**4. Die spezifische Wärme von Helium und einigen
zweiatomigen Gasen;
von Karl Scheel und Wilhelm Heuse.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die folgende Untersuchung ist die Fortsetzung einer früheren Arbeit, über die in diesen Annalen bereits berichtet ist.¹⁾ Während sich die damaligen Messungen auf die Bestimmung der spezifischen Wärme c_p der Luft beschränkten, ist jetzt eine größere Anzahl von Gasen untersucht worden. Die früher angewendete Methode (continuous flow method) wurde unverändert beibehalten; benutzt wurde das in der früheren Mitteilung mit II bezeichnete Kalorimeter, die Messung der Temperaturen, der Gasmenge und der zugeführten Energie erfolgte genau wie früher.

Wesentlich geändert wurde nur die Führung des Gasstromes, was dadurch bedingt war, daß auch seltene und giftige Gase untersucht werden sollten. Die früher offene Zirkulation wurde jetzt zu einer geschlossenen ausgebildet, die nur etwa 5 Liter des zu untersuchenden Gases benötigte. Mit der geschlossenen Zirkulation wurden ferner einige Versuche mit atmosphärischer Luft ausgeführt, die bei Zimmer-temperatur einen vollkommenen Anschluß an unsere früheren Messungen lieferten; bei tiefer Temperatur gelang noch eine Verbesserung unserer früher mitgeteilten Zahlen, weil die Trocknung der Luft (vgl. l. c. p. 83) in geschlossener Zirkulation in noch weiter gehendem Maße als früher möglich war. In gleicher Weise wurden auch die Messungen an chemisch dargestelltem und gereinigtem Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff ausgeführt, nachdem Vorversuche dargetan hatten, daß

1) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. 37. p. 79—95. 1912.

die Verwendung der in Stahlflaschen käuflichen Gase in offener Zirkulation wegen der diesen Gasen anhaftenden, leicht kondensierbaren Beimengungen nur zu minderwertigen Resultaten führte.

1. Die geschlossene Gaszirkulation.

Die Gaszirkulation (Fig. 1) wurde durch eine Quecksilberpumpe bewerkstelligt. Die Pumpe besteht aus zwei in

Fig. 1.

gleicher Höhe angeordneten Glaskugeln Z_1 und Z_2 , welche durch auf- und niederbewegte Niveaueugeln n_1 und n_2 abwechselnd mit Quecksilber gefüllt und entleert werden konnten. Sinkt beispielsweise die Niveaueugel n_1 , so wird in die Kugel Z_1 durch ein Quecksilberventil v_1 Gas angesaugt, das beim Steigen

der Niveaueugel n_1 durch das Quecksilberventil v_3 weiter getrieben wird. Die abwechselnde Auf- und Abwärtsbewegung der Niveaueugeln n_1 und n_2 wird durch ein Drahtseil d vermittelt, das über vier Leitrollen $r_1 r_2 r_3 r_4$ geführt und bei s mit einer über zwei Zahnräder $a_1 a_2$ gelegten Kette ohne Ende verbunden ist. Das Zahnrad a_2 wird durch einen Motor in dauernder gleichmäßiger Bewegung gehalten. Eine volle Periode des Pumpsystems dauert etwa 6 Sek.

Die Stärke des Gasstromes hängt einerseits von dem Strömungswiderstand im ganzen Röhrensystem ab, der im wesentlichen durch die Dimensionen der verschiedenen und verschieden kombinierbaren Kapillaren K_1 und K_2 gegeben ist. Andererseits ist die Stärke des Gasstromes durch das Druckgefälle zwischen zwei beliebigen Punkten der Zirkulation bedingt. Die Stärke des Gasstromes wird konstant, wenn die Drucke an den beiden Punkten selbst konstant gehalten werden. Diese beiden Punkte sind auf der Saugseite des Pumpwerkes der Regulator R , dessen Wirkungsweise bereits früher beschrieben ist (l. c. p. 83), auf der Druckseite ein Pufferraum p , der mit einer ausbalancierten, auf Quecksilber schwimmenden, leicht beweglichen Gasglocke g in Verbindung steht.

Die Menge des in der Sekunde durch das Kalorimeter gehenden Gases wurde ähnlich wie früher (l. c. p. 85) in der Weise bestimmt, daß an Stelle des aus der Zirkulation nachtretenden Gases Gas aus dem Gefäße bekannten Volumens U_2 unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen durch das Kalorimeter getrieben wurde. Das aus der Zirkulation nachtretende Gas wurde während dieser Zeit von der sich langsam von Quecksilber entleerenden hochgestellten Kugel U_1 aufgenommen. Das obere Ende der Niveaueugel U_1 ist zu diesem Zwecke durch einen in Quecksilber beweglichen Auszug h mit der Zirkulation verbunden, welcher die nötigen Höhenänderungen der Niveaueugel U_1 zuläßt.

Die Füllung des Systems mit dem Versuchsgas geschah über den Hahn k , nachdem das System zuvor über den gleichen Weg hoch evakuiert war. Besondere Vorkehrungen für den Füllprozeß waren nur insofern zu treffen, als die Glocke g auf den Rand des Quecksilberbehälters luftdicht aufgesetzt

werden mußte. Während des Füllens mußte dann der Druck im äußeren Quecksilberbehälter durch den Hahn *m* dem Druck in der Glocke angepaßt werden.

