ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 21.

1. *Die Verdampfungswärme des Wassers
zwischen 30 und 100° C.;
von F. Henning.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Einleitung. Für die Bestimmung der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit kommen zwei verschiedene Methoden in Betracht, die beide mehrfach angewendet worden sind. Man kann entweder die Wärmemenge messen, die die Masseneinheit des gesättigten Dampfes abgibt, indem sie sich kondensiert, oder man kann beobachten, wieviel Wärme gebunden wird, während die Masseneinheit der Flüssigkeit in Dampf von gleicher Temperatur umgewandelt wird.

Die erste Methode ist die älteste und früher ausschließlich angewendet worden. Mit ihr ist gegenüber der zweiten der Nachteil verbunden, daß neben der Verdampfungswärme stets ein Teil der Flüssigkeitswärme gemessen wird, deren Betrag in einer besonderen Beobachtung bestimmt werden muß. Ferner können bei der ersten Methode Fehler veranlaßt werden durch die Rohrleitung, die das Dampfentwickelungsgefäß mit dem Kalorimeter, in dem der Dampf sich kondensiert, verbindet. Es wird nicht zu vermeiden sein, daß in dieser Rohrleitung sich schon etwas Flüssigkeit absetzt. Fließt diese Flüssigkeit in den Dampfentwickler zurück, während die entsprechende Kondenswärme durch Leitung zum Teil in das Kalorimeter geführt wird, so muß die Verdampfungswärme zu groß erscheinen. Wird Flüssigkeit durch den Dampfstrom mitgerissen, während die zugehörige Kondenswärme zum Teil dem Kalorimeter verloren geht, so wird die Verdampfungswärme zu klein erscheinen.

Bei der zweiten Methode kann man entweder so verfahren, daß man den Druck konstant hält und die Verdampfung der auf Siedetemperatur befindlichen Flüssigkeit durch zugeführte elektrische Energie aufrecht erhält oder man kann durch Ver-

minderung des Druckes verdampfen und nun entweder die Abkühlung des Kalorimeterwassers bestimmen oder die der verdampfenden Flüssigkeit und deren Umgebung entzogene Wärme durch einfach meßbare Energie anderer Art: durch chemische¹⁾ oder elektrische Energie oder die latente Schmelzwärme des Eises ersetzen. Man hat der ersten Methode gegenüber hier den Vorteil, daß man die Verdampfungswärme bei konstanter Temperatur beobachten kann, wodurch die Messung bis auf Korrekturen unabhängig ist vom Thermometer und der Kapazität des Verdampfungsgefäßes. Ein Nachteil besteht darin, daß man die Verdampfungswärme nicht direkt in kalorischem Maße erhält und den Umrechnungsfaktor durch besondere Messungen bestimmen muß.

Die ältesten Messungen der Verdampfungswärme wurden am Wasser ausgeführt. Die ersten Untersuchungen, bei denen darauf geachtet wurde, die durch die Rohrleitung veranlaßten Fehler möglichst zu vermeiden, stammen von Brix²⁾. Sie liefern für die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° den Wert 540 Kalorien.

Regnault³⁾ bestimmte die Gesamtwärme des Wassers zwischen 0 und 16°, zwischen 63 und 88°, bei 100° und zwischen 120 und 195°. Bei den Versuchen oberhalb 63° wendete er die Methode des Kondensierens an. Bei den tieferen Temperaturen beobachtete er so, daß er eine kleine Menge Wasser im luftverdünnten Raume verdampfen ließ und die Abkühlung des Kalorimeters bestimmte. Seine Messungen werden weiter unten näher besprochen; sie beziehen sich auf die Kalorie der von Versuch zu Versuch wechselnden Temperatur des Kalorimeterwassers, die zwischen 4° und 25° C. lag.

Andrews⁴⁾ sowohl wie Favre und Silbermann⁵⁾ beobachteten nach der Methode des Kondensierens. Sie fanden für die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° etwa 536 Kalorien. Sie benutzten diese Beobachtungen lediglich,

1) E. Mathias, *Compt. rend.* 106. p. 1146. 1888 läßt Schwefelsäure in das Wasser des Kalorimeters tropfen.

2) W. Brix, *Pogg. Ann.* 55. p. 341. 1842.

3) V. Regnault, *Rel. des expér.* 1. p. 635—728. 1847.

4) Th. Andrews, *Pogg. Ann.* 75. p. 501—517. 1848.

5) Favre u. Silbermann, *Ann. chim. phys.* (3) 37. p. 461—470. 1853.

um ihre Apparate, mit denen Verdampfungswärmen anderer Substanzen bestimmt wurden, zu prüfen.

Das Gleiche gilt auch von den weit späteren Beobachtungen von Berthelot¹⁾, Schall²⁾, Louguinine³⁾ und Brown.⁴⁾ Geringeres Zutrauen zu den eigenen Messungen wie zu denen Regnaults hat Harker.⁵⁾

Im Jahre 1880 berechnete Winkelmann⁶⁾ mit der Clapeyronschen Gleichung und der Regnaultschen Formel für die Verdampfungswärme das spezifische Volumen des Wasserdampfes und fand, daß dieses Volumen unterhalb 40° größer war als das spezifische Volumen eines idealen Gases vom Molekulargewicht des Wassers. Daraus schloß er, daß die von Regnault gegebene Formel unterhalb 40° Werte lieferte, die zu groß waren. In der Tat fand Dieterici⁷⁾ mit dem Eiskalorimeter, daß die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° um etwa 2 Proz. kleiner ist, als Regnault sie angibt. Bei Dieterici gilt als Einheit die Bunsensche mittlere Kalorie zwischen 0 und 100°. Auch die Resultate von Griffiths⁸⁾ weichen in demselben Sinne um 1 Proz. von der Regnaultschen Formel ab. Griffiths bestimmte die Verdampfungswärme des Wassers bei 30 und 40°, indem er das Wasser durch Verminderung des Druckes verdampfte und die dem Kalorimeter dabei entzogene Wärme durch elektrische Energie ersetzte. Er legte die Kalorie von 15° zugrunde.

Größere Werte als die Beobachtungen Regnaults ergaben neuere Bestimmungen der Verdampfungswärme des Wassers bei 100°. So kann man aus einer von Joly⁹⁾ im Jahre 1895 angestellten Messung der spezifischen Wärme des Wassers mit dem Dampfkalorimeter die Verdampfungswärme

1) M. Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 12. p. 558. 1877.

2) C. Schall, Chem. Ber. 17. p. 2199—2212. 1884.

3) W. Louguinine, Ann. chim. phys. (7) 7. p. 251—282. 1896.

4) J. C. Brown, Journ. chem. soc. 83. p. 987—994. 1906.

5) J. A. Harker, Mem. proc. Manchester Phil. Soc. 10. p. 38 bis 60. 1896.

6) A. Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 208. 1880.

7) C. Dieterici, Wied. Ann. 37. p. 494—508. 1889; Ann. d. Phys. 16. p. 912. 1905.

8) E. H. Griffiths, Phil. Trans. 186. p. 261—341. 1895.

9) J. Joly, Phil. Trans. 186. p. 322. 1895.

bei 100° in mittleren Kalorien zwischen 12 und 100° ableiten und gelangt zu einem Wert, der etwa 0,5 Proz. größer ist als der von Regnault gefundene. Auch A. C. Smith¹⁾ findet nach vorläufigen Versuchen mit einem zunächst noch unvollkommenen Apparat etwas größere (allerdings untereinander wenig übereinstimmende) Werte wie Regnault.

Die direkten Messungen der Verdampfungswärme des Wassers sind damit erschöpft. Die Umrechnung der verschiedenen Beobachtungen auf dieselbe Einheit ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Außerdem weichen die einzelnen Messungen weiter voneinander ab, als der mit den heutigen Mitteln erreichbaren Genauigkeit entspricht und sie genügen nicht den Anforderungen, die man an sie stellen muß, um wichtige Formeln der Thermodynamik zu prüfen.

Es erscheint darum wünschenswert, die Verdampfungswärme des Wassers und ihre Abhängigkeit von der Temperatur neu zu bestimmen. Die vorliegenden Beobachtungen liefern dazu einen Beitrag und erstrecken sich auf Temperaturen zwischen 30 und 100° C.

Methode. Es wurde die Methode des Verdampfens angewendet, und zwar wurde die Verdampfung, ähnlich wie es Marshall und Ramsay²⁾ für relative Messungen ausgeführt haben, durch zugeführte elektrische Energie aufrecht erhalten. Das siedende Wasser befand sich in einem Kupfergefäß, das durch eine Rohrleitung mit einem Raume von tieferer Temperatur in Verbindung stand, in dem der Dampf wieder kondensiert wurde. Gemessen wurde die während der Verdampfung aufgewendete elektrische Energie, und ferner durch Wägung die verdampfte und wieder kondensierte Wassermenge. Der Quotient aus beiden Größen ergibt die Verdampfungswärme zunächst in elektrischen Einheiten. Den elektrischen Messungen liegt ein Kadmiumnormalelement zugrunde. Auf dasselbe Normalelement haben die Herren Jäger und v. Steinwehr Messungen über die spezifische Wärme des Wassers bezogen.³⁾ Sie fanden,

1) A. C. Smith, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **24**, p. 450—459. 1903.

