

**8. Ueber eine Fehlerquelle  
in der Andrews'schen Methode zur Bestimmung  
der specifischen Wärme von Flüssigkeiten;  
von E. Gumlich und H. F. Wiebe.**

(Mittheilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

Eine Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten, die von Andrews im Jahre 1845 angegeben und später von Pfaundler verbessert wurde, besteht darin, dass man der in einem Calorimeter befindlichen Flüssigkeit mit Hülfe eines „Erwärmungskörpers“ eine bestimmte Quantität Wärme zuführt und die hierdurch hervorgebrachte Temperaturerhöhung misst. Als Erwärmungskörper dient ein thermometerartiges Instrument, dessen Gefäß etwa 600 g Quecksilber fasst. Die constante Wärmeabgabe wird aus der Volumenverminderung des Quecksilbers zwischen zwei Marken der Capillare erkannt, der absolute Betrag der übergegangenen Wärmemenge durch einen entsprechenden Versuch in Wasser ermittelt. Bezeichnen dann  $\Delta t$  und  $\Delta t'$  die beobachteten Temperaturzunahmen von Wasser bez. Flüssigkeit,  $p$  und  $p'$  die entsprechenden Gewichtsmengen,  $c$  die specifische Wärme des Wassers,  $x$  diejenige der Flüssigkeit, so rechnet man, von der hier nicht interessirenden Correction wegen der Wasserwerthe des Gefäßes etc. abgesehen, nach der Formel:

$$x = c \cdot \frac{p}{p'} \frac{\Delta t}{\Delta t'}.$$

Diese bequeme und wenig zeitraubende Methode setzt jedoch voraus, dass das Quecksilber bei beiden Versuchen dieselbe mittlere Temperaturänderung, d. h. dieselbe Volumenverminderung erfahren hat; in der Rechnung steckt also die Annahme, dass das Glasgefäß nicht nur dieselbe Anfangstemperatur, sondern auch dieselbe Endtemperatur besitzt, was nur unter bestimmten Bedingungen der Fall ist. Gesetzt nämlich, das Wasser im Calorimetergefäße hätte das eine Mal  $20^{\circ}$ , das andere Mal  $0^{\circ}$ , dann wird beim zweiten Versuch die mittlere Temperatur der Wand des Gefäßes niedriger und

somit auch das Volumen desselben kleiner sein als im ersten Falle. Damit also das Quecksilber im Capillarrohr wieder die untere Marke erreicht, muss es sich stärker zusammenziehen, d. h. mehr Wärme an das Wasser abgeben, als beim Eintauchen in Wasser von  $20^{\circ}$ . Die Grösse dieser Abweichung wird bei hinreichender Geschwindigkeit der Wassercirculation hauptsächlich vom Ausdehnungscoefficient des Glases abhängen. Bei einer Bestimmung der specifischen Wärme von Salzlösungen in tiefer Temperatur mussten wir diese Fehlerquelle berücksichtigen und haben dieselbe etwas eingehender untersucht.

Wir führten zu diesem Zwecke zwei zusammenhängende Messungsreihen mit destillirtem Wasser zwischen den Temperaturgrenzen  $+ 2,5^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  durch. Der etwa 640 g Quecksilber fassende Erwärmungskörper bestand aus thüringer Glas, die beiden Marken entsprachen ungefähr den Temperaturen  $110^{\circ}$  und  $35^{\circ}$ . Die Stellung des Körpers im Calorimeter war durch ein Körbchen aus feinem Messingdraht fixirt, dessen Boden etwa 1 cm von demjenigen des Calorimeters abstand. Das zur Verfügung stehende Calorimetergefäss aus dünnem Messingblech fasste etwa 1 l Wasser; die durch das Eintauchen des Quecksilberkörpers hervorgebrachte Temperaturerhöhung betrug daher nur  $1,68^{\circ}$  und wurde mit einem in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilten, genau untersuchten Thermometer gemessen, das durch eine seitliche Oeffnung horizontal in das Calorimetergefäss eingeführt war. Die Ablesungen erfolgten mit der Lupe; die Versuche wurden nur bei *steigender* Temperatur ausgeführt. Bei der Lage der unteren Marke blieb zwischen der Endtemperatur des Erwärmungskörpers und derjenigen des Calorimeterwassers mindestens noch eine Differenz von  $5^{\circ}$ ; auch bei der höchsten Temperatur nahm die Wärmeabgabe deshalb nur ungefähr eine Minute in Anspruch; dabei sorgte ein Rührwerk für möglichst rasche und vollkommene Mischung des Wassers.

Multiplicirt man nun das Gewicht des im Calorimeter enthaltenen Wassers (unter Berücksichtigung des durch Abtropfen entstandenen Verlustes und des Wasserwerthes von Calorimetergefäss und Thermometer) mit der beobachteten Temperaturerhöhung und mit der den betreffenden Temperaturen entsprechenden specifischen Wärme des Wassers, die den Messungen

von Lüdin<sup>1)</sup> entnommen wurde, so erhält man für jede einzelne Beobachtung die von dem Erwärmungskörper abgegebene Wärmemenge in Calorien.

