

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der praktischen Physik

Kohlrausch, Friedrich

Leipzig [u.a.], 1910

Wärme

Wärme.

39. Temperaturmessung. Formen von Thermometern.

Da fast jeder Vorgang von der Temperatur abhängt, so bietet grundsätzlich fast jedes Gebiet von Erscheinungen ein Mittel zur Temperaturmessung. Bevorzugt werden bis jetzt Ausdehnung, Strahlung, Elektrizitätserregung, elektrische Leitfähigkeit.

Über Temperaturbäder etc. s. S. 27.

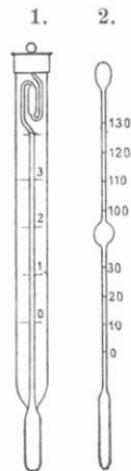
„Luftfreie“ Quecksilberthermometer können von -39° bis etwa $+300^{\circ}$ brauchbar sein; meistens zerreißt der Faden bereits in tieferer Temperatur, besonders wenn Luftspuren sich im Quecksilber befinden. Man beseitigt diese, indem man mittels Abkühlung durch Kältemischungen, verdampfenden Äther, feste Kohlensäure, das Quecksilber sich ganz in die Kugel zusammenziehen läßt. Endigt die Kapillare oben in eine Erweiterung (Birne), die auch gegen das Zerspringen bei unvorsichtiger zu hoher Erwärmung schützt, so bringt man den am Luftbläschen abgerissenen Faden in die Birne. Das übrige Quecksilber läßt sich dann durch Umkehren des Thermometers oder nötigenfalls durch Anwärmen gleichfalls bis in die Birne bringen. Dort läßt man die Quecksilbermengen zusammenfließen und kühlt nun langsam in vertikaler Stellung ab.

Die Erweiterung dient oft auch zum Abtrennen eines Teiles des Quecksilbers, um dasselbe Instrument in höherer Temperatur gebrauchen zu können, als die Skale angibt. Man vergleicht nachher einen Punkt der Skale mit einem Normalthermometer. Außerdem ist aber der Skalenwert, wenn man a Grade abgetrennt hat, im Verhältnis $1 + 0,00016a$ größer anzunehmen, weil die abgetrennte Säule selbst um $0,00016a$ Grade (40 V) auf jeden Grad wachsen würde.

Unter dem Namen Beckmann'sches Thermometer ist, besonders bei Gefrierpunktsbestimmungen, die Form 1 gebräuchlich, welche eine sehr weite Teilung hat. Abgeänderte Formen ZS f. phys. Ch. 51, 329. 1905. — Nr. 2 ist zunächst von 0 bis 30° und von 100 bis 130° brauchbar. Die obere Erweiterung läßt Quecksilber abtrennen, um die verwendbaren Intervalle von 30 Graden höher legen zu können.

Ein Quecksilberthermometer zeigt wegen des „toten Ganges“ bei sinkender Temperatur weniger sicher als bei steigender. Klopfen mit einem Stückchen Holz vor der Ablesung ist bei genauen Messungen stets anzuraten.

Für die Gestalt der Gefäße kann in Betracht kommen: eine große Oberfläche im Interesse raschen Wärmedurchganges, unter Umständen eine gestreckte Form auch zu dem Zwecke, die Mitteltemperatur eines Raumes



anzuzeigen; geringe Wandstärke für Wärmedurchlaß, andererseits nicht zu geringe wegen Zerbrechlichkeit und Einfluß des Druckes und der Neigung (40 III). — Größere Quecksilbermassen sind wegen der zum Wärmeausgleich nötigen Zeit sehr vorsichtig zu gebrauchen.

In hoher Temperatur achte man auch auf etwaiges Abdestillieren von Flüssigkeit.

Hochgehende Thermometer enthalten über dem Quecksilber Stickstoff oder Kohlensäure. Mit Hilfe des schwer schmelzbaren Jenaer Glases Nr. 59 werden jetzt Skalen bis 550° ermöglicht; bei solchen Thermometern ist auf Explosionsgefahr zu achten, da der Druck über dem Quecksilber wegen dessen Dampfspannung 14 Atmosphären übersteigen muß.

Flüssigkeiten für Temperaturen unterhalb -39° . Bis -100° etwa kann Alkohol oder besser Toluol gebraucht werden, bis zur Temp. der siedenden Luft bleiben Petroläther, der durch Fraktionieren auf etwa 15° Siedepunkt gebracht ist, oder besser „technisches Pentan“ hinreichend beweglich. Solche Flüssigkeiten haben den Nachteil erstens daß sie die Wärme schlecht leiten, zweitens daß sie die Kapillare benetzen. Man tauche anfangs nur die Kugel ein, so daß die Flüssigkeit im Rohre nicht zähe wird, ehe sie ihrem tiefsten Stande nahe gekommen ist. — Wegen der ungleichförmigen Ausdehnung nehmen die Gradlängen nach unten ab. Die Skale kann nach Ausdehnungsformeln geteilt werden, ist aber nach einem Normal oder nach dem Gasthermometer (42) oder nach bekannten Fixpunkten (z. B. feste Kohlensäure; vgl. S. 46) zu kontrollieren.

Vgl. z. B. Holborn u. Wien, Wied. Ann. 59, 213. 1896; F. K. ib. 60, 463. 1897; Hoffmann u. Rothe, ZS f. Instr. 1907, 265.

Ablesung. „Einschlußthermometer“ mit feiner Kapillare vor der Teilung können mit bloßem Auge, mit Lupe oder Fernrohr abgelesen werden. Zu feineren Ablesungen an Stabthermometern benutzt man das Fernrohr: man richtet z. B. das Thermometer durch Visieren nach einem Senkel, Fensterahmen u. dergl. vertikal und bringt das Fernrohr in die Höhe des abzulesenden Teilstriches. Am sichersten, besonders bei geringem Abstände des Fernrohrs (Mikroskops) liest man ein durchsichtiges Stabthermometer von vorn und rückwärts ab und nimmt das Mittel; dabei dreht man das Thermometer in sich, ohne es der Länge nach zu verschieben.

Einfacher dient zur Vermeidung der Parallaxe ein hinter das Thermometer angedrücktes Spiegelstreifen; man hält das Auge so, daß sein Spiegelbild in der Höhe der Quecksilberkuppe liegt. Bei der Ablesung mit einer Lupe bietet auch die Krümmung der in unrichtiger Höhe liegenden Teilstriche ein Mittel zur richtigen Augenstellung.

40. Quecksilberthermometer. Eispunkt und Siedepunkt.

Zunächst werde das Quecksilberthermometer für sich betrachtet und als richtig („in sich richtig“ pflegt man zu sagen) bezeichnet, wenn seine beiden fixen Punkte 0° bez. 100° der Temperatur des schmelzenden Eises, bez. des bei 760 mm Quecksilberdruck (37) siedenden Wassers entsprechen und wenn zweitens alle Skalenteile gleiches Volumen haben. — Über die weitere Aufgabe, das Instrument auf die, wissenschaftlich angenommene Gas-Temperaturskale zu reduzieren, siehe VII.

Das Quecksilberthermometer verdankt seine jetzige Brauchbarkeit als genaues Instrument wesentlich den neuen, gut definierten und mit den Fehlern der alten Glassorten nur noch wenig behafteten, großenteils aus dem Jenaer Glaswerk stammenden Thermometergläsern. Bei feinen thermometrischen Messungen ist freilich auch hier, wenn die Temperatur größeren Schwankungen unterliegt, Rücksicht darauf zu nehmen, daß der Stand des Thermometers, wegen der Nachwirkung von Ausdehnungen des Glases, durch die vorausgehenden Zustände etwas beeinflußt wird; vgl. III.

Wir setzen indessen zunächst voraus, daß das Instrument bei jeder Messung schon so lange in der Nähe der abgelesenen Temperatur verweilt habe, daß es zur Ruhe gekommen ist. Als („stabiler“) Nullpunkt soll also der Punkt gelten, an welchem sich nach längerem, wenn das Thermometer vorher stark erwärmt war, unter Umständen nach sehr langem Verweilen im Eise das Quecksilber einstellt. — Über eine andere Art zu rechnen vgl. IV.

Eine Zusammenstellung der bei dem Quecksilber-Thermometer in Betracht kommenden Gesichtspunkte s. z. B. bei Scheel, Vereinsbl. d. Deutsch. Ges. f. Mech. u. Opt. 1897, 91, 97, 105.

Andere Fixpunkte. Umwandlungstemperaturen wasserhaltiger Salzkristalle. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (Glaubersalz) schmilzt bei $32,38^\circ$, d. h. es verwandelt sich in wasserfreies Salz und Wasser; Richards u. Wells, ZS phys. Ch. 43, 465. 1903. Über Methode und andere Salze s. ib. 56, 348. 1906 (NaBr); 61, 313. 1908 (MnCl_2); Ostwald-Luther S. 71. —

Siedepunkte; s. Tab. 12 u. 12 a. Nach Crafts und Holborn u. Henning (Ann. d. Ph. 26, 865. 1908) gilt unter dem Druck ($760 + h$) mm für:

Naphthalin	$218,04^\circ + 0,0585h - 0,000025h^2$
Benzophenon	$306,08^\circ + 0,0638h - 0,000025h^2$
Schwefel	$445,0^\circ + 0,0912h - 0,000042h^2$

I. Eispunkt.

Man taucht das Thermometer in reinen schmelzenden Schnee oder reines (gewaschenes), fein zerstoßenes, besser etwa mit einem Böttchermesser geschabtes oder auf einem Reibeisen zerkleinertes oder endlich durch Gefrieren destillierten Wassers in einer Kältemischung (8,27) gebildetes, salzfreies Eis, mit

destilliertem Wasser zu einem Brei angefeuchtet; künstliches Handels-Eis ist wegen Salzgehaltes bedenklich.

Die Quecksilbersäule soll möglichst ganz in das Eis eintauchen; Einschlußthermometer sind bis über den Nullpunkt einzusenken und nur während der Ablesung oben soweit nötig vom Eise zu befreien, nicht etwa herauszuziehen, da hierbei die Luft einströmt. Besondere Beachtung verlangt das etwaige Abschmelzen des Eises von der Quecksilberkugel, welches beträchtliche Fehler bewirken kann. Die Fehlerquellen werden viel kleiner, wenn man die Bestimmung in einer Umgebung vornehmen kann, deren Temperatur wenig über 0° liegt.

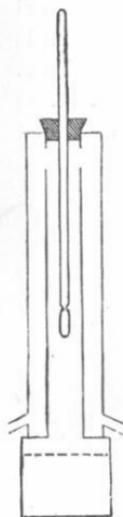
Dem Punkte, auf welchen sich die Quecksilbersäule einstellt, nachdem das Thermometer die Temperatur des Eises angenommen hat, entspricht die Temperatur Null.

Der stabile Nullpunkt ist vor dem Siedepunkt zu bestimmen; vgl. III, 3.

II. Siedepunkt.

Man bringt das Thermometer in die Dämpfe von Wasser, welches in einem Metallgefäß oder auch einem Glasgefäß mit hineingeworfenen Metallstücken kräftig siedet. Die Temperatur des Wasserdampfes ergibt sich aus dem Druck, unter welchem das Wasser siedet, d. h. aus dem nach **37** reduzierten Barometerstande mit Hilfe von Tab. 14a. Bis auf $\frac{1}{100}$ Grad richtig findet man zwischen 715 und 775 mm für den Barometerstand b die Siedetemperatur t

$$t = 100^{\circ} + 0,0375^{\circ} \cdot (b - 760).$$



Die Thermometerkugel wird nicht in das siedende Wasser gebracht, sondern etwas über die Oberfläche. Es soll möglichst die ganze Quecksilbersäule sich im Dampf befinden. — Der Ausgang für die Dämpfe muß so weit sein, daß im Siedegefäß kein Überdruck entsteht, oder man mißt den Überdruck mittels eines aus dem Dampfraum am Thermometer kommenden Wassermanometers. Der 14. Teil der gehobenen Wassersäule wird zu dem Barometerstande hinzugezählt. — Die Flamme soll die nicht benetzten Teile der Gefäßwände nicht bespülen. — In dem neben gezeichneten Gefäß

braucht die Quecksilberkugel nicht dicht über dem Wasser zu stehen. — Die Durchwärmung bedarf besonders bei Einschlußthermometern einiger Zeit. Man lese also erst ab, wenn der Stand unveränderlich ist.

Beispiel. Reduzierter Barometerstand (37) = 742 mm. Also wahre Siedetemperatur (Tab. 14a) = $99,33^{\circ}$ (aus der Formel $100 - 0,0375 \cdot 18 = 99,33^{\circ}$). Das Thermometer zeigte 99,80. Folglich liegt die Temp. 100° bei dem T. Str. $99,80 + 0,67 = 100,47$; Korrektion der Ablesung = $-0,47^{\circ}$.

III. Veränderlichkeit der Fixpunkte.

1. Neigung und Druck. Die meisten Thermometer sind darauf berechnet, daß sie in vertikaler Stellung gebraucht werden. Man muß das bei langen Thermometern beachten, da sie in anderer Stellung wegen des verminderten Innendrucks etwas höher zeigen. Der Einfluß wird empirisch bestimmt: Zeigt das Thermometer dieselbe Temperatur in horizontaler Lage um δ höher an als in vertikaler, so beträgt die Korrektion des Thermometers auf vertikale Lage bei einer Neigung um den Winkel φ gegen diese $\delta \cdot \sin \varphi$. Der Faktor δ ist der von der Mitte des Quecksilbergefäßes gemessenen Höhe der Quecksilbersäule proportional, also mit der Temperatur variabel (aber bei eingeschalteten Erweiterungen nicht der Anzahl der Grade proportional). — Eis- und Siedepunkt lassen sich unschwer auch in horizontaler Lage ermitteln. Vgl. z. B. Melander, ZS f. Instr. 1894, 139.

Auf empfindliche Thermometer hat auch veränderlicher äußerer Druck, z. B. die Tiefe des Eintauchens oder der wechselnde Barometerstand einen der Änderung proportionalen Einfluß, den man empirisch ermitteln, aber in der Regel auch um etwa 10 Proz. kleiner als den inneren Druckkoeffizienten δ ansetzen kann. δ beträgt durchschnittlich auf eine Druckzunahme um 1 mm Quecksilber etwa $\frac{1}{8000}^{\circ}$ C.; δ ist also für eine l mm lange Quecksilbersäule durchschnittlich auf $\frac{1}{8000} l^{\circ}$ C. zu schätzen.

2. Allmähliches Aufrücken der Fixpunkte. Wegen der langsamen Zusammenziehung des geblasenen Glases rücken die beiden festen Punkte neu hergestellter Thermometer aufwärts, und zwar um nahe gleich viel. Das Aufrücken dauert mit verminderter Geschwindigkeit unter Umständen jahrelang fort und kann mehr als 1° betragen; durch „künstliches Altern“, d. h. langes Erwärmen, etwa auf Siedetemperatur, wird der Prozeß beschleunigt. Bei den neueren Thermometergläsern Jena Nr. XVI und besser noch bei Nr. 59 tritt diese und die unter Nr. 3 genannte Veränderlichkeit nicht mehr so stark auf.

3. Depression der Einstellungen nach Erwärmungen. Das Glas erreicht ein durch Temperaturänderung ihm endgültig zukommendes neues Volumen erst im Laufe der Zeit. In höherer Temperatur, z. B. schon bei 100° verläuft der Prozeß rasch, in niedriger Temperatur viel langsamer. Es läßt also jede Erwärmung eine Erweiterung des Gefäßes (Nachwirkungs-Dilatation) und dadurch einen tieferen Stand des Queck-

silbers, eine nach der Glassorte und der Größe und Dauer der Erwärmung verschiedene „Depression des Nullpunktes“ zurück. Dieselbe verliert sich mit der Zeit anfangs rascher, später langsamer und kann nach längerer stärkerer Erwärmung wochenlang merkbar bleiben.

Dies ist der Grund, aus welchem der stabile Eispunkt eines Thermometers nicht kurze Zeit nach einer erheblichen Erwärmung, im allgemeinen also z. B. vor dem Siedepunkt zu bestimmen ist.

Bei Thermometern, die in höherer Temperatur gebraucht werden, ist das Warten oft unbequem. Zur Kontrolle ihrer Unveränderlichkeit kann aber anstatt des stabilen Eispunktes auch der „für 100° maximal deprimierte Eispunkt“ dienen, d. h. der Punkt, den das Instrument nach längerem, etwa halbstündigem Verweilen in siedendem Wasser gleich nachher als vorübergehenden tiefsten Stand im Eise zeigt. Dieser Punkt charakterisiert das Thermometer mit derselben Bestimmtheit wie der stabile Eispunkt.

Die Anfangsdepression nach langer Erwärmung auf t° läßt sich durch den Ausdruck $at + bt^2$ darstellen; a und b hängen von der Glassorte ab. Zwischen 0 und 100° ist für mittleres Thüringer Glas (welches Kali und Natron enthält) a , für Jenaer Thermometerglas und das französische Thermometerglas Verre dur (die wesentlich nur ein Alkali enthalten) b klein gefunden. Nach längerer Erwärmung auf t° beträgt die Depression in Hunderteln Grad für Jena XVI $0,065t + 0,0003t^2$; Jena 59 $0,049t - 0,00015t^2$; Verre dur $0,100t + 0,00009t^2$. (Thiesen, Scheel und Sell, ZS f. Instr. 1896, 58.) Für $t = 100^{\circ}$ bez. 0,09, 0,03 und 0,11°; mittl. Thür. Glas etwa 0,5°.

4. Aufrücken durch starkes Erhitzen. Verweilen in sehr hoher Temperatur kann, auch ohne Einwirkung des Luftdrucks, ein dauerndes, Zusammenziehen des Glases und dadurch ein, unter Umständen erhebliches Hinaufrücken (bis + 20°) der festen Punkte zur Folge haben. Thermometer für hohe Temperaturen sind vor der Ingebrauchnahme einige Tage lang zu erhitzen und langsam zu kühlen. Öfteres Kontrollieren des Eispunktes ist stets anzuraten.

IV. Thermometrie mit steter Nullpunktsbestimmung.

Bei der eingangs gegebenen Definition der Temperaturskala wurde, dem gewöhnlichen Gebrauch des Thermometers entsprechend, angenommen, daß dieses bei allen Messungen, auch bei der Nullpunktsbestimmung zur Ruhe kommt. Wird das Thermometer nur in mittleren Temperaturen benutzt, so variiert der Nullpunkt selbst bei Intervallen von 20° höchstens um einige Hundertel Grad. Sind dagegen die Schwankungen groß, so führt zu einer weit höheren Genauigkeit ein anderes, freilich für gewöhnliche Zwecke zu umständliches Verfahren (Pernet).

Insofern nämlich der Abstand zwischen dem Siedepunkt (100°) und dem gleich nach diesem bestimmten Nullpunkt konstanter und außerdem leichter zu bestimmen ist, als das gewöhnlich benutzte Intervall, weil man hier unter Umständen lange warten muß; weiter, da vorausgegangene

andere Temperaturen die folgenden Einstellungen beeinflussen; endlich, da die Depression des Nullpunktes nicht der Temperatur proportional ist (wodurch zwischen den beiden Definitionen sogar eine kleine Differenz entsteht), so brauchen feine thermometrische Messungen die folgenden Definitionen:

1. Grad ist der 100^{te} Teil der Strecke zwischen dem Siedepunkt und dem gleich nach dem Sieden gefundenen Eispunkt.

2. Die Temperatur t wird immer von demjenigen Nullpunkt gerechnet, welchen man unmittelbar nach der Temperaturbeobachtung findet oder finden würde. (Der Nullpunkt ist in dieser Definition also eine veränderliche Größe.) Vgl. über die Berechnung III 3.

Literatur zu III u. IV: Pernet, Thermometrie in Winkelmann, Handbuch II 2; Guillaume, Traité prat. de la thermométrie, Paris 1889; Pernet, Jaeger u. Gumlich, Abh. d. P. T. Reichsanst. I; ZS f. Instr. 1895, 2, 41, 81 u. 117. Siehe daselbst die frühere Literatur, u. A. von Benoit, Guillaume, Thiesen, Wiebe.

V. Herausragender Faden.

Darin daß es oft nicht möglich ist, das Thermometer ganz in den Raum einzutauchen, der gemessen werden soll, liegt eine empfindliche, mit der Höhe der Temperatur beschleunigt steigende Fehlerquelle.

Die Thermometerskala nimmt an, daß das ganze Quecksilber die zu messende Temperatur hat. Bleibt, wie gewöhnlich, ein Teil des Fadens außerhalb, und hat die Umgebung eine andere Temperatur, so ist folgendermaßen zu korrigieren. Der „scheinbare Ausdehnungskoeffizient“ des Quecksilbers im Glase, d. h. der Unterschied der Volum-Ausdehnungskoeffizienten beider Substanzen beträgt für gewöhnliches und Jenaer Thermometerglas Nr. XVI 0,000157, für Jen. Therm.-Glas Nr. 59 0,000163, für Verre dur 0,000158; also hat man zu der Ablesung t hinzuzufügen

$$0,000157 \text{ bez. } 0,000163 \text{ oder } 0,000158 \times a(t - t_0), \quad 1.$$

wenn t_0 die Mitteltemperatur, a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens ist. Bezüglich t_0 muß man sich häufig mit einer Schätzung begnügen; am sichersten ist es also, herausragende Fäden zu vermeiden. Die Ermittlung von t_0 geschieht folgendermaßen:

1. Man nimmt ein kleines Hilfsthermometer, dessen Gefäß etwa in der mittleren Höhe des herausragenden Fadens angebracht ist, oder mehrere in verschiedenen Höhen angebrachte, und beurteilt die Temperatur des Fadens aus den Ablesungen am Hilfsinstrument.

Über die Anwendung einer Korrektionsröhre neben dem Thermometer vgl. Guillaume, C. R. 112, 87. 1891. Über ein Fadenthermometer hierfür s. Mahlke, ZS f. Instr. 1893, 58; 1894, 73; auch Adam, ib. 1907, 101.

