14·0 = 4·7 × 3
RO_3	18·4 = 4·6 × 4
R_2O_3 . . .	26·9 = 5·4 × 5
RS	11·9 = 5·9 × 2
RS_2	18·1 = 6·0 × 3
RSO_4 . . .	26·4 = 4·4 × 6

Lässt man dagegen für die verschiedenen Atome eine verschiedene Atomwärme zu, so lassen sich die Atomwärmen so bestimmen, dass das JOULE'sche Gesetz mit einer gewissen Annäherung zutrifft. So findet man, wenn für die Atomwärme der Metalle 6·4 gesetzt wird, folgende Werthe für die Atomwärme des (festen) Sauerstoffs; aus der Gruppe

der Oxyde	von	der	Form	RO	11·0 = 6·4 + 4·6	für	O	4·6
„	„	„	„	„	RO_2	14·0 = 6·4 + 2 × 3·8	„	„	3·8
„	„	„	„	„	RO_3	18·8 = 6·4 + 3 × 4·1	„	„	4·1
„	„	„	„	„	R_2O_3	26·9 = 2 × 6·4 + 3 × 4·7	„	„	4·7

[1]) KOPP, LIEB. Ann. Supplbd. 3, pag. 1, 289. 1864 u. 1865.

KOPP erhält durch Rechnungen dieser Art folgende Werthe:

Atomwärme	des	Sauerstoff . . . 4·0
„	„	Wasserstoff . . 2·3
„	„	Fluor . . . . 5·0
„	„	Bor . . . . . 2·7
„	„	Kohlenstoff . . 1·8
„	„	Silicium . . . 3·8
„	„	Schwefel . . . 5·4
„	„	Phosphor . . . 5·4

Die Atomwärme der übrigen Elemente — nämlich, Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, J, Jr, K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, W, Zn, Zr — wird von KOPP gleich 6·4 gesetzt.

Mit diesen Werthen lässt sich die specifische Wärme einer festen Verbindung nach dem JOULE'schen Gesetz berechnen und mit dem beobachteten Werthe vergleichen. KOPP hat eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen (über 100) untersucht und eine gewisse Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung gefunden; z. B. liefert die Beobachtung für KCl als specifische Wärme 0·171, während aus der berechneten Molekularwärme 12·8 sich fast der gleiche Werth 0·172 ergiebt; für PbO hat KOPP die specifische Wärme 0·0553 beobachtet, aus der berechneten Molekularwärme 10·4 ergiebt sich dagegen 0·0466, also um 18% kleiner. Schon die oben ausgeführten Rechnungen, welche aus einigen Oxyden die Atomwärme von O darstellen, zeigen durch die Verschiedenheit dieser Werthe, dass eine allgemeine grössere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nicht erwartet werden kann.

WINKELMANN[1]) hat einige Gläser verschiedener chemischer Zusammensetzung auf ihre specifische Wärme untersucht und die Resultate mit den nach den KOPP'schen Atomwärmen berechneten Werthen verglichen; auch hier zeigte sich, dass die Uebereinstimmung bei manchen Gläsern nur gering ist, die Differenz geht bis zu 14%. Führt man aber in die Berechnung der specifischen Wärmen die beobachteten specifischen Wärmen der Verbindungen ein, welche das Glas zusammensetzen, so wird die Uebereinstimmung eine viel weitergehende. Die Bestandtheile, welche die verschiedenen Gläser in verschiedenen Mengen enthalten sind folgende; die entsprechenden specifischen Wärmen sind beigefügt:

Bestandtheil	Specifische Wärme	Bestandtheil	Specifische Wärme
ZnO	0·1248	BaO	0·06728
B_2O_3	0·2272[2])	Mn_2O_3	0·1661
Al_2O_3	0·2074	Na_2O	0·2674
SiO_2	0·1913	K_2O	0·1860
As_2O_5	0·1276	Li_2O	0·5497
PbO	0·05118	CaO	0·1903
MgO	0·2439	P_2O_5	0·1902

[1]) WINKELMANN, WIED. Ann. 49, pag. 401. 1893.

[2]) Für Borsäure (B_2O_3) ist nicht der direkt von REGNAULT beobachtete Werth 0·2374 eingeführt, sondern ein Mittelwerth, der sich aus verschiedenen Verbindungen des Bors ergiebt. Für die nicht unmittelbar beobachteten Werthe der anderen Bestandtheile sind aus den REGNAULT-schen sonstigen Beobachtungen die entsprechenden Grössen berechnet. Die specifischen Wärmen sind mittlere, etwa zwischen 15° und 100° und beziehen sich auf Wasser von etwa 15° bis 20° als Einheit.

Mit diesen Werthen liessen sich die specifischen Wärmen der Gläser berechnen; die Differenz beträgt rund 1 %. Als Beispiel sei das Thermometernormalglas angeführt; dasselbe enthält: 67·3 SiO_2; 2·0 B_2O_3; 7·0 ZnO; 2·5 Al_2O_3; 14·0 Na_2O; 7·0 CaO; 0·2 Mn_2O_3. Berechnet man die specifische Wärme nach der Formel

$$C = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \ldots}{p_1 + p_2 + p_3 + \ldots},$$

wo c_1, c_2, c_3 . . . die specifischen Wärmen der Bestandtheile, wie sie oben angegeben sind, bezeichnen und p_1, p_2, p_3 . . . . die Gewichtsmengen dieser Bestandtheile in dem Glase bedeuten, so erhält man für die specifische Wärme dieses Glases 0·1983, während die Beobachtung den sehr nahe übereinstimmenden Werth 0·1988 ergeben hatte.

Das Joule'sche Gesetz verliert für chemische Verbindungen in flüssiger Form auch seine annähernde Gültigkeit. Die innere Arbeit, die bei der Erwärmung der Flüssigkeiten zu leisten ist, ist im Allgemeinen beträchlich grösser, als jene, welche Körper von starrer Form erfordern. Die empirisch bestimmte specifische Wärme, deren Grösse durch die innere Arbeitsleistung wesentlich mitbedingt wird, lässt sich daher für Flüssigkeiten nicht aus jenen Werthen ableiten, welche Körper in starrer Form geliefert haben.

6) Specifische Wärme von Legirungen.

Nach den Untersuchungen von Regnault[1]) lässt sich die specifische Wärme einer Legirung aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile berechnen, und zwar nach derselben Formel, welche oben für C angegeben ist. Die Wärmemenge, welche eine Legirung zur Erwärmung um 1° verbraucht, ist also ebenso gross wie die Summe der Wärmemengen, welche die getrennten Bestandtheile der Legirung zur gleichen Temperatursteigerung bedürfen. Als Beispiel führen wir zwei Legirungen von Wismuth und Zinn an:

Legirung	Specifische Wärme beobachtet	Specifische Wärme berechnet	Differenz
$BiSn$	0·0400	0·0399	0·0001
$BiSn_2$	0·0450	0·0442	0·0008

Nach Spring gilt, wie pag. 343 angegeben ist, die gleiche Beziehung auch für flüssige Legirungen von Blei und Zinn, wenn sie hinreichend weit oberhalb ihres Schmelzpunktes untersucht werden; nur bei den sehr stark bleihaltigen Legirungen war die beobachtete specifische Wärme wesentlich (bis zu 6 %) grösser, als die berechnete.

Ein interessantes Resultat hat die Untersuchung Beketoff's[2]) einer Legirung, welche 25·09 *g* Palladium und 0·1418 *g* Wasserstoff enthielt, ergeben. Nimmt man an, dass auch für diese Legirung die oben angegebene Beziehung besteht, so lässt sich aus der specifischen Wärme der Legirung und aus jener des Palladiums die specifische Wärme des festen Wasserstoffs ermitteln. Beketoff erhielt so für die letztere den Werth 5·88, so dass diese Grösse auch die Atomwärme des festen Wasserstoffs darstellen würde; dieser Werth stimmt indess gar nicht mit dem von Kopp (vergl. pag. 351) ermittelten überein. A. Winkelmann.

---

[1]) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 1, pag. 129. 1841; Pogg. Ann. 53, pag. 60, 243. 1841.

[2]) Beketoff, Beibl. (3), pag. 787. 1879.

Specifische Wärme der Flüssigkeiten.

Ueber die specifische Wärme der Flüssigkeiten liegen so zahlreiche Beobachtungen vor, dass im Folgenden nur eine Auswahl mitgetheilt werden kann.

1) Abhängigkeit von der Temperatur.

REGNAULT[1]) hat einige Flüssigkeiten bis zu ihrer Siedetemperatur untersucht und zwar nach einer Methode, die derjenigen ähnlich war, die er beim Wasser benutzt hatte. Im Folgenden ist die specifische Wärme als Function der Temperatur dargestellt:

Alkohol . . . . $c = 0{\cdot}54754 + 0{\cdot}0022436\,t + 0{\cdot}000006618\,t^2$
Terpentinöl . . . $c = 0{\cdot}41058 + 0{\cdot}0012386\,t - 0{\cdot}000003984\,t^2$
Schwefelkohlenstoff $c = 0{\cdot}23523 + 0{\cdot}0001630\,t$
Aethyläther . . . $c = 0{\cdot}52901 + 0{\cdot}0005916\,t$
Chlorkohlenstoff . $c = 0{\cdot}19798 + 0{\cdot}0001812\,t.$

Später hat HIRN[2]) die specifische Wärme der obigen Flüssigkeiten bis 160° verfolgt. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ist die Differenz in den Resultaten beider Beobachter in einzelnen Fällen sehr bedeutend.

Temp.	Alkohol		Terpentinöl	
	REGN.	HIRN	REGN.	HIRN.
0	0·54754	0·42292	0·41058	0·40040
80	0·76938	0·71123	0·48419	0·52422
120		0·85942	0·50188	0·57117
160		1·11388	0·50684	0·61258

Temp.	Schwefelkohlenstoff		Aethyläther		Chlorwasserstoff	
	REGN.	HIRN	REGN.	HIRN	REGN.	HIRN
0	0·23522	0·22958	0·52901	0·56396	0·19798	0·19030
30	0·24012	0·23938	0·54676	0·60662	0·20342	0·20536
60		0·24897		0·64655	0·20885	0 21336
100		0·26168		0·71587		0·21894
160		0·28405				0·23320

Besonders auffallend ist der grosse Unterschied, den Terpentinöl bei REGNAULT und HIRN zeigt. Denn obwohl die Beobachtungen bei 0° nicht weit auseinander gehen, werden die Unterschiede in der höheren Temperatur sehr stark.

HIRN hat seine Beobachtungen durch Formeln von der Gestalt

$$c = A + Bt - Ct^2 + Dt^3$$

dargestellt. Die Constanten haben folgenden Werthe:

	A	$\log B$	$\log C$	$\log D$
Alkohol	0·42292	0·738899—3	0·508386—5	0·306350—7
Terpentinöl . . .	0·40048	0·273649—3	0·683540—6	0·933953—9
Schwefelkohlenstoff.	0·22958	0·521596—4	0·312802—7	0·011697—9
Aethyläther . . .	0·56396	0·203550—3	0·905261—6	0·860440—8
Chlorkohlenstoff . .	0·19030	0·817995—4	0·764863—6	0·323664—8

[1]) REGNAULT, Mém. de l'Acad. 26, pag. 270.

[2]) HIRN, Ann. de chim. et de phys. (4) 10, pag. 32. 1867.

Das Quecksilber nimmt nach WINKELMANN[1]) eine Ausnahmestellung unter den Flüssigkeiten ein, sofern die specifische Wärme desselben mit wachsender Temperatur nicht zu-, sondern abnimmt; es ergab sich aus Beobachtungen in dem Intervall von 19° bis 142°.

$$c = 0{\cdot}03336 - 0{\cdot}0000069\,t$$

Nachdem dieses Resultat, welches mit dem von DULONG und PETIT erhaltenen in Widerspruch stand, zuerst von andrer Seite angezweifelt wurde[2]), wurde es später von NACCARI[3]) und MILTHALER bestätigt. Letzterer fand, indem er die specifische Wärme bei 0° nach PITTERSON und HEDELIUS[4]) annahm, für die spefische Wärme

$$c = 0{\cdot}033266 - 0{\cdot}0000092\,t,$$

während NACCARI die Wärmemenge, die nöthig ist, um 1 gr Quecksilber von 17° auf t° zu erwärmen, durch die Gleichung darstellt:

$$q = 0{\cdot}033277\,(t - 17) - 2{\cdot}6716 \times 10^{-6}\,(t - 17)^2 + 0{\cdot}0005559 \times 10\ \ (t - 17)^3.$$

Eine Vergleichung der verschiedenen Resultate ergiebt:

	Specifische Wärme des Quecksilbers bei								
Beobachter	0°	20°	40°	60°	80°	100°	140°	180°	200°
WINKELMANN	0·03336	0·03322	0·03308	0·03295	0·03281	0·03267	0·03238	—	—
NACCARI . .	0·03337	0·03326	0·03315	0·03305	0·03294	0·03284	0·03264	0·03245	0·03235
MILTHALER .	0·03327	0·03308	0·03290	0·03271	0·03253	0·03235	0·03198	0·03161	0·03143
Mittelwerthe .	0·03333	0·03319	0·03304	0·03290	0·03276	0·03262	0·03233	—	—

Eine Vergleichung der specifischen Wärme im festen und flüssigen Zustande zeigt, dass die specifische Wärme der festen Körper in der Nähe des Schmelzpunktes meistens stark wächst, so dass die flüssige Substanz eine grössere specifische Wärme als die feste besitzt. Die folgende Tabelle beweisst dies:

Substanz	Temperaturintervall zur Bestimmung der spec. Wärme	Spec. Wärme in festem Zustande	Temperaturintervall zur Bestimmung der spec. Wärme	Spec. Wärme in flüssigem Zustande
Eis und Wasser . .	unter 0°	0·502	0 bis 30°	1·000
Blei	0 bis 100°	0·0314	350 bis 450°	0·0402
Quecksilber . . .	—78 bis — 40°	0·0319	0 bis 100°	0·0333
Schwefel	0 bis 100°	0·2026	120 bis 150°	0·234
Chlorcalcium (krystallisirt)	unter 0°	0·345	33 bis 80°	0·555

[1]) WINKELMANN, POGG. Ann. 159, pag. 163. 1876.

[2]) Vergl. die Arbeit von MILTHALER, WIED. Ann. 36, pag. 897. 1889. Ferner A. von OETTINGEN (Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg VII sér. 32, pag. 43. 1885), wo es heisst: »Wie mir (v. OETTINGEN) scheint, erklärt sich dieses Resultat (nämlich die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur) aus der constant betrachteten specifischen Wärme des Wassers zwischen 16 und 18° bei Versuchen in niedriger Temperatur, und zwischen 12 und 20° bei höheren Anfangstemperaturen. Die Variation für Wasser dürfte die für Quecksilber völlig überdecken.« Diese Bemerkung ist deshalb unzutreffend, weil die etwaige Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur für die Versuche WINKELMANN's gar nicht in Betracht kommt. Das Calorimeter enthielt nämlich bei den Versuchen, wie in der Arbeit ausdrücklich bemerkt wird, kein Wasser, sondern Quecksilber.

[3]) NACCARI, Mém. della R. Acad. d. Torino 23, pag. 594. 1837.

[4]) PETTERSON und HEDELIUS, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 24, pag. 135. 1881.

P. de HEEN[1]) hat nach der Erkaltungsmethode die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten bis über die kritische Temperatur hinaus verfolgt und gefunden, dass die specifische Wärme bei der kritischen Temperatur eine plötzliche Verminderung erfährt. Er findet

	Temperatur	Specifische Wärme
Aether	180°	1·041
„	185	0·547
Amylen	170	1·500
„	175	0·773
Aethylbromür	215	0·852
„	220	0·233

2) Organische Flüssigkeiten.

M. A. v. REIS[2]) hat eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten untersucht und die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ermittelt. REIS berechnet dann die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und dem Siedepunkte der Flüssigkeit, und ferner zwischen 0° und 100°. Multiplicirt man die gefundenen Resultate mit den Molekulargewichten, so erhält man die Molekularwärme M in den bezeichneten Temperaturintervallen. Es zeigt sich, dass die Molekularwärmen homologer Verbindungen annähernd constante Differenzen zeigen, die aber in den verschiedenen Reihen nicht gleich sind. Im Folgenden ist eine Alkoholreihe und eine Säurereihe mitgetheilt.

Alkohole

	Formel	C_{20}, Siedep.	M_{20}, Siedep.	Diff.
Methyl-	CH_4O	0·6544	20·99	
				9·32
Aethyl-	C_2H_6O	0·6587	30·31	
				10·19
Propyl-	C_3H_8O	0·6748	40·50	
				10·41
Butyl-	$C_4H_{10}O$	0·6873	50·91	
				9·63
Amyl-	$C_5H_{12}O$	0·6877	60·54	
				3 × 9·00
Capryl-	$C_8H_{18}O$	0·6776	87·54	
				Mittel 9·69

Säuren

	Formel	C_{20}, Siedep.	M_{20}, Siedep.	Diff.
Ameisen-	CH_2O_2	0·5264	24·20	
				7·39
Essig-	$C_2H_4O_2$	0·5265	31·59	
				2 × 7·91
Butter-	$C_4H_8O_2$	0·5388	47·41	
				8·56
Isovalerian-	$C_5H_{10}O_2$	0·5487	55·96	
				9·65
Capron-	$C_6H_{12}O_2$	0·5654	65·59	
				Mittel 8·38

Ferner ergab sich bei isomeren Verbindungen, dass isomere Körper von ähnlicher Zusammensetzung die gleiche Molekularwärme besitzen; ist aber die Zusammensetzung nicht ähnlich, so sind die Molekularwärmen verschieden.

Eine Vergleichung der Molekularwärmen solcher Verbindungen, die im Molekül um ein oder mehrere Kohlenstoffatome sich unterscheiden, zeigte, dass der Unterschied für ein Kohlenstoffatom je nach den Verbindungen sehr verschieden sein kann; das gleiche Resultat zeigte sich auch bei der Bestimmung von H_2 und O. Es geht hieraus hervor, dass die Molekularwärme einer flüssigen Ver-

[1]) P. de HEEN, Bull. Ac. R. de Belg. (3) 15, pag. 522. 1888. Beibl. 12, pag. 650. 1888.
[2]) M. A. v. REIS, Wied. Ann. 13, pag. 447. 1881.

bindung nicht aus den Atomwärmen der Bestandtheile nach dem einfachen JOULE-schen Gesetz berechnet werden kann.

M. P. DE HEEN[1]) hat ebenfalls für eine grössere Anzahl organischer Verbindungen die specifische Wärme ermittelt und aus den Ergebnissen das Resultat gezogen, dass die innere Arbeit bei analogen Flüssigkeiten gleich gross sei. Um die innere Arbeit zu erhalten, berechnet er die wahre Molekularwärme der Verbindung, indem er die Zahl der Atome mit 2·4, der specifischen Wärme des Wasserstoffs bei constantem Volumen, multiplicirt. Hat daher eine Verbindung das Molekulargewicht P und ist die empirisch bestimmte specifische Wärme c, so ist die innere Arbeit J nach der HEEN'schen Formel

$$J = P \cdot c - 2{\cdot}4 \times n,$$

wenn n die Anzahl der in der Verbindung vorhandenen Atome darstellt. Indessen zeigen die Zahlen für J doch nicht unbeträchtliche Unterschiede; so schwanken dieselben bei den Alkoholen zwischen 8·4 und 14·3. Aus der Formel von DE HEEN folgt, dass die Molekularwärme Pc um constante Werthe zunimmt, wenn man in homologen Reihen zu höheren Gliedern aufsteigt. Es ergiebt sich nämlich für eine homologe Reihe

$$P_1 \cdot c_1 = J + 2{\cdot}4 \times n$$
$$P_2 \cdot c_2 = J + 2{\cdot}4 \times n + 2{\cdot}4 \times m$$
$$P_3 \cdot c_3 = J + 2{\cdot}4 \times n + 2{\cdot}4 \times 2m.$$

Dieses Resultat ist, abgesehen von den Zahlenwerthen, schon durch REIS, wie oben angegeben, gefunden.

