**6. Über kalorimetrische Messungen
an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff;
von H. Alt.**

(Auszug aus der Münchener Inaugural-Dissertation.)

Vornehmlich zum Zwecke kalorimetrischer Messungen bei tiefen Temperaturen, deren Durchführung allerdings im weiteren Verlaufe der vorliegenden Untersuchung zurückgestellt werden mußte, unternahm der Verfasser eine Bestimmung der Verdampfungswärme der flüssigen Luft, und als sich eine beträchtliche Änderung dieser GröÙe mit der Zusammensetzung des Gemisches zeigte, derjenigen des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs, sowie der Änderung dieser GröÙe mit der Temperatur. Die Bestimmung dieser Änderung wurde späterhin als der wesentliche Zweck der Untersuchung betrachtet.

U. Behn¹⁾ hat eine Bestimmung der latenten Verdampfungswärme der flüssigen Luft in der Art ausgeführt, daß er ein Metallstück (Aluminium von bekannter Temperatur) in flüssige Luft warf und das Volumen des verdampften Gases bestimmte. Er hat bei seinen Versuchen mit einem offenbar sehr sauerstoffreichen Gemische²⁾ sehr gut übereinstimmende Resultate, 50,7 cal./g und 50,8 cal./g erhalten, die auch ihrer absoluten GröÙe nach nach meinen Untersuchungen richtig sind. Das Verdampfen der Flüssigkeit durch ein eingeworfenes Metallstück setzt die genaue Kenntnis der spezifischen Wärme derselben in dem Intervall von 0° bis -200° voraus. Diese GröÙe war von U. Behn³⁾ schon vorher nach der Mischungsmethode bestimmt worden.

Die Messung der verdampften Flüssigkeitsmenge durch Auffangen des Dampfes — ich möchte diese Methode als „Auffangmethode“ bezeichnen — begegnet mannigfachen Schwierigkeiten. Die verdampfte Masse berechnet sich hier aus vier GröÙen: dem Volumen des Gases, dem Druck, der Temperatur

1) U. Behn, Ann. d. Phys. **1.** p. 270—274. 1900.

2) U. Behn nimmt für dasselbe einen Gehalt von 7 Proz. Stickstoff an (l. c., p. 271).

3) U. Behn, Wied. Ann. **66.** p. 237—244. 1898.

und der Dichte, die sich mit der Zusammensetzung ändert. Ersteres läßt sich bei großem Volumen sehr genau bestimmen. Auch die Bestimmung des Druckes kann hinreichend genau ausgeführt werden. Die genaue Messung der Mitteltemperatur einer größeren Gasmasse, und eine solche muß verwendet werden, dürfte jedoch ohne Anbringung einer Mischungsvorrichtung schwierig sein und eine Bestimmung der Zusammensetzung des Gases erfordert eine jedesmalige Analyse, die, wenn sie zuverlässig sein soll, bei der Schichtung, die durch fraktionierte Destillation eines Flüssigkeitsgemisches eintreten wird, ebenfalls die Anwendung einer Mischungsvorrichtung voraussetzt. Gerade Fehler in dieser Größe bedingen erhebliche Fehler des Resultates. Diese Überlegungen, die großen Schwankungen, die ich bei neun, nach einer solchen Methode mit flüssiger Luft angestellten Vorversuchen erhielt, sowie die Unmöglichkeit, die Methode in einfacher Weise für die Bestimmung der Verdampfungswärme bei tiefen Drucken brauchbar zu machen, veranlaßten mich, eine andere Methode auszuarbeiten, bei der ich die Menge der verdampften Substanz durch Wägung ermittelte, während gleichzeitig, um eine exakte Bestimmung der zugeführten Wärmemenge zu ermöglichen, die Flüssigkeit durch elektrische Heizung zum Verdampfen gebracht wurde. Die Versuchsanordnung, die sich nach vielen Vorversuchen als zweckmäßig erwies, war folgende (Fig. 1).

An der durch einen Glaskasten geschützten Wage *W* (Maximaltragfähigkeit 1 kg bei einer Empfindlichkeit von ca. 3 mg pro Skalenteil) war auf der einen Seite eine Wagschale angehängt, die unten eine an dünnem Stahldrahte befestigte Dämpfungsscheibe trug, die in ein Gefäß mit Vaselineöl eintauchte. Hierdurch war eine fast aperiodische Dämpfung der Wage erreicht. Am anderen Gehänge befand sich zunächst ein Messingrähmchen *M*, das einen horizontal gespannten Kokonfaden *P* trug. Auf diesen wurde das mit Okularskala versehene Ablesemikroskop *A* eingestellt. Dann folgte ein in der Länge mit einer Schraube verstellbares Gehänge *J* und an diesem das Verdampfungsgefäß *V*. Dies war ein zylindrisches versilbertes Dewarfläschchen von 27 ccm Inhalt. In dasselbe war ein Gummistopfen eingepaßt, dessen Bohrung eine 45 cm lange doppelwandige evakuierte Röhre trug, an die oben mittels