2. Ein anderes Verfahren ist das folgende (Mousson, Wüllner). Man setzt für den herausragenden Faden die Temperatur des Zimmers, aber als Fadenlänge, welche sich auf dieser Temperatur befindet, nicht die ganze herausragende Länge, sondern man zieht von dieser Länge eine

konstante Größe α ab, welche sich folgendermaßen bestimmt. Das Thermometer zeige in einem warmen Bade von konstanter Temperatur (etwa dem Siedegefaß S. 146) die Einstellung T , wenn es ganz eintaucht, während es, um A Grade herausgezogen, nach einiger Zeit nur t anzeige. τ_0 sei hierbei die Lufttemperatur. Den scheinb. Ausd.-K. des Quecksilbers im Glase = 0,00016 gesetzt berechnet man die Konstante dann

$$\alpha = A - \frac{1}{0,00016} \cdot \frac{T-t}{t-\tau_0} \quad 2.$$

Das so gefundene α ist also bei diesem Thermometer immer von der herausragenden Fadenlänge α abzuziehen und dann die Korrektion nach der Formel 1, v. S., aber mit t_0 als Lufttemperatur zu berechnen.

Tabellen für gebräuchliche Thermometerformen s. in Landolt-Börnstein-Meyerhoffer Tab. 3. Aufl. 1905.

VI. Trägheit des Thermometers.

Die Zeit bis zum Ausgleich der Temperaturen von Thermometer und Umgebung ist oft größer als man denkt. Sie hängt einerseits von Volumen, Gestalt und Wandstärke des Thermometergefäßes, von Leitvermögen, Wärmeausdehnung, Zähigkeit und spez. Wärme der Thermometerflüssigkeit ab, andererseits von Wärmeleitvermögen, spez. Wärme und insbesondere dem Bewegungszustande des umgebenden Mediums. — Je höher die Temperatur, desto rascher pflegt, z. B. auch durch die Strahlung begünstigt, der Ausgleich zu verlaufen.

Hinter einer raschen Temperaturänderung bleibt, trotz Rühren usw., jedes Thermometer zurück. Um diese „Trägheit“ größenmäßig zu berücksichtigen, darf der Vorgang im allgemeinen nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz beurteilt werden, wonach die Änderungsgeschwindigkeit $dt/d\tau$ (τ die Zeit) des Thermometers dem derzeitigen Temperaturunterschied t gegen die Umgebung proportional ist. $k \cdot dt/d\tau$, wo k die Trägheitskonstante darstellt, gibt also den Betrag, um welchen die Thermometertemperatur in dem betreffenden Augenblicke hinter der gesuchten zurück ist.

Ermittlung von k . (Es wird vorausgesetzt, daß Thermometer und Umgebung sich in demselben Zustande befinden, wie bei der zu korrigierenden Messung.)

1) Man bringt in den Raum, zugleich mit dem zu untersuchenden, ein zweites, so kleines Thermometer (am besten Thermolement oder Widerstandsthermometer; vgl. 43) daß dieses der Temperatur merklich sofort folgt. Bleibt bei der Änderungsgeschwindigkeit $dt/d\tau$ das zu untersuchende Thermometer um Δ zurück, so ist $k = \Delta : (dt/d\tau)$.

2) Man bringt das vorher erwärmte (oder gekühlte) Thermometer in den betreffenden Raum von konstanter (nötigenfalls durch ein zweites Thermometer kontrollierter) Temperatur und verfolgt den Ausgleich mit der Uhr. Am einfachsten stellt man diesen Gang in einer Kurve dar, mit τ als Abszisse, t als Ordinate und bestimmt mit dem Lineal das Gefälle

$dt/d\tau$ an einem Punkte. Hat dieser die Ordinate t , so findet man wieder $k = t \cdot \frac{dt}{d\tau}$; aus der Übereinstimmung der an mehreren Punkten gefundenen k wird ersehen, wie nahe das Newton'sche Gesetz gilt.

Statt dessen kann man auch die Beobachtungen durch die Formel $t = A \cdot e^{-k\tau}$ darstellen; k ist dann die Trägheitskonstante. Über kleinste Quadrate s. S. 18.

Vgl. u. a. F. K. u. Loomis, Pogg. Ann. 141, 487. 1870; Jaeger u. v. Steinwehr, Verh. D. Ph. Ges. 1903, 50 u. 353; ZS f. physik. Ch. 54, 428. 1906; Richards, Lawrence, Henderson u. Forbes, ib. 52, 551. 1905.

Eine andersartige, mit der Reibung des Quecksilbers usw. zusammenhängende, besonders bei fallendem Thermometer merkliche Trägheit, der „tote Gang“, wird durch Klopfen mit einem Holzstäbchen vor dem Ablesen beseitigt.

VII. Korrektion auf das Gasthermometer (42).

Das Quecksilber dehnt sich, verglichen mit vollkommenen Gasen, nicht genau gleichförmig, sondern etwas beschleunigt aus. Sein Volumen bei t^0 Wasserstofftemperatur beträgt zwischen 0 und 100^0 :

nach Thiesen, Scheel und Sell $v_t = v_0 (1 + 0,0001816 t + 0,0_8 78 t^2)$,

nach Chappuis $v_t = v_0 (1 + 0,00018169 t - 0,0_8 2951 t^2 + 0,0_9 11456 t^3)$.

Dasselbe gilt vom Glase, aber nach den Sorten in verschiedener Stärke. Offenbar würde eine Glassorte, die eine ebenso starke (absolute) Ungleichmäßigkeit der Volumausdehnung zeigte, wie das Quecksilber, ein Thermometer ergeben, dessen Angaben mit dem Gasthermometer übereinstimmen. In Wirklichkeit aber zeigen die Quecksilberthermometer aus den meisten Glassorten, wenn Eispunkt, Siedepunkt und Kaliber richtig sind, zwischen 0 und 100 etwas zu hoch; weiter hinauf verhalten sie sich verschieden. Die Abweichungen können bei ungünstigen Glassorten bis 150 $0,5^0$, bis 250 4^0 , bis 350 10^0 erreichen.

Die Korrekturen der modernen Thermometergläser, bis 100^0 auf Wasserstoff, oberhalb 100^0 auf Luft, s. in Tab. 10. Einen Vergleich der Wasserstoff- mit der Luft-Skale s. S. 160.

Über ungleiche Ausdehnung von Skalen- und Thermometerglas, besonders bei Glas 59, vgl. Wiebe u. Moeller, ZS f. Instr. 1908, 137.

In den Prüfungsscheinen sind diese Korrekturen bereits berücksichtigt!

Zahlzusammenstellungen nach den Beobachtungen von Chappuis, Grützmaker, Lemke, Thiesen, Scheel und Sell, Wiebe und Böttcher s. bei Scheel, Wied. Ann. 58, 168. 1896; Grützmaker, Wied. Ann. 68, 769. 1899. — Über das relative Verhalten von Stickstoff und Wasserstoff Chappuis, Trav. et Mém. du Bur. int. des poids et mes. XIII, 1903. — Vgl. auch 42, S. 160.

41. Kalibrierung eines Thermometers.

Ein Thermometer ist in sich richtig, wenn die Fixpunkte stimmen und das Volumen aller Skalenteile gleich groß, d. h. bei linearer Einteilung,

wenn der Querschnitt konstant ist. Wegen der Abweichungen von der letzteren Bedingung sind käufliche Thermometer in hohen Temperaturen zuweilen sehr unrichtig.

Eine Korrektionstabelle wird durch Kalibrieren mittels eines von der übrigen Masse abgetrennten Quecksilberfadens in Verbindung mit der Bestimmung der Fixpunkte folgendermaßen erhalten.

(Über die Korrektion auf die Gasskala vgl. 40 VII u. Tab. 10.)

Ablösen eines Fadens. Man hält das, als luftleer vorausgesetzte, Thermometer verkehrt und führt einen leichten Stoß gegen das Ende aus. Bei einem Einschlußthermometer muß man, damit nicht die Kapillare bricht, vorsichtig sein und statt des Stoßens mit einem plötzlichen Schnellen auszukommen suchen. Es löst sich entweder ein Faden ab oder es fließt das ganze Quecksilber, indem es sich in der Kugel von der Wandung löst. Das Abreißen wird meistens durch ein irgendwo dem Glase anhaftendes mikroskopisches Luftbläschen bewirkt, welches sich zu einer größeren Blase ausdehnt. Reißt das Quecksilber in der Kugel, so läßt man durch rasches Aufrichten des Thermometers die dort gebildete Blase in den Eingang der Röhre aufsteigen, was mit einiger Geduld immer gelingt. Dann reißt die Säule im Eingang der Röhre ab.

Wenn dieser Faden um p Grade länger ist, als gewünscht wird, so erwärmt man, während der Faden abgetrennt ist, die Kugel; die Luft wird vor dem ansteigenden Quecksilber fortgeschoben. Darauf läßt man den Faden rasch zum übrigen Quecksilber zurückfließen und merkt sich die obere Einstellung E im Augenblick des Zusammenfließens. Das Luftbläschen bleibt, wenn die beiden Quecksilbermassen in Berührung getreten sind, im Vereinigungspunkte an der Glasröhre haften. Nunmehr läßt man langsam abkühlen und trennt durch Neigen und Erschüttern einen Faden in dem Augenblick ab, wo die Einstellung = $E - p$ ist.

Ist umgekehrt ein Faden um p zu kurz, so vereinigt man ihn mit der übrigen Masse und erwärmt nach der Vereinigung um p , dann reißt beim Erschüttern usw. die gewünschte Länge ab.

Nach einigen Wiederholungen wird es gelingen, bis auf Bruchteile eines Grades genau Fäden von willkürlicher Länge zu erhalten. Nur für sehr kurze Fäden versagt das Verfahren wohl, so daß man kombinierte Beobachtungen mit verschiedenen Fäden anwenden muß; vgl. unten.

Einstellung und Ablesung des Fadens. Durch gelindes Neigen und Erschüttern läßt sich das eine Ende des Fadens auf einen beliebigen Teilstrich einstellen. Es genügt aber auch, genähert einzustellen und die Zehntel Grade an beiden Enden des Fadens abzulesen. Man mache mindestens zwei Reihen von Beobachtungen im Hin- und Rückgang, um den Temperaturgang zu eliminieren.

Zur Vermeidung der Parallaxe legt man eine Spiegelplatte

unter und hält das Auge so, daß sein Bild mit dem abgelesenen Teilstrich zusammenfällt; liegt das Thermometer hierbei senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Augen, so braucht man kein Auge bei dem Ablesen zu schließen. — Oder man stellt eine Lupe oder ein Fernrohr fest auf und verschiebt das Thermometer parallel mit sich selbst. Stabthermometer werden mit Teilung vorn und Teilung hinten beobachtet.

Beobachtung und Berechnung. Das Kalibrieren kann man verschieden ausführen. Um nicht nachher auf verwickelte Rechnungen angewiesen zu sein, stellt man den Plan vorher fest. Eis- und Siedepunkt sollen jedenfalls Endpunkte vergleichener Volumina bilden. Beobachtungen nach dem folgenden Schema, mit Fäden von 20^0 für eine von 0 bis 100 reichende Skale oder auch von 50^0 für höhere Temperaturen, bei denen ohnehin die Fehlerquellen beträchtlich sind, werden für gewöhnliche Zwecke genügen, vorausgesetzt, daß die Teilung an sich gut und daß das Rohr nicht in besonders hohem Grade unkalibrisch ist.

Die Fadenlänge a , mit welcher kalibriert werden soll, sei in 100 teilbar, also $n = 100/a$ eine ganze Zahl. Der Faden wird folgeweise auf die Strecken von nahe 0 bis a , a bis $2a$ usw. gelegt; er nehme die Anzahl Teilstriche ein:

$$a + \delta_1 \quad a + \delta_2 \quad \dots \quad a + \delta_n \quad \text{usw.}$$

auf der Strecke 0 bis a a bis $2a$ \dots $(n-1)a$ bis 100.

Ferner liege 0^0 bei dem T.-Str. p_0 und 100^0 bei $100 + p_1$ [man nennt $(p_0 - p_1)/100$ die Gradwert-Korrektion].

Die Größen $\delta_1 \delta_2 \dots$ sowie p_0 und p_1 sind also kleine, positive oder negative Zahlen, in Skalenteilen und deren Bruchteilen ausgedrückt. Setzt man nun zur Abkürzung

$$s = \frac{1}{n} \cdot (p_0 - p_1 + \delta_1 + \dots + \delta_n)$$

(!die Summe der δ nur zwischen 0 und 100 genommen!), so ist

für den Teilstrich die Korrektion

0	- p_0
a	$s - p_0 - \delta_1$
$2a$	$2s - p_0 - \delta_1 - \delta_2$
.	.
ma	$ms - p_0 - \delta_1 - \delta_2 - \dots - \delta_m$

Oder auch: für den Teilstrich ma ist die Korrektur \mathcal{A}_m , wenn \mathcal{A}_{m-1} diejenige für den Teilstrich $(m-1)a$ war,

$$\mathcal{A}_m = \mathcal{A}_{m-1} + s - \delta_m.$$

Die unter „Korrektur“ enthaltenen Größen geben, der danebenstehenden Ablesung algebraisch, d. h. mit Rücksicht auf das Vorzeichen, hinzugefügt, den Stand, welchen das Thermometer mit richtigem Kaliber, Nullpunkt und Siedepunkt zeigen würde.

Für die zwischenliegenden Grade interpoliert man eine Tabelle auf gewöhnlichem Wege, am besten graphisch (6).

Beweis. Der Faden, n mal aneinandergelegt, nimmt das Volumen von Teilstrich 0 bis 100, vermehrt um $\delta_1 + \dots + \delta_n$ ein. Da aber 0° bei p_0 , 100° bei $100 + p_1$ liegt, also der Vermehrung des Quecksilbervolumens von Teilstrich 0 und 100 eine Temperaturzunahme von $100 + p_0 - p_1$ Graden entspricht, so bedeutet das Volumen des Fadens die Temperaturzunahme

$$1/n \cdot (100 + p_0 - p_1 + \delta_1 + \dots + \delta_n) = a + s \text{ (s. oben).}$$

Also entspricht einem Steigen des Quecksilbers vom T.-Str. 0 bis a die Temperatur-Zunahme $a + s - \delta_1$,
 „ „ a „ $2a$ „ „ „ $a + s - \delta_2$ usw.
 oder vom T.-Str. 0 die Temperatur-Zunahme

bis a	$a +$	$s - \delta_1$
„ $2a$	$2a +$	$2s - \delta_1 - \delta_2$
„ \cdot	\cdot	\cdot
„ ma	$ma +$	$ms - \delta_1 - \delta_2 - \dots - \delta_m$

Die Ausdrücke hinter dem Strich würden die Thermometer-Korrekturen sein, wenn der T.-Str. 0 richtig wäre. Da ihm die Temperatur $-p_0$ entspricht, so ist überall noch p_0 abzuziehen.

Beispiel. Ein Thermometer für höhere Temperaturen soll, was für gewöhnliche Zwecke genügt, von 50° zu 50° kalibriert werden; also $n = 100:50 = 2$. Ein Faden nahm die Strecken ein

von T.-Str.	0,0 bis 50,9	$\delta_1 = +0,9$
	50,0 „ 100,4	$\delta_2 = +0,4$
	100,1 „ 150,3	$\delta_3 = +0,2$
	149,8 „ 199,6	$\delta_4 = -0,2$ usw.

Der Eispunkt war auf T.-Str. $+0,6$, die Temperatur 100° auf T.-Str. 99,7 gefunden; also $p_0 = +0,6$, $p_1 = -0,3$ und

$$s = 1/n \cdot (p_0 - p_1 + \delta_1 + \delta_2) = \frac{1}{2} (+0,6 + 0,3 + 0,9 + 0,4) = +1,1.$$

Also für Teilstrich beträgt die Korrektur

0	$-0,6$	$= -0,6$
50	$1,1 - 0,6 - 0,9$	$= -0,4$
100	$2,2 - 0,6 - 0,9 - 0,4$	$= +0,3$
150	$3,3 - 0,6 - 0,9 - 0,4 - 0,2$	$= +1,2$
200	$+1,2 + 1,1 + 0,2$	$= +2,5$ usw.

Die für 100 berechnete Korrektur liefert teilweise eine Probe der Richtigkeit der Rechnung.

Kalibrieren mit mehreren abgelösten Fäden. Der Faden von der Länge a läßt sich durch mehrere längere Fäden ersetzen, die verschiedene Vielfache von a sind. Durch den Faden ka kann man das Volumen 0 bis a mit ka bis $(k+1)a$ vergleichen, indem man ihn zwischen 0 und ka und zwischen a und $(k+1)a$ bringt usw.; denn das Volumen, welches bei der Verschiebung auf der einen Seite frei wird, ist gleich dem auf der anderen Seite neu eingenommenen.

Um aber alle Teile auf dasselbe Maß zurückzuführen, müssen mehrere Fäden genommen werden, z. B. von der Länge $2a$ und $3a$. Mittels dieser führt man die zu vergleichenden Volumina alle auf möglichst kurzem Wege auf ein und dasselbe Vergleichsintervall zurück, z. B. auf das mittelste. Ein Beispiel wird genügen.

Beispiel. Kalibrierung der Strecke 0 bis 100 von 20 zu 20° mittels zweier Fäden von etwa 40 bez. 60° Länge. Wir wollen alle Beobachtungen auf einen Faden F' reduzieren, der das mittelste Volumen von T.-Str. 40 bis 60 gerade ausfüllen würde. Nach früherer Bezeichnung setzen wir also $\delta_3 = 0$.

Der 40°-Faden reiche von +0,3 bis 40,0 und von 20,7 bis 60,0.

Der Faden F' würde somit gereicht haben

$$\text{von T.-Str. } +0,3 \text{ bis } 20,7; \text{ also } \delta_1 = +0,4.$$

Ebenso führt man durch Beobachtung von 40 bis 80 und 60 bis 100 die Strecke 80 bis 100 auf F' zurück. Man finde $\delta_5 = -0,7$.

Dann legen wir einen 60°-Faden zwischen 0 und 60, sowie 20 und 80. Dadurch wird 60 bis 80 auf 0 bis 20 reduziert, und da letzteres bereits mit 40 bis 60 verglichen worden ist, auch auf den Faden F' . Die eingenommenen Strecken seien T.-Str. 0,0 bis 60,2 und 20,0 bis 79,6; also ist 0 bis 20 gleich 60,2 bis 79,6. Der Faden F' aber ist um 0,4 länger als 0 bis 20, würde also von 60,2 bis 80,0 gereicht haben; also $\delta_4 = -0,2$.

Endlich sei ebenso durch Beobachtungen zwischen 20 bis 80 und 40 bis 100 gefunden $\delta_2 = +0,3$.

$$\text{Ferner sei } p_0 = +0,1, \quad p_1 = +0,8,$$

die Anzahl der Teilstrecken zwischen 0 und 100 ist $n = 5$, also (S. 153)

$$s = \frac{1}{5}(+0,1 - 0,8 + 0,4 + 0,3 + 0,0 - 0,2 - 0,7) = -0,18.$$

Die Korrekstabelle wird unter Benutzung der Formel S. 154:

$$\Delta_m = \Delta_{m-1} + s - \delta_m$$

Teilstrich	Korrektion
0	-0,10
20	-0,10 - 0,18 - 0,4 = -0,68
40	-0,68 - 0,18 - 0,3 = -1,16
60	-1,16 - 0,18 + 0,0 = -1,34
80	-1,34 - 0,18 + 0,2 = -1,32
100	-1,32 - 0,18 + 0,7 = -0,80.

Die letzte Zahl ist eine Probe für die Richtigkeit der Rechnung.

Thermometer mit größeren Korrekturen. Die obigen Schemata setzen voraus, daß das Rohr nicht in hohem Grade unkalibrisch ist. Denn es wurde nicht berücksichtigt, daß $\delta_1 \delta_2 \dots$ eigentlich nicht Temperaturgrade, sondern Skalenteile bedeuten; auch nicht, daß manche Strecken von dem Faden nicht bedeckt oder doppelt bedeckt waren. Je unrichtiger das Thermometer ist, desto weniger sind diese Vereinfachungen gestattet.

Es wird meist genügen, in einem solchen Falle so zu verfahren: Man wählt einen Faden, der, n mal aneinander gelegt, die Strecke vom Eispunkt bis zum Siedepunkt nahe ausfüllen würde, und beobachtet ihn, vom Eispunkt anfangend, in solchen Lagen, daß die nächste sich der vorigen anschließt. Dann rechnet man gerade so wie vorhin. Die Korrekturen gelten aber nicht genau für die Teilstriche 0, a , $2a$ etc., sondern für die ihnen benachbarten Grenzpunkte der Teilstrecken. Eine handliche Korrektortabelle wird graphisch abgeleitet.

Thermometer für Kalorimeter. Bei diesen kommt höchstens die Strecke 11° bis 28° in Betracht. Um diese einfach zu erhalten, bestimmt man an einem Normalthermometer mit Fäden von 50° bez. $33,3^\circ$, deren Länge durch zwei-, bez. dreimaliges Ansetzen zwischen 0 und 100 ermittelt ist, die Punkte 50, 33,3 und $16,7^\circ$. Mit diesen Punkten wird dann das kalorimetrische Thermometer im Bade verglichen. Durch einen Faden von $11,1^\circ$ ermittelt man an ihm selbst noch die Punkte 11,1, 22,2 und 27,8 (Pfaundler). Die meisten kalorimetrischen Versuche kann man so leiten, daß die Temperaturen den genannten Punkten nahe liegen.

Über feinere Methoden und Ausgleichsrechnungen (Bessel, Neumann, v. Oettingen) vgl. z. B. Thiesen, Carl Rep. 15, 285. 1879; Marek, ib. S. 300.

Vergleichung zweier Thermometer.

Meist berichtet man ein Thermometer durch Vergleich mit einem Normalthermometer. Beide Instrumente werden, die Kugeln dicht nebeneinander, in ein Bad, und zwar wenn die Temperatur von der Umgebung abweicht, in ein reichlich großes Bad gebracht, welches mit Filz und Deckel gegen Wärmeabgabe möglichst geschützt ist. Den Gang der Temperatur eliminiert man durch alternierendes Ablesen. Vor jeder Ablesung wird gerührt. In hohen Temperaturen ist anzuraten, daß ein Beobachter die Ablesungen in regelmäßiger Reihenfolge nach der Uhr macht und ein zweiter, der zugleich beständig rührt, sie aufschreibt.

