

Stépanoff, Koudrate, poste restante Moskau (durch St. v. Kostanecki und F. Tiemann);
Geller, W., stud. chem., Tübingen (durch E. Lellmann und K. Seubert).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. IV. Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. II. Th. 2. Abthlg. Braunschweig 1887.

Der Vorsitzende:

Der Schriftführer:

C. A. Martius.

A. Pinner.

Mittheilungen.

295. Wilhelm Müller: Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärmen der Gase vom Molekulargewicht und der Anzahl der Atome im Molekül.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Das Gesetz der Abhängigkeit der Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen von Gasen von ihrem Molekulargewicht. Verschiedene Ableitungen desselben, Berechnung der dabei auftretenden Constanten und Prüfung der gewonnenen Resultate.

2. Combinirung desselben mit dem Gesetz von der Constanz der mittleren Atomwärmen der Gase und Prüfung der hierbei auftretenden Gesetzmässigkeiten.

1. Bedeutet (C) die specifische Wärme eines Gases bei constantem Druck, (c) die specifische Wärme bei constantem Volumen, (m) das Molekulargewicht des betreffenden Gases und (f) eine für alle Gase giltige Constante, welche in directer Beziehung zur Grösse der Energie der fortschreitenden Bewegung steht und sich aus dieser berechnen lässt, so gilt das Gesetz

$$(C - c)m = f.$$

Das Gesetz heisst also: Die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen eines Gases ist umgekehrt proportional dem Molekulargewicht desselben; oder das

Product aus der Differenz der specifischen Wärmen und dem Molekulargewicht des betreffenden Gases ist für alle Gase gleich gross. Die Giltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes und die Constanz des Ausdehnungscoëfficienten vorausgesetzt, drückt das Gesetz aus, dass gleiche Räume der Gase bei der Erwärmung um 1° bei constantem Druck zur Ueberwindung dieses äusseren Druckes bei der Ausdehnung gleich viel Wärme verbrauchen, da ja die Molekulargewichte der Gase unter sonst gleichen Umständen gleiche Räume repräsentiren.

Dieses Gesetz mit seinen Umformungen ermöglicht es, (c) die specifische Wärme bei constantem Volumen, auch in den Fällen zu bestimmen, in welchen $\left(\frac{C}{c}\right)$, das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zur specifischen Wärme bei constantem Volumen, nicht oder nur fehlerhaft bestimmt werden kann; ebenso giebt es, da es ausgezeichnet mit den Versuchsergebnissen, gleichviel in welcher Umformung, übereinstimmt, die Möglichkeit an die Hand, die Genauigkeit der Bestimmungen von $\left(\frac{C}{c}\right)$, wenn (C) bekannt ist, beziehungsweise von (C), wenn $\left(\frac{C}{c}\right)$ bekannt ist, zu controlliren.

Die einfachste Ableitung dieses Gesetzes folgt aus einer Gleichung, die Clausius ¹⁾ im Verlaufe seiner Arbeit »Ueber die bewegende Kraft der Wärme« aufgestellt hat. Nämlich dass $C = c + AR$ sei; wobei (C) und (c) dieselbe Bedeutung wie oben besitzen, (A) eine Constante, das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit darstellt und $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$ ist, sofern p_0 , v_0 , t_0 irgend drei zusammengehörige, in richtigem Maasse ausgedrückte Werthe von p , v , t , dem Druck, dem Volumen und der Temperatur für die Gewichtseinheit und irgend einen Zustand des betrachteten Gases sind. (a) ist gleich dem Werthe des absoluten Nullpunktes, gleich 273. Aus der Gleichung $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$ folgt: (R) ist umgekehrt proportional dem specifischen Gewicht des Gases; dasselbe muss daher auch für $(C - c) = AR$ gelten, da (A) für alle Gase gleich ist. (R) ist für 1 kg Luft (= 0.7733 cbm) bei 0° und 760 mm Druck = $\frac{10333 \cdot 0.7733}{273} = 29.26$.

Die Ableitung des Gesetzes $(C - c)m = f$ und die Berechnung der auftretenden Constanten ergibt sich, wenn wir das Volumen des Gases als Function des Molekulargewichts auffassen. Ich spare mir diese Ableitung, da sie der im Nachfolgenden entwickelten analog ist.

¹⁾ Poggend. Annalen 1850.

Der Vollständigkeit halber und wegen der späteren Anwendung, sowohl dem Sinne, als auch der Anordnung nach, wiederhole ich jedoch erst in Kürze einen Theil dessen, was bei den Gasen an Gesetzen bekannt ist.

I. Ueber die innere Arbeit bei Gasen.

Mit Hilfe der Verhältnisse $\left(\frac{C}{c}\right)$, der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen lässt sich untersuchen, ob bei der Ausdehnung eines Gases zur Vergrößerung des mittleren Abstandes der Moleküle Arbeit erforderlich ist, indem man berechnet, ob der Mehraufwand an Wärme, welcher bei Erwärmung unter constantem Druck gemacht werden muss, schon durch die dabei geleistete äussere Arbeit in Anspruch genommen wird oder ob noch ein Rest bleibt. Man findet nun für alle Gase, dass $424(C - c) = \alpha P V$ ist, wenn (P) den Druck der Atmosphäre auf die Oberfläche eines Cubikmeters in Kilogrammen, (V) das Volumen eines Kilogrammes eines Gases in Cubikmetern und (α) den Ausdehnungscoefficienten der Gase darstellt. D. h. der gasförmige Zustand ist dadurch charakterisirt, dass bei der Vergrößerung des Volumens eines Gases kein merklicher Arbeitsaufwand nöthig ist zur Ueberwindung der anziehenden Kräfte, welche zwischen den Molekülen thätig sind.

II. Ansicht über die Natur des gasförmigen Zustandes.

Die Thatsache, dass die Moleküle der Gase nicht durch Kräfte in bestimmten Gleichgewichtslagen fixirt sind, während ihnen andrerseits eine gewisse lebendige Kraft zukommt, führte zu der Ansicht, dass dieselben in fortschreitender Bewegung den ihnen angewiesenen abgegrenzten Raum durchheilen, bis sie entweder an ein anderes Molekül oder an die Wand des Gefässes anstossen. Von einem solchen Zusammenstoss kehren sie nach Art vollkommen elastischer Kugeln ohne Verlust an Geschwindigkeit zurück. Die Beziehungen zwischen Druck (P), Volumen (V), Masse (M) des Gases und mittlerer Geschwindigkeit der Moleküle (u) werden ausgedrückt durch die Gleichung

$$\frac{3}{2} P V = \frac{1}{2} M u^2.$$

III. Das Verhältniss der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zur gesammten Energie.

Ist bei 0^0 der Druck des Gases auf die Oberfläche eines Cubikmeters = (P)kg, das constante Volumen der Gewichtseinheit = (V)cbm und nimmt der Druck bei Erwärmung um 1^0 zu um (αP), so ist der Zuwachs der lebendigen Kraft der fortschreitenden