R. SCHIFF[2]) gelang es, eine grössere Anzahl sehr einfacher Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Constitution aufzufinden. Die Resultate sind folgende: Alle Fettsäureester von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ haben bei gleichen Temperaturen gleiche specifische Wärmen. Die specifische Wärme dieser Körper bei der Temperatur t ist

$$c = 0{\cdot}0{\cdot}4416 + 0{\cdot}00088\, t.$$

Die mittlere specifische Wärme zwischen t_1 und t_2 ist daher

$$c_{t_1, t_2} = 0{\cdot}4416 + 0{\cdot}00044\,(t_1 + t_2).$$

Dass in der That diese Formel die Beobachtungsresultate mit genügender Genauigkeit wiedergiebt, zeigt folgendes Beispiel.

Die specifische Wärme von Isoamylvalerat wurde

gefunden					berechnet	Differenz
0·4755	zwischen	64·60°	und	10·18°	0·4744	+ 0·0011
0·4749		64·64°		9·97°	0·4744	+ 0·0008
0·4803		80·40°		10·15°	0·4814	— 0·0011
0·4798		80·45°		10·22°	0·4814	— 0·0016
0·4942		110·30°		9·95°	0·4946	— 0·0004
0·4950		110·25°		10·02°	0·4946	+ 0·0004
0·5050		133·70°		11·25°	0·5053	— 0·0003
0·5053		133·67°		11·37°	0·5054	— 0·0001

Die oben angegebene Beziehung wurde von SCHIFF an 27 Flüssigkeiten geprüft und bestätigt gefunden.

---

[1]) M. P. DE HEEN, Essai de phys. comp. Bruxelles 1883. — OSTWALD, Allgem. Chemie. 2. Aufl. Bd. 1, pag. 586. 1891.

[2]) R SCHIFF, LIEB. Ann. 234, pag. 300. 1886.

Das Gesammtresultat der SCHIFF'schen Untersuchungen ersieht man aus folgender Zusammenstellung der gefundenen Gleichungen für die specifischen Wärmen.

Für die Ester der Fettsäuren ist die specifische Wärme

$$c = 0{\cdot}4416 + 0{\cdot}00088\,t.$$

Für die Benzoësäureester fand sich

Methyl $c = 0{\cdot}3630 + 0{\cdot}00075\,t$
Aethyl $c = 0{\cdot}3740 + 0{\cdot}00075\,t$
Propyl $c = 0{\cdot}3830 + 0{\cdot}00075\,t.$

Es ist hierbei bemerkenswerth, dass der Coëfficient von t für diese Ester constant ist, ein Umstand, der auch später noch mehrfach wiederkehrt.

Für die Phenoläther ergab sich:

Methylphenat, Methylcresolat $\}$ $c = 0{\cdot}4054 + 0{\cdot}00086\,t$
Methylxylonat $c = 0{\cdot}4170 + 0{\cdot}00086\,t$
Aethylphenat, Propylphenat, Aethylcresolat $\}$ $c = 0{\cdot}4288 + 0{\cdot}00086\,t$

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe fand man:

Benzol, Toluol, Metaxylol, Paraxylol $\}$ $c = 0{\cdot}3834 + 0{\cdot}001043\,t$
Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen $\}$ $c = 0{\cdot}3929 + 0{\cdot}001043\,t$
Propylbenzol, Cymol $\}$ $c = 0{\cdot}4000 + 0{\cdot}001043\,t.$

Endlich ergaben die Fettsäuren:

Ameisensäure $c = 0{\cdot}4966 + 0{\cdot}000709\,t$
Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure $\}$ $c = 0{\cdot}4440 + 0{\cdot}001418\,t$
Isobuttersäure, Valeriansäure $\}$ $c = 0{\cdot}4352 + 0{\cdot}001418\,t.$

Es ist auffallend, dass die Ameisensäure einen Coëfficienten von t hat, der gerade halb so gross ist, wie der entsprechende Coëfficient bei den übrigen Säuren.

SCHIFF hat für die Ester der Fettsäuren, die sämmtlich bei der gleichen Temperatur die gleiche specifische Wärme haben, noch eine Berechnung für gleiche Volumina bei jenen Temperaturen ausgeführt, die einen gleichen Bruchtheil der absoluten kritischen Temperatur darstellen. Die kritischen Temperaturen sind nach PAWLEWSKI für diese Ester bekannt; SCHIFF berechnet die specifischen Wärmen für diejenige Temperatur, die 0·6 der absoluten kritischen Temperatur darstellt. Für dieselbe Temperatur berechnet er die specifischen Gewichte und zeigt, dass das so erhaltene Produkt aus specifischer Wärme und specifischem Gewichte für die Ester constant wird. Verallgemeinert man dieses Resultat, so ergiebt sich: Gleiche Volumina der Ester haben bei

gleichen Bruchtheilen der absoluten kritischen Temperaturen die geiche Wärmecapacität, oder bedürfen der gleichen Wärmemenge, um eine Temperaturerhöhung von 1° zu erfahren. Dieses Resultat giebt mit dem oben angeführten Salze, dass die specifische Wärme bei gleicher Temperatur für alle Ester gleich sei, eine Beziehung der specifischen Gewichte, die sich in folgender Weise darstellt. Bezeichnet man die absoluten kritischen Temperaturen zweier Ester mit T' und T'', und mit ϑ' und ϑ'' gleiche Bruchtheile dieser Temperaturen, sodass

$$\vartheta' = nT'; \quad \vartheta'' = nT'',$$

wo $n < 1$ ist; bezeichnet man ferner mit $c'_{\vartheta'}$ und $s'_{\vartheta'}$ die specifische Wärme und das specifische Gewicht für den ersten Ester, so wird bei entsprechender Bezeichnung für den zweiten Ester nach der oben angegebenen Beziehung der Volumina

$$c'_{\vartheta'} s'_{\vartheta'} = c''_{\vartheta''} s''_{\vartheta''}.$$

Ferner ist

$$c''_{\vartheta''} = c'_{\vartheta''} = (a + b \cdot \vartheta''),$$

wo a und b die beiden Constanten für die specifische Wärme darstellen.

Daher

$$c'_{\vartheta'} s'_{\vartheta'} = c'_{\vartheta''} s''_{\vartheta''},$$

oder

$$\frac{a + b\vartheta'}{a + b\vartheta''} = \frac{s''_{\vartheta''}}{s'_{\vartheta'}}.$$

Nun ist nach der Entwickelung von VAN DER WAALS[1])

$$\frac{v''_{\vartheta''}}{v'_{\vartheta'}} = \frac{T''}{v'_{T'}} = const$$

wenn v' resp. v'' das Volumen der Gewichtseinheit darstellt. Da ferner

$$\frac{s''_{\vartheta''}}{s'_{\vartheta'}} = \frac{v'_{\vartheta'}}{v''_{\vartheta''}}$$

ist, so folgt aus der Beziehung von VAN DER WAALS für die SCHIFF'sche Gleichung, dass

$$\frac{a + b\vartheta'}{a + b\vartheta''} = \frac{a + bnT'}{a + bnT''}$$

eine constante Grösse darstellen müsste für jeden Werth von n. Das trifft aber nicht zu und desshalb steht die Beziehung von SCHIFF im Widerspruch mit dem Ergebniss von VAN DER WAALS.

Das Resultat DE HEEN's über die Constanz der inneren Arbeit wird durch SCHIFF nicht bestätigt; auch zeigen sich gegenüber den Versuchsresultaten von V. REIS bei einigen Substanzen nicht unbeträchtliche Differenzen. Man wird deshalb die Ergebnisse von SCHIFF noch nicht als durchaus gesichert ansehen können.

3) Specifische Wärme von Gemengen.

Während bei den Legirungen der Metalle sich die specifische Wärme C aus den specifischen Wärmen c_1 und c_2 der Bestandtheile nach der Formel

$$C(p_1 + p_2) = c_1 p_1 + c_2 p_2$$

berechnen lässt, ist dies bei den Gemengen der Flüssigkeiten durchaus nicht

[1]) Vergl. Bd. II., Abthl. 2, pag. 101 dies. Handb. Bei dieser Gelegenheit möge auf einen Fehler in der Gleichung 12, pag. 103 aufmerksam gemacht werden. Die rechte Seite dieser Gleichung muss heissen:

$$\frac{a_2[(\vartheta_2 + x) - \vartheta_2] + b_2[(\vartheta_2 + x)^2 - \vartheta_2^2] + c_2[(\vartheta_2 + x)^3 - \vartheta_2^3]}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3}.$$

immer der Fall. Vielmehr zeigt sich, wie dies zuerst von BUSSY und BUIGNET[1]) constatirt wurde, dass häufig die specifische Wärme des Gemenges grösser ist, als die obige Rechnung ergiebt. Genauer wurden die Gemenge von SCHÜLLER[2]) untersucht. Er zeigte, dass sämmtliche Gemenge, welche Alkohol enthielten, eine grössere specifische Wärme besitzen, als sich aus den Bestandtheilen berechnet; es wurden Gemenge von Alkohol mit Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Resultate für Gemenge von Alkohol und Chloroform zusammengestellt.

Gemenge von Alkohol und Chloroform.

Gewicht Alkohol in 100 Gewichtstheilen des Gemenges	Specifische Wärme beob. c	Specifische Wärme berechn. c_1	$\frac{c}{c_1}$
16·75	0·3348	0·2962	1·1303
28·77	0·3919	0·3410	1·1495
33·92	0·4130	0·4002	1·1466
39·78	0·4315	0·3821	1·1290
47·00	0·4539	0·4090	1·1098
56·46	0·4841	0·4443	1·0896
72·80	0·5331	0·5052	1·0552

Die Angaben der specifischen Wärmen stellen die mittleren Werthe zwischen 16 und 35° dar; die specifischen Wärmen c_1 wurden aus den Werthen 0·6067 für Alkohol und 0·2337 für Chloroform berechnet. Bei allen Gemengen ist die beobachtete specifische Wärme grösser als die berechnete; der Unterschied steigt, wie die letzte Verticalreihe zeigt, fast bis zu 15%.

Aehnlich verhalten sich die Alkohol-Wasser-Gemenge; nur zeigt sich bei diesen noch die weitere Eigenthümlichkeit, dass es hier Gemenge giebt, deren specifische Wärme grösser ist, als die eines jeden Bestandtheiles, worauf fast gleichzeitig mit SCHÜLLER DUPRÉ und PAGE[3]) hingewiesen haben.

Die SCHÜLLER'schen Werthe sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt.

Gemenge von Alkohol und Wasser.

Gewicht Alkohol in 100 Gew.-Thln. des Gemenges	Specifische Wärme beob. c	Specifische Wärme berechn. c_1	$\frac{c}{c_1}$
14·90	1·0391	0·9424	1·1026
20·00	1·0456	0·9227	1·1331
22·56	1·0436	0·9128	1·1433
28·56	1·0354	0·8896	1·1639
35·22	1·0076	0·8638	1·1665
44·35	0·9610	0·8285	1·1599
49·46	0·9162	0·8103	1·1307
49·93	0·9096	0·8061	1·1284
54·09	0·8826	0·7909	1·1159
54·45	0·8793	0·7895	1·1139
58·17	0·8590	0·7751	1·1082
73·90	0·7771	0·7172	1·0771
83·00	0·7168	0·6817	1·0515

[1]) BUSSY und BUIGNET, Ann. de chim. et de phys. (4) 4, pag. 5. 1865.

[2]) SCHÜLLER, POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 116 u. 192. 1871. Die Resultate wurden schon im Juni 1869 von WÜLLNER mitgetheilt.

[3]) DUPRÉ und PAGE, Philos. Mag. Augustheft 1869; POGG. Ergzgsbd. 5, pag. 221. 1871.

Durch spätere Beobachtungen ist bewiesen, dass nicht bloss der Aethylalkohol, auf den sich die obigen Resultate beziehen, die erwähnte Eigenschaft, dass gewisse Gemenge mit Wasser eine grössere specifische Wärme, als 1 haben, besitzt, sondern auch andere Alkohole.

LECHER[1]) hat die Eigenschaft für Gemenge von Methylalkohol und Wasser bewiesen; er findet zwei Gemenge, die 12·32 resp. 20·42 Gewichtsprocente Alkohol enthalten, deren specifische Wärme gleich 1·073 ist. Ferner hat ZETTERMANN[2]) ein ähnliches Resultat für Propylalkohol gefunden; Gemische von 10, 20 und 30% Alkohol zeigen eine specifische Wärme, die grösser als 1 ist. Endlich hat PAGLIANI[3]) die Resultate ZETTERMANN's für Gemenge von Wasser und Propylalkohol bestätigt und auch für Gemenge von Isobutylalkohol und Wasser ein ähnliches Resultat erhalten. — Es ergiebt sich also, dass alle bisher untersuchten Gemenge von Wasser, die einen Alkohol enthalten, für bestimmte Concentrationen specifische Wärmen aufweisen, die grösser als 1 sind.

Dagegen liefern die Gemenge von Flüssigkeiten, die keinen Alkohol enthalten, specifische Wärmen, welche mit der aus den Bestandtheilen berechneten fast vollständig übereinstimmen. Von SCHÜLLER wurden die Gemenge von Chloroform und Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzin und Schwefelkohlenstoff untersucht. Im Folgenden sind die Resultate einer Versuchsreihe mitgetheilt.

Gemenge von Benzin und Chloroform.

Gewicht Benzin auf 100 Gewichtstheile Chloroform	Specifische Wärme		$c - c_1$
	beob. c	berechn. c_1	
24·20	0·2782	0·2700	+0·0002
50·50	0·2959	0·2959	± 0
75·74	0·3147	0·3136	+ 14
97·10	0·3257	0·3252	+ 5
196·62	0·3556	0·3563	− 7
294·66	0·3727	0·3726	+ 1
388·66	0·3793	0·3814	− 21

Die unter c_1 angegebenen Werthe wurden aus den specifischen Wärmen des Chloroform und derjenigen des Benzins nach der bekannten Formel berechnet und hierbei auf die jeweilige Temperatur Rücksicht genommen.

Specifische Wärme von Lösungen.

Die specifischen Wärmen der wässrigen Lösungen von Salzen oder Säuren lassen sich nicht aus der specifischen Wärme der Bestandtheile unmittelbar berechnen. In den meisten Fällen ist die beobachtete specifische Wärme kleiner als die nach der Formel pag. 358 berechnete. Bezeichnet man die specifische Wärme des festen Salzes mit γ, so ist, wenn die Lösung auf 100 g Wasser p g Salz enthält, die aus den Bestandtheilen berechnete specifische Wärme c_1 gleich

$$c_1 = \frac{100 + p \cdot \gamma}{100 + p}$$

[1]) LECHER, Wien. Ber. 76, pag. 1. 1877.

[2]) ZETTERMANN, Journ. de phys. 10, pag. 312. 1881.

[3]) PAGLIANI, N. Cim. (3) 12, pag. 229. 1883.

Als Beispiele führen wir einige Resultate von SCHÜLLER[1]) für Chlornatrium an. Zur Berechnung von c_1 ist die specifische Wärme γ des festen Salzes 0·214 gesetzt.

Gewicht Chlornatrium auf 100 Gewichtstheile Wasser	Specifische Wärme beob. c	Specifische Wärme berechn. c_1	Differenz $(c - c_1$	$c(100 + p)$
5	0·9306	0·9626	— 0·0320	97·71
10	0·8909	0·9285	— 0·0376	97·99
20	0·8304	0·8690	— 0·0386	99·64
30	0·7897	0·8186	— 0·0289	102·66

Die Tabelle zeigt durchweg, dass die beobachteten Werthe kleiner sind als die berechneten. Die letzte Verticalreihe beweist ferner, dass durch den Zusatz von Salz der Wasserwerth der Lösung sogar kleiner werden kann, als der Wasserwerth des Wassers allein, das in der Lösung vorhanden ist. Denn der Wasserwerth des in der Lösung vorhandenen Wassers ist in jedem Falle gleich 100; dagegen sind die Zahlen der letzten Verticalreihe mehrfach kleiner als 100.

Während SCHÜLLER das von WÜLLNER modificirte KOPP'sche Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärmen benutzte, verwendete J. THOMSEN[2]) eine Methode, die darauf beruht, die specifische der Lösung durch Erwärmen mittelst einer bekannten Wärmemenge zu ermitteln. Die Lösung wurde nämlich in einem Calorimeter von etwa 1 l Inhalt durch die beim Verbrennen eines bestimmten Volumens Wasserstoffes entwickelte Wärme erhitzt. Der Vortheil dieser Methode besteht ein Mal darin, dass die Correctionen wegen Strahlung auf Null reducirt werden können, und zweitens darin, dass die specifische Wärme sich nicht als mittlere specifische Wärme eines grösseren Temperaturintervalls ergiebt, sondern als die mittlere innerhalb weniger Grade. Die Resultate von THOMSON beziehen sich auf 18°. Im Folgenden sind die Resultate für Chlornatriumlösungen mitgetheilt.

Anzahl der Moleküle H_2O auf 1 Mol. NaCl n	Specifische Wärme c	Molekulargewicht von $NaCl + nH_2O$ P	Molekularwärme Pc	Differenz $Pc - n \times 18$ δ
10	0·791	58·5+ 180	188·5	+ 8·5
20	0·863	58·5+ 360	361·0	+ 1·0
30	0·895	58·5+ 540	536	— 4·0
50	0·931	58·5+ 900	892	— 8·0
100	0·962	58·5+1800	1778	—12·0
200	0·978	58·5+3600	3578	—22·0

Die letzte Verticalreihe zeigt, ebenso wie die früheren Versuche SCHÜLLER's, dass der Wasserwerth einer Lösung kleiner sein kann, als der Wasserwerth des in der Lösung vorhandenen Wassers; bei den vier zuletzt angegebenen Constructionen ist die Differenz $\delta = (Pc - n \cdot 18)$ negativ, d. h. die erwähnte Beziehung tritt hier ein. Aus der Differenz δ lässt sich die specifische Wärme der Lösung unmittelbar berechnen; es ist, wenn

$$P = m + n \cdot 18$$

gesetzt wird, wo m das Molekulargewicht des Salzes bezeichnet,

---

[1]) SCHÜLLER, POGG. Ann. 136, pag. 70. 1879.

[2]) J. THOMSON, POGG. Ann. 142, pag. 337. 1871.

$$c = \frac{\delta + n \times 18}{m + n \times 18}.$$

In der folgenden Tabelle sind die Werthe von n und die entsprechenden Werthe von δ angegeben.

Substanz	m	Werthe von n / Entsprechende Werthe von δ											Specifische Wärme für	
		5	7·5	10	15	20	25	30	50	65	100	200	$n =$ 50	$n =$ 100
SO_3	80	+ 2·7	—	+ 2·0	—	+ 1·2	—	—	0	—	— 3	— 5	0·918	0·956
NO_3H	63	—	—	+ 6·6	—	— 0·9	—	—	— 4	—	— 6	— 3	0·930	0·963
HCl	36·5	—	—	—17·8	—	—21·9	—	—	—27	—	—30	—39	0·932	0·964
$C_4H_6O_6$	150	—	—	+66	—	—	+63	—	+57	—	+56	+56	0·911	0·952
NaOH	40	—	+13·2	—	+2·2	—	—	— 7	— 15	—	—19	—22	0·942	0·968
KOH	56	—	—	—	—	—	—	—18	—24	—	—30	—35	0·916	0·954
NH_4OH	35	—	—	—	—	—	—	+33	+34	—	+33	—	0·999	0·999
NaCl	58·5	—	—	+ 8·5	—	+ 1·0	—	— 4	— 8	—	—12	—22	0·931	0·962
KCl	74·6	—	—	—	—7·6	—	—	—17·4	—19	—	—25	—35	0·904	0·948
NH_4Cl	53·5	—	+ 8·3	+ 1·6	—	—	— 6.4	—	— 7	—	— 9	—12	0·937	0·966
$NaNO_3$	85	—	—	+23·8	—	—	+11·7	—	+ 4	—	— 9	— 7	0·918	0·950
KNO_3	101	—	—	—	—	—	+ 8·4	—	+ 2	—	— 9	—25	0·901	0·942
NH_4NO_3	80	+28·7	—	—	—	+18	—	—	+10	—	+ 8	—	0·929	0·962
Na_2CO_3	106	—	—	—	—	—	—	—	+ 1	—	—22	—50	0·896	0·933
Na_2SO_4	142	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—13	—26	—	0·920
$(NH_4)_2SO_4$	132	—	—	—	—	—	—	+11	— 1	—	—15	—21	0·871	0·924
$MgSO_4$	120	-	—	—	—	— 3	—	—	—26	—	— 39	—59	0·857	0·917
$NaC_2H_3O_2$	82	—	—	—	—	+31	—	—	+21	—	+17	+20	0·938	0·965

Die Zahlen beweisen, dass die Werthe von δ mit wachsendem n abnehmen; für $n = 200$ sind die δ mit geringen Ausnahmen negativ; d. h. bei stärkerer Verdünnung ist der Wasserwerth der Lösung bei den meisten Substanzen geringer als der Wasserwerth des in der Lösung vorhandenen Wassers.