2) D. Marshall u. W. Ramsay, Phil. Mag. **41**, p. 38—52. 1896.

3) Diese Messungen sind noch nicht veröffentlicht und werden fortgesetzt. Es ist möglich, daß die Zahl 4,188 noch kleine Änderungen erleidet, die indessen 1 Promille nicht überschreiten werden. Zum Vergleich

daß eine 15°-Kalorie gleich 4,188 Wattsekunden ist. Mit dieser Zahl sind alle Versuche über die Verdampfungswärme in kalorischs Maß umgerechnet worden. Wegen der Identität der Normalelemente bilden die elektrischen Messungen nur ein Zwischenglied, das sich völlig heraushebt. Die Resultate der vorliegenden Arbeit, angegeben in 15°-Kalorien, sind also unabhängig von dem Werte des Normalelementes und auch vom Werte des Wrmequivalentes soweit er durch das Normalelement beeinflußt ist.

Gemessen wurde die Verdampfungswärme bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 30 und 100°. Durch Regulieren des Druckes, unter dem das Wasser siedet, wurde die Temperatur während der Messung konstant gehalten.

Ein mechanischer Rührer wurde vermieden, dessen durch Reibung erzeugte Wärme nur schwer mit ausreichender Genauigkeit zu ermitteln ist. Die in der siedenden Flüssigkeit aufsteigenden Dampfblasen sorgten für genügenden Ausgleich der Temperatur.

Um die dem Verdampfungsgefäß von außen zugeführte oder von ihm nach außen abgeleitete Wärmemenge zu bestimmen, gelangte eine Differenzmethode zur Anwendung: Fhrt man dem siedenden Wasser während der Zeit t auf elektrischem Wege K_1 Kalorien zu, während aus der Umgebung durch Strahlung oder Leitung k Kalorien zugeleitet werden, und verdampfen während derselben Zeit g_1 Gramm Wasser, so ist die Verdampfungswärme $L = (K_1 + k)/g_1$. Führt man in der gleichen Zeit unter sonst gleichen Bedingungen K_2 Kalorien auf elektrischem Wege zu, während g_2 Gramm verdampfen, so erhält man $L = (K_2 + k)/g_2$. Aus diesen beiden Gleichungen ist außer der Verdampfungswärme L die unbekannte Größe k berechenbar. Es wurde nun tatsächlich so verfahren, daß nicht nur zwei, sondern eine größere Zahl zusammengehöriger Werte von K und g beobachtet wurden. L und k wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.

Bei diesem Beobachtungsverfahren ist vorausgesetzt, daß k

seien die Zahlen anderer Beobachter angegeben: Nach H. A. Rowland [Proc. Amer. Acad. (N. S.) 7. p. 75. 1880] ist eine 15°-Kalorie gleich 4,189, nach H. T. Barnes [Phil. Trans. (A.) 199. p. 149. 1902] 4,184 und nach C. Dieterici [Ann. d. Phys. 16. p. 593. 1905] 4,187 Wattsekunden.

unabhängig von K ist. Später wird sich zeigen, daß dies nicht immer genau der Fall ist, doch ist es möglich durch eine kleine Korrektur diesem Umstand Rechnung zu tragen. Ferner ist es nötig, daß k während der Dauer eines Versuches konstant bleibt. Dies wurde mit großer Annäherung dadurch erreicht, daß das Verdampfungsgefäß von einem Mantel umgeben wurde, der mit Öl gefüllt war und durch elektrische Heizung nahe auf der Siedetemperatur des Wassers gehalten wurde. Die Temperatur des Mantels blieb bei einigem Regulieren des Heizstromes beliebig lange auf $0,01-0,02^\circ$ konstant.¹⁾

Die Möglichkeit starker Verdampfung (bis zu 50 g in 15 Minuten) ist ein Vorteil dieser Methode vor derjenigen von Dieterici und Griffiths. Die Beobachtungen lassen sich so günstig einrichten, daß an den direkt gemessenen Größen nur einige kleine Korrekturen anzubringen sind, die im allgemeinen unter 0,1 Proz. bleiben. Um dies zu erreichen, war es notwendig, den Anfang und den Schluß der Siedeperiode, die immer Unregelmäßigkeiten zeigen, von der Messung auszuschneiden. Die Unregelmäßigkeiten traten hervor in der Temperaturmessung und haben ihren Grund zum Teil darin, daß erst bei beginnendem Sieden durch Vermittelung der aufsteigenden Dampfblasen völliger Temperatúrausgleich des Wassers erfolgt, zum Teil darin, daß die beginnende Dampfbildung den Druck und somit auch die Siedetemperatur in dem Gefäß etwas erhöhte. Die entgegengesetzten Erscheinungen treten beim Aufhören der Dampfbildung hervor. Der Einfluß dieser Störungen auf die Messungen wurde vermieden durch Anwendung eines Hahnes F (vgl. Fig. 1), durch den dem Dampf zwei verschiedene Wege gegeben werden konnten. Den einen Weg wurde der Dampf so lange geleitet, bis der Heizstrom, der dem Wasser die Energie zuführte, konstant war und die Dampfbildung regelmäßig verlief, dann wurde der Hahn gedreht und der Dampf eine gemessene Zeit lang den zweiten Weg geführt und in einer Kühlvorlage kondensiert, während gleichzeitig die Energie des Heizstromes gemessen wurde. Zum Schluß wurde der Hahn wieder in die erste Lage gebracht, und erst dann der Strom abgestellt.

1) Vgl. L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. (4) 18. p. 742. 1905.

Die Grenze für die Brauchbarkeit der Methode liegt bei den tiefen Siedetemperaturen und den geringen Dampfdrücken. Hier wird die Genauigkeit geringer, da man wegen des großen spezifischen Volumens des Dampfes gezwungen ist, zu geringer Verdampfung überzugehen. Anderenfalls wird die Dampfgeschwindigkeit so groß, daß Wasser aus dem Siedegefäß mitgerissen wird.

Beschreibung des Apparates (vgl. Fig. 1). In dem Hohlraum des erwähnten Mantels *A* befand sich ein zylindrisches Gefäß *C* aus Kupfer von etwa einem Liter Inhalt mit dem zu verdampfenden Wasser. Der Mantel, der etwa 13 Liter Rüböl faßte, hielt nicht allein den Wärmeaustausch des Gefäßes *C* mit der Umgebung konstant, sondern diente auch dazu, den Wasserdampf auf dem Wege zum Kondensgefäß möglichst lange vor Abkühlung und vorzeitiger Kondensation zu schützen. Der mit dem Verdampfungsgefäß verbundene Hahn lag noch innerhalb des Mantels. Zwei Dampfrohre *K*, sowie der Stiel *R* des Hahnes führten durch drei Rohre, die den Boden des Mantels durchsetzten. Oben war der Hohlraum des Mantels durch einen doppelten Deckel verschlossen, durch den die Zuführungen von Thermometer und Heizspule frei hindurchtreten konnten.

Fig. 1.

Das Verdampfungsgefäß *C*, das vom Boden des Mantels durch Korkstücke isoliert war, hatte eine Höhe von 15 cm und einen Durchmesser von 10 cm. Der Deckel von *C*, in dem sich zum Einfüllen des Wassers eine Verschraubung *G* befand, war auf das sonst hart gelötete Gefäß *C* mit Zinn aufgelötet und zwar nach Art einer Konservenbüchse unter Zwischenschaltung

eines dünnen Messingstreifens. Damit war neben der Möglichkeit, das Gefäß zu öffnen, ein dichter Verschuß gesichert. In dem Kupferzylinder war eine Heizspule D und ein Platinthermometer E angeordnet, die beide völlig dicht durch den Deckel geführt wurden.

In das Gefäß wurden etwa 680 g destilliertes Wasser gefüllt, von denen bis zu 200 g verdampft wurden. Das Gewicht des leeren Gefäßes einschließlich Widerstand und Thermometer betrug 1200 g, sein Wasserwert 110 g.