Bewegung = $\left(\frac{3}{2} V \alpha P\right)$. Bezeichnet man ferner die für diese Temperatur gültige Wärmecapacität mit (c) , so folgt $\frac{3}{2} V \cdot \alpha P = 424 q \cdot c$, wenn mit (q) der Bruchtheil der zugeführten Wärme bezeichnet wird, welcher zur Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung verwendet wird. Daraus folgt $q = \frac{3}{2} \frac{\alpha PV}{424 c}$. Verbindet man hiermit den Satz, dass die durch die Ausdehnung der Gase veranlasste innere Arbeit = 0 ist (siehe unter I.), welcher durch die Gleichung $424 (C - c) = \alpha' PV$ ausgedrückt ist, wenn α' der Bruchtheil des Volumens (V) ist, um welchen sich dieses ausdehnt, wenn das Gas bei constantem Druck um 1° erwärmt wird, so ergibt sich, da bei annähernder Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes $\alpha = \alpha'$ ist, $q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right)$. Daraus folgt, sagt Recknagel, dass das Verhältniss (q) , von Kleinigkeiten abgesehen, nur vom Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ abhängt und deshalb, soweit die Versuche Kundt's ¹⁾ beweiskräftig sind, für Luft constant und bei den einfachen permanenten Gasen (samt Stickoxyd, Kohlenoxyd, Salzsäure) sehr nahe gleich gross ist. Dieses Resultat ist einer der Wahrscheinlichkeitsgründe, dass (q) bei denselben permanenten Gasen constant ist.

Am Schlusse der Abhandlung finden wir in Gesetz IV.

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{n \bar{c}}$$

(vergl. auch das dort besprochene Boltzmann'sche Gesetz), dass $\left(\frac{C}{c}\right)$ constant ist, wenn (n) , die Anzahl der Atome im Molekül, für die betrachteten Gase dieselbe Grösse besitzt; denn (f) und (\bar{c}) stellen Constante für alle vollkommen gasförmigen Verbindungen dar. Ist aber $\left(\frac{C}{c}\right)$ constant, so ist auch $q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right)$ constant. Es ergibt sich also, dass (q) für alle die Gase gleich ist, für welche (n) , die Anzahl der Atome im Molekül, gleich ist. Wie man sieht, herrscht zwischen jener nicht allgemein gehaltenen Ansicht und der Ableitung mit Hülfe des Gesetzes vollkommene Uebereinstimmung. — Aus der Gleichung $q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right)$ folgt, dass die zur Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung verwendete Wärmemenge bei 1° Temperaturerhöhung gleich ist $q \cdot c = \frac{3}{2} (C - c)$.

¹⁾ Kundt, Pogg. Ann. 135.

Unter Zugrundelegung dieser Verhältnisse ergibt sich nun Folgendes:

1. Bezeichnet man mit (m) das Moleculargewicht eines Elementes oder einer Verbindung, so ist unter Berücksichtigung des Avogadro'schen Princip's, dass unter sonst gleichen Umständen in gleichen Räumen gleichviel Moleküle sind,

$m = K \cdot S$, wobei S das specifische Gewicht des Gases auf Luft bezogen darstellt und (K) die für alle Gase gleiche Constante (28.88) bedeutet. Für $S = 1$ wird $m = K$; d. h. (K) ist ein Werth, den man in der Rechnung als das Moleculargewicht der Luft betrachten kann. Nun wiegen bei 0° und 760 mm Druck 773.4 ($= 1$) ccm Luft 1 g. Es ist also die absolute Dichtigkeit, die Dichtigkeit eines Gases bezogen auf die Dichtigkeit des Wassers bei 4°

$$= s = \frac{S}{1} = \frac{m}{k \cdot l} = \frac{m}{28.88 \times 773.4}$$

(s) stellt hierbei das in Grammen ausgedrückte Gewicht eines Kubikcentimeters dar. Nennt man ferner den Druck auf 1 qm (Oberfläche eines Kubikmeters) (P), so beträgt derselbe bei 0° und 760 mm Bd. 10333 kg, und nennt (V) das Volumen eines Kilogramms Gas in Kubikmetern, so ist

$$V = \frac{1}{s} \cdot 1000 \cdot \frac{1}{1000000} = \frac{1}{1000 s} = \frac{k \cdot l}{1000 m}$$

(M) die Gasmasse ist in diesem Falle $= \left(\frac{1}{g}\right)$. Es gilt also für diese Voraussetzungen

$$\frac{3}{2} P \cdot \frac{k \cdot l}{1000 m} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{g} \cdot u^2$$

Ist nun das Moleculargewicht eines Elementes oder einer Verbindung $= (m_1)$, das eines zweiten Elementes $= (m_2)$ und sind von dem ersten Körper (m_1) kg, von dem zweiten (m_2) kg vorhanden, so ergibt sich für den vollkommen gasförmigen Zustand:

$$1. \quad \frac{3}{2} P \cdot \frac{k \cdot l}{1000 m_1} \cdot m_1 = \frac{1}{2} \frac{m_1}{g} \cdot u_1^2 = K_1$$

$$2. \quad \frac{3}{2} P \cdot \frac{k \cdot l}{1000 m_2} \cdot m_2 = \frac{1}{2} \frac{m_2}{g} \cdot u_2^2 = K_2$$

Daraus folgt $K_1 = \frac{3}{2} P \frac{k l}{1000} = K_2$. Es ist also die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Anzahl von Kilogrammen, welche das Moleculargewicht repräsentirt, für alle Gase gleich. Da nun nach dem Avogadro'schen Gesetz die Moleculargewichte der Gase unter sonst gleichen Umständen gleiche Räume erfüllen müssen, so besitzen gleiche Räume der Gase dieselbe lebendige Kraft der fort-

schreitenden Bewegung, was ja direct durch das Mariotte'sche Gesetz bestätigt wird.¹⁾

Diese Grösse (K) beträgt 346 193.6 mk bei 0° und 760 mm Druck; es entspricht ihr eine Wärmemenge von (W) = 816.5 Cal., die Calorie zu 424 mk gerechnet. Es sind dies Constante für sämtliche in vollkommen elastisch flüssigem Zustand befindlichen Gase. Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einer jeden gasförmigen Verbindung ist bei 0° und 760 mm Bd. = (K) multiplicirt mit dem Quotienten aus der Anzahl von Kilogrammen der Verbindung (= Q) und ihrem Moleculargewicht (= m). $\frac{Q}{m} = x$.

$$K x = \frac{1}{2} \frac{m \cdot x}{g} u^2 = \frac{1}{2} \frac{Q}{g} \cdot u^2.$$