Die Zirkulation des Gases erfolgte in der Regel durch den Hahn *w* hindurch; um das Gas noch innerhalb der Zirkulation von Verunreinigungen befreien zu können, war vorgesehen, das Gas über den Nebenweg w_1 und w_2 zirkulieren zu lassen, in den Absorptionsgefäße eingeschaltet waren.

2. Darstellung der Gase.

Helium. Zur Bereitung des Heliums wurde uns von der Deutschen Gasglühlichtaktiengesellschaft (Auergesellschaft) eine größere Menge Thorianit in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Das Material wurde gepulvert und in einem Stahlrohr auf Rotglut erhitzt. Das entweichende Gas wurde zunächst mittels Schwefelsäure von der in großer Menge mitgeführten Feuchtigkeit, dann durch Überleiten über glühendes Kupferoxyd von etwa in größerer Menge vorhandenem Wasserstoff, endlich durch Leiten über Kokosnußkohle in flüssiger Luft von sonstigen Verunreinigungen befreit. Einem letzten Reinigungsprozeß wurde das Gas in der Zirkulation selbst unterworfen. Zu diesem Zweck war in den Nebenweg der Zirkulation ein Rohr mit frisch ausgeglühter und entgaster Kokosnußkohle in flüssiger Luft und ein Rohr mit geraspelttem Kupfer gleichfalls in flüssiger Luft eingeschaltet. Nur mit Hilfe des Kupferrohres war es möglich, die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, und auch das nur, wenn man das Gas vor Beginn des Versuches mehrere Stunden über den Nebenweg zirkulieren ließ. Spektralanalytische Untersuchungen des zur Messung benutzten Heliums ließen dann, abgesehen von dem unvermeidlichen Quecksilberdampf, keine Spuren von Verunreinigungen mehr erkennen. Es wurden zwei verschiedene Heliumfüllungen (August und Oktober; vgl. Tab. 1) untersucht.

Wasserstoff wurde elektrolytisch dargestellt und nach Überleiten über Phosphorpentoxyd direkt in die Zirkulation geführt. Eine Analyse mit dem Eudiometer ließ Verunreinigungen nicht erkennen.

Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat im Vakuum gewonnen und über konzentrierte Kalilauge in die Apparatur geleitet.

Stickstoff. Zur Darstellung des Stickstoffs wurde Kaliumbichromat in Wasser unter Erwärmen gelöst und der Lösung alsdann Ammoniumchlorid zugesetzt. Kurz vor Gebrauch wurde Natriumnitrit zugefügt und das Ganze soweit nötig schwach erhitzt.

Kohlenoxyd. Kristallisierte Oxalsäure wurde mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure auf dem Sandbade erhitzt. Die Kohlensäure wurde durch Kalilauge entfernt.

3. Resultate.

Die Beobachtungsergebnisse sind in den folgenden Tab. 1 bis 6 mitgeteilt. Die Anordnung der Tabellen ist die gleiche wie diejenige der entsprechenden Tabellen in unserer früheren Veröffentlichung (l. c. p. 87—89). Nur glaubten wir davon absehen zu können, die zur elementaren Berechnung der Gasmenge Q erforderlichen Beobachtungsdaten (Druck, Temperatur und Zeit) einzeln aufzuführen. Die unter $c_{\text{beob.}}$ tabellierten Werte sind auch jetzt nach einer Formel (l. c. p. 92)

$$c_p = \frac{A}{Q \cdot \Delta t} \left(1 - \frac{k}{Q^2} \right)$$

berechnet. Die nach Ausgleichsverfahren gewonnenen Zahlen k und c_p sind für jede Beobachtungsserie am Fuße der Tabelle mitgeteilt.

Die Schlußwerte c_p sind endlich in die zusammenfassende Tab. 7 übertragen, und aus ihnen die in der dritten Spalte der Tabelle hinzugefügten Werte der spezifischen Wärme in kalorischem Maße durch Multiplikation mit dem Wärmeäquivalent der Wattsekunde $0,2387 \frac{\text{g-Kal}_{15}}{\text{Watt} \cdot \text{sec}}$ berechnet. Die nächste Spalte der Tabelle enthält dann C_p , das Produkt aus c_p im kalorischen Maße und dem Molekulargewicht, wobei die in Tab. 8 aufgeführten Molekulargewichte M zugrunde gelegt sind.

Tabelle 1.
Helium. $d_0 = 0,0001770$.

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					Watt · sec g · Grad	Watt · sec g · Grad	
2. 8.	19,9	0,00705 ₄	0,2023	5,319	5,39 ₂	5,26 ₉	-0 ₉
2. 8.	19,9	0,00704 ₂	0,2024	5,320	5,40 ₃	5,27 ₉	+0 ₁
2. 8.	19,9	0,00701 ₉	0,2023	5,319	5,41 ₉	5,29 ₄	+1 ₆
7. 10.	9,0	0,00700 ₂	0,1944	5,135	5,40 ₇	5,28 ₁	+0 ₃
7. 10.	9,0	0,00696 ₆	0,1944	5,159	5,40 ₉	5,28 ₂	+0 ₄
3. 8.	19,5	0,00696 ₅	0,2023	5,383	5,39 ₈	5,26 ₉	-0 ₉
3. 8.	19,5	0,00696 ₅	0,2023	5,383	5,39 ₈	5,27 ₀	-0 ₈
7. 10.	9,0	0,00696 ₄	0,1944	5,164	5,40 ₅	5,27 ₈	0
7. 10.	9,1	0,00694 ₁	0,1944	5,172	5,41 ₅	5,28 ₇	+0 ₉
5. 10.	10,1	0,00512 ₈	0,1945	6,880	5,51 ₄	5,27 ₅	-0 ₃
5. 10.	10,1	0,00512 ₁	0,1945	6,872	5,52 ₈	5,28 ₈	+1 ₀
7. 8.	18,5	0,00372 ₇	0,1566	7,290	5,76 ₂	5,29 ₁	+1 ₃
7. 8.	18,5	0,00372 ₆	0,1566	7,289	5,76 ₅	5,29 ₃	+1 ₅
7. 8.	18,5	0,00371 ₉	0,1566	7,290	5,77 ₅	5,30 ₀	+2 ₂
8. 8.	18,2	0,00301 ₆	0,0962 ₇	5,312	6,00 ₈	5,25 ₈	-2 ₀
8. 8.	18,2	0,00301 ₅	0,0962 ₇	5,309	6,00 ₁	5,25 ₁	-2 ₇