Platinthermometer und Heizspule waren ähnlich konstruiert. Beide waren auf Glimmer gewickelt und gänzlich in dünnes Schablonenkupfer eingelötet. Von den Kupferflächen waren die Drähte durch dünne Glimmerblättchen isoliert. Die Stromleitungen wurden isoliert durch Messingröhren geführt, die mit dem unteren Ende in die Kupferhülle und mit dem oberen Ende in den Deckel des Kupfergefäßes C gelötet waren und dann den doppelten Deckel des Mantels durchsetzten. Thermometer und Spule waren also vollkommen vom Wasser abgeschlossen. Die Kupferhüllen mußten durch aufgelötete Kupferrippen versteift werden, da sie einen einseitigen Unterdruck von fast 1 Atm. auszuhalten hatten. Denn in dem Verdampfungsgefäß wurde der Druck bis zu 30 mm Quecksilber erniedrigt, während Widerstand und Thermometer stets unter Atmosphärendruck standen.

Messung und Regulierung der Siedetemperatur. Das Platinthermometer E bestand aus einem Platindraht von 0,1 mm Durchmesser, der auf eine Glimmerscheibe von 3×7 cm gewickelt war. Der Platindraht besaß an jedem Ende zwei Zuleitungen aus dünnem umspunnenen und schellackierten Kupferdraht. Das Thermometer stand bei vertikal gerichteter Achse mit seiner Fläche schräg in dem offenen Viereck der Heizspule D , die weiter unten näher beschrieben wird.

Es kamen nacheinander zwei völlig gleich gearbeitete Thermometer zur Anwendung, die im Jahre 1904 gewickelt sind und mit A und B bezeichnet wurden. Für die Abhängigkeit des Widerstandes w von der Temperatur gelten folgende Beziehungen: für Thermometer A ist

$$w = 42,084 [1 + 0,003884 t_p],$$

für B ist $w = 42,017 [1 + 0,003884 t_p].$

Dabei steht die Platintemperatur t_p mit der Temperatur des Wasserstoffthermometers in der Beziehung

$$t = t_p + 1,50 \left[\left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right].$$

Der Faktor 1,50 wurde den Messungen Holborns¹⁾ entnommen.

Die Thermometer wurden in der Kompensationsschaltung stets mit demselben Normalwiderstand verglichen. Der Eis-punkt wurde mehrfach kontrolliert und innerhalb der Grenzen der Beobachtung völlig konstant gefunden.

Die Temperatur des siedenden Wassers konnte bei Atmosphärendruck auf zwei bis drei Hundertstel Grad genau gemessen werden, bei tieferen Drucken etwa auf 0,01°.

Das Widerstandsthermometer *A* wurde bei allen unter gewöhnlichem Druck ausgeführten Beobachtungen benutzt. Als man zu geringeren Drucken und tieferen Temperaturen überging, traten zunächst einige Schwierigkeiten wegen der Dichtung auf. Es kam anfangs bei den Beobachtungen der Verdampfungswärme in der Nähe von 90°, wo der Dampfdruck nur noch 530 mm beträgt, mehrfach vor, daß die gelöteten Stellen infolge des Druckunterschiedes auf beiden Seiten auf-rissen. Bei einer solchen Gelegenheit wurde Thermometer *A* durch *B* ersetzt und für alle weiteren Versuche beibehalten. Das Aufreißen der Lötungen wurde nun dadurch vermieden, daß nie zwei Kanten, sondern immer Flächen von einigen Millimetern Breite aufeinander gelötet wurden und daß man alle Ecken noch durch besonders aufgesetzte Kappen ver-sicherte.

Mit den Versuchen unter gewöhnlichem Druck und der Siedetemperatur von nahe 100° wurde begonnen. Man ließ hierbei den Dampfraum und die Gefäße, in denen der Dampf sich kondensierte, direkt mit der Luft des Zimmers kommunizieren. Der Dampfdruck, unter dem das Wasser siedete, war also vom Barometerstand abhängig und es war nicht möglich, die Siedetemperatur des Wassers beliebig einzustellen. Nach Abschluß der Versuche bei Atmosphärendruck entstand der Plan, die Verdampfungswärme auch bei tieferen Temperaturen zu messen. Zu diesem Zwecke wurden der Dampfraum und

1) L. Holborn, Ann. d. Phys. (4) 6. p. 249. 1901.

die Kondensgefäße mit einem Volumen von 5 Litern verbunden und das Ganze durch eine Wasserstrahlpumpe auf den der geringeren Siedetemperatur entsprechenden Druck gebracht. Man hatte es jetzt völlig in der Hand, durch Änderung des Druckes die Siedetemperatur beliebig einzustellen und konnte von Zeit zu Zeit durch geringes Pumpen die allmählich etwas steigende Temperatur immer wieder auf den gewünschten Betrag zurückbringen. Bei den geringen Drucken ging der Druckausgleich nur sehr langsam vor sich. Bei den Beobachtungen in der Nähe von 90° kam ein selbsttätiger Druckregulator zur Anwendung, der sich indessen nicht dauernd bewährte.

Messung der Energie. Der Draht der Heizspule *D*, durch die dem Wasser die zur Verdampfung verbrauchte Energie zugeführt wurde, bestand aus Konstanten von 0,35 mm Durchmesser, und war auf drei Glimmerscheiben (vgl. Fig. 1) gewickelt, die durch zwei Messingrahmen *a* und *a'* zu einem offenen Viereck zusammengestellt wurden. Durch Silberlot wurden die drei Drahtstücke hintereinander zu einem Widerstand von etwa 29 Ohm verbunden. Die Stromzuführung geschah durch Kupferdrähte von 1 mm Dicke, die an die Enden des Konstantendrahtes mit Silber angelötet waren. Die durch den oberen Messingrahmen *a* gehenden Stromzuführungen wurden durch Porzellanröhrchen *b* von den Messingröhrchen *c* isoliert. Das offene Viereck der Spule hatte eine Seitenlänge von 5 cm. Die Höhe der Spule betrug 7 cm. An die Enden der Zuführungen wurden je zwei Drähte geklemmt, von denen das eine Paar den Strom zuleitete, während das andere Paar zur Abnahme der Spannung an den Enden des Widerstandes diente, so daß also die Energie aus der Messung der Stromstärke und der Spannung abgeleitet werden konnte. Der Strom, der im Maximum 2 Amp. betrug, wurde durch Abzweigen von einem 0,1 Ohm-Widerstand, der in Petroleum stand, gemessen. Die Beobachtung geschah nach der Kompensationsmethode. Die Spannung an den Enden der Heizspule wurde zur Vereinfachung nicht in ihrem ganzen Betrage gemessen, sondern durch Abzweigen von einem passenden Widerstand so verkleinert, daß sie sehr nahe gleich der von der 0,1 Ohm-Büchse abgenommenen Spannung war. Die Schal-

tung wird durch Fig. 2 erläutert, deren einzelne Teile durch Zahlen unterschieden sind. Diese Zahlen werden als Indices den Buchstaben i , e und w angehängt, um damit die Stromstärke, Spannung und Widerstand der einzelnen Teile zu bezeichnen. Die 0,1 Ohm-Büchse ist 1, der Widerstand im Verdampfungsgefäß 2 genannt. Die Zweige 6,7 oder 8,9 können durch einen Kommutator nach Belieben an 10,11 angeschlossen werden. 6, 7, 8, 9 sind stets stromlos.

Fig. 2.

Gemessen werden die Spannungen e_1 und e_4 durch Vergleich mit einem Westonnormalelement. Berechnet werden sollen e_2 und i_2 . Man erhält

$$i_2 = \frac{e_1}{w_1} \cdot \frac{w_3 + w_4 + w_5}{w_2 + w_3 + w_4 + w_5}$$

und

$$e_2 = \frac{w_3 + w_4 + w_5}{w_4} e_4.$$

Es war stets

$$w_1 = 0,099745, \quad w_3 = 9950,0, \quad w_5 = 0,2$$

und für alle Versuche vom 10. Mai 1906 an

$$w_2 = 29,0, \quad w_4 = 34,50 \text{ Ohm.}$$

Vor jenem Zeitpunkt besaßen w_2 und w_4 infolge einer kleinen Änderung an der Spule Werte, die wenig von diesen Zahlen verschieden waren. Aus den angegebenen Daten berechnet sich die Anzahl der Watt zu $e_2 \cdot i_2 = 2893,0 e_1 \cdot e_4$ oder unter Abzug der in den kupfernen Zuleitungsdrähten der Spule erzeugten Energie 2892,2 $e_1 \cdot e_4$ Watt. Da nun 4,188 Wattsek. gleich einer 15°-Kalorie gesetzt werden sollen (vgl. p. 853), so werden dem siedenden Wasser pro Sekunde 690,6 $e_1 \cdot e_4$ Kalorien von 15° zugeführt.