Ausser den oben angegebenen Substanzen hat J. Thomsen noch eine Reihe von Substanzen für $n = 200$ untersucht, deren Mittheilung wir hier unterlassen.

Marignac hat in zwei Arbeiten[1]) ebenfalls ausgedehnte Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen mitgetheilt. Die Resultate stimmen in den wesentlichen Punkten mit denen von J. Thomsen überein. Aus der ersten Arbeit ist das Resultat hervorzuheben, welches für Zuckerlösungen gefunden wurde. Die specifische Wärme dieser Lösungen lässt sich aus derjenigen des Wassers und des flüssigen Zuckers — letztere gleich 0·460 gesetzt — für alle Concentrationen nach der bekannten Formel berechnen. In der zweiten Arbeit, die ein grosses Beobachtungsmaterial für Concentrationen von 1 Molekül Salz auf 50 resp. 100 und 200 Moleküle Wasser enthält, sucht Marignac die Frage zu beantworten, welche Regelmässigkeiten sich zeigen, wenn man in einem Salz der Reihe nach eine Basis durch eine äquivalente Menge einer anderen Basis ersetzt, oder wenn man ebenso mit den Säuren verfährt. Obschon ein gewisser Zusammenhang unerkennbar sich kundgiebt, wie folgende Zusammenstellung der Molekularwärmen für Concentrationen, die auf 1 Mol. Salz 100 Mol. Wasser enthalten, zeigt,

[1]) Marignac, Ann. de chim. et de phys. (4) 22, pag. 385. (1871); Lieb. Ann. Suppl. 8, pag. 335; (5) 8, pag. 410. 1876.

	Molekularwärme		Molekularwärme
H_2SO_4	1812	H_2CrO_4	1807
K_2SO_4	1781	K_2CrO_4	1775
Na_2SO_4	1800	Na_2CrO_4 . . .	1793
$(NH_4)_2SO_4$ . .	1802	$(NH_4)_2CrO_4$ . .	1817

so findet man doch aus der Gesammtheit der Resultate, dass die specifische Wärme der Lösung nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängt, sondern auch noch von anderen bisher nicht ergründeten Umständen. Man kann deshalb die Molekularwärme einer Lösung nicht allgemein als die Summe zweier Grössen darstellen, von denen die eine nur von der Basis, die andere nur von der Säure abhängt.

Der Satz, nach welchem die specifische Wärme der Lösungen geringer ist, als der aus den Bestandtheilen berechnete Werth, hat, wie MARIGNAC nachgewiesen, einige Ausnahmen: denn er findet sich nicht bestätigt bei den meisten essigsauren Salzen.

Eine Vergleichung der von verschiedenen Forschern erhaltenen Wärmen wässriger Salzlösungen ist für einige Substanzen von WINKELMANN[1]) gegeben, der dnrch Vergleichung der Lösungswärmen der Salze bei verschiedenen Temperaturen die specifische Wärme berechnete. Im Folgenden sind einige Resultate mitgetheilt.

Anzahl n der Wassermoleküle auf 1 Mol. Salz	Specifische Wärme n. WINKELMANN	Differenz der specifischen Wärmen $S^2) - W$	$T^3) - W$	Anzahl n der Wassermoleküle auf 1 Mol. Salz	Specifische Wärme n. WINKELMANN	Differenz der specifischen Wärmen $S^2) - W$	$T^3) - W$
Chlornatrium				Chlorkalium			
10	0·789	− 0·006	+ 0·002	15	0·762	+ 0·008	− 0·003
20	0·857	− 0·007	+ 0·006	30	0·858	+ 0·012	− 0·008
30	0·895	− 0·010	± 0·000	50	0·908	+ 0·003	− 0·004
50	0·932	− 0·010	− 0·001	100	0·950	+ 0·005	− 0·002
100	0·962	—	± 0·000	200	0·973	—	− 0·003
Chlorammonium				Ammoniumnitrat			
10	0·781	− 0·012	− 0·003	20	0·856	—	+ 0·006
25	0·882	+ 0·013	− 0·001	50	0·929	—	+ 0·000
50	0·934	+ 0·010	+ 0·003	100	0·956	—	+ 0·006
100	0·965	—	+ 0·001				
Natriumnitrat				Kaliumnitrat			
10	0·764	+ 0·011	+ 0·005	25	0·837	+ 0·009	− 0·005
25	0·862	+ 0·018	+ 0·001	50	0·900	+ 0·016	+ 0·001
50	0·918	+ 0·015	± 0·000	100	0·944		− 0·002
100	0·955	—	− 0·005	200	0·969		− 0·003
200	0·977	—	− 0·002				

Die Differenzen zwischen den Werthen von THOMSON und SCHÜLLER, die sich aus den oben angeführten Fällen unmittelbar ableiten lassen, sind am grössten; kleiner sind die Differenzen $S - W$; am kleinsten die Differenzen $T - W$; die letzten betragen durchschnittlich 0·0026, d. h. etwa 0·3%.

E. MATHIAS[4]) hat eine einfache Formel für hinreichend verdünnte Lösungen aufgestellt, welche die Beobachtungen gut wiedergiebt. Bezeichnet man mit c

[1]) WINKELMANN, Pogg. Ann. 149, pag. 1. 1873.

[2]) S = SCHÜLLER, l. c.

[3]) T = J. THOMSON, l. c.

[4]) E. MATHIAS, Compt. rend. 107, pag. 524. 1888; Journ. de phys. 8, pag. 204. 1889.

die specifische Wärme des Lösungsmittels, mit n die Zahl der Aequivalente des Lösungsmittels auf 1 Aequivalent des gelösten Körpers, so ist die specifische Wärme γ_n der Lösung

$$\gamma_n = \frac{a + n}{b + n} \cdot c$$

wo a und b zwei Constanten darstellen. Die Formel gilt, wenn n mindestens gleich 25 ist. Die Werthe von a und b sind für einige Substanzen nach MATHIAS:

	a	b		a	b
SO_3OH . . .	2·5	7·3	NaCl	11·45	20
HCl	2·73	10·1	AzH_4Cl . . .	5·3264	12·553
NaOHO . . .	24·023	31·43	$NaOSO_3$ . .	18·51	28·12
KOOH . . .	12·326	22·564	$C_{12}H_{11}O_{11}$ . .	8·778	19·77

Um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen, soll die Berechnung zweier wässriger Lösungen nach den Beobachtungen von J. THOMSON durchgeführt werden; es ist hier $c = 1$ zu setzen und man erhält:

Aequivalente Wasser auf 1 Aeq. NaCl	Specifische Wärme beob.	Specifische Wärme ber.	Differenz	Aequivalente Wasser auf 1 Aeq. HCl	Specifische Wärme beob.	Specifische Wärme ber.	Differenz
40	0·863	0·858	+ 0·005	40	0·855	0·853	+ 0·002
60	0·895	0·893	+ 0·002	100	0·932	0·933	— 0·001
100	0·931	0·929	+ 0·002	200	0·964	0·965	— 0·001
200	0·962	0·961	+ 0·001	400	0·979	0·982	— 0·003
400	0·978	0·977	+ 0·001				

MATHIAS macht darauf aufmerksam, dass die von ihm angegebene Formel eine Beziehung zum WOESTYN'schen Gesetz [1]) zeigt.

Führt man die Bezeichnungen

	Spec. Wärme	Aequivalent-Gewicht	Zahl der Aequivalente
Lösungsmittel	c	e	n
Substanz	c_1	e_1	1
Lösung	γ_n		$n + 1$

ein, so würde, wenn das WOESTYN'sche Gesetz unmittelbar anwendbar wäre, die Gleichung bestehen:

$$\gamma_n (en + e_1) = cen + c_1 e_1.$$

Diese Gleichung ist nicht zutreffend; legt man aber dem gelösten Körper im gelösten Zustand ein neues Aequivalentgewicht E statt e_1 und eine neue specifische Wärme C statt c_1 bei, so erhält man nach dem WOESTYN'schen Gesetz

$$\gamma_n (en + E) = cen + C \cdot E$$

und es lässt sich jetzt E und C so bestimmen, dass der von MATHIAS aufgestellten Gleichung genügt wird. Es ist nämlich

$$E = eb; \quad C = \frac{ac}{b}$$

Unter diesen Annahmen gilt daher das WOESTYN'sche Gesetz bei genügend starken (n = oder > 25) Verdünnungen. A. WINKELMANN.

[3]) Richtiger wird dieses Gesetz das JOULE'sche genannt. Vergl. pag. 349.

Specifische Wärme der Gase.

A. Specifische Wärme der Gase bei constantem Druck.

I. Methoden.

Die erste Untersuchung der specifischen Wärme der Gase rührt von CRAWFORD [1]) her. Er benutzte die Mischungsmethode, indem er zwei grosse Behälter von Weissblech, die in Grösse, Gewicht und Form vollständig übereinstimmten, von denen der eine aber leer, der andere mit Gas gefüllt war, auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzte und sie dann in zwei gleichen Calorimetern abkühlte. Aus der Erwärmung, welche die beiden Calorimeter erfahren, liess sich die specifische Wärme des in dem einen Behälter eingeschlossenen Gases berechnen. Die bei dieser Methode erreichbare Genauigkeit ist indess nur sehr gering; denn der Wasserwerth des eingeschlossenen Gases ist gegenüber dem Wasserwerth des Behälters nur klein, so dass das Gas auch nur wenig zur Erwärmung des Calorimeters beiträgt. Das von CRAWFORD gefundene Resultat für die specifische Wärme der Luft ist nicht annähernd richtig; er findet die specifische Wärme der Luft nämlich fast doppelt so gross, als diejenige des Wassers, während sie thatsächlich unter den Verhältnissen, unter denen CRAWFORD arbeitete, weniger als ein Fünftel davon ist.

Die späteren Forscher benutzten in den meisten Fällen nicht die gewöhnliche Mischungsmethode, bei der eine abgeschlossene erwärmte Gasmasse in einem Calorimeter abgekühlt wurde, sondern liessen vielmehr die erwärmten Gase das Calorimeter durchströmen, um so grössere Gasmassen verwenden zu können und im Calorimeter eine Temperaturerhöhung zu erhalten, welche fast ausschliesslich durch die Gasmassen selbst hervorgerufen war. Ohne näher auf die einzelnen Untersuchungen hier einzugehen [2]), möge folgende Uebersicht für einige Gase genügen.

Gase	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf gleiche Gewichte und auf Wasser gleich 1, nach					
	LAVOISIER und LA PLACE	CLEMEMT und DESONNES	DELAROCHE und BÉRARD	APJOHN	SUERMANN	DELARIVE und MARCET
Luft . . .	0·33	0·25	0·2669	0·7670	0·2940	
Stickstoff . .			0·2754	0·2899	0·3135	0·2752
Sauerstoff .	0·65		0·2361	0·1953	0·2750	0·2422
Wasserstoff .		2·40	3·2936	5·6629	6·1892	3·8794
Kohlensäure .		0·24	0·2210	0·2094	0·2124	0·1751

Von den hier angegebenen Werthen kommen diejenigen, welche durch DELAROCHE und BÉRARD ermittelt wurden, der Wahrheit am nächsten.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über die specifische Wärme der Gase wurden von REGNAULT [3]) angestellt und zwar nach einer Methode, welche der von DELAROCHE und BÉRARD angewandten ganz ähnlich war. REGNAULT liess einen Gasstrom, der auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wurde, unter constantem Druck durch das Calorimeter strömen und bestimmte dessen Temperaturänderung.

---

[1]) GEHLER's physik. Wörterb. X. I. Abth., pag. 683. 1841.

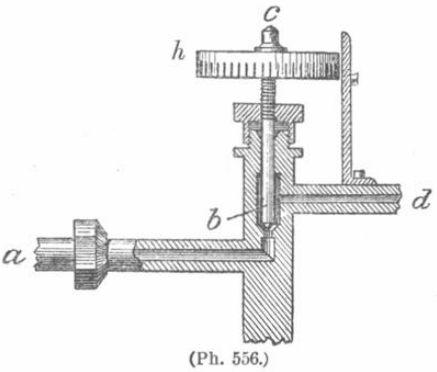
[2]) Eine genaue Darstellung findet man in GEHLER's phys. Wörterb. l. c. und in der historischen Uebersicht von REGNAULT's Arbeit über die specifische Wärme der Gase. Mémoires de l'Ac. XXVI, pag. 7. 1862.

[3]) REGNAULT, Mémoires de l'Acad. XXVI, pag. 58. 1862.

Der von REGNAULT benutzte Apparat besteht im Wesentlichen aus vier Theilen, dem Aufbewahrungsgefäss für die Gase, dem Druckregulator, dem Erwärmungsapparat und dem Calorimeter.

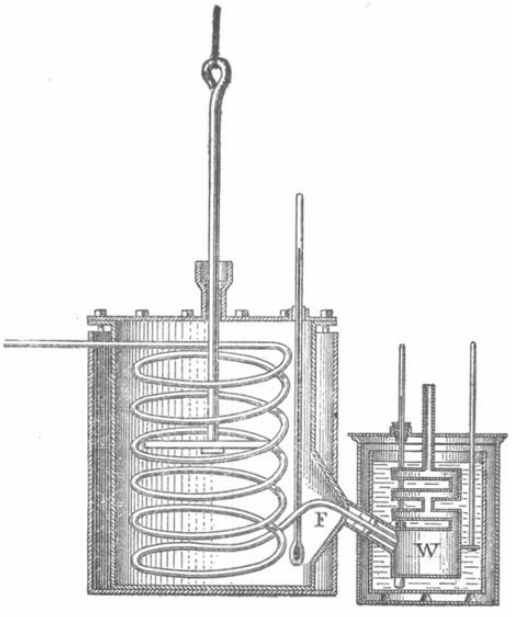
Als Aufbewahrungsgefäss benutzte REGNAULT einen etwa 30 Liter fassenden Cylinder von 5 *mm* dickem Kupferblech, in dem die Gase durch eine Druckpumpe bis auf mehrere Atmosphären Druck comprimirt wurden. Da das Volumen des Cylinders bekannt war, konnte aus dem Druck des Gases vor und nach dem Versuche die ausgetretene und durch das Calorimeter geführte Gasmenge bestimmt werden. REGNAULT nahm hierbei Rücksicht auf die Abweichung der Gase vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz.

Würde man das Gas aus dem Druckcylinder unmittelbar in das Erwärmungsgefäss und dann weiter in das Calorimeter haben eintreten lassen, so hätte der Druck und die Geschwindigkeit des abfliessenden Gases mit wachsender Zeit eine Abnahme erfahren. Um dies zu vermeiden, schaltete REGNAULT einen Druckregulator ein, der in Fig. 556 abgebildet ist. Das Gas tritt in die Röhre *a* ein, fliesst durch den von dem Stift *bc* freigelassenen Raum in die Röhre *d* und von da weiter zu dem Erwärmungsapparat. Das obere Ende des Stiftes *bc* trägt eine Schraube, welche luftdicht passt; durch Drehung der Trommel *h* kann der Stift gehoben und gesenkt werden. Unmittelbar hinter *d* ist ein Manometer angebracht, in der Figur nicht gezeichnet, um den Druck des Gases vor dem Eintritt in den Erwärmungsapparat zu messen.



(Ph. 556.)

Es wird nun die Stellung des Stiftes *bc* so regulirt, dass während des ganzen Versuches das Manometer denselben Druck anzeigt.



(Ph. 557.)

Der Erwärmungsapparat besteht aus einem Oelbade, in welchem sich eine Spirale von Messing oder Platin befindet, die 8 *mm* inneren Durchmesser hat und 10 *m* lang ist. Das Gas durchströmt diese lange Spirale und erwärmt sich hierbei bis zur Temperatur des Oelbades. REGNAULT überzeugte sich hiervon durch besonders angestellte Versuche.

Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, das auf die Temperatur des Oelbades erwärmte Gas ohne Temperaturerniedrigung in das Calorimeter zu führen. REGNAULT erreichte dies in folgender Weise. Das Oelbad hat an der Austrittsstelle der Spirale bei *F* eine Ausbuchtung (Fig. 557); das Ende des

Spiralrohres ist von einer Korkhülle umgeben, die das erwärmte Oelbad mit dem Calorimeter wasserdicht verbindet. In der Korkhülle ist ferner ein kleines Glasrohr befestigt, welches das durchtretende Gas in ein besonderes Abkühlungsgefäss *W* gasdicht überführt. Dies Abkühlungsgefäss, welches in dem Calorimeter sich befindet, besteht aus vier übereinander gestellten kleinen Kästen, von denen jedes höhere mit dem darunter befindlichen durch eine Röhre verbunden ist. Der Innenraum eines jeden Kastens ist durch eingesetzte Zwischenwände in eine Spirale ausgebildet, sodass die vier Kasten zusammen eine Spirale von bedeutender Länge und dadurch auch von grosser Oberfläche vertreten. Von dem obersten Kasten geht eine oben offene Röhre in die freie Luft. Während das Gas durch die Kästen strömt, giebt es seine überschüssige Wärme an das Calorimeter ab, indem es sich bis zur Temperatur des Calorimeters abkühlt. Auf die Correctionen, welche an den Beobachtungen noch anzubringen sind, gehen wir hier nicht ein und bemerken nur noch, dass der Wasserwerth des Calorimeters mit Wasser und Zubehör 660 *g* betrug, dass ferner die durch das Calorimeter durchgeführten Gasmassen sehr bedeutende waren. Das Gewicht der durchgeführten Luft betrug in den einzelnen Versuchen (es wurden absicht lich sehr verschiedene Mengen verwandt) zwischen 30 und 235 *g*.

E. WIEDEMANN[1]) hat später mit viel geringeren Mitteln, als sie REGNAULT zur Verfügung standen, die specifische Wärme einer Reihe von Gasen untersucht und Werthe erhalten, welche den REGNAULT'schen an Genauigkeit nicht nachstehen. WIEDEMANN benutzte ein viel kleineres Calorimeter als REGNAULT (der Wasserinhalt betrug etwa 60 *gr*) und konnte demnach auch mit kleineren Gasmengen arbeiten. Die Erwärmung und Abkühlung des Gases geschah nicht in Spiralen, sondern in kleinen Röhren oder Cylindern, die mit gut leitenden Metallspähnen angefüllt waren. Hierdurch wurde eine grosse Metalloberfläche erzielt, mit der das Gas in Berührung trat, ohne dass die Dimension des Apparates selbst eine grosse wurde. Der Erhitzungapparat bestand aus einem dünnwandigen kupfernen Cylinder, der einen Durchmesser von 4 *cm* und eine Länge von 11 *cm* hatte, und der mit feinen Kupferdrehspähnen dicht gefüllt war. Diese Cylinder war, mit einem Zu- und Ableitungsrohr versehen, in einem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bade, das auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde, befestigt. Die Verbindung des Erhitzungsapparates mit dem Abkühlungsgefäss im Calorimeter war ähnlich wie bei REGNAULT hergestellt, dagegen hatte das Abkühlungsgefäss bei WIEDEMANN eine näher anzugebende Einrichtung. Dasselbe bestand nämlich aus drei verticalen silbernen Röhren von 41 *mm* Höhe und 9 *mm* Weite, die dicht mit Silberdrehspähnen gefüllt und durch enge horizontale Röhrchen derart mit einander verbunden waren, dass das eintretende Gas die drei vertical gestellten Röhren nach einander durchströmen musste, um das System zu verlassen. WIEDEMANN überzeugte sich durch besondere Versuche, dass das Gas in dem Erhitzungsapparat die Temperatur des Bades erhielt und dass es ferner in dem Abkühlungsgefäss sich bis zur Temperatur des Calorimeters abkühlte.

Die angegebene Methode von E. WIEDEMANN liefert ebenso wie diejenige von REGNAULT die specifische Wärme des Gases bei constantem Druck, d. h. sie liefert diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit eines Gases um 1° zu erwärmen, wenn das Gas sich so ausdehnen kann, dass der Druck unverändert bleibt.

---

[1]) E. WIEDEMANN, POGG. Ann. 157, pag. 1. 1876.

II. Abhängigkeit von der Temperatur.

Untersuchungen von REGNAULT und E. WIEDEMANN.