Gummischlauches ein Dreiwegstück angeschlossen war, das seinerseits an dem Schraubengehänge hing. Im Inneren der Glasröhre führten drei Drähte zu der Heizspirale; diese war aus 0,1 mm starkem übersponnenem Manganindraht von 50 Ω Widerstand pro Meter gewickelt, sodann auf eine spiralig gewundene Kupferdrahtseele aufgeschoben, welche die Spirale am Boden des Gefäßes festhielt. Zwei der Zuleitungsdrähte führten den Strom zu, der dritte Draht war mit einem der beiden Zuleitungsdrähte direkt verbunden und diente zur Eli-

Fig. 1.

mination des Widerstandes der Zuleitungen. Außerdem enthielt die Glasröhre die beiden Drähte des Thermoelementes, das bis ins Innere der Heizspirale geführt war. Nach Entfernen der Kupferdrahtseele und Lösen des oberen Gummiverbindungsstückes konnte das ganze Drahtsystem entfernt und der Glasapparat zum Zwecke etwa nötiger Trocknung zerlegt werden. Das Verdampfungsgefäß mitsamt Röhre schwebte in dem weiten mit Phosphorpentoxyd gefüllten Pulverglas *P*, das sich oben in einer weiten Röhre *R* fortsetzte. Hierdurch war sowohl Gefäß als Dewarröhre von trockener Luft umgeben. Von den beiden offenen Enden des Dreiwegstückes vermittelte

das eine durch Kautschukschlauch und Quetschhahn die luftdichte Durchführung der Drähte ins Freie. Das andere Ende war durch einen Druckschlauch *S* mit der Absaugevorrichtung verbunden. Unmittelbar hinter dem Gummischlauch war ein offenes Quecksilbermanometer *H* seitlich angebracht. Die Hauptleitung führte durch ein System von Dreiweghähnen $D_1 D_2$ zu einem Reduzierventil *Z* und von da zu zwei zusammen ca. 740 Liter haltenden eisernen Rezipienten *B*. An diese waren entweder zwei gekuppelte Wasserstrahlpumpen oder bei Versuchen mit sehr tiefen Drucken eine von einem Elektromotor angetriebene Bianchiluftpumpe angeschlossen. Die Heizdrähte führten mittels Kupferdrahtspiralen zu den Klemmen eines Westonvoltmeters *E* und von da durch einen Stromschlüssel *L* zur Stromquelle. Die Drähte des Thermoelementes *Th* gingen zuerst zur zweiten Lötstelle in Eis und zu einer Kompensationsvorrichtung *C*. Dieselbe enthielt auch eine Wheatstonesche Brücke zur Messung des Widerstandes der Heizspirale. Durch die Dreiweghähne $D_1 D_2$ konnte das Innere des Verdampfungsgefäßes entweder mit der äußeren Luft kommunizieren oder an die Rezipienten *B* angeschlossen oder mit dem Gasometer *G* verbunden werden.

Zur Durchführung eines Versuches wurde zunächst das Dewarfläschchen mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, verschlossen in das Trockengefäß eingesetzt und an die Wage gehängt. Nach Herstellung der Drahtverbindung und Anschluß des Saugschlauches wurde durch die Dreiweghähne Verbindung mit den Rezipienten, deren Inhalt schon vorher auf den gewünschten Druck gebracht war, hergestellt. Durch Regulierung des Reduzierventiles konnte allmählich abgesaugt werden. Wurde dabei in kurzen Intervallen Strom gegeben, so ging selbst bei sehr tiefen Drucken das Absaugen meist ruhig vor sich. Einige Male jedoch erfolgten durch Siedeverzüge heftige Explosionen, wobei aber das Gummiverbindungsstück zwischen Dewarrohr und Dreiwegstück als Sicherheitsventil wirkte, indem es von der Röhre abglitt. Allerdings konnte dann dieser Versuch nicht weitergeführt werden. War der nötige Druck erreicht, so wurde die Verdampfung vor dem Versuch bestimmt, indem durch das Ablesemikroskop der Durchgang des Kokonfadens durch eine Marke der Okularteilung beobachtet, und gleichzeitig nach dem $\frac{1}{2}$ Sek. schlagen-

den Marinechronometer die Zeit mitgezählt wurde, sodann wurde ein Gewicht (z. B. 200 mg) von der Wagschale abgehoben und der nächste Durchgang beobachtet. Dies geschah einige Male. Zwischen je zwei Durchgängen blieb genügend Zeit zur Ablesung des Manometers und Bestimmung der Temperatur durch Kompensation. Bei einem der Durchgänge wurde dann Strom gegeben. Während des Stromganges wurde mehrmals das Manometer sowie die Stromspannung abgelesen. Verdampft wurden 5—6 g, die kurz nach Stromschluß auf der rechten Wagschale abgehoben waren. Im Augenblicke des Durchganges wurde der Strom geöffnet und sodann wie zu Anfang die Verdampfung durch äußere Wärmezufuhr nach dem Versuch beobachtet. Dabei konnte wieder mehrmals Temperatur und Druck beobachtet werden. Zum Schluß wurde der Widerstand der Spirale bei abgeschaltetem Voltmeter gemessen und, wenn noch hinreichend Substanz vorhanden war, deren Siedetemperatur bei atmosphärischem Druck bestimmt, eventuell eine Gasanalyse des Dampfes ausgeführt. Natürlich wurde gleichzeitig das Barometer abgemessen. Ein Schema des ganzen Versuches mag hier gegeben werden:

Barometer 726,8 mm. Temperatur 15,5°.