An der so bestimmten Energie ist zur Berechnung der Verdampfungswärme eine kleine Korrektur anzubringen. Da

bei der eingeschlagenen Methode die Verdampfungswärme $L = (K_1 - K_2)/(g_1 - g_2)$ (vgl. p. 853) aus der Differenz zweier verschiedener Energiemengen bestimmt wird, so brauchen Korrekturen nicht beachtet zu werden, die als Konstante zu allen gemessenen Werten von K zu addieren sind, wohl aber solche Korrekturen, die sich mit dem Werte von K selbst ändern. Wächst K , so wird die Spule wärmer. Es ist möglich, daß stets ein Teil der Energie durch die Stromzuführungen fortgeleitet wird. Um dies zu prüfen, wurden an die kupfernen Zuführungsdrähte dicht über dem Verdampfungsgefäß im Abstand von etwa 1 cm zwei Konstantandrähte von 0,1 mm Durchmesser angelötet und aus der gemessenen Thermokraft die Temperaturdifferenz der beiden Stellen berechnet. Aus der bekannten Wärmeleitfähigkeit des Kupfers und den Dimensionen des Drahtes ergibt sich die abgeleitete Wärmemenge. Die Messung wurde bei Siedetemperaturen von 100° und 50° vorgenommen und ergab, daß von der berechneten Energie 0,35 Promille abzuziehen sind.

Ferner wächst auch mit K die Dampfungsentwicklung und es ist möglich, daß die durch Wärmeleitung des Dampfrohres dem Wasser entzogene Wärmemenge sich damit ändert. Diese Änderung stellte sich indessen als so klein heraus, daß sie nicht gemessen werden konnte.

Messung der Dampfmenge. Zur Fortleitung des Dampfes verlief innerhalb des Vierecks der Heizspule ein beiderseits offenes Kupferrohr H von 5 mm innerer Weite, das in den Boden des Gefäßes C hart eingelötet war. Dieses Rohr endete oben etwa 1 cm von dem Deckel des Gefäßes entfernt, während es unten ein Gewinde trug, in das der Hahn F eingeschraubt werden konnte. Das Rohr war oben mit einem aufsteckbaren Knie J und einem ebenfalls aufsteckbaren etwas abgeschrägten dachförmigen Aufsatz M versehen, der fast den ganzen Querschnitt des Gefäßes C ausfüllte und der etwa 1 cm über dem höchsten Niveau des Wasserspiegels lag. Zwei Durchbohrungen und ein Ausschnitt in dem dachförmigen Aufsatz ließen Raum für die Zuleitungen der Spule und des Thermometers. Diese Vorrichtungen waren getroffen, um zu verhindern, daß an der Decke etwa kondensierte Tropfen direkt in das Rohr H hineinfallen konnten, und um das Überspritzen des siedenden Wassers

in das Rohr H zu verhüten, wodurch das Gewicht der verdampften Menge gefälscht werden würde.

Der Hahn F ist unter Anwendung einer Dichtung, die ab und zu erneuert wurde, an das Gefäß C anschraubbar. Der das Rohr H verlassende Dampf tritt von oben in das Küken des Hahnes ein, das eine winkelförmige Bohrung von 7 mm Weite besitzt, so daß der Dampf seitwärts weiter geleitet werden kann und zwar beliebig nach zwei symmetrisch zur Achse verlaufenden Richtungen. Mit dem Küken fest verbunden ist der Stiel R , der senkrecht nach unten verläuft und zur Bedienung des Hahnes unten einen abschraubbaren Griff besitzt.

Die beiden innen 5 mm weiten Rohre K , die den Dampf fortleiten, sind hart in den Körper des Hahnes eingelötet und gehen zunächst 3 cm lang wenig geneigt und dann in scharfer Biegung 9 cm vertikal nach unten. An die Enden der Rohre wurden durch Gummiverbindungen Gefäße P gesetzt, in denen der Dampf kondensiert werden konnte. Diese Gefäße waren aus Kupfer angefertigt. Sie besaßen zylindrische Form und hatten 6 cm Durchmesser und 4,5 cm Höhe. Sie waren mit Ansatzröhren von 13 cm Länge versehen. Ein Schenkel jeden Gefäßes war durch Gummischlauch mit dem einen Dampfrohr K verbunden, während sich an die andern Schenkel Trockenrohre Q setzten, die durch ein T -Stück miteinander und einem größeren Volumen kommunizierten, das sich auf einem dem Siedepunkt des Wassers entsprechenden Druck befand. Die Trockengefäße mußten leicht abnehmbar sein und waren darum auch durch Gummischläuche verbunden.

Die Kondensgefäße P standen in einem größeren offenen Gefäß, in dem sie je nach dem Dampfdruck des siedenden Wassers durch Wasser von Zimmertemperatur, durch Eis oder durch ein Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure gekühlt wurden. Bei den Beobachtungen unter Atmosphärendruck konnten die Trockenrohre fortgelassen werden, da sie keine merklichen Wassermengen aufnahmen. Bei den geringeren Dampfdrücken wurden die Trockenrohre mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd beschickt.

Alkohol und feste Kohlensäure kam als Kühlmittel nur bei dem tiefsten Druck, bei dem noch beobachtet wurde, näm-

lich 30 mm. Quecksilber zur Anwendung. Das Bad wurde hierbei je nach der Stärke der Verdampfung auf Temperaturen zwischen -5 und -12° C. gehalten. Es kam hier auf die richtige Kühltemperatur ziemlich genau an, da man einerseits dafür sorgen mußte, daß das kondensierte Wasser nicht bereits in dem einen Schenkel des Kühlgefäßes gefror und dem Dampf den Weg verspernte, andererseits aber darauf geachtet werden mußte, daß die Menge und Geschwindigkeit des durch die Kühlvorlage noch hindurchgehenden Dampfes sehr gering war, um sicher zu sein, daß aller Dampf, der in das Trockenrohr gelangte, auch absorbiert wurde.

In dem Dampfrohr K blieben geringe Wassermengen von etwa 0,01 g hängen, die nach Abnahme des Kondensgefäßes Q durch ein Streifchen Fließpapier aufgesaugt wurden.

Die Kondensgefäße nebst den Trockenröhren und dem Streifchen Fließpapier wurden vor und nach jedem Versuch gewogen. Das Leergewicht von Kondensgefäß und Trockenrohr betrug etwa 180 g. Die bei einem Versuch kondensierte Wassermenge belief sich auf 10—50 g. Nur bei den Beobachtungen unter dem geringsten Druck kamen kleinere Wassermengen, nämlich zwischen 1 und 7 g zur Kondensation.

Die durch die Wägung ermittelten Dampfgewichte sind auf den leeren Raum reduziert. Um die Verdampfungswärme zu berechnen, muß man sie noch einer weiteren kleinen Korrektur unterziehen. Man muß nämlich beachten, daß sich am Schluß eines Versuches mehr Dampf als zu Anfang in dem Verdampfungsgefäß befindet, da in der Zwischenzeit das Volumen des Wassers abgenommen hat. Man erhält mit ausreichender Genauigkeit die wirklich verdampfte Menge durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes mit der um 1 vermehrten Dichte des Dampfes. Diese Korrektur beträgt bei 100° $+0,61$ Promille und bei 30° $+0,03$ Promille.

Resultate. Die Resultate der Beobachtungen sind in den Tab. 1—6 zusammengestellt. Es bezeichnet M die Temperatur des Mantels, t die Siedetemperatur des Wassers und t_m ihre Mitteltemperatur für eine Reihe. Die Verdampfungswärme L und die von außen zugeführte Wärmemenge k sind aus der Gleichung $K = gL - k$ nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt unter der Voraussetzung, daß nur die Beobachtungen

Tabelle 1.

t	Zeit Sekunden	Dampfmenge g	Korr. Kalorien	Kalorien K	beob.-ber. Kalorien
30./1. 1906. $M = 105,0^{\circ}$; $t_m = 100,60^{\circ}$; $L = 538,73$; $k = + 47$.					
100,64°	960	40,080	- 5	21519	+ 1
61	1020	32,147	- 1	17270	- 2
61	966	20,099	- 1	10786	+ 5
52	960	10,963	+10	5855	- 4
31./1. 1906. $M = 104,5^{\circ}$; $t_m = 100,70^{\circ}$; $L = 538,06$; $k = - 28$.					
100,70	960	39,801	0	21175	+ 1
80	960	31,528	-12	16987	- 2
64	960	11,413	+ 7	6171	+ 2
67	960	11,407	+ 4	6163	- 3
1./2. 1906. $M = 105,0^{\circ}$; $t_m = 100,73^{\circ}$; $L = 538,16$; $k = + 44$.					
100,77	960	41,509	- 3	22291	- 3
73	959	25,553	0	13718	+10
73	960	10,973	0	5835	-26
64	960	11,019	+11	5905	+19
66	960	25,716	+ 8	13799	+ 4
83	960	40,971	-12	22002	- 3
3./2. 1906. $M = 104,5^{\circ}$; $t_m = 99,89^{\circ}$; $L = 537,91$; $k = + 171$.					
99,94	1800	37,876	-11	20203	0
94	1800	26,934	-11	14313	- 4
86	1800	16,131	+ 7	8515	+ 9
82	1800	8,927	+16	4625	- 6

t	L	Gew.
100,60°	538,73	103
100,70	538,06	94
100,73	538,16	156
99,89	537,91	48
Mittel 100,59	538,25	

Tabelle 2.