2. Bei der Untersuchung des Verhältnisses der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zur gesammten Energie ergab sich, dass die zur Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung verwendete Wärmemenge bei 1° Temperaturerhöhung = $q \cdot c = \frac{3}{2}(C - c)$ ist. Erhöhe ich die Temperatur nicht um 1°, sondern um t° , so ist $q \cdot (c \cdot t) = \frac{3}{2}(C - c) t$. Kurz es ergibt sich allgemein, da ich ja der Erfahrung nach die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge eines Gases = $(c \cdot t)$ setzen kann, wobei (t) die absolute Temperatur darstellt, dass die der Energie der fortschreitenden Bewegung entsprechende Wärmemenge gleich der der Gesamtenergie entsprechenden ist, multiplicirt mit diesem Bruchtheil (q). Umgekehrt folgt, dass die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge gleich ist der der Energie der fortschreitenden Bewegung äquivalenten, dividirt durch diesen Bruchtheil $\left[q = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1 \right) \right]$. Unter 1. fanden wir nun, dass die der Energie der fortschreitenden Bewegung äquivalente Wärmemenge von m (Moleculargewicht) Kilogrammen für alle Gase = W = 816.5 Cal. beträgt. Der Gesamtenergie von (m) Kilogrammen muss also eine Wärmemenge von $\frac{W}{q} = \frac{W}{\frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1 \right)}$ entsprechen. Bei

der Erwärmung von 0° auf 1° bei constantem Volumen ist die Zunahme der Gesamtwärme für (m) kg =

$$c \cdot m = \alpha \cdot \frac{W}{\frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1 \right)} = \frac{2}{3} \alpha W \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}.$$

(W) ist constant, wie ich bewiesen habe, ebenso (α) für alle die Gase,

¹⁾ Vergl. Simon Subic, Pogg. Ann. 145 (302).

die sich in vollkommen elastisch flüssigem Zustand befinden; folglich ist auch $\frac{3}{2} \alpha W = f = 1.9966$ constant. $\left(1 \text{ Calor} = \frac{2}{3} \frac{\alpha K}{f}\right)$.

Dieser Constanten begegnen wir nochmals, da sie nach einer andern Relation $= (C - c) m$ ist.

Aus der Gleichung

$$c \cdot m = f \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1} = \alpha \frac{\frac{3}{2} W}{\left(\frac{C}{c} - 1\right)}$$

ergibt sich direct das Gesetz

$$c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$$

und dessen Umformungen

$$(C - c) m = f, \quad c = C - \frac{f}{m},$$

$$C = c + \frac{f}{m} \quad \text{und} \quad \frac{C}{c} = \frac{C}{C - \frac{f}{m}} = \frac{1}{1 - \frac{f}{m \cdot C}}.$$

Dieses Gesetz lässt sich auch auf eine dritte Weise aus der unter I. erwähnten Gleichung, welche ausdrückt, dass bei der Ausdehnung eines Gases die innere Arbeit $= o$ ist, ableiten. Dort ist

$$424 (C - c) = \alpha P V = \alpha \cdot \frac{10333}{1000 s}.$$

Nun ist aber $s = \frac{m}{k \cdot l}$, folglich ergibt sich

$$424 \cdot (C - c) = \alpha \cdot \frac{k \cdot l}{1000 m} \cdot 10333.$$

Hieraus ist

$$424 (C - c) = \frac{0.003668 \cdot 10333 \cdot 773.4 \cdot 28.88}{1000 m} = \frac{846.56}{m}$$

und $(C - c) m = 1.9966 = f = \text{constant}$.

Welche Deutung diesem Gesetze zukommt, habe ich bereits in der Einleitung angegeben. Eine weitere Deutung wäre die, dass ein jedes Molekül beliebiger Gase unter sonst gleichen Umständen bei der Erwärmung unter constantem Druck zur Ueberwindung dieses äusseren Druckes bei der Ausdehnung des Gases gleichviel Wärme verbraucht und gleichviel Arbeit leistet — vorausgesetzt natürlich die Giltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes und die Constanz des Ausdehnungscoëfficienten. — Zur Prüfung des Gesetzes $(C - c) m = f$ stehen zwei geeignete Wege offen. Entweder kann ich die umgeformte Gleichung $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ benutzen, welche es ermöglicht, die specifische Wärme

(c) aus der Kenntniss des Verhältnisses $\left(\frac{C}{c}\right)$, der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen, und der Grösse des Moleculargewichts zu berechnen, oder ich benutze die Gleichung $c = C - \frac{f}{m}$, welche erlaubt, die specifische Wärme bei constantem Volumen (c) aus der Kenntniss von (C) und (m) zu berechnen. Diese berechneten Werthe der specifischen Wärme bei constantem Volumen (c) vergleiche ich einfach mit den aus der Gleichung $c = C \cdot \frac{1}{\frac{C}{c}}$ auf

gewöhnlichem Wege gefundenen Werthen. Durch diese beiden Methoden erhalte ich zu gleicher Zeit ein Mittel, die Bestimmungen von $\left(\frac{C}{c}\right)$ zu controlliren, vorausgesetzt, was sehr wahrscheinlich bei den meisten Bestimmungen der Fall ist, dass die experimentelle Bestimmung von (C) als möglichst genau betrachtet werden kann. Jedenfalls aber ist es um ein Bedeutendes sicherer als das Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ bestimmt, dessen zweite Decimale noch nicht einmal hinreichend feststeht, wie man sich leicht beim Vergleich der von Masson und Cazin gefundenen Werthe, die sich auch als die verlässlichsten auf den späteren Tabellen befinden, überzeugt.

Untersuchen wir jetzt, wie sich die berechneten Werthe von (c) zu den durch den Versuch gefundenen Werthen verhalten, so müssen wir eine ausserordentliche Uebereinstimmung constatiren.

Zur Bestimmung von (c) durch Rechnung benutze ich zuerst die umgeformte Gleichung $c = C - \frac{f}{m}$, damit die gefundenen Werthe, abgesehen vom Moleculargewicht, nur von der Grösse von (C) abhängig sind. Beachten wir das früher gefundene, dass die Luft der Berechnung zugänglich ist, wenn wir $m = K = 28.88$ setzen, so können wir auch diese in den Kreis unserer Betrachtung ziehen.