Zeit	Gewicht an der rechten Wagschale g	Differ. der Zeiten sec	Spannung Volt	Druck mm Hg	Angabe der Kompen- sation	Temperatur °C.	Widerstand Ω	Proz. 0
11 ^h 17 ^m 14,5 ^s	67,6		—	Barometer	—	—		—
18 22,5	67,4	68	—		—	—		—
19 30,5	67,2	68	—		—	—		—
20 39,5	67,0	69	—		4386,5	-182,97		—
Stromschluß			41,60		—	—		—
11 ^h 24 ^m 51,5 ^s	61,0	Strom geöffnet			—	—		—
26 31	60,7		—		4385,5	-182,90		—
27 25,5	60,6	54,5	—		—	—	337,49	—
28 17	60,5	51,5	—		—	—	-0,77	—
29 06,5	60,4	49,5	—		—	—	336,72	—
29 54,75	60,3	48,25	—		—	—		99,3
30 42,25	60,2	47,5	—		—	—		—
31 29	60,1	46,75	—		—	—		—
32 15,5	60,0	46,50	—		4384	-182,8		—

Die bei einer Spannung von e Volt in einem Leiter vom Widerstand $w \Omega$ in der Zeit t erzeugte Wärmemenge ist

$$A = 0,239 \frac{e^2 t}{w} \text{ g-cal.}$$

Dabei ist als Wärmeeinheit die 15^0-g-cal. zugrunde gelegt, der 419×10^5 absolute Arbeitseinheiten entsprechen. Durch diese Wärmemenge sind m Gramm Substanz verdampft worden. Dazu waren nötig $A' = m \times r$ g-cal., wenn r die gesamte latente Verdampfungswärme in g-cal. bedeutet. Es ist also

$$0,239 \frac{e^2 t}{w} = m \times r, \text{ daraus } r = 0,239 \frac{e^2 t}{m \times w};$$

an den einzelnen durch Beobachtung erhaltenen Größen sind jedoch Korrekturen anzubringen.

Die Spannung e ist wegen des Spannungsverlustes in den Zuleitungsdrähten (von bekanntem Widerstand), der Widerstand der Heizspirale ist ebenfalls wegen des Widerstandes der Zuleitungen zu korrigieren. Die wesentlichste Korrektur verlangt die von der Wage angegebene Menge m der verdampften Substanz. Die Verdampfung setzt sich zusammen aus der Verdampfung durch äußere Wärmezufuhr, die vor und nach dem Versuche experimentell bestimmt wird, und der Verdampfung durch elektrische Heizung. Um die während der Stromganges verdampfte Menge in diese beiden Komponenten zerlegen zu können, wurde für jeden einzelnen Versuch die Kurve der Verdampfungsgeschwindigkeit (mg/sec) vor und nach der Heizung bestimmt, graphisch dargestellt, und aus dem Verlauf dieser beiden Kurvenäste die Verdampfung durch äußere Wärmezufuhr während der Heizung unter Annahmen, deren Zulässigkeit genauer untersucht wurde, extrapoliert.

Außer der Kenntnis der Verdampfungswärme ist noch die der Temperatur bez. des Druckes nötig. Da der Temperaturmessung bei der Anzahl der übrigen Beobachtungen und bei der Umständlichkeit der Kompensationsmethode nicht allzugroße Sorgfalt zugewendet werden konnte, wurde mehr Wert auf die einfach anzustellende Druckmessung gelegt. Doch ergaben sich hinreichend viel zusammengehörige Druck- und Temperaturmessungen, so daß eine vollständige Dampfspannungs-

kurve für Sauerstoff und Stickstoff erhalten werden konnte. Aus diesen Messungen wurde dann eine ausgeglichene Dampfspannungskurve erstellt und die Temperatur aus dieser Kurve dem jeweilig herrschenden Drucke entsprechend entnommen.

Zur Druckmessung diente ein offenes Manometer, dessen selbstgeteilte Skala die Ablesung auf 1 mm genau gestattete. Auf Kapillarfehler braucht wegen der gleichen Weite der beiden Röhren keine Rücksicht genommen zu werden. Da das Verdampfungsgefäß an die großen Rezipienten angeschlossen war, und die Leitungsquerschnitte so groß als möglich gewählt waren, konnte trotz der starken Verdampfung der Druck auf einige Millimeter konstant erhalten werden. Bei der geringen Änderung der Verdampfungswärme mit dem Druck und bei dem relativ großen Fehler, mit dem die Bestimmung derselben behaftet ist, genügt die Kenntnis des Druckes auf einige Millimeter genau vollkommen. Da während einer *Temperaturbestimmung*, bei der die Verdampfung nur durch die Wärmezufuhr von außen unterhalten wurde und demgemäß sehr gering war, der Druck auf 1 mm konstant hielt und bei jeder Temperaturbestimmung der dazu gehörige Druck genau abgelesen wurde, sind die Drucke in den Dampfspannungskurven höchstens 1—2 mm unsicher.

