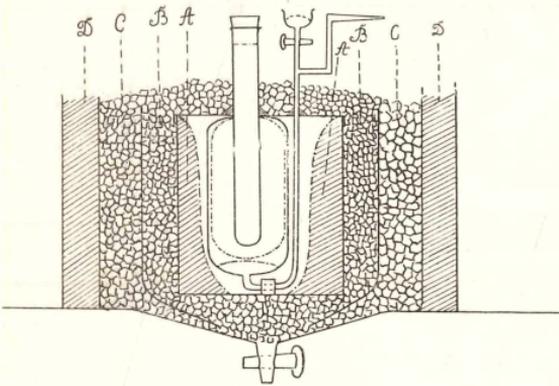
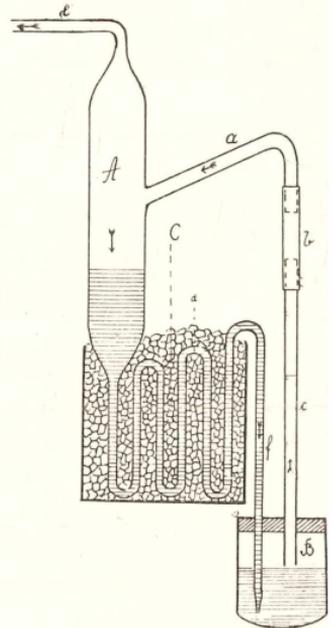


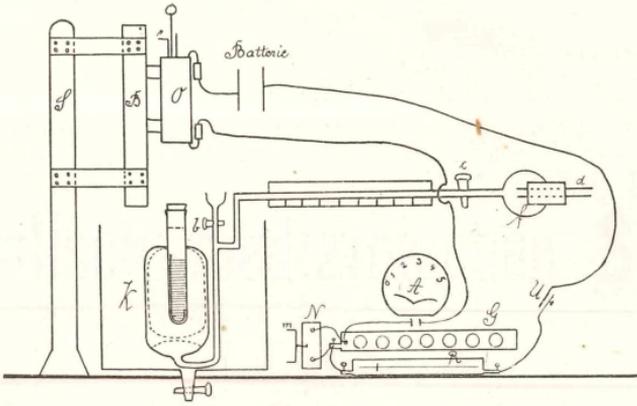
Figur 1.



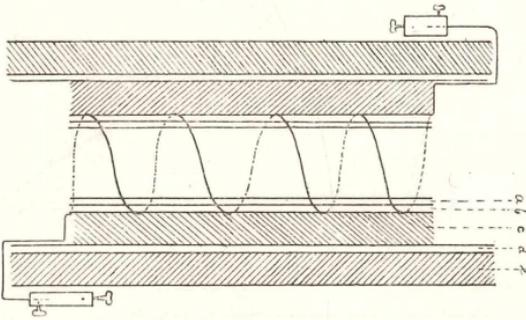
Figur 2.



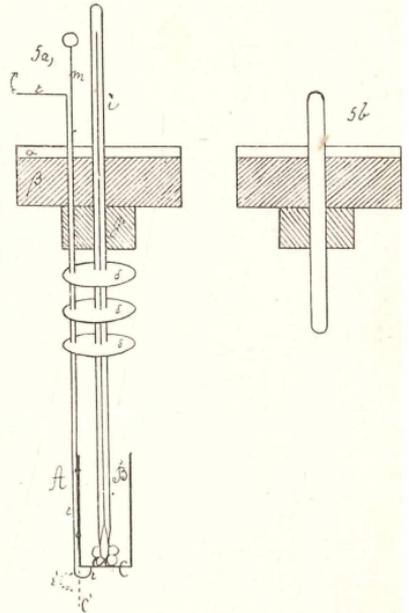
Figur 3.



Figur 6.



Figur 4.



Figur 5.

Die Abhängigkeit der specifischen Wärme fester Körper von der Temperatur.

Von Gerhard Lindner.

Aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.

Nach den Versuchen von Dulong, Petit und Anderen ist die specifische Wärme keine constante Größe; sie ändert sich vielmehr mit der Temperatur. Bis jetzt liegen nur verhältnißmäßig wenige Beobachtungen vor, welche die Abhängigkeit der specifischen Wärme von festen Körpern von der Temperatur erkennen ließen. Von den älteren Litteraturen seien hier folgende Arbeiten erwähnt:

1. Dulong-Petit, Ann. de chim. et de phys. 7, p. 113.
2. Regnault, Fortschritte d. Physik V, p. 230.
3. Bède, Fortschritte d. Physik, 1855, XI, p. 379ff.
4. Byström, Fortschritte der Physik, 1860, XVI, p. 369.
5. Pionchon, Compt. rend. 89, p. 702.
6. H. F. Weber, Poggendorf Ann. CLIV, 367—423, 553—582.
7. O. Ehrhardt, Wiedem. Ann. XXIV, 315—358.
8. Le Verrier, Fortschritte d. Physik, 1893, 49 II, p. 368.
9. J. Richards, Fortschritte d. Physik, 1892, 48 II, p. 347f.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Eilhard Wiedemann habe ich die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur bei einer Reihe von festen Körpern untersucht. Die Untersuchungen selbst stellte ich mit dem Eiscalorimeter von Bunsen an. Während ich noch mit den Vorarbeiten beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Herrn Bontschew¹⁾, in welcher die Brauchbarkeit des Eiscalorimeters angezweifelt

1) W. Bontschew, Ueber die Abhängigkeit der spec. Wärme des festen Aluminiums von der Temperatur. Inaugural-Diss., Zürich 1901.

wurde. Es war nun für mich zunächst wichtig, dieses Resultat, das allen bisherigen Beobachtungen mit dem Eiscalorimeter widersprach, nachzuprüfen (vergl. den Abschnitt „Prüfung der Methode“).

Apparate und Versuchsanordnung.

1. Das Eiscalorimeter. Bei meinen Beobachtungen verwendete ich das Eiscalorimeter von Bunsen¹⁾ (s. Tafel Lindner, Fig. 1). Im Anschluß an die Arbeiten von E. Reichert²⁾ und J. Thomson³⁾ habe ich demselben folgende Gestalt gegeben. Bei *B* u. *C* (Fig. 1) brachte ich gut schließende Schiffe an, sodaß der Theil *BC* und die Ablesecapillare *e*, jedes getrennt für sich, abgenommen werden konnten; die Schiffe wurden mit starken Gummibändern zusammengehalten. Das Rohr *h* endete in einem kugelförmigen, oben offenen Gefäße *c*, unterhalb dessen das Rohr durch einen Hahn *a* verschließbar war. An *h* war seitwärts die zweimal rechtwinklig gebogene Capillare *i* angesetzt. Die Höhe von *i* war so gewählt, daß *i* gerade über das Quecksilberniveau in *c* herausragte, damit bei Oeffnung des Hahnes *a* das Quecksilber in *e* nach *c* zurückfließen konnte. Am Ende der Capillare *e* war mit einem luftdichten Gummischlauch das kugelförmige Gefäß *d*, welches durch den Hahn *b* verschließbar ist, angeschlossen. Auf der anderen Seite von *d* war mittelst eines Korkes ein Glasrohr *f* eingesetzt, welches bei Function des Apparates mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden wurde. Die von Schuller und Wartha⁴⁾ angewandte Bestimmung der Volumverminderung durch Wägung war für meine Zwecke nicht gut brauchbar, weshalb ich die von Bunsen angegebene Form verwendete.