REGNAULT untersuchte zunächst die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Luft von der Temperatur, indem er die Anfangstemperatur der Luft variirte. Es ergab sich

Die mittlere specifische Wärme bei constantem Druck	zwischen den Temperaturgrenzen
0·23771	— 30° und + 10°
0·23741	0° und + 100°
0·23751	0° und + 200°.

Die Werthe beziehen sich auf Wasser von etwa 10—20° gleich 1; sie weichen so wenig von einander ab, dass man schliessen darf, dass innerhalb der vorliegenden Temperaturgrenzen die specifische Wärme der Luft von der Temperatur unabhängig ist. REGNAULT bemerkt dabei ausdrücklich, dass die Temperatur nach dem Luftthermometer gemessen ist.

Auch der Wasserstoff zeigte das gleiche Resultat, denn während die specifische Wärme zwischen 0° und 200° gleich 3·409 gefunden wurde, ergab sich zwischen —30° und + 10° der Werth zu 3·3996. Die Werthe zeigen eine so nahe Uebereinstimmung, dass die specifische Wärme des Wasserstoffs zwischen —30 und 200° als constant zu betrachten ist.

Dagegen zeigte die Kohlensäure nach REGNAULT's Beobachtungen ein beträchtliches Wachsthum der specifischen Wärme mit der Temperatur. Es ergab sich:

Die mittlere specifische Wärme der Kohlensäure bei constantem Druck	zwischen den Temperaturgrenzen
0·18427	— 30° und + 10°
0·20246	+ 10° und + 100°
0·21692	+ 10° und + 210°

Bezeichnet man mit λ die Wärmemenge, die nöthig ist, um die Gewichtseinheit Kohlensäure von — 30 bis $+ t°$ zu erwärmen, so kann man mit REGNAULT setzen

$$\lambda_{-30 \cdot t} = A(t + 30) + B(t + 30)^2 - C(t + 30)^3. \qquad (1)$$

Für $t = 10$ wird

$$\lambda_{-30 \cdot 10} = 0{\cdot}18427 \times 40 = 7{\cdot}3708.$$

Für $t = 100$ wird

$$\lambda_{-30 \cdot 100} = 7{\cdot}3708 + 0{\cdot}20246 \times 90 = 25{\cdot}5922.$$

Für $t = 200$ wird

$$\lambda_{-30 \cdot 200} = 7{\cdot}3708 + 0{\cdot}21692 \times 190 = 50{\cdot}7548.$$

Aus den drei Gleichungen für λ erhält man die Constanten A, B und C und zwar

$$\log A = 0{\cdot}2513462 - 1$$
$$\log B = 0{\cdot}1640823 - 4$$
$$\log C = 0{\cdot}5545931 - 8.$$

Die specifische Wärme bei der Temperatur t erhält man aus der obigen Gleichung nach der Formel:

$$\frac{d\lambda}{dt} = A + 2B(t + 30) - 3C(t + 30)^2.$$

Hieraus ergiebt sich die

specifische Wärme der Kohlensäure	bei
0·1870	0°
0·2145	100°
0·2396	200°

Die specifische Wärme der Kohlensäure nimmt also in dem Intervall von 0 bis 200° um 28% zu.

Ein ähnliches Resultat hat auch E. WIEDEMANN erhalten. Ausser Kohlensäure wurden noch Kohlenoxyd, Aethylen, Stickstoffoxydul und Ammoniak in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Resultate WIEDEMANN's sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Gas	bei 0°	bei 100°	bei 200°	Zuwachs der specifischen Wärme von 0° bis 200°, ausgedrückt in Procenten
Luft	0·2389	—	—	0·00
Wasserstoff	3·410	—	—	0·00
Kohlenoxyd . . .	0·2426	0·2426	0·2426	0·00
Kohlensäure . . .	0·1952	0·2169	0·2387	22·28
Aethylen	0·3364	0·4189	0·5015	49·08
Stickstoffoxydul . .	0·1983	0·2212	0·2442	23·15
Ammoniak	0·5009	0·5317	0·5629	12·38

Die Resultate stimmen, soweit eine Vergleichung mit den REGNAULT'schen Beobachtungen möglich ist, mit diesen gut überein.

E. WIEDEMANN hebt hervor, dass die Aenderungen der specifischen Wärmen der Gase mit der Temperatur sich nicht aus der Abweichung derselben vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze erklären lassen. Man erhält nämlich[1]) für das Verhältniss von $\frac{P_0 \cdot V_0}{P_1 \cdot V_1}$, welches nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze gleich 1 sein sollte, für Drucke von 1 resp. 2 Atm.

	$\frac{P_0 \cdot V_0}{P_1 \cdot V_1}$
Kohlenoxyd	1·0029
Kohlensäure	1·0072
Aethylen	1·0056
Stickstoffoxydul . . .	1·0065
Ammoniak	1·0188

Das Ammoniak zeigt also von den vier Gasen die grösste Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz, dabei aber nach den obigen Versuchen, abgesehen vom Kohlenoxyd, die geringste Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur.

Ferner lässt sich, wie E. WIEDEMANN betont, die Aenderung der specifischen Wärme der Gase mit wachsender Temperatur nicht aus dem Einflusse eines in dem Gase vorhandenen Elementes, etwa des Kohlenstoffs oder des Stickstoffs, erklären. Denn der Stickstoff zeigt, wie die Versuche REGNAULT's mit Luft beweisen, wenigstens bis 200° keine Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur; andererseits ist zwar durch die Untersuchungen von H. F. WEBER bewiesen, dass der Kohlenstoff in fester Form eine sehr starke Aenderung mit der Temperatur besitzt, diese Eigenschaft überträgt sich aber nicht auf alle Kohlenstoffverbindungen, wie die von E. WIEDEMANN erhaltenen Resultate mit Kohlenoxyd beweisen, dessen specifische Wärme von der Temperatur unab-

[1]) Vergl. Bd. I. d. Handb., pag. 508 u. 513.

hängig gefunden wurde. — Am ehesten lässt sich die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur aus einer allmählich fortschreitenden Dissociation erklären, die in niedrigen Temperaturgraden vorerst nur in einer Lockerung der Moleküle besteht, welche einem Wärmeverbrauch entspricht.

Ueber die specifische Wärme der Gase in sehr hohen Temperaturen wird später berichtet.

III. Resultate von Regnault.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate von Regnault. Die specifischen Wärmen sind die mittleren zwischen etwa 20 und 200°. Die Temperatur im Calorimeter stieg von etwa 10 bis 20°, die specifische Wärme des Wassers in diesem Temperaturintervall ist gleich 1 gesetzt. Ausser der specifischen Wärme ist die Dichtigkeit der Gase, bezogen auf Luft gleich 1, und das Produkt dieser Dichtigkeit und der specifischen Wärme angegeben.

Gase	Formel	Dichtigkeit bezogen auf Luft Luft gleich 1 I	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf Wasser gleich 1 II	Produkt aus I und II III
Luft		1	0·2375	0·2375
Stickstoff	N_2	0·9713	0·2438	0·2365
Sauerstoff	O_2	1·1056	0·2175	0·2405
Wasserstoff	H_2	0·0692	3·4090	0·2359
Chlor	Cl_2	2·4502	0·1210	0·2964
Brom	Br_2	5·4772	0·0555	0·3029
Kohlenoxyd	CO	0·9673	0·2450	0·2376
Stickoxyd	NO	1·0384	9·2317	0·2406
Chlorwasserstoff . . .	HCl	1·2596	0·1845	0·2333
Stickoxydul	N_2O	1·5241	0·2262	0·3447
Schwefelwasserstoff . .	H_2S	1·1747	0·2432	9·2857
Kohlensäure	CO_2	1·5201	0·2169	0·3307
Schweflige Säure . . .	SO_2	2·2113	0·1544	0·3414
Ammoniak	NH_3	0·5894	0·5084	0·2996
Grubengas	CH_4	0·5527	0·5929	0·3277
Aethylen	C_2H_4	0·9672	0·4045	0·3909
Chloräthyl	C_2H_5Cl	2·2269	0·2238	0·6096

Die letzte Venticalspalte, welche das Produkt aus specifischer Wärme und specifischem Gewicht darstellt, giebt die specifische Wärme gleicher Volumina der verschiedenen Gase an, und da gleiche Volumina nach dem Avogadro'schen Gesetz eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so sind die Zahlen der letzten Reihe der Molekularwärme der einzelnen Gase proportional. Wir werden hierauf später zurückkommen.

Regnault zeigte ferner, dass eine Vermehrung des Druckes bis etwa 12 Atm. keinen bemerkbaren Einfluss auf die specifische Wärme von Luft und Wasserstoff ausübte. Auch die Kohlensäure scheint sich ebenso wie Luft und Wasserstoff in dieser Beziehung nach den Versuchen Regnault's zu verhalten. Die Gewichtseinheit eines Gases bedarf hiernach immer der gleichen Wärmemenge zur Temperaturerhöhung von 0° auf 1°, gleichgültig unter welchem Anfangsdrucke das Gas steht.

Indessen ist in neuerer Zeit durch J. Joly nachgewiesen, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen für Luft und Kohlensäure mit wachsender Dichtigkeit wächst; wir werden diese Versuche später genauer behandeln.

B. Specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen.

Die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen lässt sich nur schwer beobachten, weil der Wasserwerth eines in einer Hülle unter normalem Druck eingeschlossenen Gases immer sehr klein ist im Verhältniss zu dem Wasserwerth der Hülle selbst. Indessen lässt sich die specifische Wärme bei constantem Volumen auf indirektem Wege bestimmen. Zunächst ist einleuchtend, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen immer kleiner sein muss, als bei constantem Druck. Denn bei der Erwärmung unter constantem Druck ist in Folge der Volumenvergrösserung und der dadurch bedingten Zurückschiebung eines äusseren Druckes eine nach aussen zu leistende Arbeit erforderlich, welche bei der Erwärmung unter constantem Volumen fortfällt.

1) Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen mit Hilfe des mechanischen Aequivalents der Wärme.

Ist die Wärmemenge, welche zur äusseren Arbeitsleistung nothwendig ist, wenn 1 g eines Gases bei constantem Druck um 1° erwärmt wird, gleich Q, so ist die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck c_p und bei constantem Volumen c_v dieser Wärmemenge gleich[1]), also

$$c_p - c_v = Q.$$

Ist v_0 das Volumen des Gases bei 0°, α der Ausdehnungscoëfficient, so ist

$$v_0 \alpha$$

die Volumvergrösserung, die das Gas bei der Temperaturerhöhung um 1° erfährt. Die hierbei geleistete äussere Arbeit ist

$$p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha = R$$

wenn p_0 der Druck des Gases pro Flächeneinheit bezeichnet. Die zu dieser Arbeitsleistung verbrauchte Wärmemenge Q ist daher

$$Q = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A,$$

wenn A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet. Man hat deshalb

$$c_p - c_v = p_0 v_0 \alpha A = R A \qquad (3)$$

und hieraus lässt sich c_v berechnen.

Im absoluten Maasssystem ist[2])

$$\frac{1}{A} = 423{\cdot}2 \times 10^5 \, g\,cm^2\, sec^{-2},$$

wenn als Wärmeeinheit der hundertste Theil derjenigen Wärme gewählt wird die nöthig ist, um 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen.

Geht man von dem Druck einer Atmosphäre aus, so ist in absolutem Maass[3])

$$p_0 = 1013{\cdot}2 \times 10^3 g \cdot cm^{-1}\, sec^{-2}.$$

Legt man ferner die Luft der Berechnung zu Grunde, so ist das Volumen

$$v_0 = 773{\cdot}1 \; cbcm$$

gleich dem Volumen, welches 1 g Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 0° einnimmt.

---

[1]) Es ist hierbei vorausgesetzt, dass die etwaige innere Arbeit, die bei der Erwärmung des Gases zu leisten ist, für c_p und c_v gleich ist.

[2]) Siehe pag. 336 d. B., wo $\frac{1}{A} = J$ angegeben ist.

[3]) Der Druck einer Atmosphäre (760 mm Quecksilbersäule von 0°) ist mit dem Werthe g der Beschleunigung veränderlich; der oben angegebene Werth gilt für 45° geogr. Breite am Meeresspiegel.

Mit dem Ausdehnungscoëfficienten $\alpha = 0{\cdot}00367$ wird daher

$$p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A = 0{\cdot}06795$$

und damit[1])

$$c_v = c_p - 0{\cdot}06795. \tag{3a}$$

Der von REGNAULT angegebene Werth 0·2375 von c_p für Luft bezieht sich auf Wasser von etwa 15° als Einheit. Bei der Bestimmung des Werthes von A ist die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° als Einheit vorausgesetzt; mit dieser Einheit[2]) wird die specifische Wärme des Wassers bei 15° gleich 0·9894. Berücksichtigt man dies, so erhält man statt 0·2375 den Werth

$$c_p = 0{\cdot}2375 \cdot 0{\cdot}9894 = 0{\cdot}2350$$

und damit $c_v = 0{\cdot}1670$.

Wendet man die Gleichung (3) nicht auf Luft, sondern auf ein anderes Gas an, so ändert sich auf der rechten Seite der Gleichung nur α und v_0, und sieht man von den kleinen Differenzen ab, die die Ausdehnungscoëfficienten der verschiedenen Gase zeigen, so ändert sich nur v_0. Bezeichnet man das Volumen eines Gases (1 g des Gases unter dem Druck einer Atmosphäre bei 0°) mit v_0' so ist

$$v_0' = \frac{v_0}{d'},$$

wenn d' die Dichtigkeit des Gases bezogen auf Luft als Einheit darstellt.

Man hat daher allgemein

$$c_p - c_v = \frac{0{\cdot}06795}{d'}$$

oder

$$(c_p - c_v)\, d' = 0{\cdot}06795 \tag{4}$$

d. h. die Differenz der specifischen Wärmen multiplicirt mit der Dichtigkeit, ist für alle Gase gleich. Das gleiche Resultat ergiebt sich unmittelbar in folgender Weise. Das Produkt aus specifischer Wärme und Dichtigkeit stellt die specifische Wärme für gleiche Volumina der Gase dar. Die Differenz $(c_p - c_v)\, d'$ stellt deshalb die Wärme dar, die bei der Ausdehnung gleicher Gasvolumina um 1° zur äusseren Arbeitsleistung verbraucht wird. Dass diese Arbeitsleistung von der Natur der Gase unabhängig ist, ist selbstverständlich, sobald die Ausdehnungscoëfficienten der verschiedenen Gase, wie es oben geschehen ist, gleich gesetzt werden.

Da das Molekulargewicht m eines Gases gleich

$$m = d' \times 28{\cdot}88$$

ist, so wird

$$(c_p - c_v)\, m = 0{\cdot}06795 \times 28{\cdot}88 = 1{\cdot}962.$$

Die Differenz der specifischen Wärmen, multiplicirt mit dem Molekulargewicht des Gases, ist für alle Gase gleich gross und ungefähr gleich 2 Grammcalorien.

2) Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der beiden specifischen Wärmen durch Ermittelung der Schallgeschwindigkeit.

Eine zweite indirekte Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen ist durch die Ermittelung des Verhältnisses der specifischen Wärmen möglich.

---

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig, die entsprechende Rechnung in conventionellem Maasse durchzuführen; das Endresultat bleibt dasselbe. Es ist $\frac{1}{A} = 431{\cdot}4$ Kilogrammmeter; $p = 10332$ Kilogramm per Quadratmeter; $v_0 = 0{\cdot}7731$ Cubikmeter; $\alpha = 0{\cdot}00367$. Mit diesen Werthen wird gleichfalls $p_0 v_0 \alpha A = 0{\cdot}06795$.

[2]) Siehe pag. 340 d. B.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in einem Gase ist[1]) durch die Formel

$$\omega = \sqrt{\frac{p}{\delta}} \cdot \sqrt{\varkappa}$$

gegeben; es bedeutet hier p den Druck, δ die Dichtigkeit des Gases[2]), $\varkappa$ das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen; es ist daher

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}.$$

Aus der obigen Gleichung erhält man

$$\varkappa = \frac{\omega^2 \cdot \delta}{p}. \tag{5}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung den Werth von $\varkappa$ für Luft bei 0° und bei dem Druck von 1 Atm., so ergiebt sich zunächst eine Schwierigkeit da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft nach den verschiedenen Beobachtern nicht unbedeutende Differenzen zeigt. Nimmt man den Mittelwerth[3]) des von SCHRÖDER VAN DER KOLK aus den Beobachtungen von MOLL und VAN BEEK berechneten Werthes $\omega = 332{\cdot}77\ m$ und des von REGNAULT erhaltenen Werthes $\omega = 330{\cdot}71\ m$, so findet man

$$\omega = 33174\ cm \cdot sec^{-1}.$$

Ferner ist in absoluten Einheiten

$$p = 1013{\cdot}2 \times 10^3\ g\ cm^{-1}\ sec^{-2}$$
$$\delta = 0{\cdot}0012932\ g\ cm^{-3}.$$

Hiermit wird nach Gleichung (5)

$$\varkappa = 1{\cdot}4047$$

und daher

$$c_v = \frac{c_p}{\varkappa} = \frac{0{\cdot}2350}{1{\cdot}4047} = 0{\cdot}1673,$$

welcher mit dem früher abgeleiteten Werthe 0·1670 nahe übereinstimmt.

Durch die KUNDT'sche Methode[4]) der Staubfiguren lässt sich sehr leicht das Verhältniss der Schallgeschwindigkeit für zwei Gase bestimmen. Bezeichnet man für zwei Gase die einzelnen Grössen durch die Indices 1 und 2, so erhält man aus Gleichung (5):

$$\varkappa_2 : \varkappa_1 = \omega_2^2\, \delta_2 : \omega_1^2\, \delta_1,$$

und daher:

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 \frac{\delta_2}{\delta_1}. \tag{6}$$

Kennt man daher für ein Gas den Werth von $\varkappa_1$, so liefert die Methode von KUNDT durch die Bestimmung der Grösse $\frac{\omega_2}{\omega_1}$, die sie unmittelbar abzuleiten gestattet, die Grösse $\varkappa_2$, sobald $\frac{\delta_2}{\delta_1}$ bekannt ist. In dieser Weise ist von KUNDT

---

[1]) Vergl. Bd. I dieses Handb., pag. 798.

[2]) Da δ in dem gleichen Maasse wächst wie p, so ist für ein Gas der Quotient $\frac{p}{\delta}$ bei constanter Temperatur eine constante Grösse; die Schallgeschwindigkeit ist also unabhängig vom Druck.

[3]) Vergl. Bd. I. dieses Handb., pag. 803-

[4]) KUNDT, POGG. Ann. 127, pag. 487. 1865; 135, pag. 347. 1868. Siehe auch dieses Handb. Bd. I, pag. 756 u. 820.

und WARBURG[1]) das Verhältniss der specifischen Wärmen für Quecksilberdampf bestimmt; es wurde gefunden[2])

$$\varkappa = 1{\cdot}6666.$$

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Schallgeschwindigkeit in der Luft wurde durch H. KAYSER[3]) angestellt und zwar nach der KUNDT'schen Methode. Die Schallgeschwindigkeit bei 0° ist

$$\omega = \frac{N \cdot \lambda}{\sqrt{1 + \alpha \cdot t}},$$

wenn N die Schwingungszahl des Tones, dessen Wellenlänge bei t^0 λ ist, darstellt und α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bezeichnet. KAYSER benutzte hohe Töne, also grosse Schwingungszahlen, fand aber trotzdem, dass selbst Röhren von 82 *mm* Durchmesser noch einen Einfluss der Röhrenweite zeigten. Durch die Combination seiner mit verschieden weiten Röhren ausgeführten Versuche konnte KAYSER den Einfluss der Röhrenweite eliminiren; er fand so für Luft bei 0° 33250 *cm*, während der direkt beobachtete Werth der

---

[1]) KUNDT u. WARBURG, POGG. Ann. 157, pag. 353. 1876.