Schema: Therm. A	68,50	68,49	68,47	68,43
„ B	67,96	67,94	67,92	
Mittel A	68,49	68,48	68,45	
Also $A - B =$	+ 0,53	+ 0,54	+ 0,53.	

(Ein gleichmäßiger Temperaturgang läßt sich oft durch Wiederholen der Ablesungen in umgekehrter Reihenfolge und Mittelnehmen eliminieren.)

42. Gas- oder Luftthermometer.

Die allgemein angenommene Temperaturskala ist dadurch definiert, daß ein vollkommenes Gas auf jeden Grad Temperaturzuwachs bei konstantem Druck eine gleiche Volumzunahme (Ausdehnungskoeff.) oder bei konstantem Volumen eine gleiche Druckzunahme (Spannungskoeff.) erfährt. Das Ansteigen beträgt für $+1^{\circ}\text{C}$ rund je $1/273$ des für 0° geltenden Betrages. Wir nehmen zunächst an, daß die Füllung des Thermometers diesem Gesetze genau folgt. Über die Abweichungen bez. Korrekturen s. S. 160.

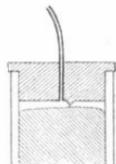
Gasthermometer können für konstanten Druck, oder in einfacherer Form für konstantes Volumen angeordnet sein. Wir behandeln nur die letztere, fast immer gebrauchte Anordnung.

Gasthermometer mit Druckänderung bei konstantem Volumen.

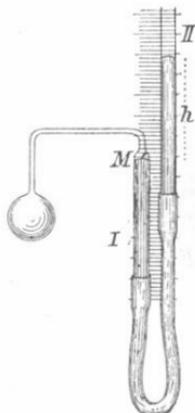
α bedeutet den Spannungskoeffizienten des Gases.

Der Druck H ist bestimmt durch die Formel $H_t = H_0(1 + \alpha t)$. Wenn also das auf konstantem Volumen gehaltene Gas bei 0° den Druck H_0 hat, so zeigt der Druck H die Temperatur $t = \frac{1}{\alpha} \frac{H - H_0}{H_0}$ an, oder, $\frac{1}{\alpha} = 273$ gesetzt, $t = \frac{1}{\alpha} \frac{H}{H_0} - 273$. Am einfachsten drückt sich die absolute Temperatur $T = 273 + t$ aus, nämlich $T = \frac{1}{\alpha} \frac{H}{H_0}$.

Bei der Messung treten zwei unvermeidliche, mit der Temperatur beschleunigt wachsende Korrekturen auf, nämlich wegen der Gefäßausdehnung und wegen des „schädlichen Raumes“, d. h. des nicht mitgeheizten Raumes, der das Meßvolumen mit dem Manometer verbindet. Daß dieser Raum möglichst klein werde, ist besonders für hohe Temperaturen wichtig. Eine Anordnung zu diesem Zwecke von Chappuis zeigt die Figur. Die kurze Einstellspitze sitzt unter einem eingekitteten ebenen Stahldeckel. Die Verbindung mit dem Thermometergefäß geschieht durch eine in den Deckel eingekittete Platinkapillare.



Modell von Jolly für mäßige Temperaturen. Ein mit trockenem Gas gefüllter Glasballon von etwa 50 ccm steht durch ein Kapillarrohr mit einer vertikalen Glasröhre I in Verbindung, in welcher das Gas über Quecksilber abgegrenzt wird. Durch die Erhöhung oder Vertiefung des Quecksilberstandes in dem mit I kommunizierenden Rohre II kann man die Oberfläche in I bis zu einer nahe an der Mündung des Kapillarrohres befindlichen Marke M (meist eingeschmolzene Glasspitze) „einstellen“. Die Verhältnisse sind so zu wählen, daß an Dichtungsstellen oder Schlauchverbindungen das Quecksilber auch bei den niedrigsten Temperaturen überall unter innerem Überdruck steht, weil anderenfalls leicht Luft einsickert.



Erstes Verfahren. Um irgend einen beobachteten Druck auf die ihm entsprechende Temperatur umrechnen zu können, genügt es, den Druck bei einer bekannten Temperatur bestimmt zu haben. Wir wählen hierzu den Eispunkt. Man umgibt also die Kugel mit schmelzendem Eise (40 I), stellt das Quecksilber ein und beobachtet den Barometerstand b_0 und die Höhe h_0 der Kuppe in II über derjenigen in I. Wir setzen $b_0 + h_0 = H_0$, wo h_0 negativ ist, wenn das Quecksilber in II tiefer steht. Alle b und h werden auf dieselbe Temperatur, z. B. 18° oder 0° , reduziert (37).

Um eine Temperatur zu messen, wird diese der Kugel mitgeteilt, die Luft wieder auf ihr Normalvolumen gebracht und die jetzige Quecksilberhöhe h und der Barometerstand b beobachtet. Dann ist, wenn $b + h = H$ gesetzt wird und α den Gasausdehnungs-Koeffizienten bedeutet, von Korrekturen abgesehen,

$$T = \frac{1}{\alpha} \frac{H}{H_0} \quad \text{und} \quad t = \frac{1}{\alpha} \frac{H - H_0}{H_0}. \quad 1.$$

Korrektion wegen der Gefäßausdehnung. Der kubische Ausdehnungskoeffizient der Kugel heiße γ . Dann ist

$$T = \frac{1}{\alpha} \frac{H(\alpha - \gamma)}{\alpha H_0 - \gamma H} \quad \text{und} \quad t = \frac{H - H_0}{\alpha H_0 - \gamma H}, \quad 2.$$

oder nahe (Formel 4, S. 9)

$$T = \frac{1}{\alpha} \frac{H}{H_0} \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \frac{H - H_0}{H_0} \right) \quad t = \frac{1}{\alpha} \frac{H - H_0}{H_0} \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \frac{H}{H_0} \right).$$

Korrektion wegen des schädlichen Raumes. v sei das Volumen des Gefäßes, v' das Luftvolumen, welches nicht auf die zu messende Temperatur t gebracht werden kann, sondern auf der Zimmertemperatur t' bleibt. Beide Volumina sind durch Auswägen mit Quecksilber oder Wasser bestimmt worden. Ihr Verhältnis sei $v'/v = k$. Dann ist obiger Ausdruck Nr. 2 für t noch zu multiplizieren mit $\frac{1 + \alpha t' + k}{1 + \alpha t' - k \alpha t'}$, oder man rechnet nach Formel 3, unten.

Als Probe der Formel für t dient die Messung der Siedetemperatur des Wassers (Tab. 14a).

Beweis. Die Luftmenge bleibt konstant. Ist v das Volumen des Ballons bei 0° , s_0 die Dichtigkeit der Luft für 0° u. 760 mm und t' die Temperatur des schädlichen Raumes; so berechnet sich die Luftmenge,

$$\begin{array}{cc} \text{bei } 0^\circ \text{ und } H_0 & \text{bei } t \text{ und } H \\ s_0 H_0 \left(v + \frac{v'}{1 + \alpha t'} \right), & s_0 H \left(\frac{v(1 + \gamma t)}{1 + \alpha t} + \frac{v'}{1 + \alpha t'} \right). \end{array}$$

Durch Gleichsetzen beider Ausdrücke und Multiplikation beider Seiten mit $(1 + \alpha t)/v$ kommt

$$H_0(1 + \alpha t) \left(1 + \frac{k}{1 + \alpha t'} \right) = H \left(1 + \gamma t + k \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \right),$$

$$\text{oder } t \left(\alpha H_0 - \gamma H - k \frac{\alpha}{1 + \alpha t'} (H - H_0) \right) = (H - H_0) \left(1 + \frac{k}{1 + \alpha t'} \right). \quad 3.$$

Hieraus entstehen, wenn man k und γ , bez. nur k , gleich Null setzt, die Ausdrücke 1 bez. 2. — Die Ausdrücke für T werden aus denen für t leicht durch Addition von $1/\alpha$ gefunden.

Fehlerrechnung. Enthält eine der Größen H , H_0 , α usw. einen Fehler ΔH , ΔH_0 , $\Delta \alpha$ usw., so wird die berechnete Temperatur t unter Vernachlässigung kleinerer Fehler um einen relativen Betrag fehlerhaft:

$$\frac{\Delta H}{H - H_0}, \quad -\alpha \frac{\Delta H_0}{H - H_0}, \quad -\frac{\Delta \alpha}{\alpha}, \quad T \Delta \gamma, \quad \alpha T \Delta k, \quad -\alpha^2 T k \Delta t'.$$

Man sieht, daß die drei letzten, von der Ausdehnung des Gefäßes und von Größe und Temperatur des schädlichen Raumes herrührenden Fehler mit der Höhe der zu messenden Temperatur wachsen. Es muß also in der Pyrometrie der Ausd.-Koeff. des Gefäßes, sowie der schädliche Raum und seine Temperatur gut bekannt sein. Bei der Eispunktsbestimmung kommt es hierauf weniger genau an, so daß die der Formel 3 zugrunde liegende Annahme, daß die Temperatur des schädlichen Raumes hier dieselbe sei, wie bei der anderen Messung, im allgemeinen gestattet sein wird.

Zweites Verfahren. Man bestimmt Eispunkt und Siedepunkt des Instrumentes. Werden H_0 und H_1 als Druckhöhen für 0° und für die Temperatur t_1 des siedenden Wassers gefunden, so entspricht einer Druckhöhe H die Temperatur t

$$t = t_1 \frac{H - H_0}{H_1 - H_0} \left[1 - \frac{H_1 - H}{H_0} \left(\frac{\gamma}{\alpha} + \frac{k}{1 + \alpha t'} \right) \right]. \quad 4.$$

Fehler durch den schädlichen Raum und die Ausd.-Koeff. wirken hier weniger stark als vorhin. α selbst kommt nur in Korrektionsgliedern vor.

Strenge Definition der Temperatur; ideales Gas; thermodynamische Skale.

Die natürlichen Gase weichen unter gewöhnlichen Verhältnissen vom vollkommenen Gaszustand mehr oder weniger ab; vgl. auch S. 79, 82 u. 85. Meist ist z. B. der Spannungskoeffizient (bei konst. Vol.) etwas größer als der Ausdehnungskoeffizient (bei konst. Druck). Mit zunehmender Verdünnung aber nähern sich beide einander und streben bei allen Gasen einem und demselben Grenzwerte zu, der nach jetziger Kenntnis auf $+1^\circ\text{C } 1/273,1 = 0,003662$ beträgt. Nach der Ausdehnung oder Spannungsänderung eines solchen idealen Gases rechnet die streng wissenschaftliche „thermodynamische Skale“; vgl. Anh. 9b.

Internationale Wasserstoffskale. Als ein Gas, welches auch im gewöhnlichen Zustande dem idealen nahe kommt, bot sich bis zur Entdeckung des Heliums nur der Wasserstoff (Spannungskoeff. zwischen 0 u. 100° gemessen = 0,003663). Dieser wurde zum Temperaturnormal gewählt und zwar, um die Skale genau zu definieren, von einer bestimmten Dichtigkeit, nämlich derjenigen, die bei 0° dem Drucke von 1 m Hg entspricht. In dieser Skale ist bis jetzt zwischen +100° und -260° (wo der Wasserstoff fest wird) gemessen worden. Weiter abwärts dient Helium, dessen Siedepunkt bei -268° C = +5° abs. liegt. — Oberhalb 100° wird die starke Diffusion und chemische Aktivität des Wasserstoffs hinderlich. Man benutzt hier Stickstoff (vom Drucke 1 m Hg bei 0° ausgehend mittlerer Sp.-K. zwischen 0 u. 100° gleich 0,003675; Luft merklich ebenso); neuerdings auch das wenig von den Gasgesetzen abweichende, durch seine Einatomigkeit bezüglich Dissoziation auch in der Hitze unverdächtige und chemisch inaktive Helium (0,003663).

Korrektion der Angaben des Wasserstoff- und des Stickstoff- (oder Luft-)Thermometers auf die Skale eines vollkommenen Gases (thermodynamische Skale) nach den Ableitungen von D. Berthelot, Trav. et Mém. du Bur. intern. des poids et mes. XIII. 1907. Hat man mit Gas von $p_0 = 1$ m nach Gl. 2 mit den oben gegebenen Koeffizienten oder nach Gl. 4 gerechnet, so reduzieren die folgenden Korrekturen nach Berthelot die Werte auf die thermodyn. Skale. Betrug der Druck bei 0° nicht 1 m, sondern p_0 m, so genügt es praktisch, die Zahlen mit p_0 zu multiplizieren. Die Tabelle enthält auch die Korrekturen für das Gas-thermometer mit Ausdehnung bei konst. Druck.

	Konstantes Volumen		Konstanter Druck	
	H	N(Luft)	H	N(Luft)
-200°	+ 0,06°	+ 0,90°	+ 0,25°	+ 5,42°
-100	0,01	0,12	0,02	0,46
0	0	0	0	0
50	- 0,0005	- 0,0086	- 0,001	- 0,024
100	0	0	0	0
200	+ 0,003	+ 0,046	+ 0,005	+ 0,11
300	0,007	0,114	0,01	0,27
400	0,013	0,194	0,02	0,46
500	0,02	0,280	—	0,65
800	0,04	0,56	—	1,25
1000	0,05	0,77	0,07	1,65

Thermometergefäße. Jenaer Glas Nr. 59 ist mit Stickstoff-füllung bis 500° brauchbar; bis 1100° innen und außen glasiertes Porzellan. Bei Gefäßen aus Platin, Platiniridium (bis 1600°), Iridium (bis 2000°) ist jede Art von Heizgasen fernzuhalten. Quarzglas, mit dem Vorzug kleiner Ausdehnung (vgl. S. 170) ist mit Stickstoff bis 1100° brauchbar; für Wasserstoff wird es bald oberhalb 100° durchlässig; auch für Helium. Die genannten Metalle scheinen für Helium undurchlässig zu sein; über die scheinbare anfängliche, wohl auf abdiffundierende Verunreinigungen

zurückzuführende, Durchlässigkeit vgl. Jaquerod u. Perrot, Arch. de Genève 20, 454. 1905; C. R. 144, 135. 1907; Cario, Diss. Halle 1907.

Über die Behandlung des Gasthermometers vgl. u. a. Chappuis, Trav. et Mém. du Bur. int. VI. 1888; XIII. 1907: mehrere Gase 0 bis 100° bei konst. Druck oder Vol. — Hohe Temp.: Holborn u. Day, Ann. d. Ph. 2, 505. 1900; Holborn u. Valentiner, ib. 22, 1. 1907: bis 1600° mit Ir- u. PtIr-Gefäß; A. Day u. Clement, Sill. J. 26, 405. 1908: bis 1150°; Innen- u. Außendruck gleich; kleiner schädlicher Raum. — Tiefe Temp.: Dewar, Proc. R. S. (A) 76, 316 u. 325. 1905; ZS f. Instr. 1906, 290; Kam. Onnes usw. Comm. Phys. Lab. Leiden, z. B. Nr. 95, 1906; Suppl. Nr. 18, 1907; ZS f. Instr. 1907, 254.

43. Elektrische Temperaturmessung.

Vorzüge der elektrischen Methoden. 1) Man kann sehr kleine Massen von verschwindender Wärmekapazität und Trägheit anwenden. 2) Sehr kleine Räume sind zugänglich. 3) Die Temperatur läßt sich an einem einzelnen Punkte oder umgekehrt im Mittel über einen größeren Raum bestimmen. 4) Sie sind anwendbar auf die höchsten und niedrigsten Temperaturen, wo andere Mittel versagen. 5) Die elektrischen Messungen gewähren mit einfachen Hilfsmitteln eine fast unbegrenzte Empfindlichkeit. 6) Man ist unabhängig von den Korrekturen unregelmäßiger Kaliber, da die Eichung an drei Punkten im allgemeinen alles bestimmt.

Zu beachten sind Fehlerquellen aus thermoelektrischen Kräften, z. B. zwischen Leitungsdrähten und Anschlußstücken aus anderem Metall.

I. Thermo-Element (Th. J. Seebeck 1822).

Benutzt wird die durch Temperaturdifferenz an den Kontaktstellen zweier Metalle auftretende elektromotorische Kraft. Man lötet zwei gleich lange thermoelektrisch wirksame Drähte aneinander und mit den anderen Enden an Kupferdrähte. Man bringt die erstere Lötstelle an den Punkt, dessen Temperatur gesucht wird, erhält die beiden anderen Lötstellen zusammen auf einer bekannten Temperatur (etwa durch Eis auf 0°) und mißt die entstehende el. Kraft entweder durch Kompensation gegen ein Normal-element (99 bis 103) direkt, oder mittels der Stromstärke, die sie in einem Galvanometer (Spiegelgalvanometer von mäßigem Widerstande (83); auch empfindlichem Westonzeiger (85, 2)) hervorbringt.

Kleineren Temperaturdifferenzen sind die Wirkungen proportional; der Reduktionsfaktor wird durch eine einmalige Beobachtung bei bekannter Differenz gefunden. — Für größere Intervalle werden meist Beobachtungen mit zwei Differenzen und eine daraus bestimmte quadratische Gleichung genügen; allgemein leitet man aus einer Anzahl von Punkten eine Tabelle oder Kurve ab.

Die thermoel. Kraft eines Metallpaares auf + 1°, im Mittel zwischen 0 und 100°, wird in Mikrovolt (10^{-6} V) nahe als Differenz aus folgenden

Zahlen gefunden:

Bi	0	10% PtRh	}	61	Au, Messing	71
Konstantan	30	„ PtIr				Cu, Ag
Patentnickel	38	Pt		66	Fe	83
Ni	51	Hg		67	Sb	100

Für den Gebrauch hat Konstantan-Kupfer die Vorzüge eines nahe linearen Verlaufes und, für Messungen mit Stromausschlägen, eines wenig veränderlichen Widerstandes, da dieser bei Cu klein und bei K. nahe temperaturkonstant ist. Oberhalb 100° wählt man besser Ag statt Cu.

Hohe Temperaturen. Platin gegen Platin-Rhodium (10% Rh; Le Chatelier) ist bis gegen den Schmelzpunkt des Platins brauchbar. Die Legierungen von Pt mit Ir und Ru sind in hoher Temperatur weniger beständig. Auch PtRh ändert sich bei längerem Gebrauch oberhalb 1200°; das Platin ist gegen das zerstäubende Rhodium durch Quarz oder glasierten Thon zu schützen. — Man isoliert elektrisch durch ein über den einen Draht geschobenes unglasiertes Porzellan- oder Thonrohr und gegen Flammengase durch ein über das Ganze geschobenes glasiertes Porzellanrohr.

Für die von Heraeus ausgegebenen Elemente Pt/PtRh, die eine Lötstelle auf 0°, die andere auf t°C, gilt im Mittel (Holborn u. Valentiner, Ann. d. Ph. 22, 27. 1907):

t = 100	200	300	400	500	600	700	800°	
E = 0,6	1,4	2,25	3,17	4,13	5,14	6,17	7,25	Milli- ∇
t = 800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500°	
E = 7,25	8,34	9,47	10,62	11,8	13,0	14,1	15,3	Milli- ∇ .

Von der P.T. Reichsanstalt geeichte Elemente sind käuflich.

Die Eichung geschieht mit bekannten Schmelz- oder Siedepunkten (Cd, Zn, Ag, Au, Cu, Pd; Tab. 11), bei nicht oxydierenden Metallen am einfachsten durch Einfügung eines 5 mm langen Drahtstücks in die Lötstelle; maßgebend ist die thermoelektrische Kraft im letzten Augenblick vor dem Durchschmelzen. Oxydierbare Metalle schmelzt man besser im Tiegel und steckt die heiße Lötstelle isoliert hinein. Bei Silber und Kupfer ist der Einfluß des Sauerstoffs der Luft zu beachten, der die Schmelztemperatur um 8° bez. 20° erniedrigen kann. Vgl. auch 45.

Tiefe Temperaturen. Pt/PtRh wird in der Kälte unempfindlich. Zu empfehlen ist Konstantan/Cu oder Konstantan/Fe; geeicht z. B. durch Siemens & Halske zu beziehen.

Lit.: Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 47, 107. 1892; 56, 373. 1895; Holborn u. A. Day, ib. 68, 817. 1899; Ann. d. Ph. 2, 538. 1900; Sill. J. 10, 197. 1900; W. P. White, Ph. ZS 8, 325. 1907, insbesondere Haltbarkeit, Homogenität; auch weitere Literatur.

II. Widerstands-Thermometer (Svanberg, Siemens).

Von der Anwendung auf Strahlungsmessungen stammend wird häufig die Bezeichnung „Bolometer“ gebraucht. S. auch **72 a II**.

Ein metallischer Leitungswiderstand wächst mit der Temperatur, am stärksten bei reinen Metallen. Bei reinem Platin kann der Temperaturkoeffizient (relative Änderung für 1°) 0,0039 erreichen, bei Eisen und bei Nickel 0,006. Vgl. **95 a**.

Man schaltet den Meßdraht mit einem gleichen Draht oder mit einem gleichen Rheostatenwiderstand in die Wheatstone'sche Brücke oder zum Differentialgalvanometer (**93** oder **92**); der Meßstrom soll so schwach sein, daß er nicht merklich erwärmt.