(Siehe Tabelle auf Seite 1410)

Da mir sonst keine Verhältnisse von $\left(\frac{C}{c}\right)$ mehr bekannt sind, so kann ich leider für weitere Gase das Zutreffende des Gesetzes nicht nachweisen; aber da die verschiedensten Gase unter den oben angeführten sich befinden und das Gesetz auch für Dämpfe von der verschiedensten Zusammensetzung vollkommene Geltung besitzt, so kann die ganz allgemeine Richtigkeit des Gesetzes wohl als erwiesen hingestellt werden. Ist aber damit bewiesen, dass $c = C - \frac{f}{m}$ ist, so muss auch das Gesetz $(C - c)m = f$ richtig sein, da ja die Gleichung,

Namen der Gase und Dämpfe	Molecular- gewicht m	C (Regnault)	Temperatur- intervall	C (Masson)	C (Cazin)	$c = C \cdot \frac{1}{C}$ Versuchsresultate (Masson)	$c = C \cdot \frac{1}{C}$ (Cazin)	$c = C \cdot \frac{m}{f}$ Gesetz
Einfache Gase.								
Stickstoff	28.02	0.2438	+ 10—200	—	1.410	—	0.1729	0.1725
Sauerstoff	31.92	0.2175	+ 10—200	—	1.410	—	0.1542	0.1551
Wasserstoff	2	3.4090	+ 10—200	1.410	1.410	2.4177	2.4177	2.4107
(Luft)	(28.88)	0.2374	— 30—200	1.410	1.410	0.1683	0.1683	0.1683
Zusammengesetzte Gase.								
Stickoxydgas	29.97	0.2317	+ 10—170	1.410	—	0.1643	—	0.1652
Kohlenoxydgas	27.93	0.2450	+ 10—200	1.426	1.410	0.1718	0.1737	0.1737
Methan	15.97	0.5929	+ 10—200	1.316	—	0.4505	—	0.4681
Aethylen	27.97	0.4040	+ 10—200	1.255	1.257	0.3219	0.3214	0.3327
Chlorwasserstoff	36.37	0.1852	+ 20—200	1.419	—	0.1305	—	0.1305
Ammoniak	17.01	0.5084	+ 20—200	1.297	1.328	0.3915	0.3828	0.3915
Schwefelwasserstoff	33.98	0.2432	+ 20—200	1.256	—	0.1936	—	0.1845
Schweflige Säure	63.90	0.1544	+ 10—200	1.234	1.262	0.1251	0.1223	0.1232
Kohlensäure	43.92	0.2169	+ 10—210	1.288	1.291	0.1684	0.1680	0.1714
Stickoxydul	43.98	0.2262	+ 10—200	1.288	1.285	0.1756	0.1760	0.1809
Dämpfe.								
Aether	73.84	0.4797	+ 65—230	1.049	—	0.4574	—	0.4528
Wasserdampf	17.96	0.4805	+ 130—220	1.277	—	0.3762	—	0.3696
Schwefelkohlenstoff	75.93	0.1534	+ 80—147	1.198	—	0.1280	—	0.1272
Aethylchlorid	64.37	0.2738	+ 20—200	1.126	—	0.2431	—	0.2429
Quecksilber	200	0.0250	—	— 1.666	—	— 0.0150	—	0.0150

ebenso wie $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$, nur eine Umformung ist. Um aber nach-

zuweisen, dass die Werthe von $\left(\frac{C}{c}\right)$ keinen Anspruch auf sehr grosse Genauigkeit machen können, so werde ich die mit Hilfe der Formel $c = C - \frac{f}{m}$ gefundenen Werthe von (c), der specifischen Wärme bei

constantem Volumen, neben die mit Hilfe der Formel $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$

gefundenen Werthe von (c) und neben die mit der Uebergangsformel berechneten $\left(c = C \cdot \frac{1}{\frac{C}{c}}\right)$ setzen. Die ersten und die letzten zeigen

vollkommene Uebereinstimmung, soweit die sieben möglich ist, da ja bei der gewöhnlichen Bestimmungsweise von (c) mit Hilfe der Uebergangs-

formel $c = \frac{C}{\frac{C}{c}}$ die Ungenauigkeiten der Werthe $\left(\frac{C}{c}\right)$, wenn auch in

einer bedeutend verminderten Weise, ihren Einfluss ausüben. Es ist deshalb auch klar, dass die Werthe von (c), welche mittelst der

Gleichung $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ berechnet wurden, den wenigsten Grad der

Verlässlichkeit besitzen, da die Grösse (c), abgesehen vom Molekulargewicht, nur von dem Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ bestimmt wird.

(Siehe Tabelle auf Seite 1012)

Die Gleichung $c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ ist eine Umformung der Gleichung

$c = C - \frac{f}{m}$; man müsste deshalb absolut dieselben Werthe für die specifischen Wärmen bei constantem Volumen erhalten. Wie gesagt ist $\left(\frac{C}{c}\right)$ entweder in Folge der angewandten Methode falsch bestimmt oder es fehlte, insofern die experimentellen Bestimmungen von (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ bei Temperaturen ausgeführt worden sind, bei welchen sie noch nicht constant waren, die nöthige Temperaturübereinstimmung bei der Feststellung des Werthes von C und des dazu gehörigen Verhältnisses von $\left(\frac{C}{c}\right)$. Letztere Fehlerquelle liegt klar zu Tage; denn verändert sich (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ mit der Temperatur und ich bestimme $\left(\frac{C}{c}\right)$ bei

Namen der Gase und Dämpfe	Molecular- gewicht m	C (Regnault)	$\frac{C}{c}$ (Masson) (Cazin)	$c = C \cdot \frac{1}{\frac{C}{c}}$ Versuchsresultate $\left(\frac{C}{c} \text{ Masson}\right) \left(\frac{C}{c} \text{ Cazin}\right)$	$c = C - \frac{f}{m}$ Gesetz	$c = \frac{f}{m} \cdot \frac{1}{\frac{C}{c} - 1}$ Gesetz $\left(\frac{C}{c} \text{ Masson}\right) \left(\frac{C}{c} \text{ Cazin}\right)$
Einfache Gase.						
Stickstoff	28.02	0.2438	—	0.1729	0.1725	0.1730
Sauerstoff	31.92	0.2175	—	0.1542	0.1551	0.1524
Wasserstoff	2	3.4090	1.410	2.4177	2.4107	2.4345
(Luft)	(28.98)	0.2374	1.410	0.1683	0.1683	0.1685
Zusammengesetzte Gase.						
Stickoxydgas	29.97	0.2317	1.410	0.1643	0.1652	0.1643
Kohlenoxydgas	27.93	0.2450	1.426	0.1718	0.1737	0.1435
Methan	15.97	0.5929	1.316	0.4505	0.4681	0.3958
Aethylen	27.97	0.4040	1.255	0.3219	0.3327	0.2857
Chlorwasserstoff	36.37	0.1852	1.419	0.1305	0.1305	0.1305
Ammoniak	17.01	0.5084	1.297	0.3915	0.3915	0.3886
Schwefelwasserstoff	33.98	0.2432	1.256	0.1936	0.1845	0.2290
Schweflige Säure	63.90	0.1544	1.234	0.1251	0.1232	0.1223
Kohlensäure	43.92	0.2169	1.288	0.1684	0.1714	0.1583
Stickoxydul	43.98	0.2262	1.288	0.1756	0.1809	0.1573
Dämpfe.						
Aether	73.84	0.4797	1.049	0.4574	0.4528	0.5506
Wasserdampf	17.96	0.4805	1.277	0.3762	0.3696	0.4014
Schwefelkohlenstoff	75.93	0.1534	1.198	0.1280	0.1272	0.1331
Aethylchlorid	64.37	0.2738	1.126	0.2431	0.2429	0.2452
Quecksilber	200	0.0250	— 1.666 —	— 0.0150 —	0.0150	— 0.0150 —

einer anderen Temperatur als bei dem Mittel des Temperaturintervalls, innerhalb welchem (C) bestimmt wurde, so kann ich keine entsprechenden Werthe erhalten. Vorausgesetzt ist dabei, dass sich (C) stetig ändert, dass also der gefundene Werth von (C) dem Mittel des Temperaturintervalls entspricht, was im allgemeinen zutrifft. Hier setzt auch, wie später gezeigt werden wird, die Kritik über die Richtigkeit der mit Hilfe der Uebergangsformel $c = C \cdot \frac{1}{C}$ gefundenen

Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Volumen ein.