Da das Manometer nicht am Verdampfungsgefäß unmittelbar angebracht war, sondern seitlich an der Saugleitung, und da zwischen dem Manometer und dem Verdampfungsgefäß der bewegliche Gummischlauch lag, ist diese Art der Druckbestimmung nicht ganz einwandfrei. Es wurde jedoch untersucht, welchen Einfluß die Strömungsgeschwindigkeit des Abdampfes auf die Angabe des Manometers ausübt. Die Größe dieses Einflusses ist aus der folgenden Tab. I zu ersehen. Hierzu ist zu bemerken, daß unmittelbar nach Beginn der Heizung, also der lebhaften Verdampfung, durch Regulierung der Pumpen der Druck nahe gleich dem vor der Heizung herrschenden gemacht wurde; dieser Druck wurde während der Heizung konstant gehalten, was fast stets auf 1—2 mm möglich war. Nach Beendigung der Heizung — bei geringer Verdampfung — sank dann der Druck. Der Unterschied des Druckes mit Heizung und ohne dieselbe zeigt dann eben die Größe des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit. Dieser

Unterschied überschreitet, von einigen Versuchen mit Sauerstoff bei niedrigem Drucke abgesehen, nicht den Betrag von 6 mm und bleibt meist erheblich darunter; zur Berechnung der zu jedem Versuche gehörigen Temperatur wurden die während des Stromganges angegebenen Drucke verwandt. Diese Drucke sind nicht auf 0° reduziert, da die Schwankung die Größe der Korrektur erreicht oder übersteigt. Die für die Dampfspannungskurven verwandten Drucke wurden reduziert.

Tabelle 1.

Vom Manometer angezeigter Druck (mm Hg).

I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
Nr.	Vor dem Versuch	Während des Versuches	Nach dem Versuch	Differenz III.—IV.	Nr.	Vor dem Versuch	Während des Versuches	Nach dem Versuch	Differenz III.—IV.
1	—	725	(Baromet.)	—	18	—	718	(Baromet.)	—
2	—	717	„	—	19	—	715	„	—
3	648	648	646	—2	20	—	715	„	—
4	625	625	625	0	21	—	561	563	+2
5	619	616 ± 1	615	—1	22	475	477	—	—
6	506	508	—	—	23	383	393	391	—2
7	428	425	—	—	24	327	327	321	—6
8	366	366 ± 3	363	—3	25	266	270	264	—6
9	327	328 ± 1	322	—6	26	190	198	196	—2
10	224	229	224	—5	27	177	175 ± 2	173	—2
11	—	198	190	—8	28	—	173	173	0
12	184	182 ± 2	180	—2	29	157	157 ± 2	—	—
13	—	157	149	—8	30	127	128 ± 2	126	—2
14	97	112 ± 2	103	—9	31	129	127 ± 1	126	—1
15	106	107 ± 2	104	—3	32	96	97 ± 1	94	—3
16	63	68	66	—2	33	96	96 ± 1	96	0
17	64	68 ± 1	64	—4					

Die Temperaturmessung geschah mit einem aus 0,25 mm starken Drähten aus Konstantan und Kupfer hergestellten, mit Zinn verlötetem Thermoelement. Die zweite Lötstelle befand sich in Petroleum auf Eis. Die Spannung wurde durch Kompensation gegen ein Weston-Normalelement gemessen. Als Eichpunkte wurden der Siedepunkt des Sauerstoffs und der Siede-

punkt und Erstarrungspunkt des Stickstoffs benutzt. Die Siedepunkte sind 25—30 mal, der Erstarrungspunkt 5 mal bestimmt. Die wahre Temperatur der Eichpunkte wurde gemäß den von K. T. Fischer¹⁾ und mir gemachten Annahmen bez. Bestimmungen gewählt und zwar Siedepunkt des Sauerstoffs bei 715 mm = $-182,9^{\circ}$ C.; Siedepunkt des Stickstoffs bei 715 mm = $-196,17^{\circ}$ C.; Erstarrungspunkt des Stickstoffs = $-210,52^{\circ}$ C. Die Änderung der Thermokraft des Elementes mit der Temperatur ließ sich vollkommen durch eine Gerade darstellen. Das Thermoelement hielt seine elektromotorische Kraft während der ganzen Zeit der definitiven Versuche (ca. 2 Monate) konstant.