Der Widerstand werde gefunden bei den bekannten Temperaturen t_0 und t_1 (z. B. 0 und 100°) gleich w_0 und w_1 , bei einer zu messenden Temperatur t gleich w , dann ist in den Grenzen eines merklich konstanten Temp.-Koeffizienten

$$t = t_0 + (t_1 - t_0) \cdot (w - w_0) / (w_1 - w_0).$$

Für weitere Grenzen bestimme man bei den bekannten Temperaturen t_0 t_1 t_2 die Widerstände w_0 w_1 w_2 und nenne

$$w_1 - w_0 = \gamma_1 \quad w_2 - w_0 = \gamma_2 \quad t_1 - t_0 = \tau_1 \quad t_2 - t_0 = \tau_2 \quad \text{und}$$

$$a = \frac{\tau_1 \gamma_2^2 - \tau_2 \gamma_1^2}{\gamma_1 \gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)} \quad b = \frac{\tau_2 \gamma_1 - \tau_1 \gamma_2}{\gamma_1 \gamma_2 (\gamma_2 - \gamma_1)};$$

dann bedeutet der Widerstand w die Temperatur

$$t = t_0 + a(w - w_0) + b(w - w_0)^2.$$

Sollte auch diese Formel nicht genügen, so stellt man durch mehrere Beobachtungen die Temperaturen als Funktion der Widerstände in einer Kurve (**6**) oder Tabelle dar.

Wenn die Temperatur t_0 eines aus demselben Material wie der Meßdraht bestehenden Vergleichsdrahtes wenig schwankt, so zählt man am einfachsten alle Temperaturen stets von dem gleichzeitig geltenden t_0 an und addiert zum Schluß t_0 zu den so berechneten Temperaturen. Den jedesmaligen Widerstand des Vergleichsdrahtes nimmt man als Einheit.

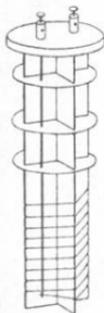
Ein Bad darf keinen Nebenschluß bilden; in den meisten Fällen genügt Petroleum. Ganz sicher ist Paraffinöl. Wasser (reines) nur für Edelmetalle bei kleiner elektr. Spannung (1 V).

Die Meßwiderstände werden z. B. auf Glimmerplättchen aufgewickelt; s. auch Fig. S. 164. Geringe Trägheit bietet dünner Platindraht in feiner Metall- oder Glaskapillare. — Die Zuleitungen, aus Kupfer oder in höherer Temperatur Silber, sollen, soweit sie mit erwärmt werden, einen relativ verschwindenden Widerstand haben.

Platinthermetrie. Hohe und tiefe Temperaturen.

Das folgende bezieht sich auf reines Platin, welches gestattet, mit demselben Instrument von den tiefsten Temperaturen bis zu 1100° zu messen, wo das Versagen der Isoliermittel und die Sublimation des Platins eine Grenze setzt.

Blanker, zuvor elektrisch geglühter Platindraht ($2r = 1/20$ bis $1/5$ mm) wird möglichst ohne Spannung auf ein gezahntes Glimmerkreuz (Schema Fig.) gewickelt und hier längere Zeit auf der höchsten zu messenden Temperatur gehalten, um späteren thermischen Dauernachwirkungen vorzubeugen. Die Zuleitungen nimmt man aus Kupfer, oberhalb 100° aber wegen des störenden Kupferoxyds zunächst aus Silber oder Gold, woran sich erst im kühl bleibenden Raum Kupferdrähte ansetzen. Die Verbindungsstellen sollen im Schutzrohr des Thermometers liegen, weil Luftströmungen veränderliche und deshalb störende Thermostrome hervorrufen. Die Kupferdrähte führt man zu Kupferklemmen.



Die Widerstandsänderung der Zuleitung durch die Temperatur kann man bei Messungen in der Brücke (93) durch eine entsprechende Drahtschleife im andern Brückenweig eliminieren. Bestimmt man den Widerstand mit übergreifendem Nebenschluß (92) oder durch Spannungsmessung (91 II, 101, 103), so wird man Strom oder Spannung in besonderen Leitungen abnehmen. Stromwärme ist zu vermeiden oder in erster Annäherung dadurch zu eliminieren, daß man immer mit derselben Stromstärke mißt.

Für die Schutzröhren eignet sich Glas oder Nickel, in höherer Temp. glasiertes Porzellan, welches Flammengase (die den Widerstand dauernd ändern!) abhält.

Eichung des Platinthermometers. Man mißt die Widerstände w_0 bei 0° und w_{100} bei 100° . Nimmt man an, daß der Widerstand linear wüchse, so entspricht dann dem Widerstande w_t die von Callendar sogenannte „Platin-Temperatur“ t_p

$$t_p = (w_t - w_0) \cdot 100 / (w_{100} - w_0).$$

Nun läßt sich oberhalb 0° die Abhängigkeit des Platinwiderstandes von der richtigen Temperatur t , bis 1000° geprüft, durch einen quadratischen Ausdruck darstellen; vgl. vor. S. Als für die Rechnung bequeme Form der Korrektur von t_p auf die richtige Temperatur t leitet sich hieraus ab

$$t - t_p = \delta \left[\left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right];$$

der konstante Faktor δ ist etwa $= 1,5$. Genau bestimmt man ihn durch Beobachtung in bekannter höherer Temp., meist der Siedetemp. des Schwefels, s. S. 145.

Der Schwefel siedet über einem Bunsenbrenner in offener, 4 bis 5 cm weiter, etwa 50 cm langer Glasröhre (Fig.; Holborn u. H.). Das Platinthermometer, gegen zurückfließenden Schwefel durch einen Kegel von geglühtem

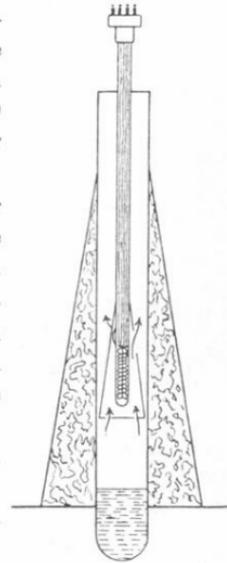
Asbest geschirmt, reicht bis etwa 10 cm über die Oberfläche des Schwefels. Gegen Wärmeverlust schützt eine Packung aus Asbestwolle und gegen heiße Luft vom Brenner ein Blechschirm. Rohre aus Jenaer Glas Nr. 59 bleiben lange haltbar, wenn man sie neigt, bevor der Schwefel zu erstarren beginnt.

Die Genauigkeit der Messung, mit steigender Temp. abnehmend, geht am Schwefelsiedepunkt auf einige Hundertel, zwischen 0 u. 100° auf einige Tausendtel Grad.

In tiefen Temperaturen ändert sich der Widerstand langsamer, als der extrapolierten quadratischen Formel entspricht, welche schon die Temp. der flüssigen Luft um 2° zu hoch ergibt. Man muß hier mehrere Punkte an das Gasthermometer anschließen.

Lit.: Callendar, Phil. Tr. (A) 178, 161. 1887; 182, 119. 1891; Chappuis u. Harker, Trav. et Mém. etc. XII. 1902; Harker, Phil. Tr. (A) 203, 343. 1904; Holborn u. Henning, Ann. d. Ph. 26, 833. 1908; Kam. Onnes, Braak u. Clay, Comm. Ph. Lab. Leiden Nr. 99 u. 101, 1907 (bis — 260°).

S. auch Jaeger u. v. Steinwehr, Ann. d. Ph. 21, 23. 1906.



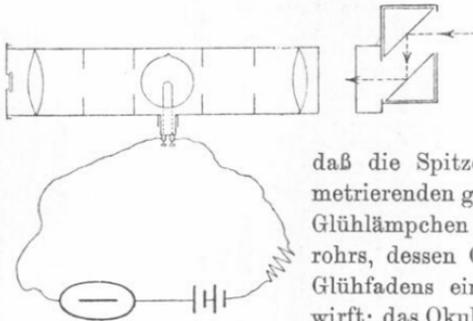
43a. Optische Pyrometer.

S. auch die auf Messung von Schallwellenlängen (56 III) und Lichtwellenlängen (63a) beruhenden Methoden. Auch Schmelzpunkte (45).

Die Temperatur eines glühenden Körpers läßt sich dadurch ermitteln, daß man einen homogenen Teil der Strahlung unter Benutzung eines bestimmten Vergleichslichts photometriert (E. Becquerel). Das Verfahren ist empfindlich, weil die Helligkeit mit der Temperatur sehr stark wächst. Vgl. 72 u. 72a.

Pyrometer von Wanner. Zur Messung dient ein König'sches Spektralphotometer (72 V), dessen Okularblende auf die Wellenlänge 0,656 μ der roten Wasserstofflinie eingestellt ist. Die konstante Lichtquelle besteht aus einer durch eine Glühlampe von 6 V (auch wohl offenen Glühstift; Nernst, Ph. ZS 7, 380. 1906) beleuchteten mattierten Prismenfläche, deren Helligkeit man öfters bei derselben Stellung des Okular-Nicols mit einer durch eine Amylacetatlampe (72 I 1) beleuchteten Mattscheibe vergleicht und durch Änderung eines Regulierwiderstandes konstant hält. Beim Photometrieren einer Strahlung stellt man die Hälften des Gesichtsfeldes durch Drehung des Okular-Nicols auf gleiche Helligkeit ein und entnimmt die dem abgelesenen Drehungswinkel entsprechende Temperatur einer Eich-tabelle. Strahlungen unter 1000° sind zu lichtschwach für den Apparat. — Weiter hinabzustei-gen, angeblich bis 600°, gestattet ein nach Le Chatelier mit einem Fraunhofer(Cornu)schen Photometer ausgestattetes Instrument; Journ. f. Gasbel. 50, 1005. 1907.

Pyrometer von Holborn und Kurlbaum (Fig.). Hier wird ein meßbar veränderliches Vergleichslicht benutzt, und zwar eine Glühlampe von 4 V mit bügelförmigem Glühfaden aus Kohle oder Wolfram.



Die Helligkeit der Lampe reguliert man durch Widerstandsänderung ihres Stromkreises so,

daß die Spitze des Bügels auf der zu photometrierenden glühenden Fläche verschwindet. Das Glühlämpchen befindet sich im Innern eines Fernrohrs, dessen Objektiv (Fig. rechts) am Orte des Glühfadens ein Bild der glühenden Fläche entwirft; das Okular (Fig. links) ist scharf auf diesen

eingestellt. Homogenes Licht wird durch ein dem Okular vorgeschobenes Kupferoxydulglas ($0,65 \mu$) erzielt. Als Kriterium der Lampentemperatur gilt, nach einer Eichtablelle, die an einem eingeschalteten Strommesser abgelesene Stromstärke. Das Instrument ist für Temperaturen von 600° aufwärts brauchbar.

Eichung der optischen Pyrometer. Als Norm dient die Strahlung eines „vollkommen schwarzen“ Hohlkörpers (72a I), dessen Temperatur für eine geeignete Helligkeit mit einem eingebrachten, anderweitig geeichten Thermoelement (43 I) gemessen ist und daraus für jede andere Helligkeit dadurch berechnet werden kann, daß man in die Wien-Planck'sche Formel (72a I, Gl. 2a oder 2b) die benutzte Wellenlänge einführt. So gelangt man zu einer Tabelle oder Eichkurve für das Instrument.

„Schwarze“ Temperatur. Es ist zu beachten, daß ein auf diese Weise geeichtes Pyrometer nur bei der Messung von ebenfalls vollkommen schwarzen Strahlungen wahre Temperaturen liefert, an einem Körper mit geringerem Strahlvermögen dagegen kleinere Werte, die man die „schwarze“ Temperatur des Körpers nennt. Dies ist diejenige Temperatur, die ein vollkommen schwarzer Körper besitzen muß, um für die benutzte Wellenlänge die gemessene Helligkeit zu zeigen.

Am meisten unterscheidet sich die „schwarze“ Temperatur eines Körpers von der wahren bei Flächen mit starkem Reflexions-, also geringem Strahlvermögen, z. B. blanken Metallflächen. Für blankes Platin z. B. beträgt für das rote Licht der beiden Pyrometer der Unterschied in dunkler Rotglut nur einige Grad; er steigt merklich linear an und erreicht bei 1500° etwa 150° ; vgl. 72a.

Die Beobachtung der gleichmäßig glühenden Innenfläche eines Ofens durch eine mäßig große Öffnung liefert nahe die richtige Temperatur.

Sehr hohe Temperaturen. Ist die zu messende Strahlung heller als das Vergleichslicht, so wird sie mittels Reflexion an Glasflächen oder mittels Absorption durch Rauchgläser in bekanntem Verhältnis geschwächt. Bei den obengenannten Pyrometern greift man zu diesem Mittel, wenn die zu messende Temperatur über 1500 bis 2000°, die Temperatur der normal brennenden Glühlampe, hinausgeht. Vgl. 72 III u. VI B.

Obiges Schwächungsverhältnis φ kann mit dem optischen Pyrometer selbst bestimmt werden: wird eine noch ungeschwächt meßbare schwarze Strahlung von der Temperatur t_1 durch die Schwächung scheinbar auf die Temperatur t_2 heruntergedrückt, so ist für die benutzte, in cm ausgedrückte Wellenlänge λ

$$\log \text{nat } \varphi = \frac{c}{\lambda} \frac{t_1 - t_2}{(t_1 + 273)(t_2 + 273)}.$$

c bedeutet die Exponentialkonstante des Wien-Planck'schen Strahlungsgesetzes (72 a I), die von Lummer-Pringsheim = 1,458, von Holborn u. Valentiner = 1,42 gefunden wurde.

Lit. zu Pyrometrie. Barus, Rapports au Congrès 1900, I, 148, eine Übersicht und die damalige Literatur. — Über optische Pyrometer: Wanner, Phys. ZS 3, 112. 1901; Holborn u. Kurlbaum, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1901, 712; Ann. der Ph. 10, 225. 1903; Holborn u. Valentiner, Ann. d. Ph. 22, 44. 1907. — Eine optische Temperaturmessung mit dem Interferenzrefraktor s. 63 a.

44. Wärme-Ausdehnungskoeffizient.

Linearen Ausdehnungskoeffizienten β eines festen Körpers nennt man die Verlängerung seiner Längeneinheit, kubischen oder Volum-Ausdehnungskoeffizienten 3β (vgl. S. 28) die Volumzunahme seiner Volumeinheit bei der Temperaturerhöhung um 1°.

Wird eine Länge l oder ein Volumen v um t Grad erwärmt, so sind die neuen Größen also

$$L = l(1 + \beta t) \quad V = v(1 + 3\beta t).$$

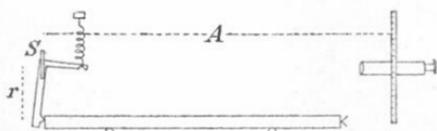
I. Durch Längenmessung.

Wenn ein Stab von der Länge l sich bei der Temperaturerhöhung t um λ verlängert, so ist $\beta = \lambda/(lt)$.

Die Verlängerungen können mit dem Komparator (21) ge-

messen werden. — Gewöhnlich werden sie auf einen Kontakt-
hebel übertragen. r sei der Abstand des Kontaktpunktes von
der Drehaxe, φ der Drehungswinkel, dann ist $\lambda = r \sin \varphi$, vor
ausgesetzt, daß bei einer der beiden Temperaturen der Hebelarm
zur Stabrichtung senkrecht ist.

Der Drehungswinkel wird mit Spiegel und Skale (Fig. An-
ordnung von Edelmann) gemessen. Man stellt den Faden des



Fernrohrs auf den Fußpunkt
der vom Spiegel S auf die
Skale gefällten Senkrechten ein,
deren Länge = A Sk.-T. sei. Der
Ausschlag durch die Tempera-

turänderung betrage e Skalenteile, dann ist (25) $e/A = \operatorname{tg} 2\varphi$.
Für ein kleines φ gilt merklich $\sin \varphi = \frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\varphi$, also ist in
diesem Falle $\lambda = \frac{e}{2} \frac{r}{A}$. Vgl. auch das Beispiel in 3.

Größeren Temperaturunterschieden ist die Ausdehnung nicht mehr
genau proportional. Man pflegt dann die Länge auszudrücken als

$$l_t = l_0(1 + \beta_1 t + \beta_2 t^2)$$

und bestimmt die Konstanten β_1 und β_2 aus mindestens drei Beobach-
tungen. Vgl. 3. — Der Ausd.-Koeff. bei der Temp. t ist dann in Teilen
der Länge bei 0° ausgedrückt = $\beta_1 + 2\beta_2 t$.

Für ein reines Metall leistet, auch in tiefer Temp., gute Dienste der
Ausdruck $(l_2 - l_1)/l_1 = A(T_2^\alpha - T_1^\alpha)$, wo l_1, l_2 die Längen bei den abs. Temp.
 T_1, T_2 und A und α Konstanten des Körpers bedeuten. Thiesen, Verh. D.
Ph. Ges. 1908, 410.

In hoher Temperatur. Man erhitzt den Stab ($\frac{1}{2}$ m lang) in einem
längeren horizontalen, elektrisch geheizten Porzellanrohr (8, 29). Durch
zwei feststehende Mikroskope mit Okularmikrometern werden kurze Teil-
lungen an den Stabenden anvisiert; die Temperatur wird längs des Stabes
mit einem Thermoelement abgetastet. Vgl. Holborn u. Day, Ann. d. Ph.
2, 505. 1900; 4, 104. 1901.

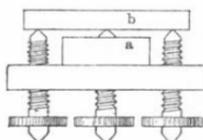
In tiefer Temperatur. In einem langen vertikalen, unten ge-
schlossenen Rohr aus einer gut definierten Glassorte (Jena 59) ruht unten
auf einer Spitze der Stab; auf ihm, wieder mittels einer Spitze, ein Stab
aus demselben Glase mit einer Teilung am oberen Ende. Diese wird mit
einer Teilung auf der Röhre z. B. bei Zimmertemperatur und nach Um-
geben des Ganzen mit flüssiger Luft verglichen. Um diese vergleichenden
Messungen auf absolute Zahlen zurückzuführen, muß von einem Stabe
die Ausdehnung bekannt sein. Vgl. Henning, ib. 22, 631. 1907.

Ein selbstregistrierender „Dilatograph“ bei v. Sahmen u.
Tammann, Ann. d. Ph. 10, 879. 1903.

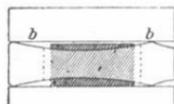
II. Durch Lichtinterferenz (Fizeau 1863).

Die Ausdehnung wird vermöge der sie begleitenden Verschiebung Newton'scher Streifen (65 V) in Wellenlängen eines homogenen Lichtes gemessen.

A. Alte Anordnung (Fizeau). Auf einer an drei Stahlschrauben verstellbaren Stahlplatte ruht der zu untersuchende Körper in Gestalt einer Platte, deren obere Fläche *a* poliert ist. Diese dehnt sich beim Erwärmen nach der in kleinem Abstände darüber befindlichen, zu *a* fast parallelen, planpolierten Unterfläche *b* einer Glasplatte aus. Homogenes (s. unten), von oben eingefallenes und an *b* und *a* reflektiertes Licht erscheint dem von oben beobachtenden Auge mit Newton'schen Interferenzstreifen durchsetzt, die bei einer Dickenänderung der Schicht *ab* wandern; vgl. unten. — Die Ausdehnung der Stahlschrauben zwischen der Boden- und Deckplatte muß in Rechnung gesetzt werden. Man bestimmt sie nach der nämlichen Methode entweder an der polierten Fläche des Stahltischchens selbst, oder mit Einschiebung einer daraufgelegten Quarzplatte von bekannter Dicke, deren Ausdehnung bekannt ist; s. unten.



B. Quarzringmethode (nach Pulfrich); s. Fig. Ein 10 bis 15 mm hoher Hohlzylinder aus Quarzkristall oder Quarzglas ruht mit drei Vorsprüngen auf einer ebenen Bodenplatte und trägt, gleichfalls auf drei Vorsprüngen, die Deckplatte. Der zu untersuchende, schraffierte gezeichnete Körper, vorteilhaft von beinahe der Höhe des Ringes gewählt, steht in diesem; seine Oberfläche soll der Unterfläche *b* der Deckplatte fast parallel sein. — Seine wirkliche Ausdehnung ist hier gleich der bekannten (s. unten) oder wie vorhin ermittelten Ausdehnung des Quarzringes, vermehrt oder vermindert um die, aus der Streifenwanderung gefundene Differenz beider Ausdehnungen.



Einen Körper ohne spiegelnde Fläche kann man mittels einer auf ihm befestigten spiegelnden dünnen Platte von bekannter Ausdehnung (Quarz) untersuchen.

Lichtsorten. Natriumlicht ist wegen seiner zweifachen Wellenlänge, welche die Streifen periodisch undeutlich macht, nicht bei allen Distanzen anwendbar. Allgemein brauchbar sind längsdurchsichtige Geißler'sche Röhren (59) mit etwas Quecksilber und Wasserstoff oder besser Helium. Neben den Gaslinien erscheinen beim Anwärmen die Quecksilberlinien, mit denen zusammen Wasserstoff 5, Helium etwa 12 Wellenlängen liefert, die man spektral zerlegt (59, 60, 64); die Hg- und He-Linien zeigen bis zu hohen Gangunterschieden scharfe Interferenzen. Wellenlängen s. in Tab. 23.

Aus einer Verschiebung der Streifen um p Streifenbreiten folgt eine Abstandsänderung der Flächen *a* und *b* um $\frac{1}{2}p$ Licht-

wellenlängen. Die Verschiebung wird an Marken auf der Unterflache b der Deckplatte mikroskopisch gemessen.

Die Wellenlänge in der Luftschicht wird durch die Änderungen der Temperatur und durch etwaige Luftdruckschwankungen beeinflusst. Dies wird nach den Sätzen in Rechnung gezogen: 1) Wenn λ_0 und λ die Wellenlängen im Vakuum und in einem Mittel vom Brechungsverhältnis n (aus Vak.) bedeuten, so ist $\lambda = \lambda_0/n$, und 2) In einem Gase wächst $n - 1$ der Dichtigkeit proportional; s. auch 65. Eine Formel für Luft s. Tab. 24; andere Gase s. in Tab. 12a.

Ausdehnung von Quarz; $l_t = l_0(1 + \beta_1 t + \beta_2 t^2 + \beta_3 t^3)$.

	β_1	β_2	β_3	
Kristall \parallel Axe	0,040715	0,081	0	(Benoit, Scheel, 0 bis 100°)
„ \perp	0,041325	0,07116	0	(Benoit, 0 bis 100°)
Quarzglas	0,0388	0,08168	-0,00050	(Scheel, -190 bis +100°).

Quarzglas hat hiernach bei -84° ein Dichtemaximum. — Den Ausd.-K. bei der Temp. t berechnet man (Vorzeichen!) $\beta_t = \beta_1 + 2\beta_2 t + 3\beta_3 t^2$.