Die folgende Tabelle macht die Veränderlichkeit der Wärmecapacität bei Temperaturänderungen deutlich.

Namen der Gase	C = spec. Wärme bei constantem Druck	Temperatur- intervall
Wasserstoff	3.3996	— 30 + 10°
»	3.4090	+ 10 + 200°
Kohlensäure	0.1843	— 30 + 10°
»	0.2025	+ 10 + 100°
»	0.2169	+ 10 + 200°
Alkohol	0.4512	+ 101 + 217°
»	0.4557	+ 114 + 222°
Schwefelkohlenstoff	0.1534	+ 80 + 147°
»	0.1544	+ 66 + 194°
»	0.1602	+ 80 + 193°
»	0.1603	+ 80 + 229°
Atmosphärische Luft	0.2374	— 30 + 10°
» »	0.2374	0 + 100°
» »	0.2374	0 + 200°

Man ersieht hieraus, dass die Wärmecapacität mit der Temperatur zunimmt und zwar so lange, bis sie ihren wahren, für den vollkommen elastisch flüssigen Zustand giltigen Werth erreicht hat; dann wird sie constant. Dieses letztere erkennen wir deutlich an dem Verhalten der atmosphärischen Luft.

Untersuchen wir nun, in welchem Verhältniss dieses Gesetz $(C - c)m = f$ mit dem sogenannten Boltzmann'schen Gesetze steht, welch' letzteres aussagt, dass die Producte aus den specifischen Wärmen bei constantem Volumen und dem Molekulargewicht für diejenigen Gase gleich sei, für welche die Gesamtenergie dieselbe Grösse besitzt, so finden wir, dass für diesen Fall die Verhältnisse $\left(\frac{C}{c}\right)$ für diese Gase, beziehungsweise die Producte aus den specifischen Wärmen bei constantem Druck und den betreffenden Molekulargewichten die gleichen

sein müssen. Es folgt dies unmittelbar aus dem Gesetz $(C - c) m = f$ und dessen Umformungen $Cm - cm = f$ und $cm = \frac{f}{\frac{C}{c} - 1}$.

Boltzmann drückt die Gesamtenergie eines Gases aus durch die Formel $(1 + s) \cdot \frac{Mu^2}{2}$, wobei $\left(\frac{Mu^2}{2}\right)$ die Grösse der Energie der fortschreitenden Bewegung $\left(s \cdot \frac{Mu^2}{2}\right)$ die der intramolecularen Energie darstellt.¹⁾ Er sagt nun: Für solche Gase, für welche $(1 + s)$ gleich ist, sind die Producte aus den specifischen Wärmen bei constantem Volumen und den betreffenden Moleculargewichten gleich. Die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge haben wir nun zu $\frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right) \frac{W}{q}$ gefunden, wobei (W) die der Energie der fort-

schreitenden Bewegung von m (Moleculargewicht) Kilogrammen entsprechende Wärmemenge darstellt, welche, wie wir bewiesen haben, für alle Gase die gleiche ist. Nun gilt das Boltzmann'sche Gesetz nur für die Gase, für welche $(1 + s)$ constant ist, d. h. es ist die Gesamtenergie für diese Gase gleich, mithin auch die der Gesamtenergie entsprechende Wärmemenge. In unserm Falle muss also $\frac{W}{q} = \frac{3}{2} \left(\frac{C}{c} - 1\right) \frac{W}{q}$ für die betreffenden Gase constant sein. Dies ist

blos möglich, wenn $\left(\frac{C}{c}\right)$ constant ist. Dass für den Fall, dass $(c \cdot m)$ für eine Reihe von Gasen constant ist, auch $(C \cdot m)$ und $\left(\frac{C}{c}\right)$ constant ist, ersehen wir aus nachfolgender Tabelle:

Namen der Gase	m	$\frac{C}{c}$		c . m	C . m	c	C
		(Masson)	(Cazin)				
Wasserstoff	2	---	1.410	4.8354	6.8180	2.4177	3.4090
Stickstoff	28	—	1.410	4.8412	6.8264	0.1729	0.2438
Sauerstoff	32	—	1.410	4.9344	6.9600	0.1542	0.2175
(Luft)	28.88	1.410	1.410	4.8605	6.8561	0.1683	0.2374
Stickoxyd	30	1.410	—	4.9290	6.9510	0.1643	0.2317
Kohlenoxyd	28	1.426	1.410	4.8104	6.8600	0.1718	0.2450
Chlorwasserstoff. .	36.5	1.419	—	4.7632	6.7598	0.1305	0.1852
Stickoxydul	44	1.288	1.285	7.7264	9.9528	0.1756	0.2262
Kohlensäure	44	1.288	1.291	7.4096	9.5436	0.1634	0.2169
Wasserdampf	18	1.277	—	6.7716	8.6490	0.3762	0.4805

¹⁾ Vergl. Simon Subic, Pogg. Ann. 145.

Zu einer letzten Prüfung des Gesetzes $(C - c)m = f$ bleibt noch übrig die Gleichung $\frac{C}{c} = \frac{C}{C - f} = \frac{1}{1 - \frac{f}{mC}}$. Diese Prüfung hat eines-

theils deswegen Werth, weil sie die Richtigkeit einer Gesetzmässigkeit nachweist, durch welche es uns ermöglicht wird, das Verhältniss der specifischen Wärmen zu einander bei alleiniger Kenntniss des Moleculargewichts und der specifischen Wärme bei constantem Druck zu berechnen; anderntheils weil die gefundenen Werthe später zu einem Vergleich mit anderen, auf einem anderen Wege gefundenen, dienen sollen.