Um das Calorimeter mit luftfreiem Wasser zu füllen, wandte ich folgendes Verfahren an. Das sorgfältig gereinigte und mit destillirtem Wasser gefüllte Calorimeter wurde umgekehrt in ein Gefäß reinen Wassers gestellt. Bei *B* (Fig. 1)

1) Bunsen, Poggend. Ann. 141, p. 1 ff. 1870.

2) E. Reichert, Carl, Repertorium der Physik für physikal. Technik, Band XII, Atlas Tafel V, Text p. 77 ff.

3) J. Thomson in Winkelmann's Handbuch der Physik II, 2, p. 615 f.

4) Schuller u. Wartha, Wiedem. Ann. II, 359. 1877.

setzte ich mittelst eines Schliffes einen von kaltem Wasser umspülten Kühler an und ließ am anderen Ende desselben eine Wasserstrahlluftpumpe schwach saugen. Dadurch wurde die Luft fortgenommen, der mitgerissene Wasserdampf aber im Kühler condensirt und floß bei schwacher Neigung des Calorimeters in dasselbe zurück. War auf diese Weise rasch alle Luft aus dem Calorimeterwasser entfernt, so wurde der Kühler abgenommen und das nun freie Ende in ein mit ausgekochtem destillirten Wasser gefülltes Becherglas gesenkt. Nach weiteren 10 Minuten wurde das Sieden unterbrochen und in das Gefäß, in welchem das Calorimeter ausgekocht wurde, langsam und vorsichtig kaltes Wasser nachgegossen, um die Abkühlung des Calorimeterwassers zu beschleunigen. Darauf wurde das Calorimeter bis *D* mit ausgekochtem Quecksilber gefüllt, der Theil *BC* (Fig. 1) aufgesetzt und in der von Bunsen angegebenen Weise bis *c* mit luftfreiem Quecksilber gefüllt.

Das Eis im Calorimeter wurde erzeugt durch Aether, der rasch zur Verdampfung gebracht wurde, oder durch Alkohol, der auf -15° bzw. -75° abgekühlt war. Wurde das Eis durch Aetherverdunstung hergestellt, so bemerkte man während der ersten 15 Minuten keine Veränderung im Calorimeter; dann bildeten sich plötzlich sehr viele, dünne Eisnadelchen, welche das ganze Calorimeter erfüllten und sich regelmäßig um das Glas *a* (Fig. 1) lagerten. Diese Nadelchen verdichteten sich bei weiterer Wärmeentziehung von innen heraus zu einem festen Eismantel. Wurde dagegen das Eis durch Alkohol, der auf -15° abgekühlt war, erzeugt, so bildete sich langsam von innen heraus anwachsend ein krystallklarer Eiskern. Dieselbe Eisbildung wurde beobachtet, wenn das Eis durch Alkohol, der auf -75° abgekühlt war, erzeugt wurde, nur ging der Proceß rascher von statten. Die von R. Emden¹⁾ beobachtete moleculare Umlagerung des Eises im Calorimeter konnte nach einigen Tagen sehr schön gesehen werden, indem der vorher

1) R. Emden, Neue Denkschriften der allgemein. schweiz. Gesellschaft für die Naturwissenschaften 33, 1—44.

feste und krystallgleiche Eismantel einem festen Gefüge aus einzelnen Eiskörnern gleich. Nach Beendigung des Gefrierprocesses wurde in das Gefäß α Paraffinöl von 0° gegossen, ebenso das aus einem Messinggeflechte hergestellte und an einen oben breit gehämmerten starken Eisendraht angelöthete Körbchen (Fig. 1a) in dasselbe geschoben. Das so hergerichtete Calorimeter wurde in das Gefäß A (Fig. 2) gestellt, die an einem Maßstabe befestigte Ablesecapillare e durch den Schliff C mit dem Calorimeter verbunden. Im Gefäße A (Fig. 2) war zuvor durch eine Kältemischung aus Schnee und Salz ein 15 mm dicker Eismantel aus destillirtem Wasser erzeugt. Die aus dem Gefäß A durch den Deckel herausragenden Theile des Calorimeters wurden fest eingekittet, damit kein vom schmelzenden äußeren Eise herrührendes unreines Wasser ins Gefäß A dringen konnte. Nun wurden die Gefäße B u. C (Fig. 2) mit gestoßenem Eis gefüllt, sodaß das Gefäß A auf allen Seiten dick mit Eis umgeben war; dann wurde der Hahn a (Fig. 1) geschlossen. War das Eis durch Aetherverdampfung erzeugt, so konnte man nach 15 Stunden mit den Versuchen beginnen. Während dieser Zeit hatte sich auch die Ablesecapillare durch das Nachfrieren im Calorimeter ganz mit Quecksilber gefüllt. War das Eis durch Alkohol von -15° bzw. -75° erzeugt, so mußte man mit dem Beginn der Versuche $1\frac{1}{2}$ bzw. sogar 4 Tage manchmal warten, da erst nach dieser Zeit das Nachfrieren aufhörte. Bei Beginn der Versuche muß man besonders darauf achten, daß Eis und Wasser im Calorimeter nicht unterkühlt sind. Durch diese Störungen können sich Fehler bis zu 6% einschleichen. Es kann nämlich vorkommen, daß der Quecksilberfaden in der Ablesecapillare lange Zeit constant bleibt, wenn der Apparat sich in Ruhe befindet; erschüttert man ihn aber ein wenig, so merkt man, wenn auch nur in geringem Maße ein Vorwärtsgang des Quecksilberfadens. Diese Erscheinung läßt sich nicht anders erklären, als daß Eis und Wasser im Calorimeter unterkühlt sind, und daß bei einer kleinen Erschütterung der Gefrierproceß sich fortsetzt. Selbst wenn man diesen minimalen Gang — so sei jede Verschiebung des Quecksilberfadens in der

Capillare bezeichnet, gleichviel ob vorwärts oder rückwärts — in Rechnung brächte, so wären die Resultate doch noch falsch, da nicht die ganze von dem erhitzten Körper abgegebene Wärmemenge zum Schmelzen von Eis verwendet wird, sondern es dient ein Theil der Wärme auch dazu, das unter 0° abgekühlte Eis auf 0° zu erwärmen.

Nachdem die Ablesecapillare calibrirt war, wurde ihr Volumen bestimmt, d. h. der constante Factor berechnet, mit dem der bei den einzelnen Versuchen beobachtete Gang multiplicirt werden muß, um die Volumverminderung des Eises zu erhalten.

Die Berechnung ergab $k = 0,18542 \text{ mm}^3$.

Mit diesem constanten Factor k muß der jeweilige Gang multiplicirt werden, um die Volumveränderung des Eises in mm^3 ausgedrückt zu erhalten.

2. Umhüllungsgefäße des Eiscalorimeters. Um das Eis im Calorimeter auf der constanten Temperatur von 0° zu erhalten, verwandte ich die Anordnung Fig. 2. A ist ein Gefäß aus Zinkblech, das mit einem Deckel gut verschließbar ist; in demselben befindet sich das Calorimeter. Schuller und Wartha stellen das Calorimeter in Wasser. Mehrere Beobachtungen ergaben jedoch, daß der Apparat rascher versuchsbereit wird, wenn man das Calorimeter in ein Luftbad von 0° stellt. Deshalb habe ich nach Beendigung des Gefrierens das Wasser aus A entfernt, auf dem Boden von A einen mit einem Einschnitt versehenen Kork befestigt und darein das Calorimeter gesetzt. A wird nun in das Gefäß B gestellt, welches sodann mit gestoßenem Flußeis gefüllt wird. Da das Eis in A noch unter 0° abgekühlt ist, so friert das gepulverte Eis in B zu einem festen Eismantel, der sich 10—11 Tage hält, wenn man häufig das im Gefäße C geschmolzene Eis durch neues ersetzt. Durch diese Anordnung mit dem doppelwandigen Blechgefäße BC konnte der nur 1,5 cm starke Eismantel im Gefäße A 4—5 Wochen lang erhalten werden. Man erhält auf diese Weise ein Kältebad von genau 0° , was absolut nöthig ist, wenn ein langsames constantes Abschmelzen des Eises im Calorimeter vermieden werden soll.