$$k = 0,0000114. \quad c_p = 5,27_8.$$

11. 10.	-183	0,00713 ₈	0,1927	5,092	5,30	5,20	-2
11. 10.	-183	0,00713 ₇	0,1930	5,057	5,35	5,25	+3
11. 10.	-183	0,00711 ₁	0,1930	5,045	5,38	5,28	+6
14. 8.	-183	0,00549 ₉	0,1663	5,594	5,40	5,23	+1
14. 8.	-183	0,00542 ₂	0,1663	5,728	5,32	5,15	-7
14. 8.	-183	0,00534 ₈	0,1663	5,794	5,37	5,18	-4
15. 8.	-183	0,00519 ₂	0,1663	5,929	5,40	5,20	-2
15. 8.	-183	0,00516 ₈	0,1663	5,979	5,39	5,19	-3
15. 8.	-183	0,00510 ₉	0,1663	6,001	5,42	5,22	0
22. 8.	-183	0,00500 ₂	0,1661	6,131	5,42	5,21	-1
22. 8.	-183	0,00496 ₇	0,1661	6,204	5,40	5,18	-4
22. 8.	-183	0,00496 ₆	0,1661	6,141	5,45	5,23	+1
17. 8.	-183	0,00372 ₄	0,0732 ₀	3,477	5,65	5,25	+3
17. 8.	-183	0,00371 ₇	0,0732 ₀	3,509	5,61	5,21	-1
17. 8.	-183	0,00370 ₈	0,0732 ₀	3,529	5,59	5,20	-2
20. 8.	-183	0,00360 ₆	0,0732 ₀	3,636	5,58	5,16	-6
20. 8.	-183	0,00357 ₉	0,0732 ₀	3,610	5,67	5,23	+1
20. 8.	-183	0,00354 ₂	0,0732 ₀	3,624	5,70	5,26	+4

$$k = 0,0000098. \quad c_p = 5,22.$$

Tabelle 2.

Wasserstoff. $d_0 = 0,00008985$.

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$ $\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	$c_{\text{beob.}}$ $\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	δ
15. 4.	12,4	0,003098	0,1472	3,267	14,54	14,31	+ 5
15. 4.	12,3	0,003090	0,1472	3,267	14,58	14,35	+ 9
30. 3.	16,6	0,002969	0,1835	4,250	14,54	14,19	- 7
17. 4.	12,9	0,002690	0,1472	3,760	14,55	14,25	- 1
17. 4.	13,0	0,002689	0,1472	3,757	14,57	14,27	+ 1
17. 4.	13,0	0,002684	0,1472	3,762	14,58	14,28	+ 2
1. 4.	13,9	0,002471	0,1469	4,066	14,62	14,28	+ 2
1. 4.	13,9	0,002466	0,1469	4,065	14,65	14,29	+ 3
12. 3.	13,2	0,002399	0,1748	5,004	14,56	14,18	- 8
13. 3.	13,1	0,002398	0,1748	4,997	14,58	14,20	- 6
11. 3.	13,0	0,002397	0,1748	5,001	14,58	14,20	- 6
15. 3.	12,3	0,002394	0,1746	4,999	14,59	14,21	- 5
16. 3.	12,3	0,002393	0,1745	5,006	14,57	14,19	- 7
11. 3.	12,9	0,002392	0,1748	4,995	14,63	14,25	- 1
16. 3.	12,3	0,002392	0,1745	5,005	14,57	14,19	- 7
16. 3.	12,3	0,002388	0,1745	5,006	14,60	14,22	- 4
16. 4.	12,8	0,001945	0,0969 ₀	3,320	15,01	14,42	+ 16
20. 4.	14,2	0,001927	0,1263	4,377	14,98	14,38	+ 12
20. 4.	14,2	0,001925	0,1263	4,369	15,05	14,35	+ 9
7. 3.	15,5	0,001421	0,1330	6,056	15,45	14,32	+ 6
7. 3.	15,5	0,001413	0,1330	6,110	15,40	14,26	0
7. 3.	15,5	0,001413	0,1330	6,130	15,35	14,21	- 5
9. 3.	14,7	0,001342	0,0916 ₉	4,414	15,47	14,20	- 6
9. 3.	14,7	0,001323	0,0916 ₉	4,442	15,61	14,29	+ 3

 $k = 0,000149$. $c_p = 14,26$.