Die beiden Versuchsreihen wurden auf dieselben Anfangstemperaturen reducirt und nach Maassgabe ihrer Gewichte verbunden. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die erhaltenen Resultate;  $t$  ist die Anfangstemperatur des Wassers beim Einsenken des Erwärmungskörpers,  $B$  die gefundene Wärmezufuhr in Calorien, welche einen deutlichen Gang in dem oben bezeichneten Sinne aufweist. Gleicht man diese Werthe mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadraten nach einer linearen Function  $x - yt = B$  aus, so findet man  $x = 1739,55$ ;  $y = 2,05$ . Hierbei bedeutet der Werth  $x$  die Wärmemenge in Grammc calorien, welche der Erwärmungskörper an Wasser von  $0^{\circ}$  abgeben würde; mit steigender Temperatur des Calorimeterwassers nimmt diese Wärmemenge also pro Grad um 2,05 Calorien ab (die mit diesen Werthen berechneten Zahlen stehen unter  $R$ ;  $v$  giebt die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung).

$t$	$B$	$R$	$v$
2,6°	1736,2 Cal.	1734,2 Cal.	+2,0 Cal.
4,7	1732,8	1729,9	+2,9
6,6	1722,5	1726,0	-3,5
9,0	1722,9	1721,1	+1,8
10,8	1714,1	1717,4	-3,3
12,6	1710,5	1713,7	-3,2
14,8	1711,2	1709,2	+2,0
16,7	1700,4	1705,3	-4,9
18,5	1703,4	1701,6	+1,8
20,7	1703,0	1697,1	+5,9
22,5	1696,6	1693,4	+3,2
24,3	1688,9	1689,7	-0,8
26,1	1681,6	1686,1	-4,5
27,9	1680,7	1682,4	-1,7
29,6	1681,4	1678,9	+2,5

1) Lüdin, Die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur. Diss. Zürich 1895. Vgl. auch Pernet, Jubelbd. d. naturforsch. Ges. Zürich 41. p. 144. 1896.

Die Werthe  $v$  zeigen keinen systematischen Gang und erreichen im Maximum noch nicht 0,4 Proc. der gesammten Wärmezufuhr, während der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung  $\pm 2,3$  Cal. beträgt, d. h. etwa 0,14 Proc. der Wärmezufuhr. In Temperaturgrade umgerechnet entspricht dieser Maximalfehler einer Unsicherheit von  $0,006^{\circ}$  und der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung einer Unsicherheit von  $0,002^{\circ}$ . Die Grösse dieser Fehler giebt gleichzeitig auch einen Maassstab für die mit dieser Methode zu erzielende Genauigkeit, welche sich dadurch noch steigern lässt, dass man ein kleineres Calorimetergefäss benutzt, sodass die jedesmalige Temperaturerhöhung nicht nur  $1,7^{\circ}$ , sondern etwa 4 bis  $5^{\circ}$  beträgt.

Der Werth von  $y$  entspricht für den vorliegenden Fal ungefähr 0,12 Proc. der gesammten Wärmezufuhr; würde man also die Bestimmung der specifischen Wärme einer Flüssigkeit bei  $-10^{\circ}$ , die Controlversuche mit Wasser aber bei Zimmertemperatur ausführen, so beginge man den erheblichen Fehler von 3,6 Proc.; bei genauen Messungen ist diese Fehlerquelle auch unter weniger ungünstigen Verhältnissen merklich und darf nicht unberücksichtigt bleiben.

Man wird deshalb am einfachsten so, wie oben beschrieben, die durch das Einbringen des Erwärmungskörpers in Wasser hervorgebrachte Temperaturerhöhung für eine Anzahl geeigneter Temperaturen bestimmen und durch graphische oder rechnerische Ausgleichung den Werth von  $y$  ermitteln. Ohne Zuhilfenahme des Experiments würde man die Correctionsgrösse nicht bestimmen können, da die mittlere Temperatur der Gefässwand nicht bekannt ist; sie liegt zwischen der Endtemperatur des Erwärmungskörpers und derjenigen der Flüssigkeit. Führt man zu einem rohen Ueberschlag einmal das Mittel aus beiden ein, so unterscheiden sich also die Temperaturen der Gefässwand um  $0,5^{\circ}$ , wenn die Endtemperaturen der Flüssigkeit bei zwei aufeinander folgenden Versuchen um  $1^{\circ}$  von einander abweichen. Bezeichnet  $\alpha$  den Ausdehnungscoefficient des Glases, so ist bei der niedrigeren Temperatur das Gefäss von der Volumeneinheit um  $\alpha \cdot 0,5$  kleiner, als bei der höheren; um den gleichen Betrag muss sich also das Quecksilber im einen Falle stärker zusammenziehen, als im anderen, was bei

einem Ausdehnungscoefficienten  $\beta$  des Quecksilbers einer stärkeren Abkühlung um  $x^0$  entsprechen möge; wir erhalten somit  $\alpha/2 = x\beta$  oder  $x = \alpha/2\beta$ . Die gesammte Abkühlung des Körpers im Calorimeter sei gleich  $T$ ; es folgt dann für die oben bestimmte Grösse  $y$ , in Bruchtheilen der gesammten Wärmezufuhr ausgedrückt, der Werth  $y = \alpha/2\beta T = 0,001 = 0,1$  Proc., wenn man, den vorliegenden Versuchen entsprechend,  $\alpha = 0,000028$ ,  $\beta = 0,00018$ ,  $T = 75^0$  setzt. Die Messungen ergaben 0,12 Proc. pro Grad Differenz der Endtemperaturen des Calorimeterwassers; die oben gemachte Annahme über die mittlere Temperatur des Glasgefässes entspricht also annähernd den thatsächlichen Verhältnissen.

(Eingegangen 14. Juli 1898.)