Zur Methode vgl. Fizeau, Pogg. Ann. 119, 87. 1863; 128, 564. 1866 (Kristalle). Benoit, Trav. et Mém. du Bur. internat. I. 1881 u. VI. 1888; Scheel, Ann. d. Ph. 9, 837. 1902; Wiss. Abh. d. P. T. R. IV, 33. 1904; Verh. D. Ph. Ges. 1907, 3 u. 718; Pulfrich, ZS f. Instr. 1893, 365, 401 u. 437; siehe daselbst besonders auch die Bemerkungen über die Ermittlung der gewanderten Streifenanzahl durch gleichzeitige Messungen an mehreren Wellenlängen S. 438 u. 443, sowie über die Korrekturen wegen der schwankenden Luftdichte S. 455. — Vgl. auch 65 IV.

III. Durch Wägung.

Mit Quecksilber. Oft liegt für Glassorten das Bedürfnis vor, den Ausdehnungskoeffizienten zu kennen. Ein kleiner Ballon wird in eine Spitze ausgezogen, oder besser, es wird, damit das Quecksilber glatt abreißt, sein abgeschmolzenes und in der Flamme abgerundetes Ende bis zu einer feinen Öffnung abgeschliffen. Er wird zunächst leer gewogen.

Zur Füllung taucht man die Spitze des vorher erwärmten Ballons in Quecksilber (S, 1 u. 23); beim Erkalten wird Quecksilber eingesaugt. Dies wiederholt man, indem zuletzt das Quecksilber zum Sieden gebracht wird, bis zur vollständigen Füllung. Endlich läßt man den Ballon, mit der Spitze unter Quecksilber, bis zu einer niedrigen Temperatur t (z. B. 0°) abkühlen; und wägt. Alsdann erwärmt man bis zur Temperatur t' (z. B. 100°), wobei Quecksilber ausfließt, und wägt wieder. Selbstverständlich soll bei den Wägungen der Ballon die Temperatur der Wage haben; was während des Temperatenausgleiches etwa ausfließt, wird in einem tarierten Gläschen mitgewogen.



Betragen die so für t und t' gefundenen Nettogewichte der Quecksilberfüllungen p und p' , so berechnet sich der kubische Ausd.-Koeffizient des Glases (Beweis s. S. 172)

$$3\beta = 0,000182 \frac{p'}{p} - \frac{1}{t'-t} \frac{p-p'}{p}.$$

Mit Wasser. Wägt man bei zwei Temperaturen t und t' mit luftfreiem Wasser, so ist

$$3\beta = \frac{1}{t'-t} \left(\frac{p'}{p} \frac{Q}{Q'} - 1 \right) \quad \text{oder} \quad = \frac{1}{t'-t} \left(\frac{p'v'}{pv} - 1 \right),$$

wo die Dichtigkeiten Q und Q' oder die Volumina des Wassers v und v' zu t und t' aus Tab. 4 oder 5 genommen werden.

Um 100° herum hat im Verhältnis zu 4° das Wasser das Volumen $1,04343 + 0,00078(t-100)$.

Weil die Ausdehnung des Quecksilbers, und in höherer Temperatur mehr noch die des Wassers die Ausdehnung der festen Körper weit übertrifft, so wird eine sehr genaue Bestimmung der Temperatur verlangt.

Aus Dichtebestimmungen. Sind die Dichtigkeiten s und s' eines Körpers für t und t' bekannt, so ist der Ausd.-K.

$$3\beta = \frac{1}{t'-t} \left(\frac{s}{s'} - 1 \right).$$

IV. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Der (Volum-) A.-K. α einer Flüssigkeit nimmt, vom Quecksilber abgesehen, mit wachsender Temperatur stark zu. Wächst bei der Erwärmung von t auf t' ein Volumen v zu v' , so nennt man $\alpha = (1/v) \cdot (v' - v) / (t' - t)$ den mittleren A.-K. von t auf t' .

Genähert ist oft $v_t = v_0 / (1 - Ct)$ brauchbar (Mendelejeff). Werte des „Ausd.-Modul“ C bei Walden, ZS f. ph. Ch. 65, 162. 1908. — Die Potenzreihe $v_t = v_0(1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \dots)$ verlangt, auf größere Strecken angewandt, meist, und besonders für Wasser, sehr viele Glieder. Andere Formeln für Wasser s. Thiesen, Abh. P. T. Reichsanst. IV, 29. 1904.

1. Konstantes Gefäß. Ein Glasgefäß — mit ausgezogener Spitze, s. vor. S., oder wie die Formen S. 67 — halte bei der niederen Temperatur t das Flüssigkeitsgewicht p . Dann erwärme man die Flüssigkeit in einem Bade auf t' und bringe sie, etwa durch Austupfen mit Fließpapier, auf denselben Stand im Gefäß; erkaltet habe die Flüssigkeit das Gewicht p' . Wenn 3β der kubische Ausd.-Koeff. des Glases (s. III, 8,5 und Tab. 11),

so ist der mittlere Ausd.-Koeff. α der Flüssigkeit zwischen t und t'

$$\alpha = 3\beta \frac{p}{p'} + \frac{1}{t' - t} \frac{p - p'}{p'}$$

Denn wenn v und v' das spezifische Volumen der Flüssigkeit für t und t' bezeichnen, so ist $\alpha = (v'/v - 1)/(t' - t)$. Nun ist offenbar $p'/p = [1 + 3\beta(t' - t)]v/v'$, also $v'/v = p/p' + 3\beta(t' - t)p/p'$, woraus diese Formel und auch die unter III sich leicht ergibt.

2. Auftriebsmethode. Man wäge einen Glaskörper bei zwei Temperaturen t und t' in einer Flüssigkeit; vgl. 15 A 3. Wenn p und p' die Auftriebe, so gilt die vorige Formel.

3. Dilatometer. Ein Glasgefäß mit einem angeblasenen engen, geteilten Rohr wird bis in das Rohr mit der Flüssigkeit gefüllt; man beobachtet die Einstellung der Säule bei den Temperaturen t bez. t' . Sind die abgelesenen Volumina v bez. v' , so beträgt der mittlere Ausd.-Koeff.

$$\alpha = 3\beta \frac{v'}{v} + \frac{1}{t' - t} \frac{v' - v}{v}$$

Das Gefäß kalibriert man mit Quecksilber oder Wasser, die Strecken des Rohres mit Quecksilberfäden, die man wägt (vgl. 23 und 24; auch daselbst das Verfahren beim Einfüllen). Anstatt zu kalibrieren kann man auch zuerst eine Flüssigkeit von bekannter Ausdehnung in dem Apparat untersuchen und daraus die Volumenverhältnisse ableiten. — Sehr geeignet ist das Pyknometer Fig. 4 S. 67, wenn die Steigrohre geteilt und kalibriert sind.

Bei Flüssigkeiten von großer Dampfspannung wird man das Verdampfen, auch innerhalb des Dilatometers, beachten.

Hohe Temp. z. B. Noyes, Carneg. Inst. Publ. Nr. 63, 26. 1907. Vor allem auch Amagat, Ann. chim. phys. 29, 68 u. 505. 1893.

4. Kommunizierende Röhren. Wenn eine Flüssigkeitssäule von der Höhe h und der Temperatur t einer andern von h' und t' das Gleichgewicht (15 A 6) hält, so ist $1 + \alpha(t' - t) = h'/h$, somit $\alpha = \frac{1}{t' - t} \frac{h' - h}{h}$. Durch ihre Unabhängigkeit von der Glasausdehnung ist die Methode fundamental (Dulong); sie verlangt zur genauen Ausführung große Mittel.

Über Ausführung am Quecksilber vgl. Regnault, Mém. de l'Acad. franç. XXI. 1847; am Wasser Thiesen, Scheel u. Diesselhorst, Wied. Ann. 60, 340. 1897; Wiss. Abh. d. P. T. Reichsanst. III, 1. 1900 u. IV, 1. 1904.

V. Gase. (Vgl. 18 u. 42.)

Bekannte Zahlen s. Tab. 12 a.

1. Druckänderung bei konstantem Volumen (Spannungskoeffizient). Die Messung mit dem Gasthermo-

meter ergibt sich aus 42. Am einfachsten ist sie zwischen 0 und 100°. Wenn zu den Temperaturen 0 und t bei konstantem Volumen die Drucke H_0 und H beobachtet werden, so ist $\alpha = (H - H_0)/H_0 t + \gamma H/H_0$; γ bedeutet den kubischen Ausd.-Koeff. des Gefäßes (vgl. Gl. 2, S. 158). Mit Rücksicht auf den schädlichen Raum von der relativen Größe k und der Temperatur t' wird der vollständige Ausdruck

$$\alpha = \frac{1}{t} \frac{H - H_0}{H_0} \left(1 + k \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \right) + \gamma \frac{H}{H_0}.$$

Anstatt diesen vollständig auf α aufzulösen, wird man rechts meist ausreichend genau $(1 + \alpha t)/(1 + \alpha t') = (273 + t)/(273 + t')$ schreiben dürfen.

2. Bei konstantem Druck durch Wägung. Ein Ballon mit abgrenzbarem Volumen (Hahn, ausgezogene zuschmelzbare Spitze) wird mit dem Gase gefüllt zur Temp. t erwärmt, verschlossen, in diesem Zustand unter Quecksilber von der Temperatur t_0 geöffnet, so daß Quecksilber eintritt, und abgesperrt, während das innere und äußere Niveau gleich steht. Das eingetretene Quecksilber wiege m' , die ganze Füllung mit Quecksilber von derselben Temperatur m . Es werde $m'/m = p$ bezeichnet. Dann ist der Ausd.-Koeff. bei konstantem Druck

$$\alpha = \frac{p + \gamma(t - t_0)}{t - t_0 - p t - \gamma(t - t_0)t_0}.$$

Beweis. Die Dichtigkeiten des Gases bei t_0 und t seien gleich s_0 und s , so daß $(1 + \alpha t)/(1 + \alpha t_0) = s_0/s$ ist. Dann gilt offenbar

$$s_0 \frac{m - m'}{13,6} = s [1 + \gamma(t - t_0)] \frac{m}{13,6} \quad \text{oder} \quad \frac{s_0}{s} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0} = \frac{1 + \gamma(t - t_0)}{1 - p},$$

woraus der Ausdruck folgt.

3. Bei konstantem Druck mit dem Gasthermometer. Vgl. hierüber Chappuis, Trav. et. Mém. du Bur. internat. XIII. 1903.

45. Schmelzpunkt; Gefrierpunkt.

So heißt die Temperatur, bei welcher die feste und flüssige Form („Phase“) des Körpers nebeneinander bestehen (Tab. 11 bis 12 a). — Flüssige und feste Phase haben bei dem Schmelzpunkt gleiche Dampfspannung. — Die Temperatur beginnender Erstarrung kann beträchtlich unter dem Schmelzpunkt liegen. — Man beachte, besonders an organischen Körpern, daß schon unterhalb des Schmelzpunktes Zersetzung eintreten kann. — Gemische mehrerer Körper, wie die meisten Fette, Paraffin, Glas, haben im allgemeinen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ein Temperaturintervall, innerhalb dessen sie erweichen.

Die Bestimmung wird nach der Natur des Körpers, besonders nach der Höhe des Schmelzpunktes sehr verschieden angeordnet. Z. B. kann man in einem kapillaren Glas- oder Quarzröhrchen eine kleine Menge Substanz abwechselnd erwärmen und kühlen. Der starre Zustand wird sich von dem flüssigen meist durch eine Trübung unterscheiden. Man bringt das Röhrchen, an ein Thermometer gebunden, in ein Bad (Becherglas mit Wasser, Petroleum, Paraffin, Schwefelsäure usw.), welches man unter Umrühren sehr langsam erwärmt, und beobachtet die Temperatur, bei welcher der Tropfen schmilzt, was man an seinem Klarwerden oder am Aufhören der Totalreflexion an der Kapillarwand erkennt. Vgl. z. B. Küster, *ZS f. ph. Ch.* 50, 68. 1905. Die erste Beobachtung wird nur zur Orientierung dienen.

Sicherer ist die Anwendung größerer Mengen. Diese erwärmt man langsam zusammen mit einem Thermometer. Den Schmelzpunkt erkennt man daran, daß die Temperatur einige Zeit lang stationär bleibt.

Hohe Schmelztemperaturen.

Über Quarzglaskapillare vgl. oben.

Tiegelmethode. Der Körper wird in ausreichender Menge im bedeckten Tiegel aus Porzellan oder, wenn eine reduzierende Atmosphäre gewünscht wird, aus Graphit, mittels Flamme, Gebläseofen oder elektrischer Heizung (8, 29) geschmolzen. Durch den Deckel ist ein mit einem Porzellanröhrchen umhülltes Thermolement (43 I) eingeführt. Bei richtig regulierter Heizung erkennt man das Schmelzen oder Erstarren daran, daß die Thermokraft eine Zeit lang stationär bleibt.

Drahtmethode. Man fügt das zu untersuchende Metall in Gestalt eines etwa $\frac{1}{2}$ cm langen Drahtstückchens mit einem Galvanoskop in einen Stromkreis ein und erhitzt es neben einem Thermolement allmählich im Tiegel (s. oben); beim Durchschmelzen, welches an der Unterbrechung des Stromes erkannt wird, beobachtet man die Thermokraft. Wenig oxydierbare Drähte können dabei in die Lötstelle des Elements eingefügt sein, dessen eigener Strom dann zur Beobachtung genügt.

Näheres z. B. bei Holborn u. Day, *Ann. der Ph.* 2, 523. 1900.

Meldometer (Joly). Ein etwa 10 cm langes, 1 mm breites Platinband wird elektrisch regulierbar geheizt; sein Temperatur-

zustand wird mikrometrisch nach der Verlängerung beurteilt. Benutzt wird nur der mittlere Teil von gleichmäßiger Temperatur. Eine ganz kleine Menge der zu untersuchenden Substanz wird aufgebracht und ihr Aggregatzustand, in allmählich engere Temperatur-Grenzen eingeschlossen, mit einem schwachen Mikroskop beobachtet. Geeicht wird das Instrument empirisch mit Körpern von bekanntem Schmelzpunkt (Tab. 11).

Joly, Chem. News 65, 1. 1892; Ramsay u. Eumorfopoulos, Phil. Mag. 41, 360. 1896.

Über Schm.-P.-Bestimmung im schwarzen Körper vgl. auch 72a I.

Gefrierpunkt von Lösungen.

Die Bedeutung dieser Aufgabe besteht hauptsächlich in der Bestimmung der Molekulargröße eines gelösten Stoffes. Der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels erniedrigt sich durch Auflösung eines Stoffes proportional der molekularen Konzentration der Lösung, solange die letztere nicht zu stark wird (Rüdorff, de Coppet, Raoult). Ist p die in Grammen gemessene gelöste Menge in 1000 gr des Lösungsmittels, M das chemische Molekulargewicht des gelösten Stoffes, so nennt man $p/M = \mu$ die in 1000 gr gelöste Anzahl von Gramm-Molekülen („Molen“). Die Erniedrigung τ des Gefrierpunkts ist dann

$$\tau = G \cdot \mu = G \cdot p/M.$$

Der Faktor G hat, von der Art des gelösten Stoffes unabhängig, für jedes Lösungsmittel einen bestimmten Wert. G ist nach Betrachtungen über die osmotische Arbeit beim Auflösen (van't Hoff) durch die Schmelztemperatur t und die Schmelzwärme ϱ (Tab. 12) des Lösungsmittels gegeben als

$$G = 0,00198(273 + t)^2/\varrho,$$

z. B. für Wasser = $0,00198 \cdot 273^2 : 80 = 1,85$. Außerdem ist G empirisch bestimmt; einige Werte sind

	für Wasser	Benzol	Essigsäure	Phenol
Gefrierpunkt $t = 0,0^{\circ}$		$5,0^{\circ}$	17°	39°
Schmelzwärme $\varrho = 80$		30	45	26
$G = 1,85$		5,1	3,8	7,5.

Man erhält also aus der Gefrierpunktserniedrigung τ ein Molekulargewicht

$$M = G \frac{p}{\tau}.$$

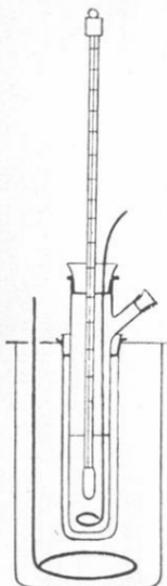
Es ist aber zu beachten, daß viele Körper, worunter insbesondere die Elektrolyte (Salze, Alkalien, Säuren), von diesem Gesetz ausgeschlossen sind. Die wirkliche Erniedrigung τ ist bei wässrigen Lösungen von Elektrolyten größer als die aus der Formel mit dem chemischen Molekulargewicht berechnete τ_0 . Dies bestätigt die Annahme, daß solche Moleküle in der Lösung zerfallen, „dissoziiert“ sind (Arrhenius). Den „Dissoziationsgrad“ (vgl. S. 82) berechnet man für eine Spaltung:

$$\text{in 2 Moleküle als } \frac{\tau}{\tau_0} - 1, \quad \text{in } n \text{ Moleküle als } \frac{1}{n-1} \left(\frac{\tau}{\tau_0} - 1 \right).$$

Da es nach dem vorigen darauf ankommt, die Gefrierpunkts-erniedrigung einer Lösung gegen ihr Lösungsmittel mit beträchtlicher Genauigkeit zu bestimmen, und da der Druck das empfindliche Thermometer beeinflusst, da auch der Gefrierpunkt des Lösungsmittels durch geringfügige Eigenschaften etwas geändert werden kann, so ermittelt man die Gefrierpunkte des Lösungsmittels und der Lösung mit dem nämlichen Thermometer in gleicher Eintauchtiefe kurz nacheinander.

Eine genaue Messung verlangt trotzdem beträchtliche Vorsichtsmaßregeln, besonders in Wasser als Lösungsmittel. Man bestimmt den Gefrierpunkt durch langsames Abkühlen der Lösung mit einem empfindlichen Thermometer unter stetem Umrühren mit leichtem Klopfen des Thermometers. Die Temperatur pflegt zunächst ohne Erstarrung unter den Gefrierpunkt zu sinken; beginnt die Ausscheidung, so steigt die Temperatur plötzlich auf den Gefrierpunkt, der nun abgelesen wird. Das Gefrieren wird zweckmäßig durch Impfen mit einer Spur von gefrorenem Lösungsmittel eingeleitet.

Anordnung von Beckmann. Ein innerer Cylinder enthält die durch einen Seitenansatz eingegossene Lösung, das Thermometer und einen Rührer, der auch durch ein Uhrwerk oder elektromagnetisch bewegt werden kann. Von dem Quecksilberfaden des Thermometers kann man je nach dem Gefrierpunkt des angewandten Lösungsmittels geeignete Mengen abtrennen (39). Die Erniedrigung wird von der Einstellung des Quecksilberfadens in dem gefrierenden reinen Lösungsmittel gezählt. Jener Cylinder ist durch eine Luftschicht in einem etwas weiteren umgebenden Cylinder von der Kältemischung usw. getrennt, in die man den weiteren Cylinder einsetzt. Die durch das Verhältnis von Eis und Kochsalz regulierbare Temperatur der Kältemischung soll nicht zu weit (3°) unter der Gefrier-temperatur liegen, da man die letztere sonst im allgemeinen zu tief, oder, wenn sich ein Eiscylinder an den Wänden bildet, auch wohl zu hoch findet.



Der Cylinder wird mit einer gewogenen Menge (vielleicht 20 gr) des Lösungsmittels beschickt und dessen Gefrierpunkt nach der oben gegebenen Anweisung wiederholt bestimmt. Ebenso, nachdem man eine gewogene Menge des aufzulösenden Körpers eingeführt hat, der erniedrigte Gefrierpunkt. Man erniedrigt um einige Zehntel Grad, setzt also etwa $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{2}{1000}$ gr-Molekül zu 10 gr des Lösungsmittels. Einen Versuch mit einer zweiten, vorher abgewogenen Dose kann man gleich anschließen.

Beispiel. 1) 20 gr Wasser. Nachdem das in 1/100 geteilte Thermometer auf $-0,3$ gesunken war, wurde das Gefrieren eingeleitet. Das Thermometer stieg auf $+0,016$. 2) 1,00 gr Rohrzucker in diesem Wasser gelöst und bis zu $-0,6$ gekühlt. Nach Einbringen einer Spur Eis stieg das Thermometer auf $-0,259$. Also Gefrierpunkts-Erniedrigung $\tau = 0,016 - (-0,259) = 0,275^\circ$. — Das Molekulargewicht M berechnet sich hieraus, da $p = 1,00 \cdot 1000/20 = 50$ und die Konstante für Wasser $G = 1,85$ ist, $M = G \cdot p/\tau = 1,85 \cdot 50/0,275 = 336$. ($C_{12}H_{22}O_{11}$ gibt $M = 342$.)

Differential-Thermoelement; vgl. 43 I. Da der Temperaturunterschied zwischen den beiden Gefriertemperaturen maßgebend ist, so bietet sich als einfachstes und empfindlichstes Verfahren die Anwendung eines Thermoelementes, dessen Lötstellen, die eine in das gefrierende Lösungsmittel, die andere in die gefrierende Lösung eintauchen, nötigenfalls gegen chemischen Angriff oder Nebenschluß durch leitende Flüssigkeiten in eine Glaskapillare eingehüllt.

Vgl. Hausrath, Ann. der Ph. 9, 522. 1902.

Korrektion wegen des Ausfrierens des Lösungsmittels. Das Ausfrieren erhöht die Konzentration, also soll die dem Gefrieren vorausgegangene Unterkühlung nicht zu beträchtlich sein und das Ausfrieren nicht lange dauern. Die durch Ausfrieren entstandene Erhöhung der Konzentration läßt sich aus der dem Gefrieren vorausgegangenen Unterkühlung Δ unter den Gefrierpunkt schätzen. Ist q die Schmelzwärme des Lösungsmittels, c die spezifische Wärme der Lösung, wofür merklich die des Lösungsmittels gesetzt werden darf, so ist durch das Ausfrieren die Konzentration nahe im Verhältnis $1 + c\Delta/q$ gewachsen. Dauerte das Ausfrieren bis zur Beobachtung längere Zeit, so wird die Korrektion größer. Man kann dann den Verlauf des allmählichen Niedergangs des Gefrierpunkts noch eine Zeit lang beobachten und auf den ersten Augenblick zurückrechnen.