3. 4.	- 78	0,002971	0,1464	3,646	13,52	13,27	+ 4
3. 4.	- 78	0,002968	0,1457	3,620	13,56	13,31	+ 8
3. 4.	- 78	0,002967	0,1467	3,587	13,79	13,53	+ 30
4. 4.	- 78	0,001941	0,0963 ₃	3,667	13,53	12,94	- 29
4. 4.	- 78	0,001938	0,0963 ₃	3,612	13,76	13,16	- 7
4. 4.	- 78	0,001937	0,0963 ₃	3,612	13,77	13,17	- 6

 $(k = 0,000163)$. $= 13,23$.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	
18. 4.	-183	0,002968	0,1426	4,282	11,22	10,99	- 9
18. 4.	-183	0,002967	0,1433	4,307	11,21	10,98	-10
18. 4.	-183	0,002946	0,1450	4,408	11,16	10,93	-15
2. 4.	-183	0,002504	0,0951 ₉	3,356	11,32	11,00	- 8
2. 4.	-183	0,002500	0,0951 ₉	3,356	11,34	11,02	- 6
2. 4.	-183	0,002497	0,0951 ₉	3,365	11,32	11,00	- 8
23. 3.	-183	0,002464	0,1354	4,761	11,52	11,18	+10
23. 3.	-183	0,002457	0,1354	4,780	11,53	11,19	+11
23. 3.	-183	0,002450	0,1354	4,755	11,62	11,28	+20
19. 4.	-183	0,001950	0,0784 ₁	3,452	11,65	11,11	+ 3
19. 4.	-183	0,001945	0,0783 ₁	3,423	11,76	11,22	+14
26. 3.	-183	0,001706	0,0819 ₈	4,045	11,88	11,15	+ 7
26. 3.	-183	0,001706	0,0819 ₈	4,060	11,83	11,11	+ 3
26. 3.	-183	0,001702	0,0819 ₈	4,099	11,75	11,03	- 5
27. 3.	-183	0,001259	0,0490 ₂	3,122	12,48	11,08	0
27. 3.	-183	0,001258	0,0490 ₂	3,145	12,39	11,00	- 8

$$k = 0,000178. \quad c_p = 11,08.$$

Tabelle 3.

Stickstoff. $d_0 = 0,0012507$.

2. 7.	18,0	0,0490 ₄	0,2721	5,261	1,055	1,041	- 3
26. 6.	16,3	0,0483 ₈	0,2733	5,321	1,062	1,047	+ 3
27. 6.	16,6	0,0477 ₉	0,2733	5,408	1,057	1,042	- 2
29. 6.	17,7	0,0256 ₁	0,1252	4,450	1,098	1,044	0
29. 6.	17,7	0,0256 ₀	0,1252	4,447	1,099	1,045	+ 1
27. 6.	16,8	0,0255 ₄	0,1255	4,479	1,097	1,043	- 1
28. 6.	17,3	0,0241 ₈	0,1252	4,688	1,104	1,044	0
28. 6.	17,3	0,0241 ₈	0,1252	4,692	1,103	1,043	- 1

$$k = 0,0000319. \quad c_p = 1,044.$$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					Watt·sec	Watt·sec	
					g·Grad	g·Grad	
4. 7.	— 183	0,0490 ₈	0,2723	5,120	1,083	1,073	+ 2
4. 7.	— 183	0,0487 ₆	0,2723	5,165	1,079	1,068	— 3
3. 7.	— 183	0,0485 ₄	0,2723	5,166	1,084	1,073	+ 2
4. 7.	— 183	0,0485 ₂	0,2723	5,186	1,080	1,069	— 2
3. 7.	— 183	0,0483 ₅	0,2723	5,187	1,084	1,073	+ 2
3. 7.	— 183	0,0481 ₀	0,2723	5,230	1,081	1,070	— 1
6. 7.	— 183	0,0263 ₆	0,1233	4,213	1,109	1,072	+ 1
6. 7.	— 183	0,0262 ₇	0,1233	4,249	1,102	1,065	— 6
6. 7.	— 183	0,0262 ₁	0,1232	4,235	1,108	1,071	0
6. 7.	— 183	0,0261 ₁	0,1232	4,242	1,110	1,072	+ 1
5. 7.	— 183	0,0256 ₄	0,1233	4,297	1,117	1,078	+ 7
5. 7.	— 183	0,0255 ₄	0,1233	4,325	1,114	1,074	+ 3
5. 7.	— 183	0,0254 ₅	0,1233	4,376	1,106	1,067	— 4

$$k = 0,0000231. \quad c_p = 1,071.$$

Tabelle 4.

Sauerstoff. $d_0 = 0,0014292.$

15. 5.	13,7	0,0415 ₅	0,2045	5,217	0,943 ₈	0,914 ₈	+ 0 ₇
15. 5.	13,7	0,0414 ₈	0,2045	5,215	0,944 ₂	0,915 ₈	+ 1 ₈
13. 5.	13,6	0,0349 ₈	0,2045	6,137	0,952 ₆	0,911 ₃	— 2 ₅
17. 7.	20,4	0,0284 ₈	0,1129	4,065	0,975 ₀	0,911 ₂	— 2 ₆
17. 7.	20,5	0,0284 ₇	0,1129	4,061	0,976 ₅	0,912 ₅	— 1 ₃
17. 7.	20,4	0,0284 ₃	0,1129	4,043	0,982 ₈	0,917 ₇	+ 3 ₉