Das ganze Blechgefäß ist von einem 10 cm dicken Mantel aus Sägespänen umgeben, damit die Wärmezufuhr von außen vermindert wird. An den unteren Theil des Gefäßes *BC* ist ein mit einem Hahn verschließbares Rohr angesetzt, durch welches das Schmelzwasser abfließen kann. Das Ganze ist auf einem Tische mit kreisrundem Ausschnitt aufgesetzt.

3. Gefrierapparat. Wenn das Eis dadurch erzeugt wurde, daß Aether im Calorimeter rasch zur Verdampfung gebracht wurde, so wurde dasselbe durch einen Kork, in welchen zwei Glasröhren luftdicht eingefügt waren, verschlossen. Die eine dieser beiden Röhren reichte bis auf den Boden des Calorimeters, während die andere unmittelbar unter dem Kork abgeschnitten war. Diese letztere war mit einer Wasserstrahl-luftpumpe in Verbindung. Saugte die Pumpe, so wurde Luft durch den Aether gepumpt, was das Verdampfen beschleunigte.

Die zweite von mir angewandte Art der Eiserzeugung war, daß abgekühlter Alkohol in das Calorimeter gebracht wurde. Um denselben durch das Calorimeter zu saugen, verwendete *Bunsen*¹⁾ zwei Flaschen. Dabei ist aber sehr unbequem, daß man den Alkoholstrom wiederholt kehren muß. Ich construirte mir daher einen automatischen Spülapparat von folgender Form. *A* (Fig. 3) ist ein Glasrohr von der Weite von 1 cm; dasselbe verjüngt sich nach oben und unten. Seitwärts an *A* ist, etwas nach oben gerichtet, das Rohr *a* angesetzt, welches in 4 cm Entfernung von *A* nach unten umgebogen ist. Durch einen luftdichten Gummischlauch *b* ist *a* mit dem in das Calorimeter *B* tauchenden Glasröhrchen *c* verbunden. Der untere Theil des Rohres *A* ist an die Kühlschlange *d* angeschlossen. Die Fortsetzung von *d* bildet das am Ende in eine Spitze ausgezogene Glasrohr *f* und taucht ebenfalls ins Calorimeter, und zwar tiefer als das Rohr *c*. Die Kühlschlange *d* steht im Glasgefäße *C*, welches mit einer Kältemischung aus Salz und Schnee bzw. fester Kohlensäure und Alkohol gefüllt ist. Das am oberen Ende von *A* angesetzte Rohr *e* ist umgebogen und mit der Wasserstrahl-luftpumpe verbunden. Bevor

1) *Bunsen*, *Pogg. Ann.* 141, p. 1 ff. 1870.

nun der Apparat in Thätigkeit versetzt wird, wird die Kühle-
schlange d und ein Theil des Gefäßes B mit Alkohol gefüllt.
Saugt nun an e die Wasserstrahl-
luftpumpe, so steigt in A u. e
der Alkohol in die Höhe, in e jedoch rascher als in f , da
letztere Röhre am Ende in eine Spitze ausgezogen ist. Ist
nun in B die Flüssigkeitsoberfläche unter die Oeffnung des
Rohres e gesunken, so wird aus B durch e die Luft nach A
gesaugt und reißt rasch nach einander immer einen Tropfen
Alkohol mit. Diese Tropfen fallen durch A in die Kühle-
schlange d zurück, und von hier fließt die Flüssigkeit durch f nach B .
Sobald in B die Flüssigkeitsoberfläche e wieder berührt, wird
ein Tropfen mitgerissen, geht durch e , b und a nach A . In
dieser Weise wiederholt sich der Kreislauf solange, als an e
die Wasserstrahl-
luftpumpe angeschlossen ist. Der Stand der
Flüssigkeit in B wird durch Heraus- bzw. Hineinschieben des
Rohres c regulirt. Die auf diese Weise bewegten Alkohol-
massen sind gering, was jedoch die Brauchbarkeit des Apparates
nicht beeinträchtigt, da stets genügende Mengen zugeführt
werden, um die Kälteabgabe an's Calorimeter durch den neu
hinzufließenden kalten Alkohol zu compensiren.

4. Heizapparat. Zuerst verwendete ich den von Herrn
Dr. Heß¹⁾ benützten Erwärmungsapparat. Derselbe war
jedoch für meine Zwecke nicht gut zu gebrauchen. Ich baute
mir daher einen elektrischen Ofen nach dem von L. Holborn
und A. Day²⁾ angegebenen Princip in folgender Form. Um
das Messingrohr a (Fig. 4), welches 29 cm lang und 2,5 cm
weit ist, wurde eine dünne Asbestschicht b gelegt; dieselbe
dient hier nur als Isolationsmittel für den Heizdraht. Ueber
derselben zieht sich längs des ganzen Rohres eine sehr regel-
mäßige enge Wickelung aus Constantandraht hin. Derselbe
hat eine Dicke von 1 mm. Diese Heizvorrichtung ist mit einer
dicken Asbestwickelung c umhüllt und in das 50 mm weite
Messingrohr d eingeklemmt. Das Rohr d ragt auf beiden
Seiten um 20 mm über das Messingrohr a und die Asbest-

1) Heß, Wiedem. Ann.

2) L. Holborn u. A. Day, Wiedem. Ann. 68, p. 821 1899.

wickelungen b und c heraus. Um den Apparat vor Wärmeabgabe möglichst zu schützen, ist er nochmals mit einer dicken Asbestwicklung e umhüllt. Der Ofen ist an zwei kleinen Brettchen befestigt, die in einer Nute nach oben und unten verschiebbar sind. Die Enden des Drahtes wurden bei der oberen und unteren Oeffnung des Ofens isolirt herausgeleitet und mit Polklemmen an die Stromleitung angeschlossen. Vor Allem handelte es sich nun darum, dem Ofen einen möglichst luftdichten Verschuß zu geben, damit Convectionsströme im Inneren desselben ausgeschlossen sind. Ich machte deshalb die Umhüllungen d und e an beiden Enden um je 20 mm länger als a , b und c . Auf diese Weise erhielt ich einen doppelten Verschuß, einmal war das Rohr a mit einem Asbestpfropfen verschlossen, zum anderen lag auf dem Rohre a der Abschlußpfropfen des Rohres d fest auf. Fig. 5 a stellt den oberen Abschlußpfropfen dar. γ ist ein massiver Asbestcylinder von 30 mm Höhe, der scharf in das Rohr a paßt. An γ ist ein zweiter, das Rohr d vollständig ausfüllender Asbestcylinder von 15 mm Höhe ange-nagelt. Der ganze Pfropfen ist an einem Brettchen α von 5 mm Dicke befestigt. Durch diese Anordnung konnten Convectionsströme im Inneren vermieden werden; denn genaue Beobachtungen ergaben, daß selbst bei verticaler Stellung des Ofens und bei constantem Strom die Temperatur constant blieb und die Temperatur im ganzen Ofen die gleiche war. Der Pfropfen ist an zwei Stellen durchbohrt. In dem einen Loch ist der zur Aufnahme der zu erheizenden Körper bestimmte Apparat A , in dem andern das Thermometer t befestigt. An der Thermometerröhre waren 7 Asbestscheiben (in Fig. 5 a angedeutet durch δ) angebracht, welche genau in das Rohr a (Fig. 4) hineinpaßten. Sowohl das Thermometer als auch der das Gefäß A tragende Messingdraht m waren in den Abschlußpfropfen eingekittet. Ganz ähnlich dem oberen Abschlußpfropfen war der untere (Fig. 5 b) construiert. Uebrigens kann derselbe, wenn einmal constante Temperatur eingetreten ist, weggelassen werden, ohne daß man innerhalb 5 Minuten irgend welche Veränderung der Temperatur im Ofen bemerkte. Wie erwähnt, war durch den Asbestpfropfen seitwärts mittelst