Datum 1906	t	Zeit Sek.	Dampf- menge g	Δt	Kap.	Korr. Kal.	K Kal.	beob.-ber. Kal.
---------------	-----	--------------	---------------------	------------	------	---------------	-------------	--------------------

$$M = 91,0^{\circ}; \quad t_m = 89,30^{\circ}; \quad L = 546,26; \quad k = -71.$$

10./5.	89,35°	1020	48,753	+0,27°	746	+195	26646	-57
	35	960	28,750	+0,12	692	+ 77	15743	-33
	32	960	39,731	-0,11	752	- 85	21787	+13
15./5.	38	960	20,062	+0,18	739	+123	11035	+ 5
	24	960	43,573	+0,21	687	+151	23896	+23
	20	960	43,402	+0,10	757	+ 88	23763	-17
16./5.	29	960	29,157	+0,06	771	+ 47	16041	+43
	36	960	18,267	+0,10	739	+ 67	10085	+35
	23	960	13,303	+0,04	717	+ 37	7313	-25
17./5.	28	960	43,025	-0,21	757	-157	28622	+48
	11	961	28,972	+0,18	674	+144	15897	0
	09	960	28,805	+0,03	768	+ 48	15809	+ 3
	35	900	18,112	+0,20	735	+141	9939	-26
	19	960	34,186	+0,06	673	+ 53	18733	-12

$$M = 90,0^{\circ}; \quad t_m = 89,30^{\circ}; \quad L = 545,01; \quad k = -200.$$

12./5.	89,55	960	46,804	+0,09	738	+ 36	25645	-64
	31	960	28,925	-0,09	687	- 63	16000	-36
	33	960	18,732	+0,08	655	+ 48	10390	-19
	51	960	40,584	+0,01	756	- 17	22273	-46
	27	960	12,871	-0,12	722	- 83	7268	+53
19./5.	29	960	29,663	+0,01	767	+ 9	16378	+ 9
	34	1020	44,374	+0,03	699	+ 16	24450	+64
	15	1110	13,876	+0,13	657	+104	7741	-22
	19	960	19,530	+0,09	771	+ 82	10860	+16
	25	960	39,654	+0,04	708	+ 34	21780	+32

Datum	t	L	Gew.
10./5. 06	89,34°	545,60	117
12./5.	89,39	544,74	148
15./5.	89,27	546,36	107
16./5.	89,29	547,14	61
17./5.	89,20	546,34	153
19./5.	89,24	545,28	147
Mittel 89,29		545,76	

Tabelle 3.

Datum 1906	t	Zeit Sek.	Dampf- menge g	Δt	Kap.	Korr. Kal.	K Kal.	beob.-ber. Kal.
$M = 80^{\circ}; t_m = 77,34^{\circ}; L = 552,47; k = -60.$								
30./5.	77,28°	900	12,174	0,00°	782	+ 7	6809	+ 23
	25	960	44,551	0,00	714	+11	24677	+ 4
	26	960	19,490	-0,03	665	-10	10817	-11
	24	1080	30,911	0,00	760	+12	17184	+47
2./6.	29	900	29,523	-0,01	767	- 2	16394	+23
	33	1080	13,620	-0,01	735	- 6	7545	-40
	34	960	44,324	-0,03	655	-20	24567	+19
	38	900	44,385	-0,01	749	-12	24563	-18
6./6.	36	1020	25,000	-0,05	767	-40	13880	+ 8
	37	900	13,143	-0,02	739	-18	7305	-19
	45	980	45,672	0,00	677	-13	25262	-30
	41	900	45,591	-0,07	747	-60	25236	-12
	40	1020	11,455	+0,02	712	+ 7	6393	+ 4

Datum	t	L	Gewicht
30./5. 06	77,26°	553,06	107
2./6.	77,33	552,35	132
6./6.	77,40	552,13	141
Mittel 77,34		552,47	

Tabelle 4.

Datum 1906	t	Zeit Sek.	Dampf- menge g	Δt	Kap.	Korr. Kal.	K Kal.	beob.-ber. Kal.
$M = 68^{\circ}; t_m = 64,85^{\circ}; L = 559,47; k = -40.$								
8./6.	64,85°	990	26,449	0,00°	764	0	14828	- 9
	86	960	13,420	+0,05	734	+36	7589	+21
	85	960	44,224	0,00	673	0	24773	- 9
	85	900	44,181	0,00	750	0	24774	+16
	83	1020	13,633	0,00	713	+ 2	7654	-13
	82	1020	30,694	+0,01	652	+11	17204	- 8

Tabelle 5.

Datum 1906	t	Zeit Sek.	Dampf- menge g	Δt	Kap.	Korr. Kal.	K Kal.	beob.-ber. Kal.
$M = 53^{\circ}; t_m = 49,14^{\circ}; L = 569,55; k = + 133.$								
12./6.	48,69°	1095	29,527	0,00°	750	+54	16669	-15
	49,22	960	13,433	0,00	714	- 9	7533	+15
	14	900	43,576	0,00	648	0	24726	+40
	11	1130	13,988	0,00	687	+ 4	7840	+ 6
13./6.	22	960	27,896	+0,01	760	-15	15688	-67
	09	1120	13,941	0,00	724	+ 6	7834	+27
	29	900	44,022	0,00	664	-18	24945	+ 5
	30	935	30,106	0,00	644	-19	17007	- 7

Datum	t	L	Gew.
12./6. 06	49,04°	570,01	101
13./6.	49,22	569,19	116
Mittel	49,14	569,57	

Tabelle 6.

Datum 1906	t	Zeit Sek.	Dampf- menge g	Korr. g	K Kalorien	beob.-ber. Kal.
$M = 30^{\circ}; t_m = 30,13^{\circ}; L = 578,96; k = - 25.$						
27./6.	30,02°	934	6,905	+13	4065	+42
29./6.	28	1169	6,887	-18	4021	+ 9
	18	1109	6,948	- 6	4032	-16
	12	1140	4,014	+ 1	2296	-53
30./6.	21	990	3,902	-10	2270	-14
	02	1245	3,868	+13	2293	+29
	02	1055	3,970	+13	2290	-34
	04	1220	3,864	+11	2289	+27
	05	958	6,940	+10	4016	-27
2./7.	24	1005	1,699	-13	1020	+12
3./7.	15	1150	1,683	- 2	1025	+26
	18	1045	1,713	- 6	1020	+ 3
	16	1220	1,735	- 4	1021	- 8

Datum	t	L	Gew.
27./6.—29./6. 06	30,15°	578,2	24,8
30./6.	30,07	578,1	22,5
2./7.—3./7.	30,18	583,6	6,8
Mittel	30,12	578,8	

der Größe K mit Fehlern behaftet sind. In der mit „Zeit“ überschriebenen Kolumne ist die Dauer der Beobachtung in Sekunden angegeben. Die verdampfte Menge g und die dazu aufgewendeten Kalorien K sind beide stets auf eine Versuchsdauer von 16 Min. = 960 Sek. umgerechnet. Nur bei den Beobachtungen vom 3. Februar 1906 beziehen sich Dampfmenge und Kalorien auf 30 Min. = 1800 Sek.

Die Größen g und K sind bereits wegen der Volumendifferenz zwischen Dampf und Wasser, sowie wegen der Wärmeableitung durch die Stromzuführungen, wie oben (p. 862 u. 860) angegeben, korrigiert. Der Wert K kann indessen noch durch eine weitere, etwa die Größe der Beobachtungsfehler erreichende Korrektur, die in der mit „Korr.“ bezeichneten Kolumne enthalten ist, verbessert werden. Die eingeschlagene Methode setzt nämlich voraus, daß die dem Verdampfungsgefäß von außen zugeführte Wärmemenge k während einer Versuchsreihe unverändert bleibt. Dies kann nur der Fall sein, wenn die Temperatur des Mantels sowohl wie des Verdampfungsgefäßes konstant ist. Für den Mantel war dies mit ausreichender Genauigkeit der Fall. Die Werte der Siedetemperatur t indessen schwanken. Sie sind meist als Mittelwerte einer größeren Zahl von Temperaturmessungen, die während eines Versuchs angestellt wurden, gewonnen. Bei den Versuchen unter Atmosphärendruck (Tab. 1) gehört im allgemeinen zu der stärkeren Verdampfung die höhere Siedetemperatur. Eine Erklärung dafür ist darin zu suchen, daß man mit der stärkeren Verdampfung der Druck in dem Siedegefäß und damit auch die Temperatur etwas steigt. Bei den übrigen Versuchsreihen (Tabb. 2—6) sind die Schwankungen der Temperatur infolge der Regulierung der künstlichen Atmosphäre von der Stärke der Verdampfung unabhängig und haben also keinen systematischen Einfluß.