Namen der Gase und Dämpfe	m	C (Regnault)	$\frac{C}{c}$		$\frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{f}{mC}} = 1 + \frac{f}{mC - f}$
			(Masson)	(Cazin)	
Stickstoff	28.02	0.2438	—	1.410	1.4118
Sauerstoff	31.92	0.2175	—	1.410	1.4120
Wasserstoff	2	3.4090	1.410	1.410	1.4141
(Luft)	(28.88)	0.2374	1.410	1.410	1.4108
Stickoxydgas	29.97	0.2317	1.410	—	1.4112
Kohlenoxydgas	27.93	0.2450	1.426	—	1.4119
Methan	15.97	0.5929	1.316	—	1.2665
Aethylen	27.97	0.4040	1.255	1.257	1.2146
Chlorwasserstoff	36.37	0.1852	1.419	—	1.4213
Ammoniak	17.01	0.5084	1.297	1.328	1.3003
Schwefelwasserstoff	33.98	0.2432	1.256	—	1.3183
Sechswellige Säure	63.90	0.1544	1.234	1.262	1.2537
Kohlensäure	43.92	0.2169	1.288	1.291	1.2651
Stickoxydul	43.98	0.2262	1.288	1.285	1.2509
Aether	73.84	0.4797	1.049	—	1.0627
Wasserdampf	17.96	0.4805	1.277	—	1.2913
Schwefelkohlenstoff	75.93	0.1534	1.198	—	1.2068
Aethylchlorid	64.37	0.2738	1.126	—	1.1271
Quecksilber	200	0.0250	— 1.666 —	—	1.6655

2. Ermöglicht wird eine weitergehende Anwendung dieses Gesetzes durch Combination mit dem schon längst für wahrscheinlich richtig angenommenem Gesetze, dass die Atomwärme der einfachen Gase constant und gleich der mittleren Atomwärme der zusammengesetzten Gase ist, dass also $\frac{m}{n} c = a_1 \cdot c_1 = \bar{c}$ ist, wobei (\bar{c}) eine Constante für alle Gase, (m) das Moleculargewicht, (a) das Atomgewicht der elementaren Gase und (n) die Anzahl der Atome im Molekül darstellt. Diese mittlere Atomwärme ist im Mittel aus den folgenden Berechnungen

$= 2.4166 = \bar{c}$. Bringt man diese beiden Gesetze $(C - c)m = f$ und $c \frac{m}{n} = \bar{c}$ miteinander in Zusammenhang, so folgt

$$C = \frac{n \cdot \bar{c} + f}{m} \quad \text{und} \quad \frac{C}{\bar{c}} = 1 + \frac{f}{n\bar{c}} = 1 + \frac{B}{n} + 1 + \frac{0.8262}{n}.$$

Aus dem Gesetze $\frac{m}{n} c = \bar{c}$ folgt, dass das erwähnte Boltzmannsche Gesetz ein specieller Fall desselben ist. Sind nämlich die Anzahl der Atome im Molekül für verschiedene Gase gleich, so sind auch die Producte (cm) für diese gleich, ebenso die Verhältnisse $\left(\frac{C}{\bar{c}}\right)$ und die Producte $(C \cdot m)$, wie aus dem obenstehenden zwei abgeleiteten Gesetzen direct hervorgeht.

Bevor ich jedoch diese Gesetzmässigkeiten auf ihre Richtigkeit prüfen kann, muss ich die Grösse der Genauigkeit feststellen, welche dem Gesetz von der Constanz der mittleren Atomwärmen der Gase zukommt.

Namen der Gase und Dämpfe	m	n	$\frac{c}{\bar{c}}$ spec. Wärme bei constantem Volumen	m · c	$\frac{m}{n} c = ac_1 = \bar{c}$ (= 2.4166). Bekanntes Gesetz	Bemerkungen
Wasserstoff	2	2	2.4177	4.8354	2.4177	$\left(\frac{C}{\bar{c}}\right)$ nach Masson
Stickstoff	28	2	0.1729	4.8412	2.4206	» » Cazin
Sauerstoff	32	2	0.1542	4.9344	2.4672	» » »
Stickoxyd	30	2	0.1643	4.9290	2.4645	» » Masson
Kohlenoxyd	28	2	0.1718	4.8104	2.4052	» » »
Chlorwasserstoff . .	36.5	2	0.1305	4.7632	2.3816	» » »
Wasser	18	3	0.3762	4.7716	2.2572	» » »
Aethyläther	74	15	0.4574	33.8476	2.2564	» » »
Schweflige Säure . .	64	3	0.1223	7.8272	2.6090	» » »
Schwefelwasserstoff .	34	3	0.1936	6.2730	2.0910	» » »
Stickoxydul	44	3	0.1756	7.7264	2.5754	» » »
Kohlensäure	44	3	0.1684	7.4096	2.4698	» » »
Aceton	58	10	0.3881	22.5098	2.2509	} (c) berechnet mit Hilfe der Formel $c = C - \frac{f}{m}$
Cyanäthyl	55	9	0.3899	21.445	2.3827	
Aethyllessigester . .	88	14	0.3771	30.1680	2.1552	
Methylalkohol	32	5	0.3925	12.5600	2.5120	
Terpentin	136	26	0.4914	66.8324	2.5704	
Benzol	78	12	0.3499	28.2922	2.3576	
Aethylsulfid	90	15	0.3787	34.0830	2.2722	
Aethylenchlorid . .	99	8	0.2092	20.7108	2.5888	

Wie man sieht, machen diese Resultate denselben Anspruch auf Genauigkeit und auf eine in der Natur der Gase liegende Gesetzmässigkeit, wie die für den festen Körper berechneten Atomwärmen.

Ausnahmen vom Gesetze $C \cdot \frac{m}{n} = \bar{c}$.

Namen der Gase	m	n	c	mc	$\frac{m}{n} c$	
Ammoniak	17	4	0.3915	6.6555	1.6638	$\frac{C}{c}$ nach Masson.
Methan	16	5	0.4505	7.4896	1.4979	»
Aethylen	28	6	0.3219	9.3156	1.5526	»
Schwefelkohlenstoff	76	3	0.1289	9.7964	3.2654	»
Chlor	71	2	0.0929	6.5959	3.2979	c berechnet aus $c = C - \frac{f}{m}$, $a \frac{C}{c}$ unbekannt.
Chloroform	119	5	0.1400	16.6600	3.3320	
Quecksilber	200	1	0.0150	3.0000	3.0000	

Wir sahen nun früher, dass bei den vier ersten Gasen dieser Tabelle die Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Volumen, welche mit der Uebergangsformel $c = C \cdot \frac{1}{C}$ berechnet wurden, sehr

gut mit den Werthen übereinstimmten, welche mit Hilfe der Formel $c = C - \frac{f}{m}$ gefunden wurden. An diese Gase schliesst sich noch das Quecksilber an.