eines starken Drahtes der zur Aufnahme der zu erhaltenden Körper dienende Apparat *A* (Fig. 5 a) eingefügt. Derselbe besteht aus dem Messingrohre *B*, welches an seinem unteren Ende durch eine Klappe *c* verschließbar ist. Dieselbe wird durch den unten rechtwinklig umgebogenen, halbkreisförmigen Draht ε zum Verschuß an *B* fest angedrückt. Dreht man nun den Hebel ε in der oben durch den Pfeil angedeuteten Richtung, so nimmt der untere kreisförmig gebogene Theil die Stellung ε' ein, die Klappe fällt in Folge ihres Gewichtes herunter und hat die Stellung *C'*. Die Körper können nun herausfallen.

Das zur Messung der Temperatur bestimmte Quecksilberthermometer ragte mit seiner Kugel bis an die Platte *C*, sodaß die zu erhaltenden Körper unmittelbar am Thermometer anlagen. Vor Beginn der Versuche wurde das Thermometer geächt nach einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Berlin geächten Normalthermometer. Hiezu wurde der elektrische Ofen verwendet. Die Thermometer wurden so eingesetzt, daß der Quecksilberfaden nur soweit herausragte, als es zur Ablesung nöthig war. In Folge dessen konnte die Correctur wegen des herausragenden Fadens wegfallen. Während der Beobachtung war der ganze Ofen mit Asbestwolle gefüllt. Die für meine Beobachtungen nöthigen Temperaturen wurden nach dem Normalthermometer bestimmt und notirt. Bis zu 200° zeigte das Thermometer eine Abweichung von $+0,5^{\circ}$, von da an nahm sie allmählich ab, bis sie schließlich bei 355° den Betrag $-0,5$ erreichte. Die Beobachtungen bei 50° und 100° wurden mit einem in Fünftelgrade eingetheilten, nach dem Normalthermometer geächten Thermometer angestellt.

5. Gang der Versuche. Schematisch ist die Anordnung der Apparate durch Fig. 6 dargestellt. Ueber dem Calorimeter *K* ist der Ofen *O* längs eines Brettes *B*, das am Stative *S* befestigt ist, in einer Nute nach oben und unten verschiebbar. Die Enden des Erhitzungsdrahtes sind mit den Polen einer Accumulatorenatterie verbunden. In den Stromkreis ist außerdem ein Ampèremeter *A*, ein Glühlampenwiderstand *G* und ein Schieberwiderstand *R* zur Einschleichung kleiner Widerstände

eingeschaltet. Bei dem Curbelschalter U kann der Strom unterbrochen werden. Da das Maximum von Strom, welches der Glühlampenwiderstand hindurchläßt, nur 1,85 Ampère beträgt, habe ich an denselben noch einen Quecksilberunterbrecher N angeschlossen. Wurden die beiden isolirten Quecksilbernäpfe in N durch den Metallbügel m verbunden, so war der Strom kurz geschlossen, d. h. die Widerstände G u. R waren ausgeschaltet, sodaß nur noch der Widerstand des Ofens und der Leitung in Betracht kam. Auf diese Weise konnte der zum Anheizen nöthige Strom von 3 Ampère der Batterie entnommen werden.

Solange der Körper erhitzt wird, ist der Ofen nach oben geschoben. In dieser Stellung wird er durch eine an B seitwärts angebrachte Sperrfeder aus starkem Messingblech, welche in das Brettchen B eingreift, gehalten. Ist die gewünschte Temperatur 10—15 Minuten constant, so wird die Stellung des Quecksilberfadens in der Ablesecapillare notirt, der untere Abschlußpfropfen entfernt, der Ofen herabgelassen und die Klappe des Erhitzungsapparates durch Seitwärtsdrehen des Hebels ε (Fig. 5a) geöffnet, so daß der erhitzte Körper durch einen kleinen Papiertrichter in das Paraffinöl des Calorimeters fiel. Darauf wurde der Ofen rasch in die Höhe geschoben und das Calorimeter durch einen Kork verschlossen. Der ganze Vorgang währte nur einige Secunden. Die Ablesungen an der Capillare und am Thermometer wurden mit einer Lupe ausgeführt, um die Fehler der Parallaxe zu vermeiden. Das Paraffinöl wurde in das Calorimeter gegossen, einerseits um Convectionsströme zu vermeiden, andererseits, um zu verhindern, daß das Eis am unteren Ende des Calorimeters zu rasch abschmolz. Der Eisendraht, an welchen das Körbchen im Calorimeter angelöthet ist, darf nicht über das Paraffinöl herausragen, da sonst durch ihn Wärme abgeleitet wird und die Versuche um 4% zu niedrig ausfallen können. Etwa 40 Beobachtungen konnten deswegen nicht benützt werden, weil der Eisendraht um 15 mm über das Oel herausragte.

Ungefähr 20 Minuten nach dem Einwerfen des erhitzten Körpers war der Quecksilberfaden constant; nun wurde wieder

die Stellung notirt, das Körbchen, in welches der erhitzte Körper gefallen war, mit der Vorrichtung (Fig. 1 b) herausgezogen. Dieselbe besteht aus einem rechtwinklig umgebogenen Messingblech, welches an einen starken Eisendraht angelöthet ist und einen viereckigen Einschnitt trägt. In diesem bleibt der oben breit gehämmerte Draht am Körbchen ε (Fig. 1) hängen; dasselbe kann so herausgenommen werden. Auf diese Art wurden selbst kleine Stückchen der Substanz ohne Mühe aus dem Calorimeter entfernt. Da der Gang bei den meisten Versuchen 300—400 mm betrug, mußte schon nach zwei Beobachtungen die Capillare von neuem mit Quecksilber gefüllt werden. Dies geschah mittelst der S. 218 beschriebenen Anordnung. Der Hahn c (Fig. 6) wurde geschlossen, und das Glasrohr d an die Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen. Nachdem die letztere in Thätigkeit gesetzt war, wurde gleichzeitig der Hahn b mit der linken, der Hahn c mit der rechten Hand geöffnet. Nach Füllung der Capillare wurden beide Hähne wieder geschlossen, die Luftpumpe außer Thätigkeit versetzt und Hahn c geöffnet, damit die Capillare mit der äußeren Luft communicirte. Die Kugel f hat den Zweck, allenfalls aus der Capillare austretendes Quecksilber, sei es beim Nachfrieren, sei es beim Nachfüllen, aufzufangen.

