

ergeben sich die Procentmengen $(\text{Si O}_3)_3 = 20.12$ $(\text{Fe O}_3) = 16.07$ $(\text{Fe}_2 \text{ O}_3)_4 = 47.69$ $(3 \text{ H}_2 \text{ O})_4 = 16.10$, was mit seinen durch die Analyse erhaltenen Resultaten gar nicht übereinstimmt.

Die Schlussfolgerungen aus diesem merkwürdigen Calcül sind etwas verwickelt. Auf den ersten Blick sieht man, dass die Formel Flight's (vielleicht aus Versehen) ganz uncorrect berechnet ist, da ja die Resultate dieser Analysen jedenfalls bei Zugrundelegung des Atoms $\text{Si O}_3 = 45$ oder 90 auf die Kobell'sche Formel führen müssen, indem sie so auffallend mit den aus letzterer Formel sich berechnenden Procenten übereinstimmen. Eigenthümlich ist es, dass Flight trotzdem er mit der unrichtigen Formel der Kieselsäure die theoretische Menge berechnet (die nach der jetzigen Formel Si O_2 nicht 17.31, sondern, auch aus den Kobell'schen Resultaten, 21.13 betragen muss), doch genau so viel in Praxi erhielt, als diese irrthümliche Rechnung erfordert.¹⁾ — Dies zufällige Zusammentreffen ist sehr bedenklich und dürfte am Ende zu der Vermuthung führen, dass Hr. Flight nicht aus der Analyse die Formel, sondern aus der Formel (v. Kobell's) die Analyse berechnet hat. Es wäre nur noch ein Fall denkbar, der aber durch die Autorität Maskelyne's ausgeschlossen ist, dass die Analyse richtig, die Berechnung aber falsch, und dass das Mineral kein Chronstedtit wäre.

Prag, Juli 1875.

282. A. Kundt und E. Warburg: Ueber die specifische Wärme des Quecksilbergases.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Seitdem man in der von Clausius begründeten kinetischen Molekulartheorie eine mechanische, auf der atomistischen Vorstellung beruhende Theorie der Gase besitzt, ist die Möglichkeit geboten, die Ergebnisse der chemischen Untersuchung dieser Körper zu physikalischen Folgerungen zu verwerthen. Es ist dafür nur nöthig anzunehmen, dass dieselben Moleküle, welche Träger der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Gase sind, bei den chemischen Reactionen in Wechselwirkung treten. Als wichtigste Bestätigung dieser Anschauungsweise ist hervorzuheben, dass die Avogadro'sche Hypothese, von ihrem Urheber auf Grund allgemeiner physikalischer Ueberlegungen aufgestellt, von der Chemie als Fundament ihrer ganzen neueren Entwicklung aufgenommen, neuerdings in der Gastheorie

¹⁾ In derselben Abhandlung (Mineralogical Notices bei Story-Maskelyne and Flight Journ. of th. ch. soc. 1871 January) drei Seiten später bedient sich Hr. Flight aber wieder der Formel der Kieselsäure Si O_2 .

durch Maxwell und Boltzmann ihre mechanische Begründung gefunden hat.

Es haben sich aber neuerdings bei der weiteren Verfolgung dieses Gesichtspunktes Schwierigkeiten ergeben in Bezug auf die spezifische Wärme der Gase. Die in einem Gase enthaltene Wärmemenge wird definiert als die totale Energie seiner Moleküle und diese Energie beruht, wenn das Molekül als materieller Punkt angesehen wird, allein in fortschreitender Bewegung. Andererseits ist der Druck des Gases auf die Flächeneinheit $= \frac{2}{3}$ der in der Volumeinheit enthaltenen kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung. Erhöhen wir daher die Temperatur des Gases bei constantem Volumen um 1° , so können wir aus der durch das Mariotte-Gay Lussac'sche Gesetz bestimmten Druckzunahme nach der Gastheorie die zugeführte Wärmemenge berechnen.

Diese Wärmemenge bezogen auf die Masseneinheit heisst bekanntlich die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen (c) und die Rechnung ergibt nun diesen Werth nur zu 0.60 des beobachteten Werthes. Damit hängt zusammen, dass das Verhältniss der spezifischen Wärme bei constantem Druck (c') zu der spezifischen Wärme bei constantem Volumen (c) $\frac{c'}{c} = k$ nach der genannten Theorie $= 1.67$, nach der Beobachtung $= 1.405$ ist.

Der theoretische Werth von c erfährt nun allerdings, wie Clausius gezeigt hat, eine Vergrößerung, wenn man in Rücksicht zieht, dass nach den Ergebnissen der Chemie das Molekül der Gase H, O, N kein materieller Punkt, sondern mehratomig, mithin fähig ist, eine Quantität von Energie aufzuspeichern in Form von zum Schwerpunkt relativer Bewegung. Als aber Boltzmann neuerdings das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle nach mechanischen Principien untersuchte, fand er c für ein zweiatomiges Gas (wie H, O, N) 1.22 mal so gross, als die Beobachtung ergibt; er fand durch Rechnung $k = 1.33$, welcher Werth kleiner ist, als der thatsächliche (1.405). Es ist dabei zu bemerken, dass die Annahme einer Anzahl von Atomen > 2 k noch mehr verkleinern würde und es besteht hier zur Zeit ein ungelöster Widerspruch zwischen der Erfahrung und der Theorie in ihrer jetzigen Form.