Namen der Gase	m	C (Regnault)	$\frac{C}{c}$		$c = C \cdot \frac{1}{C}$		$c = C - \frac{f}{m}$
			Masson	Cazin	$\frac{C}{c}$ Masson	$\frac{C}{c}$ Cazin	
Ammoniak	17	0.5084	1.297	1.328	0.3915	0.3828	0.3910
Methan	16	0.5929	1.316	—	0.4505	—	0.4681
Aethylen	28	0.4040	1.255	1.257	0.3219	0.3214	0.3327
Schwefelkohlenstoff.	76	0.1534	1.198	—	0.1280	—	0.1272
Quecksilber	200	0.0250	1.666		0.0150		0.0150

Man erkennt daraus, dass dem Gesetze $c = C - \frac{f}{m}$ eine weitergehende Anwendung zukommt, dass es auch für die Temperaturen gilt, bei welchen (C), die specifische Wärme bei constantem Druck, noch nicht seinen wahren Werth erreicht hat, sondern sich beim

Wechsel der Temperatur ändert. Es folgt dies auch unmittelbar aus dem Gesetze $(C - c)m = f = Cm - cm$ selbst.

m (Moleculargewicht) Gewichtstheile der Gase nehmen nach dem Avogadro'schen Princip unter sonst gleichen Umständen den nämlichen Raum ein; ist deshalb (α) der Ausdehnungscoefficient für diese Gase gleich und constant, so überwinden sie sämmtlich bei der Erwärmung von (m) Gewichtstheilen um 1^0 bei constantem Druck eben diesen äusseren Druck auf die nämliche Strecke hin: es muss deshalb die Differenz $(Cm - cm)$, welche die Wärmemenge darstellt, welche zur Ueberwindung des äusseren Druckes bei der Erwärmung gleicher Gasvolumina um 1^0 unter constantem Druck verwendet wurde, unter allen Umständen und für alle Gase constant sein, für welche (α) der Ausdehnungscoefficient derselbe ist und das Avogadro'sche Gesetz Geltung besitzt, gleichviel ob (C) und (c) ihre wahren Werthe bereits besitzen oder nicht. Diese wahren Werthe sind solche, welche sich bei Zunahme der Temperatur nicht mehr ändern und wie die Prüfung des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen ergeben hat, diesem Gesetze Folge leisten. Ganz dasselbe folgt aus der Betrachtung der Constanten $f = (C - c)m$; denn diese ist, wie wir früher gesehen haben, $= \frac{2}{3} \alpha W$.

(W) stellt hierbei die Wärmemenge dar, welche der Energie der fortschreitenden Bewegung von (m) Gewichtstheilen, oder was dasselbe sagt, von gleichen Räumen der Gase entspricht. (W) ist deshalb constant, wenn das Avogadro'sche Gesetz Geltung hat. (f) ist eine Constante, wenn ausserdem (α) der Ausdehnungscoefficient für die betrachteten Gase gleich ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, so muss auch $(C - c)m$ constant sein, mögen schliesslich (C) und (c) Werthe besitzen, welche sie wollen.

Es folgt daraus aber nicht, dass unter allen Umständen die mit der Gleichung $c = C - \frac{f}{m}$ gefundenen Werthe mit den mit Hilfe der Uebergangsformel $c = C \cdot \frac{1}{\frac{C}{c}}$ gefundenen Werthen übereinstimmen müssen.

Es gehört dazu, dass $\left(\frac{C}{c}\right)$, das sich auch mit der Temperatur ändern kann, bis es seinen wahren Werth erreicht hat, bei einer Temperatur bestimmt wurde, die dem erhaltenen Werthe von (C) entspricht. Man wird sich deshalb dem, dem bestimmten Werthe von (C) entsprechenden Werthe von $\left(\frac{C}{c}\right)$ am meisten nähern, wenn man es bei einer Temperatur bestimmt, welche dem Mittel des Temperaturintervalls entspricht, für welches (C) als Mittelwerth bestimmt wurde; denn $c = C - \frac{f}{m}$ nach

unserm Gesetz, deshalb ist $\frac{C}{c} = \frac{C}{C-f} = \frac{1}{1-\frac{f}{C}}$. Diese Relation be-

sagt, dass sich $\left(\frac{C}{c}\right)$ mit dem Wechsel der Grösse von (C) ändern muss. Die Bestimmung des ersteren Werthes bei dem Mittel des Temperaturintervalls entspricht der Annahme einer stetigen Aenderung von (C) bei einem Temperaturwechsel. Aus der Giltigkeit des Gesetzes $(C-c)m = f$ und der Nichtigkeit des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen für Ammoniak, Methan, Aethylen, Schwefelkohlenstoff und Quecksilber folgt aus diesen Gründen lediglich, dass die specifischen Wärmen bei constantem Druck für diese Gase bei Temperaturen bestimmt wurden, bei welchen sie noch nicht ihren wahren Werth besaßen und dass die Verhältnisse $\left(\frac{C}{c}\right)$ für diese Gase ungefähr bei dem Mittel des Temperaturintervalls, für welches die specifischen Wärmen bei constantem Druck bestimmt wurden, festgestellt wurden. Letzterer Bedingung braucht deshalb blos ganz ungefähr Folge gegeben zu werden, da sich $\left(\frac{C}{c}\right)$, wie ein Blick auf die Gleichung $\frac{C}{c} = \frac{1}{1-\frac{f}{C}}$ lehrt, fast gar nicht bei nicht zu grossen Aenderungen von (C) verändert.

Die Abweichung der fünf Körper vom Gesetz der Gleichheit der mittleren Atomwärmen ist also nicht etwaigen Verunreinigungen der Gase oder experimentellen Fehlern beizumessen.

Bei Chlor, Chloroform und Aethylenchlorid ist Folgendes zu bemerken: Die specifische Wärme des Chlors ist als Mittelwerth bestimmt bei constantem Druck innerhalb der Temperaturen (+ 10 + 200°) von Regnault. Nun sagt einestheils Wislicenus, dass Chlor bei tieferen Temperaturen als 200° dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz nicht genau folgt, sondern in diesem Falle kein vollkommenes Gas sei; anderntheils bestehen diese Verbindungen überwiegend aus Chlor, das für die Temperaturen, für welche seine specifische Wärme bei constantem Druck bestimmt wurde, eine Atomwärme besitzt, die zu gross im Verhältniss zu den übrigen ist. Dieser letztere Umstand hat wohl sicher zur Folge, dass Chlor — ähnlich wie dies Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Schwefel bei den festen Körpern im umgekehrten Sinne thun — seine zu hohe Atomwärme für das Temperaturintervall + 10 + 200°, für welches wir nach den Regnault'schen Untersuchungen die specifische Wärme des Chlors bei constantem Druck als Mittelwerth besitzen, in die Verbindungen, die es enthalten, mit sich bringt. Vollkommen bestätigt wird dies durch die Zunahme der

mittleren Atomwärme bei Zunahme des Chlorgehalts, was aus der folgenden Tabelle erhellt:

Namen der Gase	Molecular- zusammen- setzung	$c \cdot \frac{m}{n}$	m	Chlorgewicht	
Aethylchlorid . .	C_2H_5Cl	2.2075	64.5	35.5	55 pCt.
Aethylenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	2.8376	99.0	71.0	78 »
Chloroform . . .	$CHCl_3$	3.3320	119.0	106.5	89 »

Es ist deshalb vorauszusehen, dass man bei höherer Temperatur auch für diese Verbindungen andere Werthe für (C) erhält. Genau so wird es auch mit dem Verhältniss $\left(\frac{C}{c}\right)$ sein Bewenden haben.