Über ein Verfahren mit reichlicher Eisbildung und nachheriger Analyse der Lösung vgl. Richards, ZS f. ph. Ch. 44, 563. 1903.

Literatur u. a.: Beckmann, ZS f. ph. Ch. 2, 638 u. 715. 1888; 21, 239. 1896; 44, 170. 1903. Über Vorsichtsmaßregeln: Loomis, Wied. Ann. 51, 500. 1894; ZS f. ph. Ch. 37, 407. 1901; Nernst u. Abegg, ZS f. ph. Ch. 15, 681. 1894; Abegg, Wied. Ann. 64, 486. 1898; Jahn, ZS f. ph. Ch. 50, 129. 1905; auch Nernst, theor. Chemie p. 263. 1907. — Über den Gang der Depression in konzentrierteren Lösungen z. B. Abegg, ZS f. ph. Ch. 15, 209. 1894; Jones und Mitarbeiter, z. B. Amer. Ch. J. 38, 683. 1907. — Eine eingehende zusammenfassende Behandlung: Raoult, ZS f. ph. Ch. 27, 618. 1898.

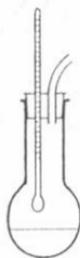
Siehe über methodische und chemische Gesichtspunkte auch die chemischen Lehrbücher, z. B. Nernst, theor. Chem.; Ostwald-Luther; Roth, Ph.-chem. Übungen.

46. Siedepunkt.

Siedepunkt einer Flüssigkeit nennt man die Temperatur, bei welcher sie unter dem normalen Atmosphärendruck von 760 mm Quecksilber von 0° siedet, d. h. bei welcher ihre gesättigte Dampfspannung 760 mm beträgt.

Die Dampfentwicklung pflegt von der Wand aus stattzufinden, nicht nur weil in der Regel von hier aus geheizt wird, sondern auch weil die Dampfblasenbildung im Innern der Flüssigkeit durch die Kohäsion erschwert wird, während an der Wand eine Gasschicht zu haften pflegt, welche die Kohäsion vermindert. Im Laufe der Zeit vermehrt sich die Kohäsion zwischen Wand und Flüssigkeit und es entsteht ein „Siedeverzug“, d. h. eine unter Umständen, und zwar besonders bei langsamem Sieden, beträchtliche Überhitzung über den Siedepunkt. Metallwände sind in dieser Hinsicht weniger gefährlich als Glaswände. — Vorteilhaft kann als Wärmequelle auch eine elektrisch geheizte Drahtspirale in der Flüssigkeit sein.

Bei der Messung hat man, unter möglichstem Ausschluß der Abkühlung wie besonders der Überhitzung der nicht bespülten Wandflächen, mit der Flamme oder mit einem Bade ein mäßiges gleichförmiges Sieden zu unterhalten, wobei die Siedeverzüge durch Stückchen Platinblech oder noch besser durch einen durch den Gefäßboden durchgeschmolzenen Platindraht eine Zeit lang verhindert werden können. Immerhin bringe man das Thermometer nicht in die Flüssigkeit, sondern dicht über die Oberfläche; es überzieht sich mit einer Flüssigkeitshaut und zeigt dann den richtigen Siedepunkt an. (In Lösungen dagegen muß das Thermometer eintauchen; vgl. unten.)



Über die etwaige Thermometer-Korrektion wegen herausragenden Fadens s. 40 V. — Über Rückflußkühler, die z. B. für Gemische nötig sind, vgl. 8, 27.

Reduktion auf 760 mm Quecksilberdruck. Das Sieden fand unter dem Barometerdruck b statt. Kennt man die Zunahme δ des Siedepunktes auf $+1$ mm Quecksilberdruck in der Gegend von 760 mm für die betreffende Flüssigkeit (Tab. 12; Landolt-Börnstein-Meyerhoffer S. 177), so korrigiert man durch Addition von $\delta(760 - b)$ zum beobachteten S.-P. — Diese Zunahme ist im allgemeinen um so größer, je höher der S.-P. t einer Flüssigkeit liegt. Als empirische Näherung kann durchschnittlich $\delta = (0,030 + 0,00011t)$ Grad/mm berechnet werden (für Wasser kommt so 0,041, statt richtig 0,038).

Genauer ist die „Craft'sche Regel“, daß bei chemisch verwandten Körpern die obige Größe δ nahe der absoluten Temperatur $T = 273 + t$ ihres S.-P. proportional ist. Ist also für einen verwandten Körper vom

S.-P. t' die Zahl δ' bekannt, so berechnet man sie für den Versuchskörper $\delta = \delta'(273 + t)/(273 + t')$.

Siedepunkt einer Lösung.

Zweck ist in der Regel die „ebullioskopische“ Bestimmung der Molekulargröße des gelösten Körpers; vgl. 45 u. 46a.

Gesetz der Siedepunktserhöhung einer Lösung. Durch Auflösung eines Stoffes, der selbst nicht verdampft, vermindert sich die Dampfspannung, also erhöht sich der Siedepunkt des Lösungsmittels. Solange die Lösung verdünnt bleibt, ist die Änderung proportional der molekularen Konzentration. In 1000 gr des Mittels seien gelöst p gr des Körpers, also $p/M = \mu$ gr-Moleküle, wenn M das Molekulargewicht des Körpers. Dann beträgt die Erhöhung τ des Siedepunktes (vgl. auch 46a)

$$\tau = S \cdot \mu \quad \text{oder} \quad \tau = S \cdot p/M.$$

S ist erfahrungsgemäß (Raoult) für jedes Lösungsmittel konstant, für Äther 2,1, Alkohol 1,16, Benzol 2,7, Chloroform 3,6, Wasser 0,52. S. auch Tab. 12. S berechnet sich (van't Hoff), nach den Anschauungen über den osmotischen Druck, aus der Siedetemperatur t und der Verdampfungswärme σ des Lösungsmittels (Tab. 12)

$$S = 0,00198(273 + t)^2/\sigma,$$

z. B. für Wasser = $0,00198 \cdot 373^2 : 538 = 0,512$. — Empirisch wird S bestimmt, indem man einen Stoff auflöst, über dessen Molekulargröße in dem Lösungsmittel kein Zweifel besteht.

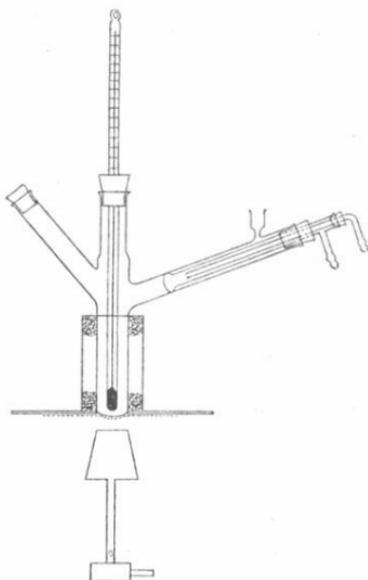
Über Dissoziation, besonders in wässriger Lösung, vgl. S. 175.

Aus der S.-P.-Erhöhung τ eines Lösungsmittels von der Konstante S berechnet sich nach obigem das Molekulargewicht des gelösten Stoffes

$$M = S \frac{p}{\tau}.$$

Die besonderen Maßregeln bei der Messung richten sich hauptsächlich gegen die Fehlerquelle der Überhitzung.

Siedegefäß von Beckmann. Das Gefäß, dessen Boden durch ein mit Wasserglas angeklebtes Stück Asbestpappe gegen die direkte Wirkung des Brenners geschützt ist, steht auf dem Ausschnitt einer Asbestpappe, deren untere Seite mit einem Drahtnetz versehen ist. An den Seiten ist das Siederohr durch einen mit Glaswolle abgedichteten Luftmantel und oben durch eine Glimmerplatte geschützt. Der eine Seitenfortsatz enthält einen von Wasser



durchströmten Kühler, der den Dampf kondensiert, so daß die Menge des Lösungsmittels ungeändert bleibt. — Statt des Luftmantels wird auch ein Ringgefäß mit siedendem Lösungsmittel gebraucht.

Die Lösung selbst wird so bereitet, daß eine abgewogene Menge Lösungsmittel, etwa 10 bis 20 gr, eingebracht wird, deren Siedepunkt man zuerst bestimmt. Abgewogene Mengen des Körpers werden dann mit Pipetten oder in Stücken oder zu Pastillen gepreßt durch den anderen Seitenfortsatz eingeführt. Der untere Teil des Siedegefaßes enthält Glasperlen und Platintetraeder, um das Sieden zu erleichtern und um mit wenig Flüssigkeit auszureichen.

Dampfstromheizung. Manche Fehlerquellen werden vermieden, wenn man die Lösung in der Art sieden läßt, daß Dampf vom siedenden Lösungsmittel hindurch geführt wird. Nachdem die Temp. stationär geworden ist, bricht man den Versuch ab und bestimmt die Konzentration.

Über Maßnahmen bei den Versuchen, neuere Formen und Literatur (u. a. Dampfstrom- und elektrische Heizung, Anwendung niedrig siedender Flüssigkeiten) s. Beckmann, ZS f. phys. Ch. 63, 177. 1908. Vgl. z. B. auch Roth, Phys.-ch. Übungen p. 46 ff.

Beispiel. Zu 20 gr Wasser wurden 8 gr Rohrzucker gesetzt, also $p = 400$ gr Zucker in 1000 gr Wasser. Das Wasser zeigte den Siedepunkt $99,72^\circ$, die Lösung $100,34^\circ$; also $\tau = 100,34 - 99,72 = + 0,62^\circ$. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht des Rohrzuckers $M = S \cdot p / \tau = 0,52 \cdot 400 / 0,62 = 335$ (anstatt $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$).

Differential-Thermoelement. Vgl. hierüber S. 177.

46 a. Dampfspannung.

Unter Dampfspannung eines Körpers wird der (nach einer Quecksilbersäule von 0° oder nach Atmosphären gezählte) Druck seines gesättigten Dampfes verstanden, welcher durch das Einbringen der Substanz im Überschuß in das Vakuum entsteht, d. h. z. B. bei Zimmertemperatur die Höhe, um welche der Meniskus einer Toricelli'schen Vakuumröhre dadurch sinkt, daß man die Flüssigkeit in einem kleinen Überschuß in das Vakuum bringt.

Die D.-Sp. wächst beschleunigt mit der Temperatur. Die Temperatur, für welche sie 1 Atm. beträgt, ist gleich dem Siedepunkt des Körpers.

Man stellt ein Toricelli'sches Vakuum her, indem man ein etwa meterlanges, hinreichend weites, einseitig geschlossenes Glasrohr mit trockenem Quecksilber (8, 1) fast ganz füllt, die anhängenden Luftbläschen mittels der an der Rohrwand gleitenden größeren Luftblase oder vollkommener durch Auskochen beseitigt und das alsdann ganz gefüllte Rohr mit dem Finger verschlossen in Quecksilber umstürzt. An einer Millimeterteilung hinter oder auf dem Rohr oder mit dem Kathetometer (22; 36) liest man die Höhe der Quecksilbersäule ab, die dem Barometerstande nahe gleich sein muß. Man bringt in das Vakuum die luftfreie Substanz im Überschuß, indem man sie unten, eine Flüssigkeit mit einem Spritzchen oder

in einem kleinen leichten Fläschchen, welches nötigenfalls mit aufsteigen darf, einführt und aufsteigen läßt. (Bei stark verdampfenden Substanzen das Rohr vorher neigen, bis das Quecksilber oben anstößt, sonst wird das Rohr zertrümmert!)

An dem abgebildeten Rohrverschluß wird der Stöpsel (hier ein geschliffenes Thermometer) durch Quecksilber gedichtet, ev. noch mit einem nicht verdampfenden Schmiermittel, welches von der Flüssigkeit nicht angegriffen wird (S, 22). Alle Manipulationen werden einfach, wenn das Gefäß, in dem das Rohr steht, einen so langen Fortsatz hat, daß man das Rohr ganz einsenken kann. Nach Herstellung und Ablesung des Vakuums gießt man die zu untersuchende Flüssigkeit in den Trichter und lüftet den Stöpsel vorsichtig, bis das Quecksilber und so viel Flüssigkeit eingetreten ist, daß ein Teil unverdampft bleibt, gießt aber alsbald wieder etwas Quecksilber auf.



Die Höhe der Quecksilbersäule sei jetzt $= H'$, während sie unter dem Vakuum $= H$ war. Dann ist $H - H'$, ev. gemäß dem folgenden korrigiert, die Dampfspannung des Körpers.

Zu dem abgelesenen H' ist zuzuzählen erstens $h \cdot s / 13,6$, wo s das spezifische Gewicht und h die Höhe der nicht verdampften Flüssigkeit auf dem Quecksilber ist; zweitens in höherer Temperatur die Spannkraft des Quecksilberdampfes selbst nach Tab. 15. Außerdem sind während länger dauernder Versuche die Änderungen des Barometerstandes in leicht ersichtlicher Weise zu berücksichtigen. War bei der Trockenablesung der Barometerstand $= b$, bei der Ablesung mit Dampf aber $= b'$, so hat man H' um $b - b'$ zu vergrößern.

Man liest immer oben am Quecksilbermeniskus ab. Da die Kapillarspannung des Quecksilbers durch den Flüssigkeitstropfen geändert wird und da dieser ebenfalls eine Kapillarspannung besitzt, so verlangen genaue Messungen, besonders bei geringen Spannungen, ein Rohr, welches an den Ablesestellen 15 bis 20 mm weit ist. — Vor der Ablesung soll man durch vorübergehendes Tieferstellen oder Neigen des Rohres neue Flüssigkeitsteile an die Oberfläche bringen.

Je kleiner der Raum des Vakuums ist, desto größer werden Fehler aus einem Rest Luft; denn dessen Druck vermindert sich bei der Ausdehnung in den größer gewordenen Raum und wird daher nicht etwa nach dem Dalton'schen Gesetz eliminiert, wenn man H' von H abzieht.

Flüssigkeiten von größerem Dampfdruck kann man über Quecksilber im geschlossenen kürzeren Schenkel eines aufrecht stehenden Heberrohres untersuchen. Die D.-Sp. ist gleich dem

äußeren Luftdruck \pm Höhendifferenz des Quecksilbers in beiden Schenkeln. Verunreinigungen durch schwerer flüchtige Körper werden hier bedenklicher, weil der verdampfende Bruchteil groß und der Rest also stärker verunreinigt ist.

Für andere Temperaturen als Zimmertemperatur muß man den Verdampfungsraum mit einem durchsichtigen Bade (Wasser, Eis und Wasser, Dampf) umgeben und sorgfältig darauf halten, daß kein Teil eine niedrigere Temperatur hat, als die beobachtete. Es kommen dann aber auch die Temperaturänderungen der Quecksilbersäule in Betracht, insofern sie die Dichtigkeit des Quecksilbers ändern.

Genaue Messungen z. B. Regnault, Ann. chim. phys. (3) 11, 273. 1844; 15, 179. 1845; Pogg. Ann. Ergbd. II, 119, 1848; Magnus, Pogg. Ann. 61, 225. 1844. Über die reiche spätere Lit. s. z. B. Chwolson, III, 782.

Über ein Verfahren mit einem Differentialmanometer, an welchem der Dampfdruck und das Vakuum ausgewechselt werden, s. Thiesen u. Scheel, Wiss. Abh. d. P. T. Reichsanst. III, 76. 1900.

Bestimmung im Gasstrom. Durch die Flüssigkeit wird ein in ihr wenig lösliches Gas in gemessenem Volumen geführt, z. B. Knallgas, aus Natronlauge durch einen gemessenen elektrischen Strom entwickelt; 87 u. Tab. 31. Die von dem Gase aufgenommene Dampfmenge ist dieselbe wie im Vakuum bei gleicher Temperatur im gleichen Volumen (Dalton). Diese Menge wird durch Differenzwägung der verdampfenden Flüssigkeit oder durch Absorption in einem zweiten Gefäß ermittelt. — Aus Menge, Volumen, Temperatur und Dampfdruck oder Molekulargewicht ergibt sich die Dampfspannung. Vgl. 18 u. 19.

Über Ausführung und Rechnung s. z. B. Gahl, ZS f. phys. Ch. 33, 178. 1900; Gaus, ZS f. anorg. Ch. 25, 238. 1900; Ostwald-Lüther S. 270.

Siedeverfahren. Aus der Siedetemperatur t (46) einer Flüssigkeit erhält man immer einen Punkt der Dampfspannungskurve, nämlich die Spannkraft b (Barometerstand), welche zu t gehört. Sieden unter anderem als atmosphärischem Drucke wird durch ein an den Dampfraum angeschlossenes größeres Luftvolumen von regulierbarer Dichtigkeit („künstliche Atmosphäre“) unter Anwendung eines Rückflußkühlers (8, 27) ermöglicht.

Eine neue Ausführung s. Holborn u. Henning, Ann. d. Ph. 26, 833. 1908.

Lösungen.

Das Gesetz (Babo, Wüllner, Ostwald, Raoult), nach welchem die Dampfspannung einer Flüssigkeit durch die Auflösung eines, selbst nicht merklich verdampfenden Körpers verkleinert wird, lautet: Enthält die Lösung μ Moleküle des gelösten Körpers auf μ' Moleküle des Lösungs-

mittels, welchem an sich die Spannung e zukommt, so beträgt die Depression ε der D.-Sp. (Raoult 1888)

$$\varepsilon = e \frac{\mu}{\mu + \mu'}$$

μ und μ' berechnen sich aus der Masse des gelösten Körpers p und des Lösungsmittels p' , wenn M und M' die zugehörigen Molekulargewichte bedeuten, $\mu = p/M$ und $\mu' = p'/M'$. — Die Dampfdruckerniedrigung von Lösungen dient also nach folgender Regel zur Ermittlung von Molekülgrößen: es seien p Gewichtsteile eines Körpers in p' Teilen einer Flüssigkeit gelöst. Die Dampfspannung der Flüssigkeit sei e (Tab. 13, 14, 15), diejenige der Lösung sei um ε kleiner. Dann verhalten sich die Molekulargewichte

$$\frac{M}{M'} = \frac{p}{p'} \frac{e - \varepsilon}{\varepsilon}$$

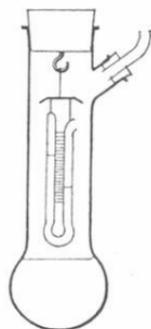
Für konzentriertere Lösungen entstehen Abweichungen; s. z. B. Dolezalek, ZS f. ph. Ch. 64, 727. 1908. Über Elektrolyte vgl. S. 175.

Man kann die vorige direkte Methode anwenden, allein die gesuchte Differenz ε ist hierdurch bei verdünnten Lösungen nicht leicht genug zu ermitteln.

Differenzmethode (Dieterici). Ein empfindliches Manometer (vgl. 36 I, IV, VI) wird durch Hahnverbindungen abwechselnd mit den auf derselben Temperatur gehaltenen Dampfräumen der Lösung und des Lösungsmittels verbunden und zeigt so die gesuchte Differenz an. Die übrigen Apparateile werden auf einer höheren Temperatur gehalten. Die Reduktionskonstante des Manometers wird empirisch ermittelt.

Dieterici, Wied. Ann. 50, 47. 1893; 62, 620. 1897.

Siedeverfahren. Die Depression der D.-Sp. in einer Lösung kann man folgendermaßen bestimmen. Man füllt ein „abgekürztes Barometer“ von mindestens 10, besser 15 mm Weite mit Quecksilber, bringt in den geschlossenen Schenkel eine nicht zu kleine Menge der Lösung und hängt das Ganze in einen Raum, der durch einen starken Dampfstrom des siedenden Lösungsmittels geheizt wird. Der Höhenunterschied der Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln gibt die Depression. Korrekturen s. S. 181.



Beispiel. Lösung von $p = 20$ gr Rohrzucker in $p' = 100$ gr Wasser. Unterschied der beiden Quecksilberhöhen = 7,5 mm; im geschlossenen Rohr über dem Quecksilber noch 11 mm der 17% Zuckerlösung. Deren spez. Gewicht bei 100° ist nahe = 1, also $\varepsilon = 7,5 + 11/13,4 = 8,32$. Der Barometerstand, auf Quecksilber von 100° umgerechnet, war $e = 747$ mm;

also ist

$$M = M' \frac{p}{p'} \frac{e - \varepsilon}{\varepsilon} = 18 \frac{20 \cdot 747 - 8,3}{100 \cdot 8,32} = 320.$$

In Wirklichkeit $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$.

Über die Ermittlung der Dampfdruck-Erniedrigung aus dem Siedepunkte der Lösung s. 46.

Über die statischen Methoden vgl. noch z. B. Lehmann, Molekularphysik II 144. 1889.

47. Bestimmung der Luftfeuchtigkeit (Hygrometrie).

Für die Meteorologie oder für physikalische Zwecke kommen folgende hygrometrische Eigenschaften der Luft in Betracht:

1. Die Dichtigkeit des Wasserdampfes in der Luft, d. h. die in 1 cbm Luft enthaltene Wassermenge in gr. Weil die Zahl sehr klein ist, pflegt man sie mit 10^6 multipliziert anzugeben, wodurch man also den Wassergehalt von 1 cbm Luft in gr ausgedrückt erhält. Diese Größe heißt in der Meteorologie die absolute Feuchtigkeit der Luft; sie werde mit f bezeichnet.

2. Die relative Feuchtigkeit oder der Sättigungsgrad, d. h. das Verhältnis des wirklich vorhandenen Wassergehaltes zu demjenigen, bei welchem die Luft mit Wasser gesättigt wäre. Diese Größe ergibt sich aus der absoluten Feuchtigkeit f und der Lufttemperatur, zu welcher man aus Tab. 13 das Maximum f_0 des möglichen Wassergehaltes entnimmt, als f/f_0 .