Sobald $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ bekannt ist, lässt sich in folgender Weise die specifische Wärme selbst ableiten. Nach Gleichung (4) ist

$$(c_p - c_v)\, d' = a,$$

wo a eine Constante und d' die Dichtigkeit des Gases bezogen auf Luft als Einheit bedeutet. Daraus folgt

$$c_v = \frac{a}{d'(\varkappa - 1)}.$$

Die so bestimmte specifische Wärme c_v bezieht sich auf die Gewichtseinheit des Gases. Führt man die Bezeichnung

$$c_v' = c_v \cdot d'$$

ein, so erhält man in c_v' die specifische Wärme, bezogen auf dasjenige Volumen, welches das Volumen der Gewichtseinheit Luft darstellt; es ist aber

$$c_v' = \frac{a}{\varkappa - 1}.$$

Setzt man nun für Luft

$$c_p = 0{\cdot}2375\,; \quad c_v = 0{\cdot}1690,$$

so wird

$$c_p - c_v = 0{\cdot}0685 = a.$$

Für Quecksilberdampf wird hiermit

$$c_v = \frac{0{\cdot}0685}{0{\cdot}6666} = 0{\cdot}1027,$$

und dies ist der Werth, der pag. 368 l. c. von KUNDT und WARBURG angegeben ist. Da beim Quecksilberdampf

$$d' = \frac{200}{28{\cdot}88} = 6{\cdot}925$$

ist, so wird

$$c_v = \frac{0{\cdot}1027}{6{\cdot}925} = 0{\cdot}0148$$

und damit

$$c_p = 0{\cdot}0247.$$

Setzt man dagegen entsprechend Gleichung (4)

$$a = 0{\cdot}06795,$$

so wird für Quecksilberdampf

$$c_v' = 0{\cdot}1019\,; \quad c_v = 0{\cdot}0147\,; \quad c_p = 0{\cdot}0245.$$

[2]) In Folge einer Correction, auf welche STRECKER (WIED. Ann. 13, pag. 28. 1881) aufmerksam gemacht hat, ist der von KUNDT und WARBURG ermittelte Werth um etwa 0·5 % zu vergrössern; man erhält damit $\varkappa = 1{\cdot}675$.

[3]) H. KAYSER, WIED. Ann. 2, pag. 218. 1877.

weitesten Röhre 33164·6 *cm* geliefert hatte. Mit dem Werthe 33250 *cm* wird $\varkappa = 1{\cdot}4106$.

WÜLLNER[1]) hat nach der KUNDT'schen Methode der Staubfiguren das Verhältniss der specifischen Wärmen der Gase für verschiedene Temperaturen und zwar für 0° und 100° bestimmt. Er fand für die Schallgeschwindigkeit in der Luft 33189·8 *cm* bei 0°. Da aber die Röhrenweite nur etwa 30 *mm* betrug, ist nach den Versuchen von KAYSER dieser Werth wahrscheinlich etwas zu klein. Die Gleichung (5) liefert aus der Schallgeschwindigkeit das Verhältniss $\varkappa_0$ der beiden specifischen Wärmen bei 0°. In entsprechender Weise findet man durch die Beobachtung bei 100° die Grösse $\varkappa_{100}$. STRRCKER[2]) hat bemerkt, dass die beobachteten Werthe WÜLLNER's, welche sich auf 100° beziehen, einer kleinen Correction bedürfen, weil WÜLLNER die Wellen, welche sich bei 100° gebildet hatten, nach der Abkühlung des Rohres bei der Zimmertemperatur gemessen hatte. Da sich das Glas in Folge der Abkühlung zusammenzieht, sind die direkt von WÜLLNER beobachteten Wellenlängen zu klein; dieselben müssen mit 1·0008 multiplicirt werden, um die wahre Wellenlänge bei 100° zu erhalten; daraus folgt ferner, dass $\varkappa_{100}$ *mm* $0{\cdot}16\frac{0}{0}$ von WÜLLNER zu klein angegeben ist[3]). Die Beobachtungen von WÜLLNER beziehen sich auf Luft, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul, Ammoniak und Aethylen.

STRECKER[4]) hat gleichfalls nach der Methode der KUNDT'schen Staubfiguren das Verhältniss der specifischen Wärmen für einige Substanzen bestimmt; es wurde die Wellenlänge eines und desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase gemessen, wie es auch von KUNDT und WARBURG beim Quecksilberdampf geschehen war. STRECKER untersuchte Chlor, Brom, Jod und einige Verbindungen dieser Substanzen.

3) Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen aus der adiabatischen Zustandsänderung.

Eine dritte Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen und damit der specifischen Wärme bei constantem Volumen ergiebt sich aus der adiabatischen Zustandsänderung eines Gases. Aus der Gleichung

$$dQ = c_v \cdot d\Theta + Ap\,dv,$$

in welcher dQ die zugeführte Wärmemenge, c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen, $d\Theta$ die Temperaturerhöhung, A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, p der Druck, dv die Volumänderung bezeichnet, folgt, wenn man

$$pv = p_0 v_0 \alpha \cdot \Theta = R\Theta$$

einsetzt, wo Θ die absolute Temperatur bezeichnet,

$$dQ = c_v \cdot d\Theta + \frac{AR\Theta}{v}\,dv.$$

Diese Gleichung, welche allgemein den Zusammenhang zwischen der zugeführten Wärmemenge einerseits und der Temperatur- und Volumänderung andererseits darstellt, giebt unmittelbar die Beziehung der adiabatischen Zustandsänderung, bei welcher weder Wärme zu- noch abgeführt wird, wenn man dQ gleich Null setzt. Man erhält dann

$$-c_v \cdot \frac{d\Theta}{\Theta} = A \cdot R \cdot \frac{dv}{v}.$$

---

[1]) WÜLLNER, WIED. Ann. 4, pag. 321. 1878.

[2]) STRECKER, WIED. Ann. 13, pag. 28. 1881.

[3]) WÜLLNER, Experimentalphys. III. Bd. pag. 523, 1885.

[4]) STRECKER, l. c. und WIED. Ann. 17, pag. 85. 1882.

Setzt man voraus, dass die Werthe θ_0, p_0, v_0 zusammengehören und ebenso die Werthe θ_1, p_1, v_1, so liefert die Integration

$$log \frac{\theta_0}{\theta_1} = \frac{A \cdot R}{c_v} log \frac{v_1}{v_0}.$$

Mit Berücksichtigung der Gleichung

$$c_p - c_v = A \cdot R,$$

aus der

$$\frac{A \cdot R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} - 1 = \varkappa - 1$$

folgt, hat man

$$log \frac{\theta_0}{\theta_1} = (\varkappa - 1) log \frac{v_1}{v_0}$$

oder

$$\frac{\theta_0}{\theta_1} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{\varkappa - 1}. \tag{7}$$

Aus der Gleichung

$$p_0 v_0 = R\theta_0; \quad p_1 v_1 = R\theta_1$$

findet man leicht

$$\left(\frac{\theta_0}{\theta_1}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\varkappa - 1} \tag{7a}$$

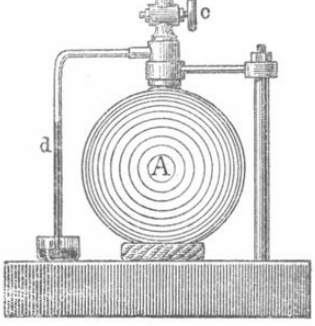
und

$$\frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{\varkappa}. \tag{7b}$$

Die Gleichungen (7) bis (7b) geben die Beziehungen an, welche zwischen Temperatur, Druck und Volumen bestehen, wenn das Gas ohne Wärmezufuhr oder Abfuhr zusammengedrückt wird oder sich ausdehnt.

Da in die obigen Gleichungen $\varkappa$, das Verhältniss der specifischen Wärmen, eingeht, so kann die adiabatische Zustandsänderung eines Gases dazu dienen, $\varkappa$ zu bestimmen. In dieser Art ist zuerst ein Versuch von CLEMENT und DESORMES[1]) ausgeführt, später von WELTER, MASSON, WEISSBACH und HIRN und in neuerer Zeit von RÖNTGEN sowie von LUMMER und PRINGSHEIM.

Der Apparat, dessen sich CLEMENT und DESORMES bedienten, bestand aus einem Ballon A von etwa 20 Liter Inhalt, der an seinem oberen Ende einen Hahn c mit weiter Oeffnung und seitlich ein Manometer d besass. Der Ballon A wird vor dem Versuche mit einer Luftpumpe verbunden, um eine Druckverminderung zu erzeugen; diese wird durch das Manometer d angezeigt. Der Ballon wird dann einige Zeit einer möglichst constanten Zimmertemperatur ausgesetzt und darauf der Hahn c geöffnet. Durch den Hahn dringt Luft so lange in den Apparat ein, bis der Druck im Innern des Apparates gleich dem äusseren Luftdruck geworden ist. Da der Hahn eine weite Durchbohrung besitzt, dauert dies weniger als 1 *sec*. Der Hahn c wird dann geschlossen, der Druck der Luft im Innern des Ballons nimmt langsam ab und in Folge dessen steigt die Flüssigkeit in dem Manometer bis zu einer Höhe h_1, die kleiner ist als die Höhe h, die das Manometer vor der Hahnöffnung zeigte. Die Druckverminderung nach erfolgtem Hahnschluss beruht darauf, dass in Folge des Eindringens



(Ph. 558.)

[1]) CLEMENT u. DESORMES, Journ. de Phys. 89, pag. 333.

der äusseren Luft die in dem Ballon befindliche Luft comprimirt und dadurch erwärmt wird. Nach dem Hahnschluss kühlt sich die Luft wieder auf die Temperatur der Umgebung ab, in Folge dessen nimmt der Druck ab und die Flüssigkeit im Manometer steigt so lange, bis Temperaturgleichheit eingetreten ist.

Setzt man voraus, dass während der Zeit, in welcher der Hahn offen ist, die Luft in dem Ballon keine Wärme nach aussen abgiebt, so lässt sich durch den eben beschriebenen Versuch mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa}$$

die Grösse x bestimmen.

Der Barometerstand sei b, dann ist der Anfangsdruck p_0 der Luft gleich $(b - h)$; der Enddruck p_1, auf den es hier ankommt, ist im Moment des Hahnschlusses erreicht und daher gleich b. Man hat desshalb

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{b - h}{b}.$$

Um das Volumverhältniss $\frac{v_1}{v_2}$ zu finden, werde vorausgesetzt, dass v_0 das Volumen des Ballons sei. Das Anfangsvolumen ist dann v_0. Das Endvolumen v_1 ist jenes, welches die ursprünglich im Ballon vorhandene Luft im Moment des Hahnschlusses angenommen hat. Dieses Volumen ist gleich der Differenz $v_0 - v_2 = v_1$, wenn v_2 das Volumen der durch den Hahn eingetretenen Luft bezeichnet. Da der Druck der Luft zu Anfang des Versuches $(b - h)$, zu Ende des Versuches, wenn die Temperatur im Ballon die frühere geworden ist, $(b - h_1)$ ist, so hat die eintretende Luft den Druck um

$$(b - h_1) - (b - h) = h - h_1$$

vermehrt. Diesen Druck $(h - h_1)$ würde die eingetretene Luft haben, wenn sie durch den ganzen Ballon vom Volumen v_0 verbreitet wäre. Die eingetretene Luft stand aber bei der betrachteten Druckvermehrung $(h - h_1)$ unter dem Drucke $(b - h_1)$, und desshalb ist das Volumen v_2 nach dem Boyle-Mariotte-schen Gesetz

$$v_2(b - h_1) = v_0 (h - h_1,$$

oder

$$v_2 = v \cdot \frac{h - h_1}{b - h_1}.$$

Dies liefert

$$v_1 = v_0 - v_2 = v_0\left(1 - \frac{h - h_1}{b - h_1}\right)$$

oder

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{b - h}{b - h_1}.$$

Setzt man diesen Werth in die obige Gleichung ein, so hat man

$$\frac{b - h}{b} = \left(\frac{b - h}{b - h_1}\right)^{\varkappa}$$

oder

$$\varkappa = \frac{log\, b - log\,(b - h)}{log\,(b - h_1) - log\,(b - h)}.$$

Bei einem Versuche mit Luft fanden Clement und Desormes $b = 760\ mm$; $h = 13{\cdot}71$; $h_1 = 3{\cdot}61$ und hiermit $\varkappa = 1{\cdot}359$. Dieser Werth von x ist beträchtlich kleiner, als die oben angegebenen Werthe für Luft.

Wie schon erwähnt, setzt die dargelegte Methode voraus, dass bis zum Schluss des Hahnes c das im Innern des Ballons befindliche Gas keine Wärme

von Aussen aufgenommen oder nach Aussen abgegeben habe. Diese Voraussetzung wird in Wirklichkeit nicht erfüllt sein, da sofort nach beginnender Compression der im Ballon befindlichen Luft auch eine Temperatursteigerung eintritt und damit eine wenn auch nur geringe thermische Ausgleichung mit der äusseren Umgebung. In Folge dessen wird eine grössere Quantität Luft in den Ballon einströmen, als ohne diesen Vorgang geschehen würde; der Werth von $(b - h_1)$ wird zu gross und desshalb $\varkappa$ zu klein. Ist umgekehrt die Luft vor dem Versuche im Ballon comprimirt und beträgt der Druck derselben $(b + h)$, so wird nach einer kurzen Hahnöffnung, nachdem der Ballon die Temperatur der Umgebung wieder angenommen hat, der Druck $(b + h_1)$ betragen. Die Grösse $\varkappa$ findet sich dann aus der Gleichung

$$\varkappa = \frac{log\,(b + h) - log\,b}{log\,(b + h) - log\,(b + h_1)}. \tag{8}$$

Durch die Ausdehnung der im Ballon befindlichen Luft hat sich dieselbe abgekühlt; nimmt die Luft, während der Hahn noch offen ist, Wärme von Aussen auf, so wird zu viel Luft den Ballon verlassen und in Folge dessen wird der schliessliche Druck $(b + h_1)$ zu klein und desshalb $\varkappa$ gleichfalls zu klein werden. In jedem Falle wird daher durch einen thermischen Ausgleich mit der Umgebung die Grösse $\varkappa$ zu klein gefunden. Je kürzer die Zeitdauer der Hahnöffnung ist, um so geringer ist der thermische Ausgleich, um so kleiner daher auch der gedachte Fehler. Indessen tritt bei sehr kurzer Dauer (entsprechend der kürzeren Dauer muss die Hahnöffnung grösser sein) wie Cazin[1]) gezeigt hat, ein anderer Uebelstand auf. Das Gas, welches aus dem Ballon hinausstürzt, geht um so mehr über die Gleichgewichtslage des Druckes hinaus, je grösser seine Geschwindigkeit ist. Es wird also, wenn in dem Ballon ursprünglich ein Ueberdruck vorhanden war, zuerst ein Unterdruck entstehen, dann geht die Luft zurück und es folgen sich mehrere Oscillationen mit schnell abnehmender Amplitude sehr schnell aufeinander. Schliesst man daher den Hahn nach sehr kurzer Dauer der Oeffnung, so kann man je nach der Phase, in welcher sich die Oscillation im Moment des Hahnschlusses befindet, einen zu grossen oder einen zu kleinen Druck am Schlusse des Versuches erhalten. Cazin zeigte in der That, dass, wenn man die Dauer, während welcher der Hahn offen ist, von sehr kleinen Werthen beginnend allmählich wachsen lässt, man schwankende Werthe erhält, welche sich einem bestimmten Grenzwerthe nähern, und welche dann bei noch grösserer Zeitdauer allmählich abnehmen in Folge des oben besprochenen Wärmeausgleiches. Der erwähnte Grenzwerth wird der Wahrheit am nächsten kommen; für Luft erhielt Cazin $\varkappa = 1{\cdot}41$. Auf die Werthe, welche Cazin für andere Gase erhielt, werden wir später zurückkommen.

In neuerer Zeit hat Röntgen[2]) die Versuche wiederholt; derselbe wandte einen viel grösseren Ballon (von etwa 70 *l* Inhalt) als Clement und Desormes an und erreichte dadurch eine Verminderung des Einflusses, der durch den Wärmeaustausch herbeigeführt wird; ferner benutzte er ein Verfahren, welches genauer die Druckänderung bestimmte (statt eines Flüssigkeitsmanometers wurde ein dünnes Metallblech, dessen Durchbiegung gemessen wurde, verwendet); endlich brachte Röntgen eine Correction für die während der Hahnöffnung stattfindende thermische Ausgleichung an. Für diese Correction benutzte Röntgen

[1]) Cazin, Ann. de chim. et de phys. (3 ser.) 66, pag.

[2]) Röntgen, Pogg. Ann. 148, pag. 580. 1873. In dieser Arbeit werden auch die früheren Versuche anderer Forscher kritisch besprochen.

ein von F. KOHLRAUSCH[1]) in Anwendung gebrachtes Verfahren, welches darin besteht, dass man vom Moment des Hahnschlusses an die allmähliche Zunahme des Druckes (im Ballon war ursprünglich die Luft comprimirt) beobachtet und so den Druck als Function der Zeit bestimmt. Hieraus lässt sich dann, wie KOHLRAUSCH gezeigt hat, der Einfluss der thermischen Ausgleichung ableiten. Diese Correction ist indess bei dem grossen Volumen des von RÖNTGEN benutzten Ballons nur gering; bei der Luft betrug dieselbe etwa 0·0015, bei der Kohlensäure 0·001 des Werthes $\varkappa$. Ausser diesen beiden Gasen untersuchte RÖNTGEN auch den Wasserstoff; bei diesem liess sich der Druck als Function der Zeit nicht hinreichend genau bestimmen, weil die Druckausgleichung nach erfolgtem Hahnschluss zu schnell erfolgte. Desshalb war auch eine Correctionsberechnung für die thermische Ausgleichung nicht ausführbar; man darf daraus aber nicht schliessen, dass die Grösse dieser Correction minimal sei; es ist im Gegentheil anzunehmen, dass bei der relativ guten Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs (dasselbe leitet etwa 7 mal besser, als Luft) die Correction beträchtlich grösser sein müsste als für Luft. Der nicht corrigirte Werth von $\varkappa$ für Wasserstoff, wie ihn RÖNTGEN gefunden hat, wird deshalb zu klein sein. Für Luft erhielt RÖNTGEN von 10 Versuchen, die nur geringe Differenzen zeigen, $\varkappa = 1{\cdot}4053$; der Minimalwerth war 1·4036, der Maximalwerth 1·4073.

An dieser Stelle ist ferner eine Methode zu erwähnen, welche von ASSMANN[2]) herrührt, und von P. A. MÜLLER[3]) weiter ausgebildet und zu einer grösseren Untersuchung benutzt wurde. Denkt man sich eine U-förmig gebogene, beiderseits offene Glasröhre theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so wird die Flüssigkeit in Schwingungen gerathen, wenn die Röhre aus ihrer Ruhelage entfernt wird. Die Schwingungsdauer, die sich nach Zurückführung in die Ruhelage beobachten lässt, hängt von verschiedenen Umständen ab. Wenn man dann die offenen Enden der Röhre durch Kugeln absperrt und die Flüssigkeit ebenso wie früher aus ihrer Ruhelage bringt, so wird jetzt die Schwingungsdauer der Flüssigkeit eine andere sein, weil das in den Kugeln enthaltene Gas durch die Schwingungen der Säule comprimirt und dilatirt wird und hierdurch den Bewegungen der Flüssigkeitssäule entgegenwirkt. Es lässt sich dieser Vorgang berechnen und aus den beiden Schwingungsdauern sowie einigen anderen Grössen das Verhältniss $\varkappa$ der specifischen Wärmen berechnen. Die Bestimmung der Schwingungsdauern muss sehr genau ausgeführt werden; sie geschah durch MÜLLER mit Hilfe eines elektrischen Registrirapparates, sodass die Tausendstel einer Secunde noch genau waren. Die Versuche erstrecken sich auf 21 Substanzen, für Luft wurde 1·4062 erhalten.

In neuester Zeit haben LUMMER und PRINGSHEIM[4]) die adiabatische Ausdehnung eines Gases nach einer neuen Beobachtungsweise benutzt, um das Verhältniss der specifischen Wärmen zu bestimmen. Ist Anfangsdruck und Anfangstemperatur (absolute) eines Gases P_0 und Θ_0, und dehnt sich das Gas adiabatisch aus, so dass Enddruck und Endtemperatur p_1 und Θ_1 wird, so besteht die Beziehung (7a)

$$\left(\frac{\Theta_0}{\Theta_1}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\varkappa-1}.$$

---

[1]) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 136, pag. 618.

[2]) ASSMANN, POGG. Ann. 85, pag. 1. 1852.

[3]) P. A. MÜLLER, WIED. Ann. 18, pag. 94. 1883.

[4]) LUMMER und E. PRINGSHEIM, Separatabzug. Auszug aus einer später vollständig zu publicirenden Arbeit, vorgetragen in der Britt. Assoc. Sept. 1894.