Die definitiven Versuche wurden mit flüssigem Sauerstoff und Stickstoff ausgeführt. Die Herstellung der Substanzen geschah im wesentlichen nach den von K. T. Fischer²⁾ und mir beschriebenen Methoden. Die Herstellung des Sauerstoffs erfolgte durch Erhitzen von 250—300 g reinen chlorsauren Kalis in einer Hartglasretorte. Der entwickelte Sauerstoff ging durch zwei Waschflaschen mit Kalilauge, eine Flasche mit Jodkalilösung und durch eine als Windkessel benutzte Wulffsche Flasche, an der außerdem noch ein Sicherheitsventil angebracht war. Von dieser letzten Flasche aus wurde das Gas direkt in das l. c. beschriebene Kondensationsgefäß geführt, das, an einem Stativ gehalten, je nach der Heftigkeit der Gasentwicklung mehr oder weniger tief in eine große kugelige Dewarflasche mit flüssiger Luft eingetaucht werden konnte. Es wurde dabei darauf geachtet, daß das an dem Windkessel angebrachte und zugleich als Manometer verwendbare Sicherheitsventil atmosphärischen Druck oder höchstens kleinen Unterdruck zeigte, damit vermieden würde, daß Luft von aussen durch etwaige Undichtigkeiten der Leitung eintrete. Die häufig durchgeführte Analyse des gereinigten Gases ergab manchmal kaum bestimmbare Mengen Fremdgas; dessen Gehalt stieg in keinem Fall über 0,6 Proz. Der Stickstoff wurde nach der l. c. angegebenen Methode hergestellt, wobei nur

1) K. T. Fischer u. H. Alt, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. **32**, p. 113—151. 1902; Ann. d. Phys. **9**, p. 1149—1185. 1902.

2) l. c. p. 114 u. 133, bez. p. 1149 u. 1167.

durch Vermehrung der Eisenvitriollösung enthaltenden Waschflaschen dafür gesorgt wurde, daß schon dem im Gasometer aufgefangenen Gase, bevor es durch die Verbrennungsröhren ging, möglichst wenig Stickstoffdioxyd beigemengt sei. Obwohl dasselbe in den Verbrennungsröhren stets völlig zerlegt wurde, empfiehlt sich diese Vorsicht deshalb, weil das Stickstoffdioxyd in den Gasometern die Metallteile derselben stark angreift. Für die Reinheit des Stickstoffs gilt die von uns l. c. angegebene Grenze von 0,3 Proz.

Zur Füllung des Fläschchens wurde bei Sauerstoff das nach außen abgeschlossene Kondensationsgefäß, bei Stickstoff ein mit Gummistopfen und langem Kautschukschlauch versehenes Dewarfläschchen, in das das Kondensationsgefäß wiederholt ausgeleert worden war, an die Versuchsordnung herangebracht, dann möglichst rasch das verflüssigte Gas in das Verdampfungsfläschchen durch Filtrierpapier eingegossen, wobei darauf geachtet wurde, daß der Flüssigkeitsstrahl möglichst wenig mit der atmosphärischen Luft in Berührung komme. War das Verdampfungsfläschchen gefüllt, so wurde es sofort durch den Gummistopfen mit Glasrohr des Apparates verschlossen, nach sorgfältiger Trocknung mit einem Tuche oder Filtrierpapier in das Trockengefäß eingesetzt und der Apparat zum Versuche fertig gemacht. Die Resultate der Versuche sind in Tab. II zusammengestellt. Über die Dimensionen der Bestimmungsgrößen sei noch erwähnt:

Der Widerstand der Heizspirale betrag ca. 330 Ω . Es wurde bei höheren Drucken mit ca 41 Volt Spannung gearbeitet. Da bei tiefen Drucken die hierdurch hervorgerufene starke Verdampfung ein Konstanthalten des Druckes nicht zuließ, wurde bei diesen die Spannung auf 24 Volt erniedrigt. Auch einige Versuche bei hohem Druck wurden mit dieser Spannung ausgeführt, so daß ein Einfluß der Spannung — bei niederer Spannung wird der Fehler der regulären Verdampfung größer — auf das Resultat ersichtlich werden müßte. *Ein solcher Einfluß wurde nicht gefunden.* Die angewandten Stromstärken berechnen sich hieraus zu 0,124 bez. 0,073 Amp. Es wurden 5—6 g Substanz verdampft. Die Verdampfung durch äußere Wärmezufuhr während des Stromganges betrug 0,5 g bei 41 Volt bez. 0,9—1,0 g bei 24 Volt, also $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$

der gesamten Verdampfung, so daß für die Verdampfung durch den Strom 4,5 eventuell 5,5 bez. 4,0 g übrig bleiben. Hierzu war eine Zeit von 190—500 Sek. nötig. In der Tabelle ist in Kolumne 5 der Wert der Verdampfungswärme angegeben, der sich nach dem unten näher zu besprechenden Ausgleich ergibt. Die 6. Kolumne enthält den Fehler der einzelnen Beobachtung.

Tabelle II.