Je höher nun bei konstant gehaltenem Mantel die Temperatur des Verdampfungsgefäßes ist, um so mehr Wärme wird dem siedenden Wasser entzogen bez. um so weniger wird ihm von außen zugeführt, d. h. um so kleiner ist die Größe k . Um die Rechnung so durchführen zu können, als wenn k konstant ist, wurde so verfahren, daß die Kalorien K , zu denen Werte von t gehören, die größer oder kleiner als die Mitteltemperatur t_m der Versuchsreihe sind, um einen der Tem-

peraturdifferenz proportionalen Betrag erniedrigt oder erhöht wurden. Um die Änderung der Größe k mit der Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Verdampfungsgefäß numerisch bestimmen zu können, wurde die mit Quecksilberthermometern gemessene Temperatur des Mantels bei den in Tab. 1 und 2 angegebenen Versuchen variiert. Innerhalb jeder der beiden Tabellen kann man die Werte von k in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz unter der Annahme darstellen, daß k sich bei einer Versuchsdauer von 16 Min. um 120–130 Kalorien pro Grad Temperaturunterschied ändert. Wegen der Kleinheit der dadurch bedingten Korrektur konnte die Zahl 120 Kal. auch bei der Berechnung der übrigen Versuche mit genügender Genauigkeit zugrunde gelegt werden. Die Korrektur beträgt also $120(t_m - t)$ Kal. bei 16 Min. und $225(t_m - t)$ Kal. bei 30 Min. Versuchsdauer. Aus Tab. 1 geht hervor, daß diese Korrektur nur einmal 0,2 Proz. der ganzen Wärmemenge überschreitet. Auf die in der gleichen Kolumne der Tab. 2 bis 5 angegebene Korrektur ist noch besonders zurückzukommen:

Bei der Verdampfung unter Atmosphärendruck änderte sich die Siedetemperatur während der Dauer eines Versuches nicht merklich. Bei den geringeren Drucken war es indessen nicht möglich, die Temperatur völlig konstant zu halten, sie schwankte um einige Zehntel Grad während eines Versuchs. Auch konnte nicht immer erreicht werden, daß nach einer bestimmten Dauer des Versuches die Siedetemperatur genau die gleiche war wie bei Beginn, so daß also die Wärmekapazität des Siedegefäßes in Rechnung zu setzen war. In Tab. 2–5 bezeichnet Δt den Überschuß der Siedetemperatur zu Beginn des Versuches über die Siedetemperatur zum Schluß. Unter „Kap.“ steht die Kapazität des Gefäßes, die variabel ist mit der noch vorhandenen Wassermenge. Um das Produkt $\Delta t \cdot \text{Kap.}$ sind also die gemessenen Kalorien zu erhöhen. Außerdem ist wie in Tab. 1 die Korrektur wegen der Verschiedenheit der Siedetemperatur in einer Versuchsreihe anzubringen. Die Summe beider Korrekturen steht bei den Tab. 2–5 in der Kolumne unter „Korr.“.

Bei den in Tab. 5 und 6 aufgeführten Beobachtungen wurde der Versuch erst dann beendet, wenn die Siedetemperatur

möglichst genau den Anfangswert erreicht hatte, so daß die Kapazität des Gefäßes nur in sehr geringem Maße zur Geltung kam. g und K wurden der Zeit proportional auf 900 Sek. berechnet.

Streng genommen müßte man ferner beachten, daß bei Abweichung der Siedetemperatur eines Versuches vom Mittelwert der ganzen Reihe auch die Verdampfungswärme einen etwas verschiedenen Wert hat. Bei der geringen Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur wurde jedoch von der dadurch bedingten Korrektur, die völlig in die Versuchsfehler fällt, Abstand genommen.

Bei der Berechnung der Versuche wurde so verfahren, daß stets möglichst viele unter nahe denselben Bedingungen angestellte Beobachtungen zur Bestimmung von L und k verwendet wurden. In Tab. 1 mußten die Versuche jedes Beobachtungstages getrennt werden wegen der Verschiedenheit in der Temperatur des Mantels bez. des siedenden Wassers. Aus der Übereinstimmung der einzelnen Werte kann hier ein Maß für die Genauigkeit gewonnen werden.

Um sich auch bei den übrigen Versuchen ein Urteil über die Genauigkeit bilden zu können, wurde hier mittels der durch Rechnung mit kleinsten Quadraten ermittelten Werte von k die Verdampfungswärme L aus den einzelnen Beobachtungen jeden Tages ausgerechnet. Die daraus für jeden Beobachtungstag abgeleiteten Werte sind unter den Haupttabellen zusammengestellt und zu einem Mittelwert vereinigt, der alle bei derselben Temperatur angestellten Beobachtungen umfaßt. Bei der Bildung des Mittels wurde jeder Beobachtung ein der verdampften Menge (die auf 16 Min. reduziert ist) proportionales Gewicht erteilt. Bei 65° wurde die Verdampfungswärme nur an einem Tage gemessen (Tab. 4).

Unter der Annahme völliger Richtigkeit der für k abgeleiteten Werte kann man bei jeder einzelnen Beobachtung die Abweichung der Verdampfungswärme vom Mittel berechnen und auch hieraus einen Anhalt für die Genauigkeit der Mittelwerte gewinnen. Dabei ergibt sich, daß der mittlere Fehler des Resultates nur bei den Beobachtungen von 30° 1 Promille übersteigt und zwar hier 3—4 Promille beträgt.

Stellt man die beobachteten Werte der Verdampfungs-

wärme auf graphischem Wege in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so erhält man unter Ausschaltung des Punktes bei 30° , auf den man seiner geringeren Genauigkeit wegen weniger Rücksicht nehmen kann, nahe eine gerade Linie. Regnault sowohl wie Griffiths stellten ihre Beobachtungen auch durch gerade Linien dar. Thiesen¹⁾ ging indessen von dem Gedanken aus, daß die Verdampfungswärme im kritischen Punkt (365° C.) verschwinden muß und fand, daß eine Formel von der Gestalt $L = A(365 - t)^{1/2}$ die damals vorliegenden Werte der Verdampfungswärme gut darstellte.

Tabelle 7.

beobachtet		beob.-ber.	
t	L	Formel 1	Formel 2
100,59°	538,25	-0,07	-0,26
89,29	545,76	+0,37	+0,48
77,34	552,47	-0,22	+0,03
64,85	559,47	-0,59	-0,46
49,14	569,55	+0,48	+0,20
30,12	579,0	-0,6	-1,8

In Tab. 7 sind die beobachteten Werte verglichen mit den nach zwei verschiedenen Formeln berechneten, die die fünf Werte von $100,59^{\circ}$ bis $49,14^{\circ}$, also ohne Berücksichtigung des bei 30° beobachteten Punktes möglichst gut darstellen. Die Ausgleichung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Es wurde berechnet:

$$(1) \quad L = 94,210(365 - t)^{0,31249},$$

$$(2) \quad L = 538,86 + 0,5994(100 - t).$$

Beide Formeln geben die Punkte der fünf höchsten Temperaturen nahezu gleich gut wieder.

Im folgenden wird ausschließlich Formel (1) benutzt, da sie den Anforderungen der Thermodynamik besser genügt als Formel (2).

1) M. Thiesen, Verhandl. d. Physikal. Gesellsch. zu Berlin 16. p. 80. 1897.

Vergleich der Resultate mit denen anderer Beobachter. In Fig. 3 sind meine Beobachtungen mit denen von Regnault, Dieterici und Griffiths zusammengestellt. Die Kurve ist durch Gleichung (1) gegeben und in dem extrapolierten Gebiet gestrichelt gezeichnet.

Tab. 8 enthält die Koordinaten aller in die graphische Darstellung aufgenommenen Punkte außer den schon (Tab. 7) angegebenen eigenen Beobachtungen und ferner die Abweichung der einzelnen Beobachtungen von den Werten der Formel (1). Die extrapolierten Werte sind eingeklammert.

Fig. 3.

Tabelle 8.