Daher

$$\varkappa = \frac{log \frac{p_0}{p_1}}{log \frac{p_0}{p_1} - log \frac{\theta_0}{\theta_1}}.$$

LUMMER und PRINGSHEIM wandten einen kupfernen Ballon von 90 *l* Inhalt an, der in einem Wasserbade von möglichst constanter Temperatur gehalten wurde. Der Ballon wurde mit dem zu untersuchenden Gase bis zum Drucke p_0 gefüllt, und die Temperatur des Wasserbades θ_0 abgelesen. Der Druck p_0 war grösser als der Barometerdruck und wurde an einem Schwefelsäure-Manometer bestimmt. Dann wurde der Hahn des Ballons geöffnet, der Druck sank bis zum Barometerstand p_1 und es kam darauf an, die Temperatur θ_1, welche das Gas bei dieser Ausdehnung annahm, genau zu ermitteln. Die Forscher wandten dazu einen dünnen Platinstreifen, wie er zu Bolometern dient, an, der in der Mitte des Ballons aufgehängt war; die Dicke dieses Platinstreifens betrug nur 0·0006 *mm*. Die Temperaturmessung geschah auf elektrischem Wege, indem man in einer WHEATSTONE'schen Brückenanordnung die Widerstandsänderung maass, welche der Platinstreifen bei der Abkühlung zeigte. An der so ausgeführten Temperaturmessung musste eine kleine Correction für die Strahlung angebracht werden, die zwischen dem Platinstreifen und der äusseren Kupferwand stattfand. Diese Correction wurde dadurch experimentell ermittelt, dass man ein Mal Versuche mit blankem und dann mit berusstem Platinstreifen ausführte. Die Versuche bezogen sich auf Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserstoff und ergaben:

	Luft	Sauerstoff	Kohlensäure	Wasserstoff
Verhältniss der specifischen Wärmen	1·4015	1·3962	1·2961	1·4084

Die Correction für die Strahlung, welche diese Werthe erfahren haben, ist nur klein; ohne diese Correction würden die vier oben angegebenen Zahlen für $\varkappa$ um 0·0021 kleiner sein. Der grosse Werth 1·4084, der für Wasserstoff erhalten wurde, beweist nach Ansicht der Verfasser die Ueberlegenheit ihrer Methode.

In der folgenden Tabelle ist eine Uebersicht über das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen gegeben; die Buchstaben bedeuten die Beobachter: K. = H. KAYSER; M. = MASSON[1]); K. und WG. = KUNDT und WARBURG; RÖ. = RÖNTGEN; W. = WÜLLNER; MÜ. = P. A. MÜLLER; STR. = STRECKER; L. und P. = LUMMER und PRINGSHEIM; R. = REGNAULT; WIED. = E. WIEDEMANN. Die in der Tabelle angegeben specifischen Wärmen c_p bei constantem Druck, bezogen auf Wasser = 1, sind von REGNAULT und E. WIEDEMANN keobachtet; die Werthe von KUNDT und WARBURG so wie diejenigen von STRECKER sind aus $\varkappa$ berechnet, und zwar nach der Formel

$$c_p = \frac{a \cdot \varkappa}{d'(\varkappa - 1)},$$

wo d' die Dichtigkeit des Gases, bezogen auf Luft gleich 1 bedeutet und a eine Constante bedeutet (s. pag. 374); a ist von STRECKER 0·0691, von KUNDT und WARBURG 0·0685 angenommen.

---

[1]) Die Werthe $\varkappa$ von MASSON sind von WÜLLNER (Experimentalphysik III. Bd. 1885, pag. 522) umgerechnet, indem für Luft 1·405 gesetzt wurde.

Tabelle für $\varkappa$.

Gas	Molekularformel	Dichtigkeit bezogen auf Luft = 1	Verhältniss der specifischen Wärmen $\varkappa$	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf Wasser = 1 c_p	$\frac{K}{H}=\frac{3}{2}(\varkappa-1)$
Luft	—	1	1·405 M. 1·41 C. 1·405 Rö. 1·4106 K. 1·405 W. bei 0° 1·405 W. bei 100° 1·406 Mü. 1·4015 L. und P.	0·2375 R.	0·607 (1·405) 0·602 (1·415)
Quecksilberdampf	Hg	6·92	1·666 K. und Wg.	0·0246 K. und Wg.	1·000
Sauerstoff . .	O_2	1·1056	1·41 C. 1·405 M. 1·402 Mü. 1·396 L. und P.	0·2175 R.	0·607 (1·405) 0·594 (1·396)
Stickstoff . . .	N_2	0·9713	1·41 C. 1·405 M.	0·2438 R.	0·607 (1·405)
Wasserstoff . .	H_2	0·0692	1·41 C. 1·405 M. 1·385 Rö. 1·408 L. und P.	3·4090 R.	0·607 (1·405) 0·612 (1·408)
Chlor	Cl_2	2·450	1·323 Str.	0·1155 Str. 0·1141 R.	0·484
Brom	Br_2	5·525	1·292 Str.	0·0553 Str. 0·0555 R.	0·438
Jod	J_2	8·766	1·307 Str.	0·0336 Str.	0·460
Kohlenoxyd . .	CO	0·9673	1·41 C. 1·413 M. 1·403 W. bei 0° 1·397 W. bei 100°	0·2450 R. 0·2426 Wied.	0·604 (1·403)
Stickoxyd . .	NO	1·0384	1·394 M.	0·2317 R.	0·591
Chlorwasserstoff.	HCl	1·2596	1·392 M. 1·394 Str. 1·393 Mü.	0·1852 R. 0·1940 Str.	0·591
Bromwasserstoff.	HBr	2·797	1·431 Str. 1·365 Mü.	0·0820 Str.	0·646
Jodwasserstoff .	HJ	4·417	1·397 Str.	0·0550 Str.	0·595
Chlorjod . . .	ClJ	5·608	1·317 Str.	0·0512 Str.	0·475
Bromjod . . .	BrJ	7·145	1·33 Str.	0·039 Str.	0·495
Kohlensäure . .	CO_2	1·5201	1·291 C. 1·277 M. 1·305 Rö. 1·311 W. bei 0° 1·284 W. bei 100° 1·265 Mü. 1·296 L. u. P.	0·1870 bei 0° } R. 0·2145 bei 100° } 0·1952 bei 0° } Wied. 0·2169 bei 100° }	0·457 (1·305) 0·444 (1·296)

Gas	Molekularformel	Dichtigkeit bezogen auf Luft = 1	Verhältniss der specifischen Wärmen $\varkappa$	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf Wasser = 1 c_p	$\frac{K}{H}=\frac{3}{2}(\varkappa-1)$
Stickoxydul . .	N_2O	1·5241	1·285 C. 1·270 M. 1·311 W. bei 0° 1·274 W. bei 100°	0·2262 R. 0·1983 bei 0° 0·2212 bei 100° } WIED.	0·466 (1·311)
Schweflige Säure	SO_2	2·2113	1·262 C. 1·248 M.	0·1544 R.	0·372
Schwefelwasserst.	H_2S	1·1747	1·258 M. 1·276 MÜ.	0·2432 R.	0·387
Ammoniak . .	NH_3	0·5894	1·328 C. 1·304 M. 1·317 W. bei 0° 1·279 W. bei 100° 1·262 MÜ. bei 20°	0·5084 R. 0·5009 bei 0° 0·5317 bei 100° } WIED.	0·470 (1·317)
Grubengas . .	CH_4	0·5527	1·319 M. 1·316 MÜ.	0·5929 R.	0·478
Aethylen . . .	C_2H_4	0·9672	1·252 C. 1·260 M. 1·245 W. bei 0° 1·189 W. bei 100° 1·243 MÜ. bei 22°	0·4040 R. 0·3364 bei 0° 0·4189 bei 100° } WIED.	0·367

Vergleicht man die Werthe von $\varkappa$, welche für das Verhältniss der specifischen Wärmen gefunden sind, so findet man, dass diese um so kleiner werden, je grösser die Zahl der im Molekül vereinigten Atome ist. Dieses Resultat erhält eine erhöhte Bedeutung durch eine Entwickelung von CLAUSIUS[1]), die sich auf das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle zu der ganzen in einem Gase vorhandenen Energie bezieht.

Der Druck, den ein Gas auf die Wandungen des Gefässes ausübt, rührt von den Stössen her, die von den Molekülen gegen diese Wandungen ausgeführt werden. Die Energie der fortschreitenden Bewegung eines Molekels ist aber gleich der halben Masse des Moleküls, multiplicirt mit dem Quadrate der Geschwindigkeit. Diese Grösse steht in einem einfachen Zusammenhange mit dem Druck; es ist nämlich

$$K = \frac{3}{2} p_0 v_0 ,$$

wo K die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle bezeichnet, p_0 und v_0 den Druck resp. das Volumen des Gases darstellt, beides mit dem Index 0, um anzudeuten, dass die Grössen sich auf 0° beziehen sollen.

Andererseits lässt sich aus der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen die ganze in dem Gase vorhandene Energie der Bewegung berechnen. Wird das Gas bei constantem Volumen erwärmt, so wird keine äussere Arbeit geleistet, und da auch die innere Arbeitsleistung als verschwindend betrachtet werden kann, sofern man voraussetzt, dass eine Ueberwindung von Cohäsionskräften nicht stattfindet, so wird die ganze zugeführte Wärme dazu dienen, die Energie der Bewegung, also den eigentlichen Wärmevorrath, zu vermehren.

[1]) CLAUSIUS, POGG. Ann. 100, pag. 1353. 1857.

Bestimmt man daher die Wärmemenge, die nothwendig ist, um die Gewichtseinheit eines Gases vom absoluten Nullpunkt (— 273°) bis zum Schmelzpunkt des Eises (0°) zu erwärmen, so hat man hierin die ganze in dem Gase vorhandene Wärmemenge bei 0°. Um diese Wärme in Arbeitseinheiten zu messen, hat man dieselbe mit dem Aequivalent $\frac{1}{A}$ zu multipliciren.

Die ganze in dem Gase bei 0° vorhandene Energie der Bewegung ist daher

$$H = c_v \frac{273}{A},$$

wenn c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bezeichnet. Nach Gleichung (3) besteht die Beziehung

$$c_p - c_v = AR = Ap_0 v_0 \alpha = A \frac{p_0 v_0}{273}.$$

Daher ist

$$H = \frac{c_v}{c_p - c_v} p_0 v_0$$

und desshalb

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) = \frac{3}{2}(\varkappa - 1). \tag{9}$$

Das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung K zur ganzen Energie H hängt hiernach nur von dem Verhältniss $\varkappa$ der specifischen Wärmen ab.

Setzt man in der obigen Gleichung $K = H$, so wird

$$\varkappa = \frac{5}{3} = 1{\cdot}66 \ldots$$

Dies ist der grösste Werth, den $\varkappa$ annehmen kann, da der Definition nach niemals K grösser als H ist. Wird $\varkappa = 1{\cdot}66 \ldots$, so ist $K = H$. Aus der Tabelle für $\varkappa$ ergiebt sich, dass dies nur beim Quecksilberdampf zutrifft. Von sämmtlichen in der Tabelle vorkommenden Gasen und Dämpfen ist der Quecksilberdampf der einzige, dessen Molekül nur aus einem Atom besteht. Da hier $K = H$ ist, muss man annehmen, dass das Quecksilberatom nur eine fortschreitende Bewegung besitzt, oder dass die Energie jeder anderen Bewegung, z. B. der rotirenden, gegenüber der fortschreitenden verschwindend klein ist. Anders verhält es sich bei den mehratomigen Molekülen. Sobald die Atome im Molekül nicht in relativer Ruhe zu einander sind, sobald also eine intramolekulare Bewegung vorhanden ist, wird H grösser als K sein. Da die Beobachtungen für sämmtliche mehratomige Gase für $\varkappa$ Werthe geliefert haben, die kleiner als $1{\cdot}66 \ldots$ sind, so folgt daraus, dass bei diesen Gasen eine intramolekulare Energie vorhanden ist. Da ferner $\varkappa$ mit wachsender Atomzahl im Allgemeinen abnimmt, so folgt weiter, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung gegenüber der ganzen Energie um so kleiner wird, je mehr Atome im Molekül vereinigt sind.

Es lässt sich leicht die intramolekulare Energie im Verhältniss zur Energie der fortschreitenden Bewegung des Moleküls berechnen; dieses Verhältniss ist

$$\frac{H - K}{K} = \frac{2 - 3(\varkappa - 1)}{3(\varkappa - 1)}.$$

Besteht das Molekül aus n Atomen, so würde die mittlere intramolekulare Energie eines Atoms, im Verhältniss zur Energie der fortschreitenden Bewegung des Moleküls, gleich

$$\frac{H - K}{nK} = \frac{2 - 3(\varkappa - 1)}{3n(\varkappa - 1)}.$$

O. E. MEYER[1]) hat durch theoretische Betrachtungen gezeigt, dass der zuletzt angegebene Quotient kleiner als 1 sein muss, oder dass die mittlere Energie eines Atoms im Molekül kleiner sein muss als die Energie der fortschreitenden Bewegung des ganzen Moleküls. In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele hierfür angegeben.

	Formel	n	$\varkappa$	$\frac{H}{K}$	$\frac{H-K}{K}$	$\frac{H-K}{nK}$
Luft		2	1·405	0·607	0·65	0·32
Wasserstoff	H_2	2	1·408	0·612	0·63	0·31
Kohlensäure	CO_2	3	1·305	0·457	0·97	0·32
Aethylen	C_2H_4	6	1·245	0·367	1·72	0·28

Ebenso wie in den vorstehenden Beispielen (vergl. die letzte Verticalreihe) wird auch bei den sonstigen Gasen und Dämpfen der Satz von O. E. MEYER bestätigt; nur einige Chlorverbindungen machen eine Ausnahme, da bei diesen der fragliche Quotient grösser als 1 ist. Indessen ist zu bemerken, dass die Grösse $\varkappa$, welche der ganzen Rechnung zu Grunde liegt, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

Die Gleichung (9) lässt noch eine bemerkenswerthe Folgerung zu. Für einige Gase (z. B. Luft) ist $\varkappa$ unabhängig von der Temperatur, in Folge dessen ist auch $\frac{K}{H}$ nicht von der Temperatur abhängig; d. h. bei jeder Temperatur macht die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung denselben Bruchtheil der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft aus.

MAXWELL[2]) und BOLTZMANN[3]) haben den Versuch gemacht, den Werth $\varkappa$ für das Verhältniss der specifischen Wärmen theoretisch aus bestimmten Annahmen über die Bewegung der in dem Molekül vorhandenen Atome um ihren gemeinsamen Schwerpunkt abzuleiten. Das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Zusammenstellung angegeben.

	Werthe von $\varkappa$ nach MAXWELL	Werthe von $\varkappa$ nach BOLTZMANN
für einatomige Gase	$= 1{\cdot}66$	$= 1{\cdot}66$
für zweiatomige Gase	$\leqq 1{\cdot}33$	$= 1{\cdot}40$
für dreiatomige Gase	$\leqq 1{\cdot}22$	$= 1{\cdot}40$ bis $1{\cdot}33$.

Eine Durchsicht der Tabelle für $\varkappa$ zeigt für die meisten zweiatomigen Gase, dass der BOLTZMANN'sche Werth 1·40 nahe zutrifft; eine Ausnahme bilden Chlor, Brom und Jod, sowie Chlorjod und Bromjod, bei denen $\varkappa$ in runder Zahl 1·30 ist und daher der MAXWELL'schen Berechnung entspricht. Bei den in der Tabelle aufgeführten dreiatomigen Gasen liegt der Werth von $\varkappa$ zwischen 1·31 und 1·25. Man sieht aus dieser ganzen Vergleichung, dass weder die theoretischen Ergebnisse MAXWELL's noch auch diejenigen BOLTZMANN's genügend bestätigt werden.

4) Direkte Beobachtung der specifischen Wärme bei constantem Volumen.

J. JOLY[4]) hat die specifische Wärme bei constantem Volumen für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff direkt zu bestimmen gesucht. Um hinreichende

[1]) O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, pag. 92, 286.

[2]) MAXWELL, Journ. of the Chem. Soc. (2) 13, pag. 493. 1875.

[3]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2. Abth.) 74, pag. 553. 1876.

[4]) J. JOLY, Proc. Roy. Soc. 41, pag. 352. 1886 (Methode); Philos. Trans. 182 A., pag. 73. 1892; 185, pag. 943. 1894.

Gasmengen in kleinen Behältern zu haben, wurden die Gase stark comprimirt; die specifische Wärme wurde mit Hilfe von Dampfcalorimetern bestimmt. Das Princip dieser Methode beruht darauf[1]), den Körper, dessen specifisches Gewicht man ermitteln will, in gesättigten Wasserdampf zu bringen und die Menge des auf demselben niedergeschlagenen Wassers durch Wägung zu bestimmen.

Ist P das Gewicht des Körpers, c die gesuchte specifische Wärme desselben, t_1 die Temperatur des Körpers in der Luft, t_2 die Temperatur der siedenden Wasserdämpfe, in welche der Körper gebracht wird, L die Verdampfungswärme des Wassers bei t_2, und w die Menge des auf dem Körper condensirten Wassers, so ist

$$w \cdot L = P \cdot c(t_2 - t_1),$$

woraus sich c berechnen lässt. Der in dem Dampf befindliche Körper wird durch einen Draht, der an der einen Schale einer Waage hängt und durch den Boden der Waage durchgeführt ist, getragen. Eine Wägung vor und nach Zutritt des Dampfes giebt die condensirte Menge w. In den Versuchen mit Gasen wurde ein Differentialcalorimeter benutzt. Zwei kupferne Hohlkugeln von etwa 158 *ccm* Volumen und 92·2 *g* Gewicht, deren Wärmecapacität genau gleich war, wurden an den beiden Armen einer Waage, die noch Zehntelmilligramm angab, in zwei Dampfcalorimetern aufgehängt. Die eine Kugel wurde ausgepumpt, die andere mit comprimirter Luft gefüllt. Bei dieser Anordnung werden Fehler wegen der Strahlung vermieden und die Waage giebt unmittelbar das Gewicht des condensirten Wasserdampfs, der der eingeschlossenen Luftmasse entspricht, an; die obige Gleichung ist also unmittelbar anwendbar.

Für Luft fand Joly folgende Resultate[2]):

Druck in Atmosphären	Dichtigkeit, bezogen auf Wasser	Specifische Wärme c_v bei constantem Volumen		Differenz
		beobachtet	berechnet	
14·58	0·01565	0·17252	0·17195	+ 0·00057
9·56	0·01033	0·17111	0·17180	— 0·00069
6·81	0·00728	0·17202	0·17171	+ 0·00031
23·35	0·02459	0·17223	0·17219	+ 0·00004
13·56	0·01428	0·17193	0·17191	+ 0·00002
26·62	0·02794	0·17225	0·17272	— 0·00047
14·53	0·01530	0·17192	0·17185	+ 0·00007

Aus den vorliegenden Versuchen leitet Joly die Abhängigkeit der specifischen Wärme vom Druck ab und findet die Formel

$$c_v = 0{\cdot}17151 + 0{\cdot}02788 \times \rho,$$

wo ρ die Dichtigkeit der Luft bezogen auf Wasser als Einheit bedeutet. Nach dieser Formel sind in der obigen Tabelle die Werthe berechnet und mit der beobachteten zusammengestellt; die Differenzen sind nur gering. Setzt man $\rho = 0{\cdot}001293$, so erhält man die specifische Wärme bei constantem Volumen für den Druck einer Atmosphäre

$$c_v = 0{\cdot}17154.$$

Dieser Werth ist grösser, als die indirekt bestimmten, die früher angegeben sind. Es ergab sich (pag. 372) $c_v = 0{\cdot}1670$; dieser Werth ist allerdings nicht

[1]) Vergl. pag. 330 dieses Bandes.