Sauerstoff						Stickstoff					
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Nr.	p mm Hg	T ° C.	r cal.	r' kor. cal.	Δ $=r'-r$	Nr.	p mm Hg	T ° C.	r cal.	r' kor. cal.	Δ $=r'-r$
1	725	-182,8	51,91	52,07	+0,16	18	718	-196,2	48,63	48,72	+0,09
2	717	-182,9	52,24	52,08	-0,16	19	715	-196,2	48,78	48,72	-0,01
3	648	-183,8	52,17	52,17	0,00	20	715	-196,2	48,95	48,72	-0,23
4	625	-184,15	51,77	52,21	+0,44	21	561	-198,15	49,08	49,19	+0,11
5	616	-184,30	52,52	52,23	-0,29	22	477	-199,45	49,65	49,50	-0,15
6	508	-186,2	52,33	52,47	+0,14	23	393	-200,9	49,53	49,85	+0,32
7	425	-187,95	53,18	52,76	-0,42	24	327	-202,3	50,11	50,18	+0,09
8	366	-189,3	52,85	53,00	+0,15	25	270	-203,7	50,50	50,54	+0,04
9	328	-190,25	52,90	53,18	+0,28	26	198	-205,7	50,76	51,02	+0,26
10	229	-193,1	53,77	53,85	+0,12	27	175	-206,5	51,35	51,21	-0,14
11	198	-194,2	53,82	54,18	+0,36	28	173	-206,55	51,50	51,22	-0,28
12	182	-194,75	54,93	54,37	-0,56	29	157	-207,15	51,41	51,37	-0,04
13	157	-195,9	55,38	54,82	-0,56	30	128	-208,3	51,79	51,65	-0,14
14	112	-198,1	55,15	55,97	+0,82	31	127	-208,35	51,59	51,67	+0,08
15	107	-198,55	55,14	56,30	+1,16	32	97	-210,0	52,06	52,06	0,00
16	68	-201,3	58,04	58,85	+0,81	33	96	-210,05	51,85	52,07	+0,22
17	68	-201,3	59,59	58,85	-0,74						

Diese Versuchsergebnisse sind in den Diagrammen Fig. 2 eingetragen. Die Versuchsergebnisse für *Sauerstoff* wurden graphisch ausgeglichen, da für sie die Annahme einer analytischen Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur nicht angängig erschien. Die aus dieser ausgeglichenen Kurve entnommenen Werte sind in Tab. II, Kolumne 5 eingetragen. Bis zu einem Drucke von 198 mm entsprechend $-194,2^{\circ}$ C. sind die Abweichungen nicht sehr groß. Sie be-

tragen im Mittel (arithm. Mittel der absoluten Beträge der Fehler) 0,23 cal. = 0,43 Proz. Von da an werden die Abweichungen beträchtlich größer, man wird jedoch besonders

angesichts der hohen Beträge der Verdampfungswärme bei 68 mm ein außerordentlich starkes Ansteigen der Kurve annehmen müssen, ein Verhalten, das im merkwürdigen Gegensatz zu dem des Stickstoffs (vgl. unten) steht. Der mittlere

Fehler der Beobachtung bei höheren Drucken läßt sich mangels einer geeigneten Annahme der Kurvenform nicht aus den Fehlerquadraten berechnen. Es wird daher der Fehler bei normalem Druck schätzungsweise zu 0,15 cal. = 0,3 Proz. angenommen und es ergibt sich für 760 mm

$$r_{760 \text{ mm}} / -182,4^{\circ} \text{ C.} = 52,02 \pm 0,15 \text{ cal.}$$

Die Änderung der Verdampfungswärme des *Stickstoffs* mit der Temperatur scheint einer geraden Linie zu folgen. Es wurde deshalb unter dieser Annahme nach der Methode der kleinsten Quadrate diese Gerade berechnet und gefunden:

$$r = 1,073 - 0,2428 T(\text{C}).$$

Nach dieser Formel sind in Tab. III die korrigierten Werte für Stickstoff berechnet. Der mittlere Beobachtungsfehler ergibt sich hieraus nach $\varepsilon = \sqrt{\sum \Delta^2 / n - m}$ (n Anzahl der Beobachtungen, m Anzahl der Konstanten der Gleichung) zu 0,18 cal. = 0,35 Proz.

Es berechnet sich danach

$$r_{760 \text{ mm}} / -195,67^{\circ} \text{ C.} = 48,58 \pm 0,18 \text{ cal.}$$

Da von den Fehlern acht nach der einen Seite, sieben nach der andern Seite liegen, während einer gleich Null ist, und das Mittel der positiven Fehler 0,15, das der negativen 0,13 beträgt, so dürfte die Annahme einer Geraden die zutreffendste sein.

Tab. III (vgl. p. 1023) gibt Aufschluß über diese Größe.

Die Untersuchungen über die Verdampfungswärme verflüssigter Gase werden gegenwärtig nach einer im Prinzip gleichen, in wesentlichen Einzelheiten jedoch verbesserten Methode fortgesetzt.

Die zur Verwendung gelangte Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme erlaubt gleichzeitig eine Messung der spezifischen Wärme; der derselben zugrunde liegende Gekanke besteht darin, ein durch Absaugen unterkühltes Quantum Flüssigkeit plötzlich wieder unter atmosphärischen Druck zu setzen. Dies wird sich dann durch Wärmezufuhr von außen

Tabelle III.