An den aus dem Calorimeter entnommenen Körpern haftete stets noch Paraffinöl, welches durch Waschen in Alkohol entfernt wurde, bevor die Körper zu weiteren Beobachtungen aufs Neue erhitzt wurden.

Zur Berechnung der Resultate wurde folgende Formel benützt

$$c_{o-t} = \frac{\Gamma \cdot k}{G \cdot t \cdot u}$$

Hiebei bedeutet c_{o-t} die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und t° , Γ den jeweilig beobachteten Gang, k den S. 221 berechneten Reductionsfactor der Capillare, G das Gewicht der Substanz, t die Temperatur, u die einer Calorie entsprechende Volumverminderung des Eises.

Prüfung der Methode.

Seitdem das Eiscalorimeter in den Händen von Bunsen seine classische Form angenommen hat, wird dasselbe zur Messung von Wärmemengen mit Erfolg benützt; denn es hat vor allen anderen Calorimetern den Vorzug, daß alle Correctionen bezüglich der Strahlung und äußeren Umgebung wegfallen. Ich habe bei Verwendung des Eiscalorimeters wie alle früheren Beobachter angenommen, daß die Schmelzwärme des Eises eine constante Größe sei. In der bereits citirten Arbeit von Herrn W. Bontschew, in welcher diese Grundbedingung für die Verwendbarkeit des Eiscalorimeters in Frage gestellt wird, findet Herr Bontschew, daß man bei auf einander folgenden Versuchen für dasselbe Stück derselben Substanz verschiedene und zwar abnehmende Werthe für die specifische Wärme erhält. Daraus würde eine Veränderlichkeit der Schmelzwärme des Eises sich ergeben und dann die Verwendung des Eiscalorimeters zur Messung von Wärmemengen ausgeschlossen sein. Einen Anhalt würde diese Veränderung in den Beobachtungen von R. Emden finden, nach welchen in der That das Eis im Eiscalorimeter sich umlagert. Da ich gelegentlich auch derartige Resultate wie Herr Bontschew erhalten habe, so bin ich den Ursachen der Erscheinung nachgegangen. Von vornherein sei bemerkt, daß eine Abnahme der specifischen Wärme nur dann eintritt, wenn gewisse Fehlerquellen nicht vermieden werden. Beobachtungen, bei denen mit demselben Eismantel eine Reihe von Versuchen angestellt war, ergaben nach einander folgende Werte für die mittlere specifische Wärme von Kupfer zwischen 0° und 133°.

1. 0,0944	7. 0,0847
2. 0,0971	8. 0,0842
3. 0,09624	9. 0,0821
4. 0,09662	10. 0,0868
5. 0,09592	11. 0,0888
6. 0,09512	12. 0,0878

Hieraus würden für die Schmelzwärme Unterschiede von 3—14% folgen. Wahrscheinlicher schien mir aber, daß dies von Veränderungen im Eiscalorimeter herrühre. In der That zeigte sich bei einer Besichtigung derselben, daß der Eismantel

an dem unteren Ende fortgeschmolzen war. Dadurch wurde aber der Versuch ungenau, weil ein Theil der Wärme nicht zum Schmelzen des Eises verwendet wurde, sondern an die Umgebung abgegeben, besonders aber durch absteigende Convectionsströme im Wasser zum Quecksilber geführt wurde. Hieraus erklärt sich der große Unterschied der Resultate von 1—6 und 7—12. Ganz besonders ist aber, wie schon früher bemerkt, bei Beginn von Beobachtungen darauf zu achten, daß Eis und Wasser im Calorimeter nicht unterkühlt sind, da sonst die Resultate bis zu 6% zu klein ausfallen.

Versuche mit kleineren Mengen der Substanz ergaben denn auch durchaus übereinstimmende Resultate, die weiter unten mitgetheilt werden. Um jedoch sicher zu sein, daß das Eis unabhängig von der Art der Entstehung dieselbe Schmelzwärme besitzt, wurde Eis bei verschiedenen Temperaturen gebildet; die nun folgenden Versuchsreihen habe ich nach der Art der Erzeugung des Eises in drei Gruppen eingetheilt. Innerhalb derselben wurde sowohl frisch gefrorenes Eis als auch solches verwendet, welches längere Zeit gestanden hatte. Bestimmt wurde jedesmal die specifische Wärme für Kupfer zwischen 0 und 133°.

I. Das Eis, welches zu den Versuchen dieser Abtheilung verwendet wurde, war erzeugt, indem Aether in der früher beschriebenen Weise im Calorimeter rasch zur Verdampfung gebracht wurde. Mit je einem frischen Eismantel wurden die Versuche 1—2, 3—5, 6—10 angestellt. Der 3. Eismantel hatte 3 Tage gestanden, bis mit den Versuchen begonnen wurde. Die Resultate sind folgende:

Nr.	Γ	G	t	c_0-t
1	105,7	1,3716	133	0,09479
2	107,6	1,3971	133	0,09472
3	105,5	1,3716	133	0,09462
4	107	1,3971	133	0,09421
5	105,5	1,3716	133	0,09462
6	105,5	1,3716	133	0,09462
7	106,9	1,3971	133	0,09412
8	105,5	1,3716	133	0,09462
9	106,9	1,3971	133	0,09412
10	107,4	1,3971	133	0,09455

Das arithmetische Mittel zwischen den einzelnen Beobachtungen ist 0,09449, der größte Unterschied beträgt 0,7‰. In dieser und den folgenden Tabellen haben die gebrauchten Buchstaben die Bedeutung, wie S. 227 angegeben ist.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich der wahrscheinliche Fehler des Mittels zu $\pm 0,0000472$, also zu 0,09‰.

II. Bei den nun folgenden Versuchen wurde das Eis hergestellt, indem in einer Kältemischung aus Schnee und Salz auf -15° abgekühlter Alkohol in das Calorimetergefäß gebracht wurde. Die Versuche 1—6 sind mit einem ersten, die Versuche 7—10 mit einem zweiten Eismantel angestellt. Der letztere hatte mehrere Tage gestanden, bis mit den Versuchen begonnen wurde. Die Resultate sind folgende:

Nr.	F	G	t	C_0-t
1	105	1,3716	133	0,09416
2	105,5	1,3776	133	0,09420
3	105,2	1,3716	133	0,09434
4	105	1,3716	133	0,09416
5	105,5	1,3716	133	0,09461
6	106,2	1,3776	133	0,09482
7	105,5	1,3776	133	0,09420
8	105	1,3716	133	0,09416
9	105,5	1,3776	133	0,09420
10	105,3	1,3716	133	0,09443

Der größte Unterschied zwischen den einzelnen Resultaten beträgt 0,7‰, ihr Mittelwerth 0,094328, der nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete wahrscheinliche Fehler des Mittels ist $\pm 0,000048$ ‰, also $\pm 0,10$ ‰.

III. Das Wasser wurde zum Gefrieren gebracht durch Alkohol, der in einem Kältegemisch von Alkohol und fester Kohlensäure auf -75° abgekühlt war. Mit dem Beginn der Versuche mußte mehrere Tage gewartet werden. Die Resultate sind folgende:

Nr.	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>t</i>	<i>Co-t</i>
1	105,5	1,3776	133	0,09420
2	105	1,3716	133	0,09416
3	105,7	1,3776	133	0,09464
4	105,3	1,3716	133	0,09438
5	106	1,3776	133	0,09443
6	105,5	1,3716	133	0,09461

Der größte Unterschied zwischen diesen Resultaten beträgt 0,5%, das arithmetische Mittel 0,094402, sein wahrscheinlicher Fehler ist $\pm 0,000054$, also $\pm 0,10\%$.