Bei dieser Lage der Dinge schien es uns angezeigt, den einfachsten Fall, welchen die Natur uns darbietet, experimentell zu untersuchen, nämlich den Fall eines Gases, welches seinem chemischen Verhalten nach einatomig ist. Wir wurden durch Hrn. Baeyer darauf hingewiesen, dass das Quecksilbergas ein solches sei und haben in Folge dessen unternommen, die spezifische Wärme des Quecksilbergases zu untersuchen. Hier hat sich ein Widerspruch mit der Theorie nicht gezeigt; das Experiment hat uns genau den von der

Theorie für ein einatomiges Gas geforderten Werth $k = 1.67$ gegeben. Damit ist denn erwiesen, dass das Molekül des Quecksilbergases in Bezug auf seine theoretischen und mechanischen Eigenschaften sich genau wie ein materieller Punkt verhält. Es ist kaum nöthig, zu bemerken, dass in Bezug auf andere Eigenschaften dasselbe Molekül sich keineswegs wie ein materieller Punkt zu verhalten braucht. So lehrt z. B. ein Blick auf das von vielen hellen Linien durchzogene Emissionsspectrum des glühenden Quecksilbergases, dass das Molekül desselben in Bezug auf das Licht, welches es aussendet, sich nicht wie ein materieller Punkt verhält.

Das Detail der Versuche werden wir an anderem Orte ausführlich mittheilen; hier begnügen wir uns mit folgenden Angaben.

Das k für Quecksilbergas wurde aus der Schallgeschwindigkeit dieses Gases und diese nach der von Einem von uns früher angegebenen Methode der Staubfiguren ermittelt. Ein beiderseits verschlossenes, gut getrocknetes, völlig luftleer gepumptes Glasrohr A enthielt eine genau abgewogene Quecksilbermenge und ein wenig Kieselsäure. An dieses Rohr war ein etwas engeres B angeschmolzen, so dass es die Verlängerung von A bildet. A befand sich in einem vierfachen Kasten aus Eisenblech, welcher durch eine Reihe Bunsen'scher Brenner angeheizt wurde. Dieser Kasten enthielt ausserdem das grosse Reservoir eines Luftthermometers und, wenn bei einer unter 354° liegenden Temperatur beobachtet wurde, mehrere Quecksilberthermometer. Das aus dem Kasten herausragende Ende von B war zugeschmolzen und über dieses Ende ein langes, weites, einerseits verschlossenes Glasrohr geschoben, das ein wenig Lycopodium enthielt.

Wenn nun nach passender Regulirung der Heizvorrichtung die Thermometer im Kasten gleiche und hinreichend hohe Temperaturen anzeigten, wurde das aus A und B zusammengesetzte Rohr auf seinem dritten Longitudinalton angerieben und gleichzeitig das Luftthermometer abgelesen, sowie die Temperatur der Luft in D notirt. Die eingeführten Pulver verzeichneten dabei in den Röhren A und D bezüglich die Wellen des Quecksilbergases und der Luft so, dass hernach die Länge dieser Wellen mit grosser Schärfe gemessen werden konnte.

Sei

l Länge der Luftwelle,

l' - - - Quecksilberwelle,

z absolute Temperatur der Luft in D ,

z' - - - des Quecksilbergases in A ,

$d = 6.9783$ die Dichte des Quecksilbergases, die der Luft
 $= 1$ gesetzt,

k das Verhältniss $\frac{c'}{c}$ der beiden spec. Wärmen für Luft,

k' - - - - - für Quecksilbergas,

so ist

$$k' = k \cdot \left(\frac{v'}{v}\right)^2 \cdot \frac{\tau'}{\tau} \cdot d.$$

Wurde k für Luft nach Röntgen = 1.405 genommen, so ergab sich aus 7 definitiven Versuchen bei verschiedenen Sättigungsgraden des Quecksilberdampfes und Anwendung von drei verschiedenen Apparaten im Mittel

$$k' = 1.67$$

wobei die Resultate der einzelnen Versuche nie um 1 pCt. von diesem Werthe abwichen.

Setzt man die spezifische Wärme c bei constantem Volumen für Luft = 1, so folgt daraus c für Quecksilber

$$c = 0.60.$$

Strassburg, 9. Juli 1875.

283. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 12. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

XXIX. Ueber Dichlorbenzoësäure.

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 113) berichtet Hr. Beilstein über eine Dichlorbenzoësäure, die er durch Chloriren der Chlorsalzsäure erhalten hat. Er vermuthet, dass dieselbe identisch sei mit der von mir und Pfeifer beschriebenen, durch Behandeln der Benzoësäure mit KCl und $KClO_3$ dargestellten Säure, aber verschieden sei von der von ihm und Kuhlberg beim Behandeln von Benzoësäure mit Chlorkalk erhaltenen Dichlorbenzoësäure. In Betreff der letzteren bemerkt Hr. Beilstein, dass ich früher angekündigt habe, die Versuche über dieselbe zu wiederholen. In der That habe ich dieselben schon vor zwei Jahren von Hrn. Thiel ausführen lassen. Dabei sind wir zu einer Säure gelangt, welche mit der durch Salzsäure und chlorsaurem Kali dargestellten Dichlorbenzoësäure vollkommen identisch ist. Ich hebe aus den Untersuchungen, die in der Dissertation des Hrn. Thiel (Freiburg i. B. 1874) niedergelegt sind, das Folgende hervor:

Genau nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg wurde Benzoësäure mit conc. Chlorkalklösung bis zur neutralen Reaction gekocht, sodann die Säure mit Salzsäure ausgefällt und noch zwei- bis