Beobachter	t	L Kal.	L - For- mel 1	Beobachter	t	L Kal.	L - For- mel 1
Dieterici	0,0°	594,8	(- 0,6)	Regnault	126,7°	517,5	(- 3,4)
Griffiths	25,0	581,9	(- 0,4)		134,8	513,4	(- 2,0)
	30,0	578,7	- 0,9		136,9	510,4	(- 3,6)
	40,2	572,6	- 1,5		143,1	505,8	(- 3,8)
	49,8	566,5	- 2,2		146,1	503,7	(- 3,7)
					151,7	499,3	(- 3,9)
Regnault	8,0	602,7	(+ 11,5)		155,2	495,3	(- 5,6)
	64,6	559,8	- 0,5		156,8	494,5	(- 5,0)
	70,1	554,3	- 2,8		162,4	490,8	(- 4,5)
	78,1	550,4	- 1,9		172,7	481,9	(- 5,3)
	80,5	548,3	- 2,5		174,7	480,1	(- 5,4)
	84,0	546,4	- 2,2		179,6	481,3	(- 0,5)
	86,8	544,0	- 2,9		183,5	477,3	(- 1,1)
	100,0	536,7	- 2,0		187,3	475,7	(+ 0,5)
	120,3	521,7	(- 3,7)		194,4	468,8	(- 0,4)

Die 22 Beobachtungen, die Regnault zwischen 0 und 16° anstellte, und die er selbst nicht für sehr genau hält, wurden zu einem Mittelwert vereinigt. Dasselbe geschah mit seinen 38 Beobachtungen bei 100°. Von den übrigen Beobachtungen wurden je 3—6 nahe beieinander liegende Werte gemittelt. Die Zahlen für die Gesamtwärme wurden direkt aus der Abhandlung entnommen. Die abzuziehende Wasserwärme wurde oberhalb 100° mit den von Dieterici¹⁾ gefundenen Zahlen für die mittlere spezifische Wärme des Wassers berechnet. Wollte man die Änderung der Kapazität des Regnaultschen Kalorimeters mit der Temperatur nach den jetzt bekannten Zahlen²⁾ der spezifischen Wärme des Wassers berücksichtigen, so würde man im allgemeinen etwas (ca. 1 Promille) höhere Werte der Kalorien erhalten. Im gleichen Sinne wirkt wahrscheinlich auch eine durch die Temperaturmessung bedingte Korrektur, die auch etwa 1 Promille betragen kann.³⁾ Doch wurde von diesen Korrekturen Abstand genommen, da die Abweichungen der Regnaultschen Zahlen voneinander hierdurch nicht verringert werden und also auf eine andere Ursache zurückzuführen sind.

Dieterici⁴⁾ gibt die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° zu 594,8 mittleren Kalorien an, indem er seine neueren Bestimmungen der Kalorie zugrunde legt. Nach diesen beträgt die pro mittlere Kalorie in das Eiskalorimeter eingesaugte Quecksilbermenge 15,491 mg, während früher hierfür 15,44 mg, also ein um 0,33 Proz. kleinerer Wert gesetzt wurde. Der Übergang von der mittleren Kalorie zu der 15°-Kalorie ist nicht völlig sicher. Dieterici¹⁾ setzt eine mittlere Kalorie gleich 1,0013 Kalorien von 15°. Da er indessen eine Unsicherheit der spezifischen Wärme des Wassers bei einer bestimmten Temperatur von 0,3 Proz. für möglich hält, so ist hier mit ausreichender Genauigkeit in Übereinstimmung mit Behn⁵⁾ die mittlere Kalorie gleich der 15°-Kalorie gesetzt.

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. p. 610 u. 611. 1905.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrb. d. Physik, 10. Aufl. p. 195. 1905.

3) Vgl. E. Warburg, Referat über d. Wärmeeinheit. Leipzig 1900.

4) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. p. 912. 1905.

5) U. Behn, Berliner Ber. 1905. p. 72—76; Ann. d. Phys. 16. p. 653. 1905.

Griffiths legt besonderes Gewicht auf seine Beobachtungen von $30,0^{\circ}$ und $40,15^{\circ}$. Die von ihm bei $25,0^{\circ}$ und $49,8^{\circ}$ gemessenen Werte sind auch in die Zeichnung aufgenommen. Griffiths rechnet die elektrische Energie in kalorisches Maß um, indem er nach eigenen Messungen eine Kalorie von 15° gleich 4,1940 Wattsekunden setzt. Er bezieht diese Messungen auf dasselbe Normalelement wie seine Beobachtungen über die Verdampfungswärme. Hervorzuheben ist bei Griffiths ein erheblicher Einfluß der durch die Reibungswärme des Rührers veranlaßten Korrektur.

Die extrapolierte Kurve geht sehr nahe an dem von Dieterici bei 0° und von Griffiths bei 25° beobachteten Punkten vorüber. Bei den Griffithsschen Punkten von 30° , 40° und 50° liegt die Kurve höher um 0,15 Proz., 0,26 Proz. und 0,39 Proz.

Im Vergleich mit den Regnaultschen Beobachtungen gibt die Formel (1) Werte, die mit Ausnahme des stark herausfallenden Punktes bei 8° alle um etwa 0,5 Proz. größer sind. Es mag hier bemerkt werden, daß in dem extrapolierten Teil sich die gerade Linie (Formel (2)) erheblich mehr von den Punkten der anderen Beobachter entfernen würde, als es bei der Kurve der Fall ist.

Aus der oben erwähnten Beobachtung Jolys ergibt sich die Verdampfungswärme des Wassers bei $99,96^{\circ}$ zu 539,20 Kalorien, wenn man als Einheit die mittlere Kalorie zwischen 12 und 100° setzt. Unter der Annahme, daß die mittlere Kalorie zwischen 0 und 100° gleich der Kalorie von 15° ist und wenn man die neueren Messungen der spezifischen Wärme des Wassers für die Temperaturen von $0-12^{\circ}$ zugrunde legt, würde nach Joly die Verdampfungswärme bei 100° 538,9 Kal. von 15° betragen, also in guter Übereinstimmung mit der vorliegenden Beobachtung stehen, die für die gleiche Temperatur 538,7 Kalorien ergab.

Beziehungen zur Thermodynamik. Die Verdampfungswärme und deren Temperaturkoeffizient treten in mehreren wichtigen Gleichungen der Thermodynamik auf, und es ist von Interesse zu sehen, inwieweit die vorhandenen Beobachtungsdaten sich den Forderungen der Thermodynamik fügen. Es mögen zunächst folgende Gleichungen betrachtet werden

$$(3) \quad L = \frac{t + 273}{A} (v_1 - v_2) \frac{dp}{dt},$$

$$(4) \quad c_p = c + \frac{dL}{dt} - \frac{L}{t + 273} + \frac{L}{v_1 - v_2} \left(\frac{\partial(v_1 - v_2)}{\partial t} \right)_p. \quad 1)$$

$v_1 - v_2$ bedeutet die Differenz der spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf und Wasser bei gleicher Temperatur t , und p den Druck des bei t^0 gesättigten Dampfes. c_p ist die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck und c die spezifische Wärme des Wassers, A das mechanische Wärmeäquivalent.

Meine Beobachtungen für L werden als auf etwa 1 Promille sicher angesehen werden dürfen. Anders ist es mit dem Temperaturkoeffizienten dL/dt von L , für den man Werte erhält, die bis 10 Proz. auseinandergehen, je nachdem man die Kurve der Formel (1) oder die gerade Linie der Formel (2) zugrunde legt, obgleich beide die Beobachtungen nahezu gleich gut darstellen. Das direkt, ohne den Umweg über die elektrischen Einheiten gemessene Wärmeäquivalent ist nach den Bestimmungen von Rowland²⁾, Miculescu³⁾, Reynolds und Moorby⁴⁾ auf 1—2 Promille bekannt. Es ist hiernach die Grammkalorie von 15^0 gleich 427 Grammgewicht-Meter zu setzen.

Die wichtigsten Messungen der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes im Gebiet zwischen 0 und 200^0 stammen von Magnus⁵⁾, Regnault⁶⁾, Battelli⁷⁾, Juhlin⁸⁾, Thiesen und Scheel⁹⁾, Ramsay und Young¹⁰⁾, sowie Knoblauch, Linde und Klebe.¹¹⁾ Die Beobachtungen von Magnus, die von 0

1) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 2. Aufl. p. 144. Leipzig 1905.

2) H. A. Rowland, Proc. Am. Acad. (N. S.) 7. p. 75. 1880.

3) C. Miculescu, Journ. d. Phys. (3) 1. p. 104. 1892.

4) O. Reynolds u. W. H. Moorby, Phil. Trans. (A.) 190. p. 381. 1897.

5) G. Magnus, Pogg. Ann. 61. p. 225. 1844.

6) V. Regnault, Rel. des expér. 1. p. 465—633. 1847.

7) A. Battelli, Mem. dell. Akad. Torino (2) 43. p. 1. 1892.

8) J. Juhlin, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. 17. [1]. No. 1. 1891.

9) M. Thiesen u. K. Scheel, Abhandl. d. Reichsanstalt 3. p. 71. 1900.

10) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 183. I. p. 112. 1892.