[2]) Die ersten Versuche lieferten für c_v den zu grossen Werth 0·17694 in dem Temperaturintervall von 16 bis 100° und bei einem Druck von 21800 *mm* Quecksilber. (Chem. News 58, pag. 271. 1888.)

unmittelbar mit dem von JOLY gefundenen vergleichbar, weil die Wärmeeinheit eine andere ist. Setzt man die specifische Wärme des Wassers zwischen 15° und 20° = 1, so wird nach ROWLAND das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit in absolutem Maasse[1])

$$\frac{1}{A} = 418{\cdot}5 \times 10^5 \; g\, cm^2\, sec^{-2}.$$

Hiermit wird

$$c_p - c_v = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A = 0{\cdot}06870.$$

Nach REGNAULT ist aber (bezogen auf die zuletzt genannte Wärmeeinheit) für Luft

$$c_p = 0{\cdot}2375, \quad \text{daher} \quad c_v = 0{\cdot}1688$$

nach WIEDEMANN ist

$$c_p = 0{\cdot}2389, \quad \text{daher} \quad c_v = 0{\cdot}1702.$$

Mit diesen Werthen ist der von JOLY aufgefundene $c_v = 0{\cdot}17154$ direkt vergleichbar; man sieht daher, dass der JOLY'sche Werth gegenüber den bisherigen Beobachtungen zu gross ist.

Das gleiche Resultat ergiebt sich, wenn man aus der JOLY'schen Beobachtung das Verhältniss der specifischen Wärmen ableitet. Combinirt man mit dem REGNAULT'schen und WIEDEMANN'schen Werth, so erhält man

$$\frac{0{\cdot}2375}{0{\cdot}17154} = 1{\cdot}385 \qquad \frac{0{\cdot}2389}{0{\cdot}17154} = 1{\cdot}393.$$

Beide Quotienten sind kleiner als der kleinste der beobachteten Werthe für $\varkappa$, nämlich $\varkappa = 1{\cdot}4015$, der von LUMMER und PRINGSHEIM gefunden wurde.

Für Kohlensäure ergab sich[2]) in dem Temperaturintervall von 12 bis 100° für die specifische Wärme bei constantem Volumen

$$c_v = 0{\cdot}1650 + 0{\cdot}2125.\,\rho + 0{\cdot}3400\rho^2,$$

wo ρ die Dichtigkeit der Kohlensäure bezogen auf Wasser gleich 1 darstellt[3]). Für den Druck einer Atmosphäre erhält man hiernach

$$c_v = 0{\cdot}1654.$$

Auch dieser Werth ist gegenüber den älteren Werthen zu gross. REGNAULT fand bei der Kohlensäure zwischen 10 und 100° für die specifische Wärme bei constantem Druck

$$c_p = 0{\cdot}20246.$$

Hiermit wird

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{\cdot}224,$$

während die Beobachtungen dieses Verhältniss durchschnittlich 1·30 ergeben haben; bei 100° fand WÜLLNER 1·284.

Eine Vergleichung der Formeln für Luft und Kohlensäure zeigt, dass bei der Kohlensäure die specifische Wärme mit wachsendem Druck viel stärker wächst als bei der Luft. Die Versuche mit Wasserstoff sind von JOLY wegen der grösseren Schwierigkeiten noch nicht zum Abschluss gebracht.

C. Specifische Wärme und Atomgewicht bei den Gasen.

Setzt man voraus, dass bei der Erwärmung der Gase bei constantem Volumen keine innere Arbeit geleistet wird, was annähernd für einige Gase zutrifft, so stellt die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen die wahre

[1]) Vergl. pag. 336.

[2]) J. JOLY, Proc. Roy Soc. 55, pag. 390. 1894.

[3]) JOLY hat bei der Kohlensäure auch die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur zu bestimmen gesucht; die Versuche reichen aber nur bis 100°.

specifische Wärme in dem Sinne von CLAUSIUS dar, d. h. die dem Gase bei constantem Volumen zugeführte Wärme wird nur dazu benutzt, um die lebendige Kraft der Bewegung zu vermehren. Die Gase bieten daher ein Mittel, um zu untersuchen, ob das von DULONG und PETIT aufgestellte Gesetz, welches für die empirisch ermittelte specifische Wärme der festen Elemente gelten soll, für die wahre specifische Wärme der Gase Geltung hat.

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Grössen zusammengestellt.

1 Gase	2 Molekularformel	3 Molekulargewicht	4 Verhältniss der spec. Wärmen $\varkappa$	5 Specifische Wärme bei constantem Druck c_p	6 Specifische Wärme bei const. Volumen c_v	7 Molekularwärme. Produkt aus 3 u. 6	8 Molekularwärme dividirt durch Atomzahl
Quecksilberdampf .	Hg	200	1·666	0·0245	0·0147	2·94	2·94
Sauerstoff . . .	O_2	32	1·405	0·2175	0·1544	4·95	2·47
Stickstoff . . .	N_2	28	1·405	0·2438	0·1735	4·86	2·43
Wasserstoff . .	H_2	2	1·405	3·4090	2·4263	4·85	2·43
Chlor	Cl_2	71	1·323	0·1155	0·0873	6·20	3·10
Brom	Br_2	160	1·292	0·0553	0·0428	6·84	3·42
Jod	J_2	254	1·307	0·0336	0·0257	6·52	3·26
Kohlenoxyd . .	CO	28	1·403 bei 0°	0·2450	0·1746	4·89	2·44
Stickoxyd . . .	NO	30	1·394	0·2317	0·1662	4·99	2·49
Chlorwasserstoff .	HCl	36·5	1·394	0·1940	0·1392	5·08	2·54
Bromwasserstoff .	HBr	81	1·431	0·0820	0·0573	4·64	2·32
Jodwasserstoff .	HJ	128	1·397	0·0550	0·0394	5·04	2·52
Chlorjod . . .	ClJ	162·5	1·317	0·0512	0·0389	6·32	3·16
Bromjod	BrJ	207	1·33	0·039	0·029	6·14	3·07
Kohlensäure . .	CO_2	44	1·311 bei 0°	0·1948	0·1486	6·54	2·18
,, . . .	,,	,,	1·284 b. 100°	0·2177	0·1695	7·48	2·49
Stickoxydul . .	N_2O	44	1·311 bei 0°	0·1983	0·1513	6·66	2·22
,, . . .	,,	,,	1·274 b. 100°	0·2213	0·1737	7·64	2·55
Schweflige Säure .	SO_2	64	1·248	0·1544	0·1237	7·92	2·64
Schwefelwasserstoff .	H_2S	34	1·258	0·2432	0·1933	6·57	2·19
Ammoniak . . .	NH_3	17	1·317 bei 0°	0·5009	0·3803	6·46	1·61
,, . . .	,,	,,	1·279 b. 100°	0·1319	0·4159	7·07	1·77
Grubengas . . .	CH_4	16	1·319	0·5929	0·4495	7·19	1·44
Aethylen	C_2H_4	28	1·245 bei 0°	0·3364	0·2702	7·57	1·26
,, ...	,,	,,	1·189 b. 100°	0·4189	0·3523	9·86	1·64

Die letzte Reihe (Molekularwärme, dividirt durch Atomzahl) stellt für die einfachen Gase gleichzeitig die Atomwärme dar; denn man erhält die gleichen Werthe, wenn man die specifische Wärme mit dem Atomgewicht der betreffenden Gase multiplicirt. Vergleicht man diese Werthe mit einander, so findet man nicht annähernd eine Uebereinstimmung. Die Gase zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine Gruppe — Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff — nahe übereinstimmende Werthe liefert; die andere Gruppe — Quecksilber, Chlor, Brom, Jod — zeigt entschieden grössere Werthe.

Bei den übrigen Gasen, deren Molekül aus verschiedenen Atomen besteht, erhält man ebenfalls vergleichbare Werthe, wenn man, wie es in der Tabelle geschehen ist, die Molekularwärme durch die Atomzahl dividirt. Würde das Gesetz der Atomwärmen für die Gase Geltung haben, so müssten die Zahlen der letzten Reihe gleich sein. Dies ist nicht der Fall; die Zahlen bewegen sich zwischen 3·1 und 1·3; das DULONG-PETIT'sche Gesetz hat desshalb für Gase keine annähernde

Gültigkeit, wenigstens nicht bei den Temperaturen, bei denen die specifischen Wärmen bestimmt sind. Da der Quecksilberdampf einatomig ist und da ferner das Verhältniss der specifischen Wärmen dieses Dampfes gleich 1·66 . . gefunden wurde, eine Zahl, welche mit der theoretischen Forderung übereinstimmt, so darf man annehmen, dass beim Quecksilberdampf jedenfalls keine innere Arbeit zu leisten ist, wenn derselbe bei constantem Volumen erwärmt wird. Es wird daher der Werth 2·94, der für die Atomwärme dieses Dampfes gefunden wurde, derjenige sein, welchen auch die übrigen Gase liefern müssten, wenn die theoretischen Voraussetzungen erfüllt wären. Mit Ausnahme der Gase Chlor, Brom, Jod und der Verbindungen Chlorjod und Bromjod liefern aber sämmtliche andere Gase kleinere Werthe, wie ein Blick auf die letzte Verticalreihe ergiebt.

Wenn das DULONG-PETIT'sche Gesetz für die Gase Geltung hätte, liesse sich das Verhältniss der specifischen Wärmen ableiten[1]) und mit dem beobachteten Werthe vergleichen.

Setzt man

$$c_v' = c_v d',$$

so wird

$$c_v' = \frac{a}{\varkappa - 1},$$

wie pag. 374 Anmerk. abgeleitet ist. Es bedeutet hier c_v' die specifische Wärme irgend eines Gases, bezogen auf dasjenige Volumen, welches das Volumen der Gewichtseinheit Luft darstellt. Die Grössen c_v' beziehen sich also auf gleiche Volumina der Gase. Da aber nach dem AWOGADRO'schen Gesetz in dem gleichen Volumen verschiedener Gase (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) eine gleiche Anzahl Moleküle vorhanden ist, so sind die Grössen c_v' den Wärmemengen proportional, welche die einzelnen Moleküle verschiedener Gase zu ihrer Erwärmung um 1° bedürfen. Für die Grösse a der obigen Gleichung wurde von uns (pag. 372) der Werth 0·06795 abgeleitet. Da aber in der Tabelle für $\varkappa$ die specifischen Wärmen in der alten Einheit mitgetheilt sind, setzen wir $a = 0{\cdot}0685$ (vergl. pag. 374 Anmerk.). Wir erhalten somit

$$c_v' = \frac{0{\cdot}0685}{\varkappa - 1}.$$

Für Quecksilberdampf ist $\varkappa = 1{\cdot}66$ . . , somit

$$c_v' = 0{\cdot}1027.$$

Für ein Gasmolekül, welches n Atome enthält, müsste desshalb unter der Annahme des DULONG-PETIT'schen Gesetzes

$$c_v' = n \cdot 0{\cdot}1027$$

sein, und daher wird

$$\varkappa = 1 + \frac{0{\cdot}0685}{n \times 0{\cdot}1027} = 1 + \frac{2}{3n}.$$

Für ein zweiatomiges Gas wird somit

$$\varkappa = 1{\cdot}33 \ldots$$

Dies ist in Uebereinstimmung mit dem von MAXWELL abgeleiteten Werthe. Für sämmtliche zweiatomige Gase, mit Ausnahme der früher genannten, ist aber der empirisch bestimmte Werth von $\varkappa$ grösser als 1·33 . .

Für dreiatomige Gase wird

$$\varkappa = 1{\cdot}22 \ldots$$

Alle Gase mit dreiatomigen Molekülen zeigen oben grössere Werthe für $\varkappa$, als 1·22 . .

[1]) Vergl. WÜLLNER, Experimentalphys. III Bd., pag. 598. 1885.

Erinnert man sich der Beziehung

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\varkappa - 1),$$

so folgt, dass $\frac{K}{H}$ grösser ist, als nach dem DULONG-PETIT'schen Gesetz zulässig erscheint, oder die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ist zu gross gegenüber der gesammten lebendigen Kraft, also auch gegenüber der lebendigen Kraft der intramolekularen Bewegung.

Dass die Verfolgung einer Gedankenreihe, die von dem nicht zutreffenden DULONG-PETIT'schen Gesetze ausgeht, ebenfalls zu Resultaten führt, die mit der Beobachtung in Widerspruch stehen, war zu erwarten.

Indessen ist zu bemerken, dass das in der Tabelle angegebene Zahlenmaterial an einer Ungleichmässigkeit leidet, die darin besteht, dass nur für wenige Gase die Abhängigkeit der specifischen Wärme und der Grösse $\varkappa$ von der Temperatur bestimmt ist.

D. Specifische Wärme der Dämpfe.

Die ersten Versuche über die specifische Wärme der Dämpfe verdankt man REGNAULT[1]). Die Untersuchung der Dämpfe ist, wie REGNAULT hervorhebt, mit noch grösseren Schwierigkeiten verknüpft, wie die Untersuchung der Gase. Wenn man nicht im Stande ist, die Temperatur des Calorimeters, in welchem die Abkühlung der Dämpfe vor sich geht, höher zu halten, als die Condensationstemperatur der Dämpfe, so wird eben eine Condensation der Dämpfe im Calorimeter eintreten und man erhält dann in der vom Calorimeter aufgenommenen und gemessenen Wärme die Summe dreier Grössen, nämlich 1) die Wärmemenge, welche der Dampf abgiebt, während er sich von seiner Anfangstemperatur bis zu seiner Condensationstemperatur abkühlt, 2) die Wärmemenge, welche der Dampf während der Condensation abgiebt, 3) die Wärmemenge, welche der flüssig gewordene Dampf, d. h. die Flüssigkeit abgiebt, während sie sich von der Condensationstemperatur bis zur Temperatur des Calorimeters abkühlt. Nur die erste dieser drei Grössen ist für die gesuchte specifische Wärme des Dampfes maassgebend und da sie in den meisten Fällen nur klein gegenüber den beiden anderen Grössen ist, so ist das Resultat mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Selbst wenn man die Verdampfungswärme und die specifische Wärme der Flüssigkeit genau kennen würde, und so im Stande wäre, die beiden zuletzt genannten Grössen genau zu berechnen, würde die in der angegebenen Weise ausgeführte Beobachtung doch nur einen Mittelwerth für die specifische Wärme des Dampfes liefern, in welchen die specifische Wärme des Dampfes in unmittelbarer Nähe der Condensationstemperatur eingehen würde. Um diesen Schwierigkeiten möglichst zu begegnen, verfuhr REGNAULT folgendermaassen. Es wurden zwei Versuche unter möglichst gleichen Umständen ausgeführt; bei dem ersten Versuch wurde der Dampfstrom, der in einer Retorte entwickelt war, in einem Erwärmungsapparat bis zur Temperatur t_1 erhitzt, dann in dem Calorimeter abgekühlt und die abgegebene Wärme Q_1 bestimmt; bei dem zweiten Versuch wurde der Dampf bis zur Temperatur t_2 erhitzt und die an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge Q_2 ermittelt. Die Temperaturen t_1 und t_2 waren höher als die Siedetemperatur des Dampfes, ferner wurde die Differenz $(t_2 - t_1)$ möglichst gross gewählt.

---

[1]) REGNAULT, Mém. de l'Acad. 26, pag. 163. 1862.

Beziehen sich in beiden Versuchen die Wärmemengen Q auf die Gewichtseinheit Dampf, so stellt die Differenz $Q_1 - Q_2$ die Wärmemenge dar, die der Dampf bei der Abkühlung von t_1 auf t_2 abgegeben hat. Bezeichnet man daher die mittlere specifische Wärme des Dampfes zwischen t_1^0 und t_2^0 mit c, so ist:

$$Q_1 - Q_2 = c(t_1 - t_2).$$

Da die Differenz $Q_1 - Q_2$ nur klein ist, so haben geringe Fehler in diesen Grössen einen bedeutenden Einfluss auf c; folgende Beispiele aus REGNAULT's Beobachtungen zeigen[1]) dies.

	Q_1	Q_2	t_1	t_2
Wasser	696·41	647·93	231·11	127·70
Aether	196·98	117·60	229·68	65·20
Chloroform	97·357	79·980	228·38	117·46.

Wenn daher z. B. in Q_1 nur ein Fehler von $1\frac{0}{0}$ gemacht wird, so hat dies auf c einen Einfluss von $12\frac{0}{0}$ beim Wasser, $3\frac{0}{0}$ beim Aether und $4{\cdot}5\frac{0}{0}$ beim Chloroform.

Die Resultate REGNAULT's sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, indem bei wenig auseinander liegenden Temperaturen die Mittelwerthe gebildet wurden.

Dämpfe	Formel	Dichte bezogen auf Luft = 1	Temperaturgrenzen t_1	Temperaturgrenzen t_2	Specifische Wärme
Wasser	H_2O	0·6219	220·9	128·1	0·4776
Aether	$C_4H_{10}O$	2·5573	224·0	69·6	0·4796
Aethyl-Alkohol . .	C_2H_6O	1·5890	220·1	107·5	0·4534
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	2·6258	147	80	0·1534
„ .			193	80	0·1602
„ .			193	66	0·1544
„ .			229	80	0·1613
Benzin	C_6H_6	2·6942	217·7	116	0·3754
Terpentinöl . . .	$C_{10}H_{16}$	4·6878	249·0	179·1	0·5061
Methyl-Alkohol . .	CH_4O	1·1055	223·3	101·4	0·4580
Cyanäthyl	C_3H_6N		220·9	113·8	0·4262
Bromäthyl	C_2H_5Br	3·7058	196·4	77·7	0·1896
Schwefeläthyl . . .	$C_4H_{10}S$	3·1101	223·1	120·1	0·4008
Essigäther . . .	$C_4H_8O_2$	3·0400	218·6	114·6	0·4008
Aceton	C_3H_6O	2·0036	233·7	129·2	0·4125
Aethylenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	3·4174	221·3	110·9	0·2293
Chloroform . . .	$CHCl_3$	4·1244	238·4	117·4	0·1566
Brom	Br_2	5·4772	228·2	82·9	0·05552
Chlorsilicium . . .	$SiCl_4$	5·8833	233·8	89·9	0·1322
Phosphortrichlorid .	PCl_3	4·7464	246·0	111·4	0·1347
Arsenchlorür . . .	$AsCl_3$	6·2667	267·9	158·8	0·1122
Tetrachlorür . . .	$TiCl_4$	6·6402	271·7	162·0	0·1289
Zinnchlorür . . .	$SnCl_4$	8·9654	273·3	149·3	0·0939

In der vorstehenden Tabelle sind nur für die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs mehrere Werthe, welche sich auf verschiedene Temperaturgrenzen beziehen, angegeben. Bei den übrigen Dämpfen ist der Unterschied der Temperatur-

[1]) WIEDEMANN, WIED. Ann. 2, pag. 196. 1877. Beim Aether ist irrthümlich 795·98 statt 196·98 für Q_1 angegeben.

grenzen in den Versuchsreihen so gering, dass sich keine Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur daraus erkennen lässt. Erst die Versuche von E. WIEDEMANN[1]) haben die Frage über die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Dämpfe von der Temperatur aufgenommen und für einige Substanzen zu einem gewissen Abschluss geführt. Die REGNAULT'sche Methode ist hierfür nicht geeignet, da man dabei zu so hohen Temperaturen aufsteigen müsste, dass sehr grosse Schwierigkeiten sich ergeben würden, wodurch die Sicherheit dieser feineren Bestimmungen in Frage gestellt würde. WIEDEMANN hat desshalb seine Messungen so angestellt, dass der Dampf sich nicht im Calorimeter condensiren konnte, sondern dasselbe in Gasform durchströmte. Dazu wurde der Erwärmungsapparat und der Abkühlungsapparat im Calorimeter so weit evacuirt, dass bei dem vorhandenen Druck und bei der gegebenen Temperatur des Calorimeters in dem letzteren kein Dampf sich niederschlagen konnte. Nachdem der Dampf das Calorimeter verlassen hatte, wurde er in einem Apparat, der von einer Kältemischung umgeben war, zur Condensation gebracht. WIEDEMANN erreichte so, dass die von dem Calorimeter empfangene Wärme nur von der specifischen Wärme des Dampfes (nicht auch von der Condensationswärme) abhing, und dass man leicht durch Veränderung der Anfangstemperatur die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Dampfes von der Temperatur bestimmen konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate von E. WIEDEMANN mitgetheilt.