Sauerstoff			Stickstoff		
$T^{\circ} \text{C.}$	$r \text{ (cal.)}$	$\frac{dr}{dT} \left(\frac{\text{cal.}}{\text{Grad}} \right)$	$T^{\circ} \text{C.}$	$r \text{ (cal.)}$	$\frac{dr}{dT} \left(\frac{\text{cal.}}{\text{Grad}} \right)$
-183,0	52,09	-0,10	-196,5	48,78	konstant = - 0,243
-183,5	52,14	-0,11	-197,0	48,91	
-184,0	52,20	-0,11	-197,5	49,03	
-184,5	52,25	-0,11	-198,0	49,15	
-185,0	52,31	-0,13	-198,5	49,27	
-185,5	52,38	-0,14	-199,0	49,39	
-186,0	52,45	-0,14	-199,5	49,51	
-186,5	52,52	-0,15	-200,0	49,63	
-187,0	52,60	-0,16	-200,5	49,75	
-187,5	52,68	-0,16	-201,0	49,88	
-188,0	52,76	-0,17	-201,5	50,00	
-188,5	52,85	-0,18	-202,0	50,12	
-189,0	52,94	-0,18	-202,5	50,24	
-189,5	53,03	-0,19	-203,0	50,36	
-190,0	53,13	-0,20	-203,5	50,48	
-190,5	53,23	-0,21	-204,0	50,60	
-191,0	53,34	-0,22	-204,5	50,73	
-191,5	53,45	-0,23	-205,0	50,85	
-192,0	53,57	-0,24	-205,5	50,97	
-192,5	53,69	-0,25	-206,0	51,09	
-193,0	53,82	-0,27	-206,5	51,21	
-193,5	53,96	-0,29	-207,0	51,33	
-194,0	54,11	-0,32	-207,5	51,45	
-194,5	54,28	-0,35	-208,0	51,57	
-195,0	54,46	-0,37	-208,5	51,70	
-195,5	54,65	-0,40	-209,0	51,82	
-196,0	54,86	-0,44	-209,5	51,94	
-196,5	55,09	-0,48	-210,0	52,06	
-197,0	55,34	-0,52			
-197,5	55,61	-0,57			
-198,0	55,91	-0,65			
-198,5	56,26	-0,75			
-199,0	56,66	-0,82			
-199,5	57,08	-0,87			
-200,0	57,53	-0,92			
-200,5	58,00	-0,99			
-201,0	58,52	-1,10			
-201,5	59,10	-1,22			

allmählich erwärmen. Führt man außerdem noch Wärme, etwa durch eine Heizspirale zu, so läßt sich aus der so erhaltenen Temperatursteigerung unter Abzug der von außen zugeführten Wärme und aus der bestimmbar Menge der Flüssigkeit die spezifische Wärme derselben berechnen. Bei der Ausführung der Versuche wurde folgendermaßen verfahren. Nachdem über der Flüssigkeit tiefer Druck, bei Sauerstoff ca. 80 mm, bei Stickstoff ca. 120 mm hergestellt war, wurde die durch Wärmezufuhr von außen pro Zeiteinheit verdampfende Menge bestimmt. Da diese Verdampfungswärme bei dem herrschenden Druck nach den vorausgehenden Bestimmungen bekannt ist, kann daraus die Wärmezufuhr von außen in Kalorien angegeben werden. Nun wurde vermittelt des Dreiweghahnsystems das evakuierte Verdampfungsgefäß mit dem mit Sauerstoff bez. Stickstoff gefüllten Gasometer (*G* in Fig. 1, p. 1012) verbunden, so daß atmosphärische Luft in das Gefäß nicht eindringen konnte; erst als der Druck zwischen Verdampfungsgefäß und Gasometer sich ausgeglichen hatte, also in ersterem kleiner Überdruck herrschte, wurde Kommunikation mit der äußeren Luft hergestellt. Unmittelbar darauf war sowohl Verdampfung als Temperaturzunahme im Gefäß gering, so daß kurz vor dem Durchgang der Marke durch das Mikroskop die Anfangstemperatur der Flüssigkeit ziemlich genau bestimmt werden konnte. Beim Durchgang der Marke wurde dann der Strom geschlossen und die Zeit notiert. Der Temperaturanstieg konnte im Fernrohr des Kompensationsgalvanometers genau beobachtet werden. War Konstanz der Temperatur eingetreten, d. h. der normale Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht, so wurde der Strom geöffnet. Einige Beobachtungen der Zeitintervalle zwischen zwei Fadendurchgängen nach dem Versuch lieferten dann im Zusammenhalt mit der bekannten Verdampfungswärme den Betrag der Wärmezufuhr nach dem Versuch; ein Beispiel mag dies erläutern.

Beispiel:

Zeit	Diff. d. Zeiten	Sauerstoff Gewicht
7 ^h 02 ^m 02 ^s		72,2 g
02 52,5	50,5	72,1
03 43	50,5	72,0

Herstellung des atmosphärischen Druckes. Infolge des einströmenden Gases wird das Fläschchen etwas schwerer. Temperatur $-200,00^{\circ}\text{C}$.

Zeit	Diff. d. Zeiten	Gewicht
7 ^h 08 ^m 10 ^s		72,0 g Strom
11 40		Strom geöffnet. Temp. $-182,90^{\circ}$
12 58,5		71,2
13 46	47,5	71,1

Stromdauer: 210 sec = t' . Zeit von (72,0 g) bis (71,2 g) = 289 sec = t .