Vergleicht man nun die Mittel der einzelnen Beobachtungsreihen unter einander, so ergibt sich ein Unterschied von nur 0,1%. Man kann also mit Recht schließen, daß die Schmelzwärme des Eises eine constante Größe ist, und daß das Eis calorimeter trotz der Angaben des Herrn Bontschew bei richtig angeordneten Versuchen zur Messung von Wärmemengen dienen kann, nur müssen die Gewichtsmengen den Temperaturen entsprechend gewählt werden.

Weitere Beobachtungen und Resultate.

1. Kalkspath CaCO_3 .

Mit dem so geprüften Calorimeter bestimmte ich zunächst die spezifische Wärme des Kalkspathes. Ueber denselben liegen Beobachtungen von Regnault, Neumann und Kopp vor. Ersterer hat die spezifische Wärme des Kalkspathes zwischen 20° und 100° zu 0,20857, Neumann zu 0,2046, Kopp zwischen 16° und 45° zu 0,203 gefunden. Ich habe den Kalkspath zwischen 0° und 50° , 0° und 100° u. s. f. bis 0° und 300° untersucht und eine stetige Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur gefunden. Allerdings beträgt die Zunahme von Intervall zu Intervall nicht gleich viel, sondern sie wächst bis zu 100° rascher als später. Zu den Untersuchungen wurden kleine rhomboëdrische Stückchen Kalkspath verwendet. Ich habe bei jeder einzelnen Versuchsreihe drei Versuche für genügend erachtet, da die größten Unterschiede zwischen den einzelnen Beobachtungen in der Regel 0,2—0,4% betragen.

Γ	G	t	c_{o-t}	Mittel
I. Versuchsreihe bei 50°.				
198,5	3,4574	50	0,1878	$t = 50,6$
205	3,4574	51,6	0,1879	
170	2,9588	50,2	0,1873	$c = 0,1877$
II. Versuchsreihe bei 100°.				
315	2,5848	99,4	0,2006	$t = 99,6$
316	2,5848	99,6	0,2008	
316	2,5848	100	0,2000	$c = 0,2005$
III. Versuchsreihe bei 150°.				
360	1,8960	151	0,2057	$t = 150,8$
357,5	1,8960	150,6	0,2048	
359,5	1,8960	150,8	0,2057	$c = 0,2054$
IV. Versuchsreihe bei 200°.				
379	1,4822	200,2	0,2090	$t = 200,4$
379,5	1,4822	200	0,2094	
380,5	1,4822	201	0,2094	$c = 0,2092$
V. Versuchsreihe bei 250°.				
340	1,0434	249,5	0,2137	$t = 250,1$
340,5	1,0434	249,8	0,2137	
341,5	1,0434	251	0,2133	$c = 0,2136$
VI. Versuchsreihe bei 300°.				
420	1,0434	299,5	0,2199	$t = 300$
423,5	1,0434	300,5	0,2210	
421,5	1,0434	300	0,2203	$c = 0,2204$

Zusammenstellung der Werthe für Kalkspath.

Tabelle I.

Temperatur 0— ϑ	Mittl. spec. Wärme $c_{o-\vartheta}$	Zunahme	A · c	$\frac{A \cdot c}{n}$
0—50°	0,1877		18,60	3,72
0—100°	0,2005	6,3%	19,98	3,99
0—150°	0,2054	2,4%	20,48	4,09
0—200°	0,2093	1,8%	20,86	4,17
0—250°	0,2136	2,0%	21,28	4,25
0—300°	0,2204	3,0%	21,96	4,39

In dieser Tabelle bedeutet A das Moleculargewicht, n die in der Verbindung enthaltene Anzahl von Atomen.

Wird die Temperatur eines Körpers um $d\vartheta$ erhöht, so müssen ihm dQ Cal. zugeführt werden. Für die mittlere specifische Wärme $\frac{dQ}{d\vartheta}$ des Kalkspathes erhalten wir aus Tabelle I folgende, in Tabelle Ia zusammengestellte Werthe.

Tabelle Ia.

Temperatur $\vartheta - (\vartheta + 50^\circ)$	Mittl. spec. Wärme $\frac{dQ}{d\vartheta}$	Zunahme
50—100°	0,2133	
100—150°	0,2153	0,94%
150—200°	0,2209	2,5%
200—250°	0,2313	4,5%
250—300°	0,2546	9,1%

Die mittlere specifische Wärme des Kalkspathes (s. Tab. Ia) wächst also regelmäßig mit der Temperatur.

Aus den in Tabelle I angegebenen Werthen für die mittlere specifische Wärme wird die wahre specifische Wärme berechnet aus der Gleichung:

$$c_t = A + Bt + Ct^2.$$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergaben sich für die Coëfficienten A, B, C folgende Werthe:

$$\begin{aligned} A &= 0,1802 \\ B &= 0,0002015 \\ C &= - 0,0000002320. \end{aligned}$$

Die Gleichung für die wahre specifische Wärme lautet somit:

$$c_t = 0,1802 + 0,0002015 t - 0,0000002320 t^2.$$

2. Verschiedene andere Körper.

Ferner wurden von mir noch 13 weitere Körper untersucht. In der Tabelle III habe ich mich darauf beschränkt, eine Uebersicht der angestellten Beobachtungen von nur zwei Körpern zu geben, um zu zeigen, in welcher Weise die Beobachtungen ausgeführt wurden. Genau in derselben Art wurden die 11 übrigen Körper untersucht. Ich glaubte die Beobachtungsangaben umso mehr weglassen zu können, als in Tabelle IV eine Zu-

sammenstellung der für die einzelnen Körper erhaltenen Mittelwerthe gegeben werden wird.

Ich will nun zunächst eine schematische Uebersicht über die bereits vorhandenen Werthe für die von mir untersuchten Körper geben. Es sind meist Beobachtungen, die zur Prüfung des Neumann-Kopp'schen Gesetzes angestellt wurden. Die Zahlen sind theils den „physikalisch-chemischen Tabellen“ von Landolt und Börnstein, theils „Wiedemann's Annalen“, theils den „Fortschritten der Physik“ entnommen.

Tabelle II.

Körper	Temperatur	Spec. Wärme	Beobachter
Aragonit	—	0,2018	Neumann
	16—45°	0,203	Kopp
	18—99°	0,20850	Regnault
Adular	—	0,1801	Neumann
Magnetkies	—	0,1067	„
Cerussit	16—47°	0,0791	Kopp
Anhydrit	18—46°	0,178	„
Baryt	18—48°	0,108	„
	10—98°	0,11285	Regnault
Chlorblei	—	0,0692	Pape
	bis 191°	0,06841	Ehrhardt
	„ 362°	0,07170	„
Zinkblende	„ 466°	0,7835	„
	16—48°	0,120	Kopp
	15—98°	0,12303	Regnault
Bleiglanz	16—48°	0,0490	Kopp
	16—98°	0,05086	Regnault.

Tabelle III.