Dämpfe	Formel	Dichte bezogen auf Luft = 1	Temperaturgrenzen t_1	t_2	Mittlere spec. Wärme c_{t_1, t_2}	Spec. Wärme des Damp. bei 0°	2α für Dampf	Spec. Wärme d. Flüssigkeit bei 0°	2α für Flüssigkeit
Chloroform .	$CHCl_3$	4·192	117·5	26·9	0·1441	0·1341	0·0001354	0·2323	0·00010143
			189·8	28·3	0·1489				
Bromäthyl .	C_2H_5Br	3·7316	116·4	27·9	0·1611	0·1354	0·0003560		
			189·5	29·5	0·1744				
Benzin . .	C_6H_6	2·6943	115·1	34·1	0·2990	0·2237	0·0010228	0·3798	0·0014400
			179·5	35·2	0·3325				
Aceton . .	C_3H_6O	2·0220	110·1	26·2	0·3468	0·2984	0·0007738	0·5064	0·0007930
			179·3	27·3	0·3740				
Essigäther .	$C_4H_8O_2$	3·0400	113·4	32·9	0·3574	0·2738	0·0008700	0·5274	0·0010464
			188·8	34·5	0·3709				
Aether . .	$C_8H_{10}O$	2·5563	111·0	25·4	0·4280	0·3725	0·0008536	0·5290	0·0005916
			188·8	26·8	0·4618				

Stellt man die specifische Wärme bei der Temperatur t durch die Gleichung

$$c_t = c_0 + 2\alpha t$$

dar, so giebt 2α ein Maass für die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur; in der Tabelle ist 2α mitgetheilt. Berechnet man aus den obigen Angaben die mittleren specifischen Wärmen in den Temperaturgrenzen, in denen die Beobachtungen von REGNAULT liegen, so zeigt sich eine genügende Uebereinstimmung.

---

[1]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 2, pag. 195. 1877.

Eine Vergleichung der specifischen Wärmen des Dampfes und der entsprechenden Flüssigkeit ergiebt, dass die beiden Grössen ungefähr parallel gehen; je grösser die specifische Wärme der Flüssigkeit ist, um so grösser ist auch diejenige des Dampfes; ferner ist die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur in beiden Aggregatzuständen nur wenig verschieden.

Um für die Dämpfe die Molekularwärme in der gleichen Weise zu berechnen wie früher (vergl. Tabelle pag. 387) für die Gase, ist die Kenntniss des Verhältnisses $\varkappa$ der specifischen Wärmen nöthig. Die Grösse $\varkappa$ ist aber nur für wenige Dämpfe, auf die wir später zurückkommen, experimentell bestimmt; man ist deshalb darauf angewiesen, den Werth c_v zu berechnen. Nach der Formel

$$(c_p - c_v)d' = a,$$

wo d' die Dichte des Dampfes, bezogen auf Luft gleich 1 bezeichnet und a eine Constante bedeutet, ist c_v von CLAUSIUS berechnet; a ist gleich 0·0691 gesetzt. Aus dem so bestimmten Werth c_v ergiebt sich dann $\varkappa$, welches der Vollständigkeit halber hier schon mit angeführt wird, unmittelbar.

Die folgende Tabelle zeigt die gleiche Anordnung wie Tabelle pag. 387.

1 Dämpfe	2 Formel	3 Molekulargewicht	4 Verhältniss der spec. Wärmen $\varkappa$	5 Specifische Wärme bei constantem Druck c_p	6 Specifische Wärme bei const. Volumen c_v	7 Molekularwärme. Produkt auch 3 u. 6	8 Molekularwärme dividirt durch Atomzahl
Wasser	H_2O	18	1·306	0·4750	0·3637	6·56	2·19
Aether	$C_4H_{10}O$	74	1·060	0·4810	0·4540	33·59	3·05
Aethylalkohol . .	C_2H_6O	46	1·107	0·4513	0·4078	18·76	2·08
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	76	1·200	0·1575	0·1312	9·97	3·32
Benzin	C_6H_6	78	1·073	0·3754	0·3467	27·17	2·26
Terpentinöl . . .	$C_{10}H_{16}$	136	1·030	0·5061	0·4914	66·83	2·57
Methyl-Alkohol . .	CH_4O	32	1·159	0·4580	0·3950	12·64	2·11
Cyanäthyl	C_3H_6N	56	1·093	0·4255	0·3892	21·80	2·18
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	1·113	0·1816	0·1631	17·78	2·29
Schwefeläthyl . .	$C_4H_{10}S$	90	1·058	0·4005	0·3785	34·04	2·27
Essigäther . . .	$C_4H_8O_2$	88	1·060	0·4008	0·3781	33·27	2·37
Aceton	C_3H_6O	58	1·090	0·4125	0·3783	21·94	2·19
Aethylenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	98·9	1·109	0·2293	0·2093	20·44	2·55
Chloroform . . .	$CHCl_3$	119·4	1·118	0·1568	0·1403	16·81	3·36
Brom	Br_2	160	1·310	0·05518	0·0424	6·78	3·39
Chlorsilicium . . .	$SiCl_4$	169·8	1·097	0·1329	0·1211	20·56	4·11
Phosphortrichlorid .	PCl_3	137·4	1·122	0·1346	0·1200	16·49	4·12
Arsenchlorür . . .	$AsCl_3$	181·4	1·110	0·1122	0·1011	18·34	4·59
Titanchlorid . . .	TCl_4	189·8	1·087	0·1263	0·1162	22·05	4·01
Zinnchlorid . . .	$SnCl_4$	259·8	1·087	0·0939	0·0864	22·45	4·49

Eine Vergleichung der in der letzten Verticalreihe befindlichen Zahlen, welche die Molekularwärmen, dividirt durch die Zahl der im Molekül vereinigten Atome, darstellt, bestätigt das bei den Gasen gewonnene Resultat: die Werthe sind keineswegs constant, sondern liegen zwischen 4·5 und 2·0; die Atomwärme der einzelnen Atome ist also verschieden. Dass aber die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur eine bedeutende Rolle spielt, zeigt die folgende Zusammenstellung, welche die Berechnung der von E. WIEDEMANN beobachteten Dämpfe, und zwar für die Temperatur 0°, wiedergiebt.

1 Dämpfe	2 Molekularformel	3 Molekulargewicht	4 Verhältniss der spec. Wärmen $\varkappa$	5 Spec. Wärme b. const. Druck für 0° c_p	6 Spec. Wärme b. const. Volumen bei 0° c_v	7 Molekularwärme. Produkt aus 3 u. 6	8 Molekularwärme dividirt durch Atomzahl
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	76	1·248	0·1315	0·1054	8·01	2·67
Chloroform . . .	$CHCl_3$	119·4	1·139	0·1342	0·1178	14·05	2·81
Bromäthyl . . .	C_2H_5Br	109	1·159	0·1354	0·1168	12·70	1·59
Aceton	C_3H_6O	58	1·132	0·2984	0·2636	15·29	1·53
Benzin	C_6H_6	78	1·129	0·2237	0·1981	15·46	1·29
Essigäther . . .	$C_4H_8O_2$	88	1·094	0·2619	0·2394	21·07	1·50
Aether	$C_4H_{10}O$	74	1·078	0·3725	0·3455	25·57	1·70

Da die specifische Wärme der Dämpfe mit wachsender Temperatur wächst, sind die entsprechenden Werthe von E. WIEDEMANN, welche sich auf 0° beziehen, kleiner als die REGNAULT'schen; da aber ferner die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur für die verschiedenen Dämpfe nicht gleich ist, zeigen auch die Quotienten der Werthe bedeutende Unterschiede. Nimmt man z. B. Chloroform und Aether, so ist nach den REGNAULT'schen Zahlen (in Spalte 8) der Quotient gleich $\frac{3{\cdot}36}{3{\cdot}05} = 1{\cdot}10$; nach WIEDEMANN dagegen $\frac{2{\cdot}81}{1{\cdot}70} = 1{\cdot}53$.

Ferner ist zu beachten, dass die Gleichung, welche den Werth c_v liefert, für Dämpfe, die von dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze abweichen, nicht strenge richtig ist, sodass auch hierdurch ein Unsicherheitscoëfficient in die Werthe hineingebracht wird. Wie schon erwähnt, ist nur für wenige Dämpfe das Verhältniss $\varkappa$ experimentell bestimmt. P. A. MÜLLER[1]) hat nach der Methode der schwingenden Säulen (pag. 379) eine grössere Anzahl Dämpfe und Gase untersucht; die beobachteten Werthe, soweit sie oben vorkommen, sind unten mitgetheilt. Ferner wurde durch W. JAEGER[2]) aus der Schallgeschwindigkeit für die Dämpfe von Wasser, Alkohol und Aether $\varkappa$ ermittelt.

Dämpfe von	Werthe von $\varkappa$ nach MÜLLER	Temp.	JÄGER	Temp.	REGNAULT berechnet	Temp.	WIEDEMANN ber.	Temp.
Wasser			1·330	95°	1·306	174°		
Alkohol			1·133	54°	1·107	164°		
Aether	1·029	34°	1·097	20°	1·060	147°	1·078	0°
Schwefelkohlenstoff .	1·189	30°			1·208	134°		
					1·248	0°		
Chloroform . . .	1·110	30°			1·118	178°	1·139	0°
Aethylenchlorid . .	1·085	42°			1·109	166°		

Sieht man von dem MÜLLER'schen Werthe für Aether ab, so stimmen die Resultate von Beobachtung und Rechnung genügend überein.

Jedenfalls ergiebt sich hiernach, dass die Atomwärme bei den Gasen und Dämpfen für die verschiedenen Atome verschieden ist, sodass das DULONG-PETIT'sche Gesetz für die Gase und Dämpfe nicht zutrifft. Ferner beweist die bei einzelnen Substanzen beträchtliche Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur, dass wir in der empirisch bestimmten specifischen Wärme für diese Substanzen nicht die wahre specifische Wärme im Sinne von CLAUSIUS vor uns

[1]) P. A. MÜLLER, WIED. Ann. 18, pag. 94. 1883.

[2]) W. JAEGER, WIED. Ann. 36, pag. 165. 1889.

haben, sondern dass ein Theil der zugeführten Wärme zur Arbeitsleistung innerhalb des Moleküls verwandt wird[1]).

E. Specifische Wärme der Gase und Dämpfe bei sehr hoher Temperatur.

Die bisher mitgetheilten Versuche über die specifische Wärme der Gase bewegen sich nur in dem Temperaturintervall von etwa — 30° bis + 200°. Es ist neuerer Zeit gelungen auf einem indirekten Wege bis zu viel höheren Temperaturen zu gelangen. MALLARD und LE CHATELIER[2]) brachten in einem eisernen Cylinder ein Gasgemisch von bekannter Zusammensetzung zur Explosion und bestimmten durch ein Manometer den erzeugten Maximaldruck. Aus diesem Maximaldruck ermittelten sie mit Berücksichtigung der Abkühlung die Verbrennungstemperatur und mit Hilfe der letzteren konnten sie die mittlere specifische Wärme des Gasgemisches bei constantem Volumen ableiten.

Wurde einem explosiven Gasgemisch ein gleiches Volumen der Gase Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlenoxyd beigefügt, so verminderte sich der Maximaldruck um die gleiche Grösse, d. h. die Verbrennungstemperatur bleibt die gleiche, wenn ein beliebiges Volumen eines der genannten Gase durch ein gleiches Volumen eines anderen der erwähnten Gase ersetzt wird. Daraus folgt, dass die mittlere Molekularwärme der Gase N_2, O_2, H_2 und CO bei constantem Volumen bis zu Temperaturen von etwa 2000° die gleiche ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Molekularwärme dieser Gase, wie Tabelle pag. 387 schon ergeben hat, ebenfalls sehr nahe übereinstimmend und zwar gleich 4·9. Ferner ergab sich, dass die Molekularwärme mit wachsender Temperatur zunimmt[3]), wie MALLARD und LE CHATELIER unter Benutzung der Versuchsresultate von SARRAU und VIEILLE mit Sicherheit nachweisen konnten, und zwar auch für die oben genannten Gase, bei denen eine Zunahme bis 200° von REGNAULT resp. E. WIEDEMANN nicht nachweisbar war. Bezeichnet man die Molekularwärmen bei t^0 mit $m \cdot c_t$, so ergab sich unter Zugrundelegung der Messungen von REGNAULT und WIEDEMANN für die Molekularwärme bei constantem Volumen für N_2, O_2, H_2 und CO

$$m \cdot c_t = 4{\cdot}76 + 0{\cdot}00244\, t.$$

Nach dieser Formel wird die mittlere Molekularwärme zwischen 0 und 100° gleich 4·88, und zwischen 0° und 200° gleich 5·00.

Für Kohlensäure und Wasserdampf ebenfalls bei constantem Volumen finden dieselben Forscher

$$\text{Kohlensäure} \quad . \quad . \quad m \cdot c_t = 6{\cdot}50 + 0{\cdot}00774\, t,$$
$$\text{Wasserdampf} \quad . \quad . \quad m \cdot c_t = 5{\cdot}78 + 0{\cdot}00572\, t.$$

Die Formel für Kohlensäure lässt eine genauere Vergleichung zu, indem einerseits die Abhängigkeit der specifischen Wärme bei constantem Druck durch Versuche von REGNAULT und E. WIEDEMANN bekannt ist und andererseits das Verhältniss der specifischen Wärmen bei 0° und 100° durch WÜLLNER be-

---

[1]) Der Zusammenhang zwischen der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der gesammten Energie, ebenso die Energie der Atome im Verhältniss zur Gesammtenergie, auf die wir früher nur beim Quecksilberdampf näher eingegangen sind, ist in der kinetischen Theorie der Gase für die einzelnen Gase näher zu behandeln.

[2]) MALLARD und LE CHATELIER, Compt. rend. 93, pag. 962, 1014, 1076. 1881.

[3]) MALLARD und LE CHATELIER, Séanc. Soc. de Phys. 1888, pag. 308. — Vergl. auch VIEILLE, Compt. rend. 96, pag. 1358. 1883, — sowie BERTHELOT und VIEILLE, Compt. rend. 98, pag. 545 etc. 1884.

stimmt wurde. Ferner ist durch die schon erwähnten Versuche von BERTHELOT und VIEILLE für Kohlensäure die Formel

$$m \cdot c_t = 19{\cdot}1 + 0{\cdot}0030(t - 2000)$$

aufgestellt. Aus der folgenden Tabelle ist das Vergleichsresultat zu ersehen:

Molekularwärme $m \cdot c_t$ der Kohlensäure bei constantem Volumen			
Temperatur	Nach Beobachtungen von E. WIEDEMANN und WÜLLNER (vergl. Tabelle pag. 387)	Nach der Formel von MALLARD und LE CHATELIN	Nach der Formel von BERTHELOT und VIEILLE
0°	6·54	6·50	—
100°	7·48	7·27	—
2000°	—	21·98	19·1
3000°	—	29·72	22·1

Wie man sieht, sind in den höheren Temperaturen die Differenzen recht bedeutend, während in den niedrigeren Temperaturen die Resultate sich gut anschliessen.

CHATELIER hat bemerkt, dass die Molekularwärmen mit abnehmender Temperatur sich dem gleichen Grenzwerth nähern, und die Hypothese aufgestellt, dass beim absoluten Nullpunkt (—273°) die Molekularwärmen der Gase einander gleich seien[1]). Aus den obigen Formeln erhält man bei der Temperatur — 273° für die Molekularwärmen bei constantem Volumen:

	$m \cdot c_{-273}$
Gase, H_2, N_2, O_2, CO .	4·10
Kohlensäure	4·39
Wasserdampf	4·22.

Ferner wurde von CHATELIER die entsprechende Beziehung für die Molekularwärmen bei constantem Druck aufgestellt[1]), so dass

$$m \cdot c_p = 6{\cdot}5 + aT$$

die Molekularwärme bei constantem Druck wiedergiebt. Es bedeutet hier T die absolute Temperatur und a eine Constante, welche für die Gase H_2, N_2, O_2, CO den gleichen Werth 0·0008 hat, für die anderen Gase aber verschiedene Werthe besitzt. Diese Werthe von a sind um so grösser, je zusammengesetzter das Molekül ist. Die Formel wurde an E. WIEDEMANN's Beobachtungen, die sich auf die specifischen Wärmen und deren Abhängigkeit von der Temperatur beziehen, geprüft. Die genannten Beobachtungen liefern in den meisten Fällen die mittlere specifische Wärme in zwei Temperaturintervallen, etwa zwischen 25 und 100° und zwischen 25° und 200°. Es wurde nun die Constante a so bestimmt, dass diese Beobachtungen möglichst dargestellt wurden, was gut gelang. Für Aether ($C_4H_{10}O$) hatte die Constante a den grössten Werth, nämlich 0·0736.

Die obige Beziehung, nach welcher beim absoluten Nullpunkt die Molekularwärmen der verschiedenen Gase und Dämpfe den gleichen Werth haben sollen, hat wenig innere Wahrscheinlichkeit; mit dem DULONG-PETIT'sche Gesetz, nach welchem die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen sein müsste, steht die Beziehung in direktem Widerspruch. Wenn nun auch das DULONG-PETIT'sche Gesetz sich für Gase nicht bestätigt findet, so ist es doch unwahrscheinlich, dass für die Gase eine Beziehung bestehen sollte, auf die der Bestand

[1]) CHATELIER, Compt. rend. 104, pag. 1780. 1887; Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 456. 1887.

des Moleküls ganz ohne Einfluss ist. Dazu kommt aber noch ein schwer wiegender Umstand. Nach der obigen Formel wächst die Molekularwärme stetig mit wachsender Temperatur, und der kleinste Werth, den die Molekularwärme bei constantem Druck überhaupt annehmen kann, ist 6·5. Beim Quecksilberdampf wird aber die Molekularwärme bei constantem Druck in Temperaturen über 0° gleich $200 \times 0{\cdot}0245 = 4{\cdot}9$. Dieser Werth ist zu klein gegenüber der obigen Beziehung; wenn man daher nicht annehmen will, dass die specifische Wärme des Quecksilberdampfes entgegen dem Verhalten aller anderen Gase und Dämpfe mit wachsender Temperatur abnimmt, so lässt sich das experimentell gesicherte Resultat über den Quecksilberdampf mit der obigen Beziehung nicht vereinigen. A. Winkelmann.

Das mechanische Wärmeäquivalent.

I. Definition und erste Messungen.

Dass beim Abdrehen und Bohren von Metallen eine erhebliche Steigerung der Temperatur sowohl des Werkzeugs, wie des abgedrehten oder gebohrten Körpers, wie auch der Spähne entsteht, war eine Beobachtung, die wohl schon seit sehr langer Zeit gemacht war und die als allgemein bekannt anzusehen ist. Man erklärte sich diese Erscheinung, in der Meinung, dass die Wärme an sich nicht erzeugbar wie nicht zerstörbar sei, dadurch, dass man annahm, bei dieser Bearbeitung werde die specifische Wärme des Materials und der Spähne vermindert, wodurch natürlich eine Temperaturerhöhung hervorgebracht werden müsse. Wie gross aber die dabei entstehende Temperaturerhöhung sein könne und wie wenig die Annahme einer Veränderung der specifischen Wärme zur Erklärung genüge, zeigte zuerst Graf Rumford[1]). Beim Bohren von Kanonen in München fand er, dass die grosse Wärmemenge, welche dabei auftrat, nicht einem Wechsel in der specifischen Warme zugeschrieben werden könne, und sprach es zuerst scharf aus, dass es die Bewegung des Bohrers (die Arbeit, die dieser leiste) wäre, welche in Wärme sich verwandelt. Aus den quantitativen Messungen, die Rumford anstellte, lässt sich auch ein ziemlich roher Werth für die Zahl der Arbeitseinheiten berechnen, welche eine Wärmeeinheit (Calorie) hervorbringen. Man bezeichnet diejenige Zahl von Arbeitseinheiten (Kilogrammetern, Fusspfunden, Ergs) welche 1 Calorie erzeugen, als das mechanische Wärmeäquivalent. Nun giebt Rumford bei dem dritten Versuch, bei dem er in das Bohrloch Wasser gebracht und dessen Erwärmung gemessen hatte, an, dass die Gesammtmenge eiskalten Wassers, welche im Laufe von 2 Stunden und 30 Minuten auf 180° F. erwärmt werden konnte, 26·58 engl. Pfund betrage. Er giebt zugleich an, dass die Maschine, welche den Bohrer bewegt habe, leicht durch ein Pferd getrieben werden könne, obwohl dabei zwei Pferde angewandt waren.

Da nun eine Pferdekraft 75 Kilogrammmeter per Secunde leistet, so ist die in diesem Versuche aufgewendete Arbeit

$$75 \times 150 \times 60 = 675000 \text{ Kilogrammeter.}$$

Diese Arbeit erwärmte 26·58 Pfund engl. = 12·066 Kilo um 100° C., erzeugte also 1206·6 Calorien, so dass das mechanische Wärmeäquivalent sich daraus berechnet zu

---

[1]) Rumford, Phil. Trans. 1798, pag. 286.