Die Wärmezufuhr vor dem Versuch beträgt:

$$\frac{0,100\text{ g}}{50,5\text{ sec}} \times 57,5^1) \frac{\text{cal.}}{\text{g}} = 0,114 \frac{\text{cal.}}{\text{sec}};$$

nach dem Versuch:

$$\frac{0,100\text{ g}}{47,5\text{ sec}} \times 52,1^1) \frac{\text{cal.}}{\text{g}} = 0,109 \frac{\text{cal.}}{\text{sec}}.$$

$$\text{Mittlere Wärmezufuhr: } 0,112 \frac{\text{cal.}}{\text{sec}}.$$

In der Zeit des Stromganges verdampften außerdem 0,8 g Substanz.

Es wurde also von 7^h 8^m 10^s bis 7^h 12^m 59^s an Wärme zugeführt

$$289 \times 0,112 = 29,48 \text{ cal. von außen,}$$

$$0,239 \times \frac{e^2 t'}{w} = 95,66 \text{ cal. durch den Strom}$$

$$[e = 24,51 \text{ Volt, } t' = 210 \text{ sec, } w = 330,6 \text{ }\Omega.]$$

Da das Gewicht des leeren Fläschchens 55,50 g betrug, war die Flüssigkeitsmenge im Mittel 16,2 g. Dieselbe wurde um $17,1^{\circ}$ erwärmt. Im ganzen wurden an Wärme verbraucht:

$$(c \times 16,2 \times 17,1) \text{ cal. für Erwärmung,}$$

außerdem $(0,8 \times 52,1) \text{ cal.} = 41,68 \text{ cal.}$, da 0,8 g Substanz während des Versuches verdampften. Es ist anzunehmen,

¹⁾ Verdampfungswärme bei der vor dem Versuch bez. nach dem Versuch herrschenden Temperatur (vgl. Tab. III, p. 1023).

daß sich durch die Wärmezufuhr von außen zuerst die oberste Flüssigkeitsschicht bis zum Siedepunkt erwärmt und dann verdampft, so daß zur Berechnung der dadurch verbrauchten Wärme die Verdampfungswärme bei atmosphärischem Druck zu verwenden ist. Schließlich ergibt sich:

Zugeführte Wärme: 125,14 cal.,

Verbrauchte Wärme: 41,68 cal. + $(c \times 16,2 \times 17,1)$ cal.,

also:

$$c = \frac{83,46}{16,2 \times 17,1} = 0,312 \frac{\text{cal.}}{\text{g} \times \text{Grad}}.$$

Dabei ist c die mittlere spezifische Wärme im Intervall von -200°C. bis -183°C.

Die Versuche werden in Serien ausgeführt, so daß nach Beendigung des ersten Versuches sofort mit der noch vorhandenen Flüssigkeitsmenge der zweite Versuch angestellt wurde. Es konnten so bis zu drei Versuchen mit einer Füllung des Fläschchens vorgenommen werden. Im ganzen wurden in vier Serien neun Versuche ausgeführt. Dieselben ergaben als Resultat:

Tabelle IV.

Sauerstoff						Stickstoff					
Serie	Nr.	W cal.	m g	ΔT Grad	c cal. g $\times$ Grad	Serie	Nr.	W cal.	m g	ΔT Grad	c cal. g $\times$ Grad
I	1	83,46	16,2	17,1	0,312	II	3	64,36	13,4	11,7	0,414
I	2	67,41	11,8	16,0	0,357	II	4	43,44	9,5	10,6	0,431
IV	8	101,01	17,2	17,2	0,341	III	5	69,27	13,05	11,7	0,454
IV	9	78,98	12,75	16,4	0,378	III	6	45,41	9,38	11,0	0,440
						III	7	19,68	6,83	7,0	0,412

Eine systematische Änderung der spezifischen Wärme mit der Größe des Temperaturintervalles kann aus den Resultaten nicht geschlossen werden. Man muß sie also als die mittlere spezifische Wärme für das ganze Intervall betrachten. Dasselbe ist für Sauerstoff von -200°C. bis -183°C. , für

Stickstoff von -208° C. bis -196° C. Für Sauerstoff ergibt sich aus obigen Resultaten

$$c_{(-200^{\circ} \text{ C. bis } -188^{\circ} \text{ C.})} = 0,347 \pm 0,014 \left[\frac{\text{cal.}}{\text{g} \times \text{Grad}} \right].$$

Für Stickstoff

$$c_{(-280^{\circ} \text{ C. bis } -196^{\circ} \text{ C.})} = 0,430 \pm 0,008 \left[\frac{\text{cal.}}{\text{g} \times \text{Grad}} \right].$$

Dewar¹⁾ hat aus der Menge der Substanz, die beim Absaugen verdampfen muß, bis die Flüssigkeit bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt ist, auf die Größe der spezifischen Wärme von Wasserstoff und Stickstoff geschlossen und gibt für den letzteren 0,43 an, also ein Wert, der mit dem von mir erhaltenen vollkommen übereinstimmt.

München, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.

1) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**, p. 361. 1901.

(Eingegangen 15. Januar 1904.)