Körper	<i>T</i>	<i>G</i>	<i>t</i>	<i>c_{0-t}</i>
Aragonit	I. Versuchsreihe bei 100°.			
	286,5	2,2545	101	0,2058
	285,5	2,2545	100,2	0,2068
	286	2,2545	100,3	0,2069
	II. Versuchsreihe bei 200°.			
	320	1,2276	201	0,2122
	318,5	1,2276	200	0,2122
	319	1,2276	200,5	0,2120

Körper	Γ	G	t	c_0-t	
Aragonit	III. Versuchsreihe bei 300°.				
	356,5	0,8941	300	0,2174	
	358	0,8941	301	0,2176	
	357	0,8941	300	0,2177	
	IV. Versuchsreihe bei 350°.				
	462,5	0,9658	349	0,2245	
	463,5	0,9658	349,5	0,2246	
	466	0,9658	351	0,2249	
	Zinkspath	I. Versuchsreihe bei 100°.			
		365,5	3,9552	100	0,1512
366		3,9552	100,6	0,1505	
367		3,9552	101	0,1503	
II. Versuchsreihe bei 200°.					
376,5		1,9006	201,5	0,1608	
377		1,9006	202	0,1607	
375		1,9006	200,5	0,1610	
III. Versuchsreihe bei 300°.					
325		1,0356	301	0,1706	
324		1,0356	300	0,1706	
325,5		1,0356	301,5	0,1706	
IV. Versuchsreihe bei 350°.					
422		1,1334	350	0,1740	
423,5		1,1334	351	0,1740	
422,5		1,1334	350,5	0,1740	

In Tabelle IV sind sämtliche von mir untersuchten Körper zusammengestellt mit Angabe der für die einzelnen Intervalle aus den Beobachtungen sich ergebenden mittleren spezifischen Wärmen.

Bei einer allgemeinen Betrachtung der Resultate müssen Cerussit und Baryt von vornherein ausgenommen werden, da sie eine Abnahme der spezifischen Wärme von 24,5% bzw. 6,7% aufweisen, was auf eine chemische Veränderung, die durch die Erhitzung bewirkt wird, zurückzuführen ist.

Unter der Annahme, daß das Anwachsen der spezifischen Wärme in den einzelnen Intervallen geradlinig erfolgt, lassen sich durch Interpolationen die contraspezifischen Wärmen für bestimmte Temperaturen (s. Tab. V) berechnen. In Tabelle V bedeutet A die Moleculargewichte. Dieselben sind nach den

von L. Meyer und Seubert¹⁾ für die Elemente bestimmten Atomgewichten berechnet; zu Grunde gelegt ist $H = 1$. Die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome ist mit n bezeichnet.

Tabelle IV.

Temperatur von 0° bis	Mittl. spec. Wärme c						
1. Aragonit		5. Cerussit		9. Bleiglantz		13. Topas	
100°	0,2065	100°	0,08176	100°	0,04658	100°	0,2097
200°	0,2121	—	—	200°	0,04720	200°	0,2159
300°	0,2176	—	—	300°	0,04784	300°	0,2270
350°	0,2246	350°	0,06392	350°	0,04811	350°	0,2295
2. Zinkspath		6. Wolframit		10. Chlorblei			
100°	0,1507	100°	0,09755	100°	0,06497		
200°	0,1608	200°	0,09840	200°	0,06647		
300°	0,1706	300°	0,09949	300°	0,06779		
350°	0,1740	350°	0,10015	350°	0,06877		
3. Adular		7. Magnetkies		11. Baryt			
100°	0,1835	100°	0,1459	100°	0,1362		
200°	0,1864	200°	0,1558	—	—		
300°	0,1956	300°	0,1701	—	—		
350°	0,2018	350°	0,1831	350°	0,1273		
4. Anhydrit		8. Zinkblende		12. Anhydrit			
100°	0,1753	100°	0,1146	100°	0,1684		
200°	0,1841	200°	0,1153	200°	0,1731		
300°	0,1908	300°	0,1162	300°	0,1774		
350°	0,1958	350°	0,1167	350°	0,1812		

Tabelle V.

Temperatur	Specifische Wärme	Zunahme	A · c	$\frac{A \cdot c}{n}$
1. Aragonit CaCO_3 [A = 99,76].				
50°	0,2065		20,55	4,13
100°	0,2121	2,6%	21,16	4,23
150°	0,2177	2,6 „	21,75	4,35
200°	0,2232	2,5 „	22,27	4,45
250°	0,2286	2,4 „	22,80	4,56

1) Landolt-Börnstein, physik.-chem. Tabellen.

Temperatur	Specifiche Wärme	Zunahme	A · c	$\frac{A \cdot c}{n}$
2. Zinkspath $ZnCO_3$ [A = 124,7].				
50°	0,1507		18,78	3,76
100°	0,1608	6,5 %	20,07	4,01
150°	0,1706	5,9 „	21,32	4,26
200°	0,1805	5,6 „	22,50	4,62
250°	0,1902	5,2 „	23,73	4,74
3. Adular $K_2Al_2Si_6O_{16}$ [A = 556,07].				
50°	0,1835		102,04	3,92
100°	0,1864	1,5 %	103,65	3,98
150°	0,1956	4,7 „	108,77	4,18
200°	0,2017	3,1 „	112,16	4,31
250°	0,2140	5,7 „	118,99	4,96
4. Anhydrit $CaSO_4$ [A = 135,7].				
50°	0,1753		23,74	3,95
100°	0,1841	4,9 %	24,99	4,16
150°	0,1908	3,6 „	25,88	4,31
200°	0,1985	3,9 „	26,94	4,49
250°	0,2042	2,8 „	27,71	4,62
5. Wolframit $2FeWO_4 + 3MnWO_4$ [A = 1013,367].				
50°	0,09765		98,95	3,29
100°	0,09840	0,9 %	99,72	3,32
150°	0,09949	1,1 „	100,82	3,36
200°	0,10041	0,9 „	101,75	3,39
250°	0,10167	1,2 „	103,03	3,43
6. Magnetkies Fe_7S_8 [A = 657,40].				
50°	0,1459		95,96	6,39
100°	0,1558	6,8 %	103,36	6,89
150°	0,1701	8,5 „	111,76	7,45
200°	0,1827	7,1 „	119,93	7,99
250°	0,1987	8,3 „	130,54	8,70
7. Zinkblende ZnS [A = 97,8].				
50°	0,1146		11,08	5,54
100°	0,1153	0,63 %	11,16	5,58
150°	0,1162	0,81 „	11,36	5,68
200°	0,1170	0,69 „	11,44	5,72
250°	0,1180	0,83 „	11,54	5,77
8. Bleiglanz PbS [A = 238,37].				
50°	0,04658		11,10	5,55
100°	0,04720	2,3 %	11,24	5,62
150°	0,04784	1,9 „	11,39	5,68
200°	0,04823	0,88 „	11,46	5,73
250°	0,04912	1,8 „	11,70	5,85

Temperatur	Specifiche Wärme	Zunahme	A · c	$\frac{A \cdot c}{n}$
9. Chlorblei $PbCl_2$ [A = 277,13].				
50°	0,06497		18,01	6,00
100°	0,06647	2,3 ‰	18,41	6,07
150°	0,06779	1,9 „	18,78	6,13
200°	0,06920	2,05 „	19,18	6,39
250°	0,07043	1,8 „	19,51	6,50
10. Andalusit Al_2SiO_5 [A = 162,18].				
50°	0,1684		27,29	3,41
100°	0,1731	2,7 ‰	28,05	3,51
150°	0,1774	2,5 „	28,75	3,59
200°	0,1819	2,5 „	29,50	3,69
250°	0,1861	2,3 „	30,19	3,77
11. Topas $Al_2F_2SiO_4$ [A = 200,30].				
50°	0,2097		42,00	4,55
100°	0,2151	2,5 ‰	43,08	4,79
150°	0,2270	5,4 „	45,47	5,05
200°	0,2357	3,8 „	47,21	5,23
250°	0,2508	6,2 „	50,24	5,58

Die Resultate der früheren Beobachter (s. Tab. II) erstrecken sich fast ausschließlich über die Intervalle 16—50° und 16—100°. Die Werthe für Kalkspath habe ich in den beiden letzten Tabellen weggelassen, da in denselben $CaCO_3$ durch Aragonit vertreten ist, und derselbe angenähert die gleiche spezifische Wärme wie Kalkspath besitzt.