3. Die Spannkraft e des Wasserdampfes oder der Dunstdruck.

Wird die Spannkraft in mm Quecksilber gemessen, so hängen Spannkraft e , absolute Feuchtigkeit f und Lufttemperatur t durch die Formeln zusammen:

$$e = 0,945(1 + 0,00367t) \cdot f, \quad f = 1,058 \frac{e}{1 + 0,00367t}, \quad 1.$$

so daß außer t nur e oder f bestimmt zu werden braucht.

Ableitung: Die Dampfdichte des Wassers ist (S. 82) = 0,622; also wiegt 1 cbm Dampf (18, 19),

$$10^6 \cdot 0,622 \cdot \frac{0,001293}{1 + 0,00367t} \cdot \frac{e}{760} = \frac{1,058 e}{1 + 0,00367t} \text{ gr.}$$

Bequem für das Gedächtnis ist, daß (Tab. 13) e in mm und f in gr/cbm einander nahe gleich sind. Außerdem entfernen sich die Werte in mittlerer Temperatur (von 6 bis 30°) im Falle der Sättigung nicht weit von der in Centigraden ausgedrückten Temperatur selbst.

Nach Kornatz, Diss. Königsberg 1908, wären größere Werte als die theoretische Zahl 0,622 einzuführen.

4. Der Taupunkt, d. h. die Temperatur τ , bei welcher die Luft mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt sein würde.

I. Taupunkt-Hygrometer (Daniell 1820; Regnault).

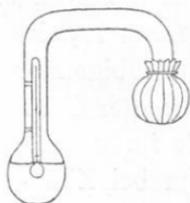
In Tab. 13 findet man den zum Taupunkt τ gehörigen Wassergehalt f von 1 cbm Luft, sowie die Spannkraft e des bei

τ gesättigten Wasserdampfes; und zwar ist e ohne weiteres die in der Atmosphäre vorhandene Spannkraft. f verlangt eine Korrektur, weil die Luft an der Tauffläche abgekühlt und dadurch verdichtet worden ist. Das aus der Tabelle zu τ entnommene f ist also zu groß und muß mit

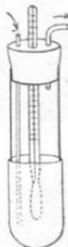
$$\frac{1 + 0,00367 \tau}{1 + 0,00367 t} = \frac{273 + \tau}{273 + t}$$

multipliziert werden, wenn t die Lufttemperatur bedeutet.

Man stellt das Instrument so auf, daß die glänzende Fläche dem Auge volles Himmelslicht oder das Licht einer Kerze spiegelt. Am Daniell'schen Hygrometer (Fig.) wird die mit dem Lappchen bewickelte Kugel durch das Verdampfen aufgetropfelten Äthers gekühlt, worauf eine Destillation von der anderen Kugel aus und hierdurch auch die Abkühlung der letzteren eintritt. Man kühlt, bis man eine Trübung des glänzenden Ringes bemerkt. Sofort unterbricht man das Verdampfen des Äthers; die Temperatur steigt, und man beobachtet den Stand des Thermometers, bei welchem der Niederschlag zu verschwinden anfängt. Nach einigen orientierenden Versuchen gelingt es, diese beiden Temperaturen einander auf wenige Zehntel Grad zu nähern. Das Mittel nimmt man als Taupunkt τ der Luft. — Man sehe darauf, daß die vom Körper, vom Atmen usw. herrührende Feuchtigkeit möglichst von der Tauffläche entfernt bleibt.



Am Regnault'schen Hygrometer (Fig.) sucht man durch Regulieren des Wasserabflusses aus dem Aspirator eine solche Temperatur des durch den Luftstrom verdampften Äthers zu bewirken, daß auf der glänzenden Fläche ein Niederschlag zeitweilig entsteht und verschwindet. Diese Temperatur ist der Taupunkt.



Vervollkommnete Formen, auch mit Durchblasen von Luft statt Durchsaugen, von Alluard, Crova (s. Chwolson III, S. 777); eine nichts neues bietende, aber handliche Ausführung auch von Lambrecht.

II. Psychrometer (August 1828).

Die atmosphärische Feuchtigkeit wird aus der Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher Wasser in der Luft verdampft, welche Geschwindigkeit wiederum aus der Abkühlung eines befeuchteten Thermometers erkannt wird.

Ist t die Lufttemperatur (Temperatur eines trockenen Thermometers),

t' die Temperatur des feuchten Thermometers,

e' die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei t' , wie sie aus Tab. 13 entnommen wird,

b der Barometerstand in mm,

so erhält man nach meteorologischen Erfahrungen die wirkliche Dampfspannung e , je nachdem

$$t' \text{ über } 0^{\circ} \quad \text{oder unter } 0^{\circ} \quad \text{liegt,}$$

$$e = e' - 0,00080 b(t - t') \quad e' - 0,00069 b(t - t').$$

Aus e berechnet sich die absolute Feuchtigkeit f vermöge der Formel 1 Seite 184.

Obige Konstanten gelten für Beobachtungen in freier, mäßig bewegter Luft. In ruhender Luft sind größere Zahlen einzusetzen, die im geschlossenen kleinen Zimmer um 50% steigen können. Um bei Zimmerbeobachtungen die Bedingungen der Konstante 0,00080 herzustellen, bewegt man das Psychrometer, am einfachsten, indem man es an einem langen Faden pendeln läßt.

Näherungsformeln. Bei den mancherlei Fehlerquellen des Psychrometers genügt es häufig, für b einen mittleren Barometerstand anzunehmen. Setzt man $b = 750$ mm, so wird

$$e = e' - 0,60(t - t'), \quad \text{bez. unter } 0^{\circ} \quad - 0,52(t - t'). \quad 2.$$

Genähert kann man auch f nach der Formel

$$f = f' - 0,64(t - t') \quad 3.$$

berechnen, worin man für f' den aus Tab. 13 zu t' entnommenen Wert setzt.

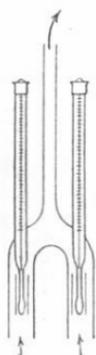
Beispiel. $t = 19,42^{\circ}$, $t' = 13,34^{\circ}$; $b = 739$ mm. Man findet zu t' in Tab. 13 $e' = 11,44$ mm. Davon ist abzuziehen $0,00080 \cdot 739 \cdot 6,08 = 3,59$ mm, also ist die Dampfspannung $e = 7,85$ mm. Hierzu berechnet sich für

$$19,4^{\circ} \text{ nach Gl. 1 S. 184 } f = \frac{1,058 \cdot 7,85}{1 + 0,00367 \cdot 19,4} = 7,75 \frac{\text{gr}}{\text{cbm}}. \text{ Die relative Feuchtigkeit ist } 7,75/16,6 = 0,47.$$

$$\text{Die genaue Regnault'sche Formel } e = e' - \frac{0,480 b(t - t')}{610 - t'},$$

bez. unter Null 689 statt 610, gibt nur in besonders hohen Temperaturen merklich andere Werte als unser Ausdruck.

Aspirations-Psychrometer (Assmann); Fig. Temperaturbeobachtungen der Luft werden durch Strahlung gefährdet, besonders im Freien. Deswegen sind die Ther-



momenterkugeln hier von einem polierten doppelten Metallschutzrohr umgeben, durch welches mittels eines Uhrwerk-Ventilators ein Luftstrom mit etwa 2 m/sec Geschwindigkeit gesaugt wird. Man berechnet $e = e' - 0,00066 \cdot b(t - t')$, unter gewöhnlichen Verhältnissen nahe $= e' - 0,5(t - t')$. — Auch für nicht meteorologische Zwecke kann die Anwendung eines Thermometers mit Ventilation wertvoll sein.

Assmann, ZS f. Instr. 1892, 1.

III. Absorptionshygrometer.

Direkt erhält man den Wassergehalt, wenn man ein gemessenes Volumen der Luft durch eine mit Stückchen Chlorcalcium, oder Bimsstein mit konzentrierter Schwefelsäure, oder besser mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllte Röhre saugt und das absorbierte Wasser wägt.

Andere, auf das Dalton'sche Gesetz (S. 80) gegründete, Methoden sind: an einer abgeschlossenen Luftmenge entweder

1) die Spannkrafts- oder Volumverminderung bei dem Austrocknen durch Schwefelsäure oder

2) die Zunahme beim Sättigen mit Wasser zu messen.

Zu 1) vgl. Edelmann, Münch. Sitz. Ber. 1907, 35; zu 2) Salvioni, Nuovo Cimento (5) 3, 390. 1902; Hesehus, J. Russ. ph.-ch. Ges. 34, 331. 1902.

Über den Vorschlag zu einem kleinen Zeiger-Hygrometer, bei welchem ein qcm Seidenpapier, mit Chlorcalcium getränkt, an einem horizontalen Glasfaden als Hebelarm und Zeiger auf die Torsion eines feinen gespannten Drahtes wirkt, vgl. Hertz, Verh. Berl. Ph. Ges. 1882, 18.

IV. Haarhygrometer usw. (Saussure).

Die Gestalt (Länge, Torsion, Krümmung) hygroskopischer Körper hängt von der Luftfeuchtigkeit ab. Die Einstellung s des Zeigers an der Skale soll die relative Feuchtigkeit in Prozenten geben, also $s = 100f/f_0$, oder $f = \frac{1}{100}s \cdot f_0$, wo f_0 zu der Lufttemperatur aus Tab. 13 genommen wird. Die Spannkraft e wird aus f berechnet (vgl. S. 184).

Um den 100%-Punkt zu prüfen, stellt man das Instrument einige Zeit neben Wasser unter eine gut schließende Glocke. Am Koppeschen Hygrometer wird der Zeugstoff, der sonst die durchlässige Hinterwand bildet, genäßt und der abschließende Schieber aufgesetzt. — Der Nullpunkt wird unter einer Glocke mit konzentrierter Schwefelsäure kontrolliert; manche Hygrometer sollen aber durch das Austrocknen Schaden leiden.

Andere Punkte der Teilung werden durch gleichzeitige Beobachtung eines anderen Hygrometers geprüft oder neben wässrigen Schwefelsäurelösungen (Tab. 3); über diesen beträgt nach Herstellung des Gleich-

gewichts (mit einem Schaufelrad rühren! S. 28) die relative Feuchtigkeit:

bei	0	10	20	30	40	50	60	70	80 % H_2SO_4
rel. F.	100	95	87	76	57	35	18	7	2 Prozent.

Regnault, Ann. ch. ph. 15, 129. 1845; vgl. Lindeck ZS f. Instr. 1908, 237.

48. Kalorimetrie. Wasser-Kalorimeter. Spezifische Wärme, Mischungsverfahren.

Einheit der Wärmemenge oder Kalorie.

Vgl. Warburg, Referat über die Wärmeeinheit, Leipzig 1900; Scheel und Luther, Verh. D. Ph. Ges. 1908, 584.

Als Einheit pflegt man die Wärmemenge zu setzen, welche die Masseneinheit Wasser (1 gr oder 1 kg; Gramm- oder Kilogramm-Kalorie) um 1° erwärmt. Diese Menge ändert sich etwas mit der Temperatur. Da man zumeist mit Wasser von einigen Graden unterhalb Zimmertemperatur mißt, so wird jetzt bevorzugt und hier als „Kal₁₅“ zugrunde gelegt:

die Wärmemenge, welche die Masseneinheit Wasser bei 15° (von $14,5$ auf $15,5^\circ$) um 1° erwärmt.

Außerdem kommen in Betracht:

die Regnault'sche Kalorie von 0 auf 1° , die lange Zeit gebraucht worden ist. Sie wird nahe = $1,008 \text{ Kal}_{15}$ anzunehmen sein (vgl. S. 190);

die mittlere Kalorie, der 100te Teil der Wärmemenge, welche die Masseneinheit Wasser von 0 auf 100° erwärmt. Auf diese Menge kann man nämlich das Eisschmelzverfahren am bequemsten zurückführen. Sie kommt nach den bisherigen Bestimmungen, vielleicht auf $\pm 0,002$ unsicher, der Kal_{15} merklich gleich. Wir setzen also 1 mittl. Kal = $1,000 \text{ Kal}_{15}$. Vgl. auch Behn, Ann. der Ph. 16, 653. 1905;

die Eis-Kalorie, das ist die zum Schmelzen der Masseneinheit Eis notwendige Wärmemenge. Wir setzen sie, mit einer Unsicherheit von einigen Promille, = $80,0 \text{ Kal}_{15}$;

die mechanische Kalorie. Die wissenschaftliche Einheit ist die Wärmemenge, welche der Arbeitseinheit äquivalent ist (51a), also im CGS-System einem „Erg“, nämlich derjenigen Arbeit, welche 1 gr an einem Orte, wo die Schwerbeschleunigung = 1 cm/sec^2 wäre, um 1 cm hebt. — Das 10^7 -fache entspricht der technischen elektrischen Arbeitseinheit (d. i. sekundliche Arbeit des Stromes 1 A im Widerstande 1 Ω) Wattsekunde oder Joule. Vgl. Anh. 9. Wir setzen 1 Wattsec. = $0,239 \text{ gr-Kal}_{15}$; 1 CGS = $0,239 \cdot 10^{-7} \text{ gr-Kal}_{15}$; 1 gr-Kal₁₅ = $4,19 \cdot 10^7 \text{ CGS}$ = 4,19 Wattsec. (Scheel u. Luther (l. c.) leiten ab 0,2388 bez. 4,188.)

Kalorimeter.

Die Bestimmung einer Wärmemenge beruht meist auf der Messung eines der folgenden durch Wärme erzeugten oder sie erzeugenden Vorgänge. Zu Nr. 1 bis 3 dient fast immer das Wasser.

1. Temperaturänderung eines Körpers; Wasserkalorimeter (Regnault; Neumann; Andrews).

2. Schmelzung eines Körpers; Eiskalorimeter (Black; Lavoisier u. Laplace; Bunsen).

3. Verdampfung eines Körpers; Dampfkalorimeter (Joly).

4. Erzeugung oder Verbrauch mechanischer Energie (Joule; Rowland).

5. Verbrauch elektrischer Energie; elektrisches Kalorimeter (Pfaundler; Callendar u. Barnes).

6. Chemischer Vorgang von bekannter Wärmetönung (J. Thomsen).

7. Ausgleich gegen eine anders temperierte Umgebung; Erhaltungss- (Strahlungs-)Kalorimeter (Dulong u. Petit; Regnault).

Die Methoden sind beschrieben in 48 bis 51.

Spezifische Wärme (Wärmekapazität).

Spez. Wärme c eines Körpers ist die Wärmemenge oder Anzahl von Kalorien, welche seine Masseneinheit (gr oder kg, je nach der Definition der Kalorie) um 1° erwärmt. Da die Wärmekapazität der Körper nicht konstant ist, sondern im allgemeinen mit der Temperatur mehr oder weniger wächst, so muß die Temperatur angegeben sein, für welche die Zahl gilt. Bei dem Mischungsverfahren mißt man gewöhnlich die Wärmeabgabe zwischen 100° und etwa 15° . Dann wird also die mittlere spez. Wärme zwischen diesen Temperaturen gefunden. — Über den Gang mit der Temperatur siehe z. B. Müller-Pfaundler, 10. Aufl. 1907, III, 200. — Thiesen stellt für feste metallische Elemente die Abhängigkeit in der Form $c_t = \text{Const} \cdot (273 + t)^n$ dar; die Konstante n liegt zwischen 0 und 1. Vgl. Verh. D. Phys. Ges. 1908, 410.

Bei festen und flüssigen Körpern wird fast immer die sp. Wärme c_p „bei konstantem Druck“ bestimmt, d. h. die aufgenommene Wärmemenge, während der Körper zugleich die seiner Erwärmung entsprechende natürliche Ausdehnung erfährt. Die „wahre“ sp. Wärme c_v bei konstantem Volumen, also wenn die Ausdehnung durch gesteigerten Druck verhindert wird, ist etwas kleiner; vgl. 55b am Schluß.

Spez. Wärme des Wassers. Sie nimmt mit wachsender Temp. bis gegen 30° ab, um dann wieder zu wachsen. Von den Bestimmungen dieser Veränderlichkeit kommen hauptsächlich in Betracht, meist von 0° bis 35° , teilweise bis 100° ausgedehnt, solche von Rowland 1879, Bartoli u. Stracciati 1893, Lüdin (Pernet) 1895, Griffiths 1895, Barnes (Callendar) 1900; die Literatur dazu einschließlich Kritik und nachträglicher kleiner Umrechnungen s. bei Warburg (l. c.) und Griffiths (Rapports au Congrès I, 224. 1900). Hierzu die Bestimmungen von Dieterici bis 300° mit dem Eiskalorimeter (Ann. d. Ph. 16, 610. 1905) genommen, leiten wir die Tabellen (folg. S.) ab, deren Werte in mittlerer Temperatur, wenigstens von 10 bis 20° , auf wenige Zehntausendtel sicher zu stehen scheinen. Die Zahlen bedeuten die sp. Wärme c_t des Wassers um t° , wenn $c_{15} = 1$ gesetzt wird.

Die beim Erwärmen von t auf τ von der Masseneinheit aufgenommene Wärme ist $= \int_t^\tau c_t dt$; zwischen engen Grenzen, z. B. für $\tau - t = 5^\circ$, merklich $= \frac{1}{2}(c_t + c_\tau)(\tau - t)$.

Spezifische Wärme des Wassers.

0° 1,008	40° 0,9990	140° 1,025	7° 1,0033	15° 1,0000
5 1,0044	50 1,0000	160 1,036	8 1,0028	16 0,9998
10 1,0018	60 1,0017	180 1,048	9 1,0023	17 0,9995
15 1,0000	70 1,0034	200 1,062	10 1,0018	18 0,9993
20 0,9989	80 1,005	220 1,077	11 1,0014	19 0,9991
25 0,9984	90 1,007	240 1,094	12 1,0010	20 0,9989
30 0,9983	100 1,010	260 1,113	13 1,0007	21 0,9987
35 0,9985	120 1,017	280 1,133	14 1,0003	22 0,9986
40 0,9990	140 1,025	300 1,155	15 1,0000	23 0,9985

Einige empirische Beziehungen zwischen sp. Wärme (c), Atom- oder Molekulargewicht (A, M), Dichte (s), kubischem Wärmeausdehnungs- und Kompressibilitäts-Koeffizienten (α, k).

Das Produkt Ac_p bez. Mc_p heißt Atom- bez. Molekularwärme eines Körpers.

Gase. Die At.-W. einatomiger Gase ist nahe = 3, die Mol.-W. normaler zweiatomiger Gase nahe = 5. Insoweit das sp. Wärmeverhältnis c_p/c_v in jeder der beiden Gruppen nahe gleich ist (einatomige $5/3$, zweiatomige 1,4; vgl. 50b), stimmen in jeder Gruppe auch die At.- bez. Mol.-Wärmen bei konst. Druck nahe überein; Ausnahmen z. B. Cl_2, Br_2 . — Da endlich nach dem Avogadro'schen Gesetz (S. 79) bei Temp.- und Druckgleichheit gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so gilt die Gleichheit in jeder Gruppe auch für die Wärmekapazität gleicher Volumina.

Feste Elemente. Hier liegt die At.-W. bei gewöhnlicher Temp. im allgemeinen der Zahl 6,3 nahe; Gesetz von Dulong u. Petit, 1819. Am stärksten, und zwar nach kleineren Werten, weichen (Loth. Meyer; Richarz) Elemente von zugleich kleinem Atom-Gewicht und -Volumen ab, besonders Be, B, C, Si. Ihre sp. W. wächst aber mit der Temp. viel rascher, als die der übrigen Elemente (H. F. Weber). — In verschiedenen, durch Bearbeitung oder chemische Allotropie bewirkten Modifikationen desselben Körpers hat die dichtere Form (kleineres At.-Vol.) in der Regel die kleinere sp. W. — Das Verhältnis c_p/c_v unterscheidet sich von 1 meist nur um wenige Prozente. Es berechnet sich für die abs. Temp. T aus der thermodynamischen Gleichung

$$c_p/c_v = 1 + T\alpha^2/(sc_p k).$$

Theoretische Ableitungen für die At.-Wärmen der Gase und festen Elemente wurden von Boltzmann, Richarz u. A. gegeben. — Vgl. auch die zusammenfassenden Darstellungen von Richarz, ZS f. anorg. Ch. 58, 356; 59, 146. 1908; Wigand, Ann. d. Ph. 22, 64. 1907 mit zahlreichen Literaturangaben. Auch Winkelmann's Handbuch 2. Aufl. III, 190ff. 1906; ferner Schlett, Ann. d. Ph. 26, 201. 1908.

Umfangreiche Literatur über c_p und α bei Metallen und Beziehungen dieser Größen zu einander siehe bei Grüneisen, Ann. d. Ph. 26, 211. 1908.

I. Mischungsmethode; feste Körper.

Im folgenden wird die sp. Wärme des Wassers = 1 gesetzt, d. h. es wird angenommen, daß die Mitteltemperatur bei dem Prozeß im Kalori-

meter nahe bei 15° liegt. Andernfalls ist nach dem oben gesagten zu korrigieren.

Eine auf $1/1000$ genaue Messung ist nicht leicht; 4 stellige Logarithmen (Tab. 53) werden für gewöhnlich genügen.

Der Körper wird gewogen, auf eine gemessene Temperatur Θ erwärmt und mit einer gewogenen Wassermenge von der Temperatur t gemischt. τ sei die gemeinschaftliche Endtemperatur des Körpers und des Wassers. Ist

m die Masse des Körpers,

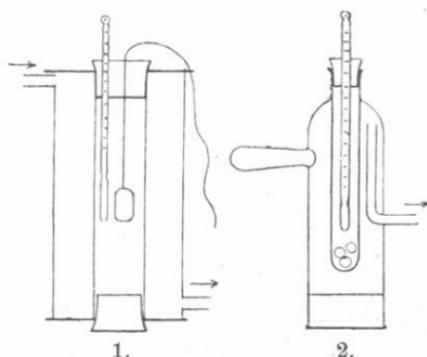
w die Masse des Wassers, vermehrt um den Wasserwert der übrigen Teile des Kalorimeters (siehe unten),

so findet sich die mittlere sp. Wärme c des Körpers zwischen τ und Θ aus der Formel (vgl. noch S. 193)

$$c = \frac{w(\tau - t)}{m(\Theta - \tau)} \quad 1.$$

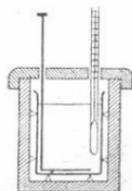
Denn $w \cdot 1 \cdot (\tau - t)$ ist die Wärmemenge, welche das Wasser bekommt; $m \cdot c \cdot (\Theta - \tau)$ hat der Körper abgegeben; beide Mengen sind identisch.