$$k = 0,000053_1. \quad c_p = 0,913_8.$$

17. 5.	— 78	0,0415 ₉	0,2036	5,320	0,920	0,900	+ 2
17. 5.	— 78	0,0415 ₁	0,2036	5,277	0,930	0,909	+ 11
17. 5.	— 78	0,0414 ₁	0,2036	5,275	0,932	0,912	+ 14
18. 5.	— 78	0,0333 ₉	0,1251	4,132	0,906	0,876	— 22
18. 5.	— 78	0,0333 ₃	0,1251	4,056	0,925	0,894	— 4
18. 5.	— 78	0,0331 ₈	0,1251	4,074	0,925	0,894	— 4

$$(k = 0,000037). \quad c_p = 0,898.$$

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Tag 1912	Bad- temp ° C	Q g	A Watt	Δ t ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$	δ
					$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	$\frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$	
11. 7.	-183	0,0487 ₉	0,2653	5,614	0,969	0,960	+4
11. 7.	-183	0,0478 ₁	0,2639	5,708	0,967	0,958	+2
11. 7.	-183	0,0472 ₀	0,2643	5,792	0,967	0,957	+1
23. 5.	-183	0,0442 ₃	0,2025	4,767	0,961	0,950	-6
23. 5.	-183	0,0439 ₄	0,2025	4,761	0,968	0,957	+1
23. 5.	-183	0,0438 ₇	0,2025	4,772	0,967	0,956	0
23. 5.	-183	0,0438 ₆	0,2025	4,784	0,965	0,954	-2
24. 5.	-183	0,0335 ₆	0,1559	4,751	0,978	0,959	+3
24. 5.	-183	0,0335 ₆	0,1559	4,726	0,983	0,964	+8
24. 5.	-183	0,0335 ₅	0,1559	4,740	0,980	0,961	+5
24. 5.	-183	0,0335 ₀	0,1559	4,746	0,981	0,961	+5
22. 5.	-183	0,0303 ₂	0,1006	3,394	0,978	0,954	-2
22. 5.	-183	0,0301 ₈	0,1006	3,422	0,974	0,951	-5
22. 5.	-183	0,0301 ₄	0,1006	3,433	0,972	0,949	-7

$$k = 0,000021_{\text{s}} \quad c_p = 0,956.$$

Tabelle 5.

Kohlensäurefreie atmosphärische Luft. $d_0 = 0,0012928$.

26. 9.	-183	0,0514 ₂	0,3060	5,701	1,044	1,038	-8
26. 9.	-183	0,0513 ₆	0,3060	5,675	1,050	1,044	-2
26. 9.	-183	0,0512 ₁	0,3060	5,678	1,052	1,046	0
27. 9.	-183	0,0572 ₈	0,3060	6,159	1,051	1,044	-2
27. 9.	-183	0,0564 ₀	0,3060	6,224	1,060	1,053	+7
27. 9.	-183	0,0560 ₁	0,3060	6,304	1,055	1,048	+2
28. 9.	-183	0,0268 ₃	0,1329	4,640	1,068	1,047	+1
28. 9.	-183	0,0268 ₃	0,1329	4,632	1,069	1,048	+2
28. 9.	-183	0,0268 ₁	0,1330	4,606	1,077	1,055	+9
28. 9.	-183	0,0268 ₀	0,1329	4,702	1,055	1,034	-12

$$k = 0,000014_{\text{s}} \quad c_p = 11,046.$$

Tabelle 6.

 Kohlenoxyd. $d_0 = 0,0012503$.

Tag 1912	Bad- temp. ° C	Q g	A Watt	Δt ° C	$\frac{A}{Q \cdot \Delta t}$	$c_{\text{beob.}}$ Watt·sec g·Grad	δ
					Watt·sec g·Grad		
30. 8.	15,0	0,0456 ₇	0,2974	6,116	1,065	1,049	+1
31. 8.	15,5	0,0456 ₅	0,2975	6,131	1,063	1,048	0
31. 8.	15,4	0,0456 ₂	0,2975	6,137	1,063	1,047	-1
31. 8.	15,5	0,0455 ₆	0,2975	6,139	1,064	1,048	0
3. 9.	15,1	0,0259 ₂	0,1720	6,059	1,095	1,046	-2
3. 9.	15,1	0,0258 ₂	0,1720	6,068	1,098	1,048	0
3. 9.	15,1	0,0258 ₂	0,1720	6,060	1,099	1,049	+1
4. 9.	15,1	0,0256 ₂	0,1521	5,410	1,098	1,047	-1
4. 9.	15,1	0,0256 ₁	0,1521	5,405	1,099	1,049	+1
4. 9.	15,1	0,0255 ₃	0,1521	5,399	1,102	1,051	+3

 $k = 0,000030_2$. $c_p = 1,048$.

7. 9.	-183	0,0518 ₈	0,3070	5,432	1,089	1,080	-4
7. 9.	-183	0,0517 ₉	0,3070	5,434	1,091	1,081	-3
5. 9.	-183	0,0481 ₀	0,3066	5,795	1,100	1,089	+5
5. 9.	-183	0,0476 ₆	0,3066	5,851	1,100	1,088	+4
5. 9.	-183	0,0473 ₈	0,3066	5,889	1,099	1,088	+4
6. 9.	-183	0,0256 ₆	0,1333	4,598	1,130	1,089	+5
6. 9.	-183	0,0256 ₀	0,1333	4,629	1,125	1,084	0
6. 9.	-183	0,0255 ₈	0,1333	4,650	1,121	1,080	-4

 $k = 0,000024_2$. $c_p = 1,084$.