Da das über diese Ausnahmen Gesagte mehr oder minder auch für die andern Gase gilt, so ist die allgemeine Richtigkeit des Gesetzes der Constanz der mittleren Atomwärmen für alle Gase von bestimmten Temperaturgrenzen an wohl zweifellos.

Es ist also $\frac{m}{n} c = a_1 \cdot c_1 = \bar{c}$. Für die folgenden Berechnungen benutze ich den Mittelwerth 2.4166 als constante Atomwärme. Beetz giebt an, dass er nahezu gleich 3 sei; es entsprach dies ganz der schlechthin angenommenen ungefähren Richtigkeit des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen.

Da das Gesetz $(C - c)m = f$ erlaubt, auch ohne die Kenntniss des Verhältnisses $\left(\frac{C}{c}\right)$ die spezifische Wärme bei constantem Volumen genauer zu bestimmen wie bisher, was aus dem erhellt, was ich bereits über die Methode und nothwendige Temperaturübereinstimmung bei der experimentellen Feststellung des Werthes von (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ gesagt habe, so liess dies auch, wie wir gesehen haben, für die Gase, für welche nur (C) bekannt war, eine Prüfung zu.

Die beiden durch Combination gefundenen Gesetzmässigkeiten $C = \frac{n\bar{c} + f}{m}$ und $\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{n\bar{c}} = 1 + \frac{B}{n}$ können natürlich nur eine solche Genauigkeit beanspruchen, wie sie der jeweiligen Genauigkeit des Gesetzes $c \cdot \frac{m}{n} = \bar{c}$ gleich einer Constanten für das Temperaturintervall, für welches die spezifische Wärme bei constantem Druck für das betreffende Gas bestimmt wurde, entspricht.

Prüfung des Gesetzes $C = \frac{n\bar{c} + f}{m}$.

Namen der Gase und Dämpfe	m	n	C (Regnault)	$C = \frac{n\bar{c} + f}{m}$	Bemerkungen
Wasserstoff	2	2	3.4090	3.4149	für \bar{c} angenommen den Mittelwerth zu 2.4166.
Stickstoff	28	2	0.2438	0.2439	
Sauerstoff	32	2	0.2175	0.2134	
Kohlenoxyd	28	2	0.2450	0.2439	
Stickoxyd	30	2	0.2317	0.2276	
Stickoxydul	44	3	0.2262	0.2101	
Kohlensäure	44	3	0.2169	0.2101	
Chlorwasserstoff	36.5	2	0.1852	0.1871	
Schwefelwasserstoff	34	3	0.2432	0.2717	
Schweflige Säure	64	3	0.1544	0.1445	
Aethyläther	74	15	0.4797	0.5168	
Schwefeläthyl	90	15	0.4008	0.4249	
Aethyllessigester	88	14	0.4008	0.4071	
Aceton	58	10	0.4125	0.4510	
Wasserdampf	18	3	0.4805	0.5136	
Benzol	78	12	0.3754	0.3973	
Methylalkohol	32	6	0.4580	0.5155	
Quecksilber	20	1	0.0250	0.0220	

Prüfung des Gesetzes $\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{nc} = 1 + \frac{B}{n}$.

Namen der Gase	C c	Masson	Cazin	n	$\frac{C}{c} = 1 + \frac{f}{nc}$	Bemerk.	$\frac{C}{c} = \frac{1}{1 - f \frac{1}{mC}} \quad (^{\circ}A^{\circ}S)$
Wasserstoff . . .	—	1.410	2	1.4131	$f = 0.8262$		1.4141
Stickstoff . . .	—	1.410	2	1.4131	$\frac{f}{c} = B$		1.4118
Sauerstoff . . .	—	1.410	2	1.4131	$c = 2.4166$		1.4120
Stickoxyd . . .	1.401	—	2	1.4131			1.4133
Kohlenoxyd . . .	1.426	1.410	2	1.4131			1.4119
Chlorwasserstoff .	1.419	—	2	1.4131			1.4213
Aethyläther . . .	1.049	—	15	1.0550			1.0627
Wasserdampf . . .	1.277	—	3	1.2754			1.2913
Schwefelwasserstoff	1.256	—	3	1.2754			1.3183
Chloräthyl . . .	1.126	—	8	1.1033			1.1271

Man sieht, die Uebereinstimmung geht so weit, wie man sie nach der Kritik des Gesetzes der Gleichheit der mittleren Atomwärmen erwarten konnte; das heisst sie entspricht dem Grade der Genauigkeit dieses letzteren Gesetzes, welche dem betreffenden Temperaturintervall, in welchem die spezifische Wärme bei constantem Druck für

ein jedes Gas bestimmt wurde, zukommt. Die Fehler von (\bar{c}) üben bei dieses beiden Gesetzen, wie ein Blick auf die Gleichungen lehrt, einen relativ geringen Einfluss aus; es ist deshalb die Uebereinstimmung der mit Hilfe dieser Gesetze gefundenen Werthe mit den auf andere Weise gewonnenen eine viel grössere, als dies bei dem Gesetze der Constanz der mittleren Atomwärmen der Fall war. Stellen, wie wir gesehen haben, die mittelst des Gesetzes $c \cdot \frac{m}{n} = \bar{c}$ erhaltenen Werthe von (c) die wahren specifischen Wärmen bei constantem Volumen dar, so müssen auch die mit Hilfe der beiden letzten Gesetze erhaltenen Werthe von (C) und $\left(\frac{C}{c}\right)$ die wahren Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Druck und die wahren Verhältnisse der beiden specifischen Wärmen zueinander repräsentiren, da ja das Gesetz $(C-c)m = f$ für alle die Fälle richtig ist, für welche das Avogadro'sche und das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz Geltung besitzt. Es ist deshalb dies der erste Fall, wo vom chemischen Standpunkt aus eine vollständig erschöpfende Kritik sogenannter physikalischer Constanten ermöglicht wird.

Da sich mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeiten bei alleiniger Kenntniss des Moleculargewichts und der Anzahl der Atome im Molekül die wahre specifische Wärme bei constantem Druck, die wahre specifische Wärme bei constantem Volumen und das richtige Verhältniss der specifischen Wärmen zueinander berechnen lässt, so glaube ich, dass durch diese Arbeit, die ich jahrelang nicht aus den Augen liess, dieses Gebiet der chemischen Forschung vollständig dienstbar gemacht wird.

München, im Februar 1887.

296 Ad. Claus: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ihrer schönen Untersuchung über secundäre und tertiäre Chinone haben Nietzki und Kehrman¹⁾ einen, wie mir scheint, sehr schlagenden Beweis für die von mir aufgestellte sogenannte Diagonalformel des Benzols geliefert, insofern die successive Einführung dreier Chinonsauerstoffpaare in das Benzol mit keiner andern Benzolformel, als meiner Diagonalformel in einfacher Weise erklärt werden kann, wenn man nicht die Parastellung für diese Chinone

¹⁾ Diese Berichte XX, 327.