Die spezifische Wärme der von mir untersuchten Körper nimmt mit der Temperatur zu. Die Carbonate, Adular, Chlorblei, Anhydrit, Andalusit und Topas zeigen eine mittlere Zunahme mit der Temperatur. Auffallend groß ist die Zunahme bei Magnetkies, wo sie im Ganzen 28,7 ‰ beträgt, während die geringste Zunahme bei Bleiglanz, Wolframit und Zinkblende mit 6,8 ‰, 4,1 ‰ und 2,8 ‰ im Ganzen auftritt.

H. F. Weber¹⁾ hat die abnorm kleinen Atomwärmen der 3 Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium auf einen enorm großen Einfluß der Temperatur auf die spezifische Wärme zurückge-

1) H. F. Weber, Poggendorf's Ann. CLIV, 367—423, 553—582.

führt. Es war zu erwarten, daß die specifischen Wärmen aller Verbindungen, welche diese 3 Elemente eingehen können, ebenso wandelbar mit der Temperatur sind als die specifischen Wärmen der isolirten Elemente. Weber findet diese Annahme bei allen von ihm untersuchten flüssigen und gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff und Sauerstoff bestätigt. Das Gleiche gilt, wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, nicht für die festen Verbindungen dieser 3 Elemente, obwohl auch sie ein starkes Wachsthum der specifischen Wärme mit der Temperatur aufweisen.

Das Neumann-Kopp'sche Gesetz, daß analoge Verbindungen mit gleichviel Atomen gleiche Molecularwärmen haben, daß ferner die Molecularwärme einer Verbindung, die n Atome enthält, in sehr vielen Fällen sehr nahe gleich $n \cdot 6,4$ ist, hat nur einen sehr beschränkten Gültigkeitsbereich. Denn bestimmt man bei verschiedenen Körpern die specifische Wärme bei gleichen Temperaturen, so erhält man, wie Colonne 4 Tabelle V zeigt, sehr verschiedene Werthe für die Molecularwärme, selbst bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Verbindungen. So ergaben sich z. B. für die Verbindungen von der Form RCO_3 , wenn die specifische Wärme bei 50° genommen wurde, die verschiedenen Molecularwärmen 20,55—18,78 — 21,76, für Verbindungen von der Form RSO_4 — die specifische Wärme bei der gleichen Temperatur genommen — die Molecularwärmen zu 23,74 bzw. 31,65. Bestätigt findet sich dieses Gesetz bei den beiden Verbindungen von der Form RS , wenn die specifische Wärme bei 50° genommen wird. In diesem Falle resultiren die Molecularwärmen 11,08 und 11,10. Nehmen wir dagegen die specifische Wärme bei 250° , so haben wir schon einen größeren Unterschied zwischen den Molecularwärmen. Bestimmt man die specifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen, so wird sich wohl für die meisten chemisch ähnlichen Verbindungen die gleiche Molecularwärme berechnen lassen, ähnlich wie auch die Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium dem Dulong-Petit'schen Gesetze sich unterordnen, wenn man nur bei genügend hohen Temperaturen die specifischen Wärmen bestimmt. Die Ansicht J. Sperber's¹⁾, daß das Dulong'sche Gesetz schon

deshalb ungenau sei, weil es Nichts über die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur aussage, dürfte auch für das Neumann'sche Gesetz gelten. Bei denjenigen Körpern, die ein langsames Wachsen der specifischen Wärme mit der Temperatur zeigen, wird sich der Gültigkeitsbereich des Neumann'schen Gesetzes weiter erstrecken als bei solchen, die ein sehr rasches Wachsen der specifischen Wärme mit der Temperatur aufweisen.

Die Beobachtungen Kopp's²⁾, daß die Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium die abnorm kleinen Atomwärmen, welche sie bei gewöhnlicher Temperatur in isolirtem Zustande zeigen, auch in ihre Verbindungen mit hinüber nehmen, finden eine Bestätigung in den für Aragonit, Zinkspath, Cerussit, Adular, Andalusit und Topas in Colonne 5 Tabelle V angegebenen Werthen. Nach dem oben erwähnten Gesetze von Neumann-Kopp soll für $\frac{A \cdot c}{n}$, d. h. für den Quotienten aus Molecularwärme und der Anzahl der Atome, die in einer Verbindung enthalten sind, in sehr vielen Fällen sich nahezu die Dulong'sche Constante 6,4 ergeben. Diesem Gesetze ordnen sich von den von mir untersuchten Körpern unter nur Chlorblei mit 6,50, Magnetkies mit 6,39, Zinkblende mit 5,77, Bleiglanz mit 5,85. Die Carbonate und Silicate weichen, wie schon früher bemerkt, stark von dieser Constanten ab, ebenso die Verbindungen von der Form RSO_4 . Da die specifische Wärme eine Function der Temperatur ist, muß stets angegeben werden, bei welcher Temperatur die specifische Wärme genommen werden muß, damit die Atomwärme die Dulong'sche Constante erreicht.

Schlussresultate.

1. Die Schmelzwärme des Eises ist, entgegen den Angaben von Herrn Bontschew, eine constante Größe, somit das Eis-calorimeter zu Wärmemessungen brauchbar.

1) J. Sperber, Fortschritte der Physik 40/II, 482.

2) Kopp, Liebig's Ann. Suppl. Band III, 314.

2. Die specifische Wärme des Kalkspathes zeigt einen regelmäßigen Verlauf mit der Temperatur; bis zu 100° wächst sie rascher als später, wofür wir ein Analogon im Kohlenstoff haben.

3. Die Zunahme der specifischen Wärmen ist bei verschiedenen Körpern in gleichen Intervallen sehr verschieden.

4. Die specifische Wärme nimmt mit der Temperatur so lange zu, als durch die Erwärmung keine chemische Aenderung des Körpers bewirkt wird.

5. Die Verbindungen zeigen angenähert dieselben Erscheinungen betreffend die Zunahme der specifischen Wärme und Unterordnung unter das Dulong-Petit'sche bzw. Neumann-Kopp'sche Gesetz wie die Elemente, aus denen sie zusammengesetzt sind.

6. Der Gültigkeitsbereich dieser beiden Gesetze ist bei verschiedenen Körpern verschieden, tritt bei manchen sogar erst bei sehr hohen Temperaturen ein.

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Eilhard Wiedemann für die Stellung des Themas sowie für den freundlichen Rath, den er mir bei Bearbeitung desselben stets zu Theil werden ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Dergleichen danke ich Herrn Privatdocenten Dr. Wehnelt bestens für das gütige Interesse, das er für meine Arbeit zeigte.

Eine gründliche Ausbildung in den Gebieten aus der theoretischen Physik, welche in den Rahmen meiner Arbeit gehören, verdanke ich meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt, wofür ihm auch an dieser Stelle aufrichtiger Dank gezollt sei.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1901-1903

Band/Volume: [34](#)

Autor(en)/Author(s): Lindner Gerhard

Artikel/Article: [Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme fester Körper von der Temperatur. 217-241](#)