Aus C_p berechnet man C_v , das Produkt aus der speziellen Wärme bei konstantem Volumen c_v und dem Molekulargewicht, sowie die für den idealen Gaszustand geltenden C_{p_0} und C_{v_0} auf Grund der thermodynamischen Beziehungen

$$C_p - C_v = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{dC_p}{dp} \right)_T = -T \left(\frac{d^2 v}{dT^2} \right)_p$$

in Verbindung mit der von Berthelot aufgestellten Zustandsgleichung¹⁾

$$p v = R T + \left(b - \frac{a}{R T^2} \right) p,$$

1) D. Berthelot, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. 13. p. 46. 1907.

Tabelle 7.

Temp.	c_p	c_p	C_p	C_v	C_{p_0}	C_{v_0}	α	α_0
	Watt·sec g·Grad	g·Kal ₁₅ g·Grad						
Helium.								
+ 18	5,27 ₈	1,260	4,993	3,008	4,993	3,008	1,660	1,660
-180	5,22	2,24 ₅	4,934	2,949	4,934	2,949	1,673	1,673
Wasserstoff.								
+ 16	14,26	3,403	6,860	4,875	6,860	4,875	1,407	1,407
- 76	13,23	3,157	6,365	4,379	6,364	4,379	1,453	1,453
-181	11,08	2,644	5,330	3,338	5,320	3,335	1,597	1,595
Stickstoff.								
+ 20	1,044	0,249 ₁	6,983	4,989	6,969	4,984	1,400	1,398
-181	1,071	0,255 ₁	7,162	4,879	6,718	4,733	1,468	1,419
Sauerstoff.								
+ 20	0,914	0,218 ₁	6,98 ₂	4,98 ₉	6,97 ₀	4,98 ₅	1,399	1,398
- 76	0,898	0,214	6,86	4,84	6,81	4,83	1,416	1,411
-181	0,956	0,228	7,30	5,04	6,90	4,91	1,447	1,404
Atmosphärische Luft (kohlenstofffrei).								
+ 20	1,008 ¹⁾	0,240 ₆	6,965	4,972	6,953	4,968	1,401	1,400
- 76	1,018 ¹⁾	0,243 ₀	7,04	5,02	6,99	5,01	1,401	1,396
-181	1,046	0,249 ₈	7,23	4,99	6,85	4,86	1,450	1,408
Kohlenoxyd.								
+ 18	1,048	0,250 ₁	7,006	5,011	6,991	5,006	1,398	1,396
-180	1,084	0,258 ₁	7,244	4,922	6,743	4,758	1,472	1,417

wo $R = 1,985$ die Gaskonstante,

$$b = \frac{v_c}{4}, \quad a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_c^3}{p_c};$$

1) Vgl. die frühere Veröffentlichung p. 93; die Änderung um eine Einheit der letzten Stelle ist durch eine Neubestimmung des Volumens der Kugel U_1 bedingt.

hierin bezeichnen v_c und T_c das kritische Volumen und die kritische Temperatur des Gases. Nennt man noch p_c den kritischen Druck, so gelten schließlich folgende Beziehungen:

$$C_p - C_v = R \left[1 + \frac{27}{32} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \cdot \frac{p}{p_c} \right]^2,$$

$$C_v - C_{v_0} = \frac{27}{16} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{p}{p_c},$$

$$C_{p_0} - C_{v_0} = R.$$

Die so berechneten Werte C_v , C_{p_0} und C_{v_0} sind in den weiteren Spalten der Tab. 7 gegeben. Hinzugefügt sind noch die Zahlen für das Verhältnis der spezifischen Wärmen

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}; \quad \kappa_0 = \frac{C_{p_0}}{C_{v_0}}.$$

Dabei sind für die kritischen Daten die in der folgenden Tab. 8 aufgeführten Werte angenommen.

Tabelle 8.

Gas	M	T_c Grad abs.	p_c Atm.
Helium	3,963	6	2,5
Wasserstoff . . .	2,016	32	20
Stickstoff . . .	28,02	124	27,5
Sauerstoff . . .	32,00	154	58
Luft	28,95	183	39,5
Kohlenoxyd . . .	28,00	137	33

4. Diskussion der Resultate.

A. Innere Übereinstimmung.

Die innere Übereinstimmung der Beobachtungsergebnisse ist zunächst an der Größe der übrigbleibenden Fehler δ , welche in den Tab. 1—6 in der letzten Spalte in Einheiten der letzten Dezimale aufgeführt sind, zu erkennen. Auf Grund dieser Zahlen kann man, ebenso wie bei den früheren Messungen an Luft, die Genauigkeit der abgeleiteten c_p -Werte bei Zimmertemperatur auf ± 1 Promille bewerten. In tiefer Temperatur ist die Genauigkeit etwas geringer; der Fehler des Resultates

dürfte aber bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs ± 5 Promille nicht überschreiten.

Ein zweites Kriterium für die innere Übereinstimmung der Beobachtungsergebnisse gewinnt man, wenn man unter Berücksichtigung des Argongehaltes die spezifische Wärme der kohlenensäurefreien Luft nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen von Sauerstoff und Stickstoff berechnet. Dann ergibt sich

Tabelle 9.

c_p für Luft			
bei	berechnet	beobachtet	Differenz in Promille
+ 20°	1,007	1,008	1
– 180°	1,037	1,046	8

Die Übereinstimmung entspricht auch in tiefer Temperatur den oben angegebenen Fehlergrenzen.