11) O. Knoblauch, R. Linde u. H. Klebe, Forschungsarbeiten Ver. d. Ing. Heft 21. p. 33. 1905.

bis 118° reichen, weichen bis etwa 0,2 Proz. von den Regnaultschen Beobachtungen in der Berechnung von Broch¹⁾ ab und zwar bald nach der einen, bald nach der andern Richtung. An den Berechnungen von Broch sind von Wiebe²⁾ im Gebiet von $76\text{--}101,5^{\circ}$ noch wieder Korrekturen infolge unrichtiger Angaben der Quecksilberthermometer angebracht, die zum Teil bis 0,5 mm betragen. Die Beobachtungen Battellis sind bis 3 Proz. kleiner. — Die Messungen oberhalb 100° stimmen, wenn man von den stärker abweichenden Messungen Battellis absieht, auf etwa 0,5 Proz. überein. Für die folgenden Berechnungen ist eine von Thiesen³⁾ angegebene Formel für die Dampfspannung zugrunde gelegt, die sich den besten Beobachtungen zwischen 0 und 180° gut anschließt. Diese Formel lautet:

$$(t + 273) \log \frac{p}{760} = 5,409(t - 100) - 0,508 \cdot 10^{-8} \{ (365 - t)^4 - 265^4 \}.$$

Das spezifische Volumen des Dampfes ist von Battelli⁴⁾ zwischen 15 und 230° und von Knoblauch, Linde und Klebe⁵⁾ zwischen 100 und 180° gemessen worden. Bei 100 und 130° ist die Übereinstimmung befriedigend, bei höheren Temperaturen betragen die Abweichungen bis zu 3 Proz.

In der Tab. 9 ist L ausgerechnet aus der Clapeyronschen Formel (3), indem für dp/dt die Werte der Thiesenschen Formel und für v die Beobachtungen von Knoblauch, Linde und Klebe oder Battelli eingesetzt wurde. Die nächste Kolumne enthält die Abweichung der berechneten Werte von L von den aus der Formel (1) für L folgenden.

Unter Anwendung der von Knoblauch, R. Linde und Klebe beobachteten Werte des spezifischen Volumens v und den sich aus ihren Messungen ergebenden Werten von dp/dt rechnet R. Linde⁶⁾ nach der Clapeyronschen Formel die Verdampfungswärme L aus für Temperaturen zwischen

1) O. J. Broch, Trav. et Mém. du bur. intern. I. A. p. 33. 1881.

2) H. F. Wiebe, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes. Braunschweig 1894.

3) M. Thiesen, Wied. Ann. 67. p. 692. 1899.

4) A. Battelli, l. c.

5) O. Knoblauch, R. Linde u. H. Klebe, l. c.

6) R. Linde, Mitt. üb. Forschungsarb. Ver. d. Ing. Heft 21. p. 57. 1905.

Tabelle 9.

<i>v</i> nach Battelli						
<i>t</i>	$\frac{dp}{dt}$ cm	<i>v</i> cm ³	<i>L</i>	<i>L</i> – Formel		
14,91°	0,08193	80811	603,4	(+ 15,8)		
21,05	0,1149	55746	599,9	(+ 15,5)		
27,15	0,1581	39534	597,3	(+ 16,0)		
57,01	0,6136	8739	563,2	– 1,4		
78,52	1,368	3632	555,9	+ 3,9		
99,60	2,683	1690	537,5	– 1,5		
130,32	6,127	661,5	519,6	(+ 1,0)		
144,21	8,471	457,2	513,3	(+ 4,7)		
182,90	18,37	187,6	497,7	(+ 18,7)		

<i>v</i> nach Knoblauch, Linde, Klebe					Berechnung von Linde	
<i>t</i>	$\frac{dp}{dt}$ cm	<i>v</i> cm ³	<i>L</i>	<i>L</i> – Formel	<i>L</i> _{Linde}	<i>L</i> – Formel
100°	2,715	1674	539,7	+ 1,0	538,7	0,0
110	3,617	1211	533,6	(+ 1,5)	532,0	(– 0,1)
120	4,727	892,2	527,3	(+ 1,7)	525,5	(– 0,1)
130	6,083	669,0	521,2	(+ 1,5)	518,7	(0,0)
140	7,700	509,1	514,5	(+ 2,7)	511,5	(– 0,3)
150	9,620	393,1	508,0	(+ 3,4)	504,2	(– 0,4)
160	11,86	307,3	500,8	(+ 3,6)	497,0	(– 0,2)
170	14,46	243,0	493,5	(+ 4,2)	482,3	(– 7,0)
180	17,44	194,3	486,2	(+ 4,7)		

100 und 170° und zwar von 10 zu 10°. Diese Werte sind in der Tab. 9 unter der Kolumne *L*_{Linde} abgedruckt. Ihre Abweichungen von meiner Formel (1) überschreiten nur einmal 1 Promille.

Mit geringerem Grade von Genauigkeit ist die Berechnung der spezifischen Wärme *c_p* des Wasserdampfes bei konstantem Druck aus der Verdampfungswärme und dessen Temperaturkoeffizient auszuführen. Über die in diese Formel eingehende Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temperatur läßt sich mit Sicherheit nichts aussagen. Thiesen¹⁾ sowohl

1) M. Thiesen, Ann. d. Phys. (4) 9. p. 80. 1902.

wie Linde berechnen teils auf Grund von Annahmen, teils auf Grund von Versuchen, die beiden letzten Glieder der Gleichung für c_p , die in den einen Ausdruck

$$L \frac{\partial}{\partial t} \left[\lg \frac{v_1 - v_2}{t + 273} \right]$$

zusammengefaßt werden können. Beide Autoren gelangen zu ziemlich verschiedenen Werten für diesen Ausdruck. In Tab. 10 sind die zugehörigen c_p enthalten und zwar nur innerhalb des Temperaturgebietes meiner Beobachtungen. Für die anderen Temperaturen sind die Grundlagen zu unsicher. Eine Extrapolation von dL/dt ist unstatthaft, da kleine Fehler in L einen sehr großen Einfluß auf dL/dt haben und andererseits keine Messungen vorhanden sind, die eine Kontrolle der berechneten Werte ermöglichen. Auch wurde auf die Reduktion der spezifischen Wärmen auf unendlich kleinen Druck verzichtet. Die sich für den Druck von 760 mm ergebenden Werte von c_p stimmen überein mit den Beobachtungen der spezifischen Wärme des bei gleichem Druck überhitzten Dampfes.¹⁾ Wenn man die dort gegebene Formel auf 100° extrapoliert, so erhält man für die spezifische Wärme des bei dieser Temperatur gesättigten Wasserdampfes $c_p = 0,455$.

Tabelle 10.

t	c	$\frac{dL}{dt}$	$L \frac{\partial}{\partial t} \left[\lg \frac{v_1 - v_2}{t + 273} \right]$		c_p		h
			Thiesen	Linde	Thiesen	Linde	
40°	0,998	-0,552	0,013	0,019	0,459	0,465	-1,388
60	1,000	-0,577	0,027	0,037	0,450	0,460	-1,267
80	1,003	-0,604	0,049	0,065	0,448	0,464	-1,162
100	1,002	-0,635	0,082	0,105	0,449	0,472	-1,077

Schließlich kommt noch eine dritte Gleichung der Thermodynamik in Frage, die von Clausius abgeleitet wurde, und

1) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 18. p. 739. 1905. Nach diesen Messungen, die sich auf Temperaturen zwischen 110 und 800° beziehen, ist bei dem konstanten Druck von einer Atmosphäre die mittlere spezifische Wärme des Wasserdampfes zwischen 0 und t^0 $c_{0-t} = 0,4460 (1 + 0,00009_t t)$.

die spezifische Wärme h des stets gesättigten Dampfes zu berechnen gestattet. Diese spezifische Wärme ist also die Wärmemenge, welche einem Gramm gesättigten Dampfes zugeführt werden muß, wenn man ihn um 1°C. erwärmt und gleichzeitig so weit komprimiert, daß er auch bei dieser Temperatur wieder gesättigt ist. Clausius konnte aus den Regnaultschen Versuchen ableiten, daß diese spezifische Wärme negativ ist, d. h. also, daß durch die Kompression mehr Wärme erzeugt wird als nötig ist, den Dampf um 1° zu erwärmen und also noch Wärme nach außen abgeleitet wird. Es ist

$$h = \frac{dL}{dt} + c - \frac{L}{t + 273}.$$

Für das Gebiet unserer Beobachtungen sind die Werte von h in der Tab. 10 in der letzten Kolumne enthalten.

Hauptergebnis der Arbeit. Meine zwischen 30 und 100° angestellten Beobachtungen über die Verdampfungswärme L des Wassers lassen sich mit einer Genauigkeit von etwa 1 Promille darstellen durch die Gleichung

$$L = 94,210(365 - t)^{0,31249} \text{ Kal. von } 15^\circ \text{C.}$$

Daraus berechnet man für

die Tem- peratur	} $t =$	30	40	50	60	70	80	90	100°C.
die Ver- dampfungs- wärme		$L =$ 579,6	574,2	568,6	562,9	557,0	551,1	545,0	538,7.

Charlottenburg, 26. Sept. 1906.

(Eingegangen 27. September 1906.)