B. Vergleichung der Resultate mit Messungen Regnaults.

Auf die Übereinstimmung unserer Messungsergebnisse an Luft bei Zimmertemperatur mit den Resultaten Swanns ist schon früher (l. c. p. 93) hingewiesen.

In unserer früheren Mitteilung haben wir auch bereits erwähnt, daß für Luft mit Regnault¹⁾ eine genügende Übereinstimmung nicht besteht. Regnault gibt (p. 108) als mittlere spezifische Wärme der kohlenensäurefreien atmosphärischen Luft bei Atmosphärendruck folgende Werte an:

zwischen	– 30	und	+ 10°		0,23771
„	0	„	+ 100		0,23741
„	0	„	+ 200		0,23751

Er schließt daraus, daß die spezifische Wärme der Luft sich in dem ganzen benutzten Temperaturintervall nicht ändere, und leitet als Mittelwert 0,2375 ab. Dieser Wert wäre also mit dem unsrigen bei 20° $c_p = 0,2406$ direkt vergleichbar.

1) V. Regnault, Relations des expériences 2. p. 1–331. Paris 1862.

Zu dem Regnaultschen Werte ist folgendes zu bemerken:

a) Regnault hat drei Beobachtungsreihen (I, II, III) veröffentlicht. Die beiden ersten zeigen, daß der für die spezifische

Fig. 2.

Wärme errechnete Wert (c) bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit mit dieser wächst; indessen folgert Regnault aus seinen Versuchen, daß bei den größeren von ihm benutzten Strömungsgeschwindigkeiten c von diesen unabhängig und gleich der spezifischen Wärme c_p wird.

Regnault kommt zu diesem Schluß, weil er die c -Werte in Abhängigkeit von der sein Kalorimeter in der Minute durchfließenden Gasmenge Q betrachtet, was insofern ungünstig ist, als sich c mit wachsendem Q dem Werte c_p *asymptotisch* nähert. Übersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man c in Abhängigkeit von $1/Q$ betrachtet. Fig. 2 zeigt diese Abhängigkeit in graphischer Darstellung. Die Punkte $\circ$ geben die Beobachtungen Regnaults der ersten Reihe, die Punkte $\times$ die der zweiten Reihe wieder.

Diese graphische Darstellung zeigt, daß der Beweis für die Unabhängigkeit der c -Werte von Q bei großem Q durchaus nicht erbracht ist, wegen der Größe der Streuung auch kaum streng erbracht werden kann. Dagegen wird es durch die graphische Darstellung viel wahrscheinlicher gemacht, daß die Abhängigkeit des c von $1/Q$ im ganzen Meßbereich durch eine lineare Beziehung dargestellt werden kann. Dabei scheinen beide Reihen systematisch etwas voneinander abzuweichen. Ob ein Teil dieser Abweichung darauf zu schieben ist, daß in Reihe I meist Versuche zwischen Zimmertemperatur und Temperaturen oberhalb 200° , in Reihe II meist solche unterhalb 200° enthalten sind, muß wohl unentschieden bleiben.

Wir haben für Reihe II, bei der die Geschwindigkeit am meisten variiert ist, rechnerisch die Abhängigkeit des c von $1/Q$ durch eine in der Fig. 2 ausgezogene gerade Linie dargestellt und finden für diese die Gleichung

$$c = \text{konst.} - \frac{0,0185}{Q},$$

für $Q = \infty$ wird

$$c = \text{konst.} = c_p.$$

Reihe III (Fig. 3) von Regnault enthält nur Werte von größerer Geschwindigkeit und wird von Regnault ausschließlich zur Ableitung des c_p -Wertes benutzt. Auch hier zeigt die graphische Darstellung der c -Werte in Abhängigkeit von $1/Q$, daß der Beweis dafür, daß c sich im Bereiche großer Q mit wachsendem Q nicht mehr ändert, durchaus nicht erbracht ist; vielmehr scheint uns das Vorhandensein einer Abhängigkeit entsprechend der eingezeichneten Geraden sehr wahrscheinlich. Da die Gasmenge im Mittel aller Versuche der Reihe III $Q = 18,2 \text{ g/Min.}$, der Mittelwert von c

0,2375 beträgt, so ergäbe sich als Korrektur für die Beobachtungen Regnaults

$$c_p - c = + 0.0010.$$

Fig. 3.

b) Die von Regnault angegebenen Werte der spezifischen Wärme der Luft sind zu korrigieren, weil er die spezifische Wärme des Wassers als konstant angenommen hat, was nicht zutrifft. Geht man dieser Fehlerquelle im einzelnen nach, so findet man, daß die Regnaultschen Zahlen für das Temperaturintervall $(20 \sim 100)^\circ$ im Mittel um $+0,0008$, im Temperaturintervall $(20 \sim 200)^\circ$ im Mittel um $+0,0001$ zu verbessern sind.

c) Regnault hat durch Versuche festgestellt, daß die nicht erwärmte strömende Luft infolge ihrer Entspannung unter den üblichen Versuchsbedingungen im Kalorimeter eine Temperaturerniedrigung von im Mittel $0,06^\circ$ hervorrief (l. c. p. 106). Regnault bewertet scheinbar die Genauigkeit seiner Versuche nicht so hoch, daß er es für angezeigt hielte, die aus dieser Beobachtung abzuleitende Korrektur im Betrage von etwa $\frac{2}{3}$ Proz. anzubringen. Da heutzutage den Beobachtungen Regnaults im allgemeinen eine viel größere Genauigkeit zu-

gesprochen wird, muß man auch diese Korrektur berücksichtigen.

d) Auf Grund des Vorstehenden ergeben sich also für die Regnaultschen Zahlen folgende Verbesserungen.

Tabelle 10.

Temperatur- intervall	c_p nach Regnault	Korrekturen			c_p (Regnault) verbessert
		nach a)	nach b)	nach c)	
20 ~ 100°	0,2374	+0,0010	+0,0008	+0,0016	0,2408
20 ~ 200°	0,2375	+0,0010	+0,0001	+0,0014	0,2400

Der Mittelwert

$$c_p = 0,2404$$

stimmt mit dem unserigen

$$c_p = 0,2406$$

auf 1 Promille überein.

e) In ähnlicher Weise dürften die Resultate Regnaults an anderen Gasen korrigiert werden müssen. Aber die Zahl der Beobachtungen und die Variation der Versuchsbedingungen ist hier beträchtlich geringer als bei Luft, so daß eine Diskussion im einzelnen nicht möglich ist.

f) Die Versuche Regnaults sind später von E. Wiedemann¹⁾ wiederholt worden. Wiedemann arbeitet bei Luft im wesentlichen mit nur einer Strömungsgeschwindigkeit, so daß es nicht möglich ist, den von ihm angegebenen Mittelwert im obigen Sinne zu korrigieren.

C. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen.

Es bietet ein Interesse, die aus unseren Messungen abgeleiteten Werte von κ mit denen einiger anderer Beobachter zu vergleichen.

Für Helium von Zimmertemperatur haben früher gefunden

Ramsay, Collie und Travers²⁾ . . . $\kappa = 1,63$ bis $1,65$

Behn und Geiger³⁾ $\kappa = 1,63$

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 157. p. 1—42. 1876.

2) W. Ramsay, J. N. Collie u. M. Travers, Journ. chem. soc. 67. p. 684. 1895.

3) U. Behn u. H. Geiger, Verh. d. D. Physik. Ges. 9. p. 657. 1907.

Beide Werte sind ebenso wie der unserige $\kappa = 1,660$ kleiner als der für starre einatomige Moleküle von der Theorie geforderte 1,667.

Von den zweiatomigen Gasen ist atmosphärische Luft bei Zimmertemperatur vielfach untersucht worden; doch kommen für unsere Diskussion zum Vergleich nur die Beobachtungen von Röntgen¹⁾, Lummer und Pringsheim²⁾ und neuerdings Moody³⁾ in Frage. Lummer und Pringsheim geben auch für Sauerstoff und Wasserstoff vergleichbare Werte an.

Tabelle 11.

Verhältnis der spezifischen Wärmen.

	Luft	Sauerstoff	Wasserstoff
Röntgen	1,405	—	—
Lummer und Pringsheim .	1,402	1,398	1,408
Moody	1,402	—	—
Scheel und Heuse . . .	1,401	1,399	1,407

Die Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen von Lummer und Pringsheim und von Moody ist eine vollkommene. Der Wert 1,401, den Moody in seiner Veröffentlichung gibt, ist um $+0,001$ zu verbessern, weil Moody der Berechnung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen aus den beobachteten Druck- und Temperaturänderungen eine Formel zugrunde legt, die streng nur für ideale Gase gilt.

Für das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Stickstoff in tiefen Temperaturen liegt eine Bestimmung von Valentiner⁴⁾ bei -190° vor, aus dessen Messungen für Atmosphärendruck $\kappa = 1,45$ folgt. Dieser Wert ist kleiner als der aus unseren Beobachtungen abgeleitete $\kappa = 1,468$. Es ist zu berücksichtigen, daß unser Wert mit Hilfe der Berthelotschen Zustandsgleichung berechnet wurde; benutzt man statt deren

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 580. 1873.

2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. 64. p. 555. 1898.

3) H. W. Moody, Physik. Zeitschr. 13. p. 383—388. 1912.

4) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 74—106. 1904.

eine von Bestelmeyer und Valentiner¹⁾ aus eigenen Versuchen abgeleitete Zustandsgleichung, so würde aus unseren Messungen $\kappa = 1,459$ folgen. Die Differenz gegen Valentiner sinkt hierdurch auf weniger als .1 Proz.

D. Die Molekularwärme C_v .

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist in tiefer Temperatur von Eucken²⁾ an Wasserstoff bestimmt worden. Er findet in Bestätigung einer von Nernst ausgesprochenen Vermutung einen beschleunigten Abfall der Molekularwärme, der durch unsere Messungen auch quantitativ gut bestätigt wird.

Unsere Messungen zeigen auch bei Stickstoff und Kohlenoxyd einen Abfall, der, wenn man die von anderer Seite bei höheren Temperaturen gefundenen Werte berücksichtigt, ebenfalls als beschleunigter Abfall anzusprechen ist; bezüglich des Sauerstoffs möchten wir bestimmte Schlüsse nicht ziehen, weil die Messungen bei -76° wegen der Inkonstanz des Kohlen säurebades weniger zuverlässig sind; bei -181° ist der Sauerstoff bereits nahe an seinem Verflüssigungspunkt.

Charlottenburg, Januar 1913.

1) A. Bestelmeyer u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 61 bis 73. 1904.

2) A. Eucken, Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissensch. 1912. p. 141—151.

(Eingegangen 13. Januar 1913.)