Die anfängliche Erwärmung des Körpers, meist in einem durch siedendes Wasser oder durch Dämpfe von siedendem Wasser äußerlich geheizten, gegen Luftwechsel sorgfältig geschützten Raume (nach Regnault, Neumann, Pfandler) bewirkt (Fig.), muß fortgesetzt werden, bis das darin befindliche Thermometer einige Zeit hindurch stationär geblieben ist. Der erhitzte Körper wird nach Entfernung des Verschlusses aus dem ersten Apparat durch Herablassen am Faden schnell in das untergeschobene Kalorimeter gebracht, dessen Thermometer zu diesem Zweck geeignet gebogen sein mag, aus dem zweiten durch rasches Umkehren.



Wasserkalorimeter.

Ein Gefäß aus poliertem, tunlichst dünnem Blech (Messing, Silber) steht auf einer die Wärme schlecht leitenden Unterlage, etwa Korkschneiden oder gekreuzten Fäden, in einer Schutzhülle, z. B. aus Holz (Fig.) oder, vollkommener, aus innen poliertem Blech,



umgeben von einem konstant temperierten größeren Wasserbade. Verdunstung soll durch einen guten Verschuß vermieden werden! Während der Beobachtung wird gerührt. — Über Thermometer-Korrekturen s. S. 149 ff. u. 156.

Ist Wasser nicht anwendbar, so nimmt man eine andere Flüssigkeit (z. B. Anilin, Toluol) von bekannter spezifischer Wärme (Tab. 12).

Man arbeitet mit kleinen Temperaturänderungen im Kalorimeter, etwa bis zu $+ 5^{\circ}$.

Das in der Empfindlichkeit beschränkte, durch Kaliberfehler oder bei feiner Kapillare durch Unfolgsamkeit oft unzuverlässige Quecksilberthermometer kann vorteilhaft durch ein elektrisches Thermometer ersetzt werden; 43, besonders 43 II.

Korrekturen. a) Wegen Miterwärmung der Instrumentalteile. Die Wärmemenge, welche einen Körper um 1° erwärmt, d. h. numerisch die ihm kalorimetrisch äquivalente Wassermenge, pflegt man seinen Wasserwert zu nennen. Zu der Masse des Wassers im Kalorimeter ist zu addieren der Wasserwert des Gefäßes, des Rührers und des Thermometers. Die ersteren beiden werden als Masse mal sp. Wärme berechnet (Tab. 11).

Der Wasserwert des Thermometers wird empirisch bestimmt. Man erwärmt es, etwa in erhitztem Quecksilber oder auch über der Flamme (um etwa 30°) zur Temp. Θ und taucht es rasch in eine gewogene, kleine Wassermenge μ , deren Temp. ϑ dadurch auf ϑ' steige. Dann ist $\mu \cdot (\vartheta' - \vartheta) / (\Theta - \vartheta')$ der Wasserwert.

Der Wasserwert eines Stabthermometers läßt sich aus dem Volumen v ccm des eintauchenden Teiles als $0,46 \cdot v$ berechnen. 1 ccm Quecksilber und 1 ccm Glas haben nämlich zufällig nahe den gleichen Wasserwert, nämlich $13,6 \cdot 0,033 = 0,45$ und $2,5 \cdot 0,19 = 0,47$ (Tab. 11 u. 12). Man bestimmt v durch Einsenken in die Flüssigkeit eines kalibrierten Rohres oder eines auf der Wage äquilibrierten Gefäßes.

w in Formel 1 bedeutet also das Nettogewicht der Wasserfüllung vermehrt um die Summe der so ein für allemal bestimmten Wasserwerte der festen Teile des Kalorimeters.

Empirische Ermittlung des Gesamtwertes w . Das vorige Verfahren ist nur dann genau, wenn die Wasserfüllung, besonders auch im Vergleich mit den herausragenden Instrumentalteilen eine relativ große

Wärmekapazität hat. Empirisch läßt sich der gesamte Wasserwert mittels einer eingeführten bekannten Wärmemenge bestimmen, entweder mittels eines eingebrachten Körpers von bekannter Wärmekapazität (vgl. auch II), oder mittels Erwärmung durch elektrische Energie (49 II) oder auch aus der Wärmemenge einer im Kalorimeter ausgeführten chemischen Reaktion von bekannter Wärmetönung (51). Vgl. auch Jaeger u. von Steinwehr, Ann. d. Ph. 21, 23. 1906.

Endlich kann noch als Behälter eines zerkleinerten Körpers ein Körbchen in Betracht kommen, welches, mit diesem erwärmt, ins Kalorimeter gebracht wurde. Sein Wasserwert, d. i. das Produkt aus seiner Masse und sp. Wärme, sei $= w'$.

Vollständige Formel. Zur Berechnung der sp. W. aus den beobachteten Größen m, w, w', τ, Θ u. t (S. 191) folgt aus dem Ansatz $(cm + w')(\Theta - \tau) = w(\tau - t)$

$$c = \frac{1}{m} \left(w \frac{\tau - t}{\Theta - \tau} - w' \right). \quad 1a.$$

b) Wärmearaustausch. Der Wärmearaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung wird nach Rumford dadurch eliminiert, daß man die Anfangstemperatur t um ungefähr ebensoviel tiefer als die Zimmertemperatur nimmt, wie die Schlußtemperatur τ höher sein wird. Das zu erwartende $\tau - t$ schätzt man durch einen Vorversuch oder, wenn die sp. Wärme ungefähr bekannt ist, durch Rechnung. Damit dieser Kunstgriff angenähert genügt, dürfen die Temperaturänderungen im Kalorimeter eine mäßige Größe (5°) nicht übersteigen. Auch muß die Zeit, welche zum Übergang der Wärme aus dem Körper in das Wasser nötig ist, kurz sein, weswegen man den Körper, besonders wenn er die Wärme nicht gut leitet, in kleinen Stücken anwendet, die etwa auf einen Faden aufgezogen oder in ein Körbchen gefüllt werden, dessen Wasserwert in Rechnung gesetzt wird; vgl. oben.

Einwurfsfreier verfährt man so: Die Anfangstemperatur t des Kalorimeters sei so tief, daß auch die Endtemperatur τ noch ein wenig unter der Temp. der Umgebung bleibt. 5 bis 10 min lang vor dem Einbringen des heißen Körpers beobachtet man das Thermometer etwa jede Minute und leitet daraus und aus der Lufttemperatur den Temperaturgewinn pro Minute und Grad Temperaturüberschuß der Umgebung ab. Das Einbringen des Körpers geschieht nach der Uhr, und man beobachtet nun das steigende Thermometer etwa von 20 zu 20 sec. Während der

ganzen Zeit wird gleichmäßig gerührt. Das Verfahren wird im folgenden Beispiel erläutert.

Gefäß u. Rührer aus Messing wogen $\mu = 19$ gr; sp. Wärme des Messings $\gamma = 0,093$; also Wasserwert $\gamma\mu = 19 \cdot 0,093 = 1,8$ gr Wasser.

Das Thermometer wurde, auf 45° erwärmt, in 20 gr Wasser

von $16,25^\circ$ gebracht; die Temp. stieg auf $17,10^\circ$.

Also Wasserwert $= 20 \cdot (17,10 - 16,25) / (45 - 17,1) = 0,6$ „ „

Das Wasser wog netto 74,0 gr, also $w = 74,0 + 1,8 + 0,6 = 76,4$ „ „

Der zu bestimmende Körper wog $m = 48,3$ gr.

Temperatur des erhitzten Körpers $\Theta = 99,7^\circ$.

Anfangstemperatur des Wassers $t = 12,05^\circ$.

Gemeinschaftliche Endtemperatur $\tau = 17,46^\circ$.

Ohne Korrektion rechnet man $c = \frac{76,4 \cdot 17,46 - 12,05}{48,3 \cdot 99,70 - 17,46} = 0,1041$.

Korrektion wegen Wärmeaustausches.

Umgebungstemperatur $= 18,0^\circ$.

Vor-	Uhr	25 min	26	27	28	29	30 min	Mittel
periode		Kalorimeter	11,54 ⁰	11,65	11,75	11,88	11,96	12,05 ⁰

Das Thermometer stieg also, während die Mitteltemperatur um $6,2^\circ$ unter der Umgebung lag, in 5 min um $0,51^\circ$. Folglich beträgt der Temperaturgewinn pro Grad Überschuß $0,51 / (5 \cdot 6,2) = 0,0165$ %/min. Auf 30 min 0 sec wurde der heiße Körper eingebracht, der Heizapparat sofort wieder entfernt und nun unter beständigem Rühren beobachtet:

um 30 min	20 ^{sec}	40 ^{sec}	31	20	40	32	20	40	33 min	Mittel	
	12,05 ⁰	14,7	15,9	16,8	17,2	17,3	17,4	17,44	17,45	17,46 ⁰	16,6 ⁰ .

In diesen 3 Min. lag die Temp. also im Mittel $1,4^\circ$ unter der Umgebung; von der Wärmeaufnahme aus der Umgebung rührte also der Erwärmungsanteil $0,016 \cdot 3 \cdot 1,4 = 0,07^\circ$ her. Das beobachtete $\tau = 17,46^\circ$ ist also um $-0,07^\circ$ zu korrigieren, gibt τ korrig. $= 17,39^\circ$, und hiermit aus Formel 1 a)

$$c \text{ korrig.} = 0,1027.$$

Bei der Berechnung der Mitteltemperatur für die Korrektion sind die erste und die letzte Beobachtung mit halbem Gewicht eingesetzt worden, d. h. man hat ihr Mittel $14,8^\circ$ mit den übrigen acht Werten zum Mittel vereinigt. Bei sehr genauen Bestimmungen stellt man den Gang der Temperatur graphisch dar und entnimmt daraus die Temperaturen etwa für 5 15 25 sec usw.

Ist das Kalorimeter offen, so geht durch Verdunstung etwas Wärme verloren, wodurch das Verfahren einer Ergänzung durch Beobachtung des Temperaturganges nach der Erwärmung bedürftig wird. — Ausführliche Anweisungen über die Verbesserung der Resultate wegen Wärmeverlusts siehe z. B. Müller-Pfaundler III, 10. Aufl. S. 169. 1907; Wüllner, II, 5. Aufl. S. 452, 1896; Chwolson III, 201.

Über Anordnungen, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu vermeiden, vgl. Heshus, J. de phys. (2) 7, 489. 1888; Waterman, Phys.

Review 4, 161. 1896; Richards u. Lamb (für Flüssigkeiten), Proc. Am. Acad. 40, 659. 1905.

Über Bestimmung einer sp. Wärme unter 0° vgl. Behn, Wied. Ann. 66, 237. 1898; Ann. d. Ph. 1, 257. 1900; Schmitz, Proc. R. S. 72, 177. 1903.

II. Flüssigkeiten.

1. Die sp. Wärme läßt sich gerade wie unter I ermitteln, wenn man die Flüssigkeit in ein Gefäß eingeschlossen hat, sie mit diesem erhitzt und in ein Wasserkalorimeter einsenkt, wobei man den Temperatenausgleich durch Drehen und Schütteln beschleunigt. Man rechnet nach Formel 1a.

2. Verfügt man über eine größere Flüssigkeitsmenge, so füllt man mit ihr das Kalorimeter, erhitzt einen gewogenen, die Wärme leicht abgebenden Körper (Körbchen mit Kupferstücken) von bekannter sp. W. und verfährt wie oben. Bedeuten

Θ, M, C Temperatur, Gewicht und sp. Wärme des erhitzten Körpers,

t, τ, m Anfangs- und Endtemperatur und Nettogewicht der Flüssigkeit,

w' den Wasserwert der festen Teile des Kalorimeters,

so ist die gesuchte sp. Wärme c der Flüssigkeit, und zwar die mittlere zwischen t und τ ,

$$c = C \frac{M \Theta - \tau}{m \tau - t} - \frac{w'}{m}. \quad 2.$$

3. Oft gebraucht wird das folgende Verfahren (Andrews 1845; Marignac; Pfaundler), welches die Temperaturänderungen vergleicht, welche einerseits die zu untersuchende Flüssigkeit, andererseits eine bekannte Wassermenge durch die Zufuhr derselben Wärmemenge erfährt.

Als Erhitzungskörper dient ein Glasballon mit einigen 100 gr Quecksilber, der ein vielleicht 2 mm weites Steigrohr mit einer hoch (80°) und einer niedrig gelegenen (25°) Marke hat. Man erhitzt im Quecksilberbade oder vorsichtig über der Flamme bis über die höhere Marke, läßt dann abkühlen und senkt im Augenblick der Einstellung auf diese Marke den Erhitzungskörper in die Flüssigkeit ein. Im Augenblick, wo, unter Umrühren, die niedrige Marke erreicht ist, hebt man den Körper heraus und beobachtet wieder die Temperatur der Flüssigkeit.



m, w', t, τ mögen die obigen Bedeutungen behalten; ein gleicher Versuch, bei welchem man denselben Erhitzungs-

körper in eine Wassermenge w in demselben Gefäß bringt, ergebe die Erwärmung des Wassers von t' auf τ' , dann ist offenbar

$$c = \frac{1}{m} \left[(w + w') \frac{\tau' - t'}{\tau - t} - w' \right]. \quad 3.$$

Denn es ist $(cm + w)(\tau - t) = (w + w')(\tau' - t')$.

Die Endtemperaturen t und t' müssen in den beiden Versuchen ungefähr gleich sein, sonst entsteht eine Korrektion dadurch, daß die Endvolumina des Glases ungleich sind.

Vgl. hierüber Wiebe u. Gumlich, Wied. Ann. 66, 530. 1898; Pfaundler ib. 67, 439. 1899.

Über abgeänderte Bestimmungsweisen s. Richards u. Lamb l. c. S. 663; ferner, auch über Literatur, Richards u. Rowe, Proc. Am. Acad. 43, 475. 1908; ZS f. phys. Ch. 64, 187. 1908 ein Verfahren, welches als Wärmequelle chemische Prozesse benutzt.

49. Spezifische Wärme. Elektrische Methode.

I. Vergleichung spezifischer Wärmen von Flüssigkeiten (Pfaundler 1869).

Zwei Flüssigkeitsmengen werden in gleichen, gegen Wärmeverlust möglichst geschützten (s. z. B. Fig. S. 205) Gefäßen durch denselben elektrischen Strom (80) erwärmt, welcher gleiche Drahtwiderstände aus einer Legierung durchfließt, deren Leitvermögen von der Temperatur möglichst wenig beeinflusst wird (Tab. 30), etwa aus Platinsilber; s. Fig. Zweckmäßig wählt man die beiden Mengen so, daß die zu erwartenden Temperaturzunahmen ungefähr gleich sind. Man nehme ferner die Anfangstemperaturen etwa um ebensoviel niedriger als die Zimmertemperatur, wie die Schlußtemperaturen höher sein werden. Hierdurch wird die Wärmeabgabe während des Versuches sowie die Änderung des Drahtwiderstandes durch die Temperatur einigermaßen eliminiert.

Die Flüssigkeitsmenge m samt dem Wasserwert w ihres Gefäßes und Thermometers erwärme sich von t auf τ , die andere Menge m' samt zugehörigem Wasserwert w' der festen Teile von t' auf τ' , dann ist $(cm + w):(c'm' + w') = (\tau' - t'):(\tau - t)$, also

$$c = \frac{1}{m} \left[(c'm' + w') \frac{\tau' - t'}{\tau - t} - w' \right]. \quad 1.$$

c' wird = 1, wenn die Flüssigkeit m' Wasser ist.

Etwaige Unsymmetrien eliminieren sich am einfachsten durch Vertauschen der Flüssigkeiten und Mittelnehmen aus den beiden gefundenen Resultaten.

Fehlerquellen sind darin gegeben, daß ein Teil des Stromes

von dem Drahte ab durch die Flüssigkeit gehen könnte und daß die Temperatur der Drähte, also auch ihr Widerstand, durch ungleiche Wärmeabgabe verschieden sein kann. Reines Wasser leitet sehr wenig; ein Nebenschluß ist bei edelen Metallen, schon der Polarisation wegen, nicht zu fürchten, wenn die Spannung im Drahte unter 2 V bleibt (80 I). Man nehme die Widerstände nicht zu groß. — Das Widerstandsverhältnis R/R' der beiden Drähte läßt sich während des Versuches durch Abzweigung (91 II, 92) ermitteln, oder auch indem die Drähte als Zweige einer Wheatstone'schen Brücke (93) angeordnet werden. Man hat dann $(\tau' - t')/(\tau - t)$ mit R/R' zu multiplizieren.

Vervollkommnete Apparate und eingehende Anleitung wegen der Korrekturen s. in Müller-Pfaundler, 10. Aufl. 1907, III, 183. — S. auch Magie, Phys. Review 17, 105. 1903. — Eine Anordnung für andere als Zimmertemperaturen: Bose, Gött. Nachr. 1906, 279.

II. Absolute Bestimmung. Elektrische Kalorimetrie.

Flüssigkeiten. Der Strom iA entwickelt in 1 sec die Wärmemenge $0,239 i^2 r = 0,239 i E r$ gr-Kal, wenn er den Widerstand $r \Theta$ durchfließt, bez. wenn seine Endspannung $E \text{ V}$ beträgt. Vgl. Anh. 30.

1. Der Strom erwärme unter den bei I beschriebenen Verhältnissen und Vorsichtsmaßregeln in z sec die Flüssigkeitsmenge m gr samt den festen Teilen vom Wasserwerte w (s. S. 192) um t Grad; dann gilt $(cm + w)t = 0,239 i^2 r z$, also

$$c = \frac{1}{m} \left(0,239 \frac{i^2 r z}{t} - w \right). \quad 2.$$

Der Strom wird etwa mit einem geprüften Weston-Stromzeiger (85 2) gemessen. Stromschwankungen eliminiert man durch zeitlich regelmäßiges Ablesen und Mittelnahme der beobachteten i oder, wenn die Schwankungen groß sind, von i^2 .

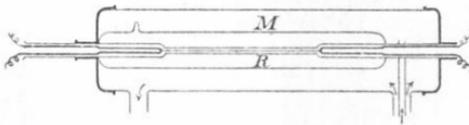
Zugleich muß der Wärmeaustausch mit der Umgebung berücksichtigt werden, genähert etwa durch den Rumford'schen Kunstgriff (S. 193) oder durch das Verfahren im Beispiel S. 194; die größere Zeitdauer erschwert die Genauigkeit.

Die Versuchsdauer läßt sich durch große Stromstärke einschränken. Dabei wird aber der Drahtwiderstand unsicher und man mißt statt seiner besser mit einem Spannungsmesser (101 bis 103) die mittlere Spannung E an den Drahtenden während des Versuchs in Volt und rechnet mit iE statt mit $i^2 r$.

Über Ausführung in tiefer Temp. vgl. Battelli, Lincei Rend. 1907 I, 243; Phys. ZS 7, 671. 1908.

2. Strömungsmethode (Callendar). Die durch eine enge Glasröhre R ($\frac{1}{2}$ m lang, 2 mm weit) strömende Flüssigkeit wird durch einen elektrischen Strom (falls die Flüssigkeit nicht leitet, in einem durch-

gezogenen Platindraht, sonst in der Flüssigkeit selbst) erwärmt. Man bestimmt im Beharrungszustande die Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 am Eingang



und Ausgang, sowie die zugeführte elektrische Leistung iE (vgl. unter Nr. 1). Die in weiteren Ansätzen der Strömungsröhre untergebrachten Thermometer

sind von Metallröhren umgeben, die den Strom zuleiten. Die Strömungsröhre liegt in einem evakuierten Cylinder, dessen Wand von einem Wassermantel M auf der Temperatur ϑ_1 gehalten wird.

Bezeichnet m die in 1 sec durchfließende Menge, so gilt (vgl. oben)

$$(cm + h)(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 0,239 iE.$$

Der Wärmeverlust an die Umgebung $h(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ wird eliminiert durch Variation von m und iE unter Konstanthaltung des Temperaturfalles $\vartheta_2 - \vartheta_1$.

Callendar, Phil. Trans. (A) 199, 55; Barnes ib. 199, 149. 1902. — Ein etwas anderes Verfahren bei der Bestimmung der sp. Wärme von Wasserdampf s. bei Knoblauch u. Jakob, Forsch. des Ver. deut. Ingen. Heft 35 u. 36. 1906.

Über d. Schmelzung von Eis s. auch Smith, Phys. Review 17, 193. 1903.

Feste Leiter. Der Temperaturanstieg durch die Stromdichte iA/cm^2 in einem Leiter vom spez. Widerstand $\sigma \cdot \Theta/cm^2$, dem sp. Gew. s und der sp. Wärme c beträgt ohne Wärmeableitung in z sec $0,239 z \cdot i^2 \sigma / (sc)$. Über ein Verfahren, welches diesen Vorgang benutzt, vgl. Jaeger u. Dießelhorst, Wiss. Abh. d. P. T. Reichsanst. III, 269. 1900. S. auch Lecher, Verh. D. Ph. Ges. 1907, 647.

El. Bestimmung eines Wasserwertes; von Bedeutung besonders in höherer Temperatur bei anderer Füllung als mit Wasser. Steigt die Temperatur unter den bei I beschriebenen Verhältnissen während z sec um t^0 , so ist der Wasserwert (48 I) des ganzen Kalorimeters = $0,239 i^2 r z / t$ oder = $0,239 iEz/t$. — Über Korrekturen wegen Wärmeaustauschs s. 48 I, b.

49a. Spezifische Wärme. Erkaltungsmethode. (Dulong und Petit.)

Man vergleicht die Zeiten, in denen Körper unter denselben Umständen sich um gleichviel abkühlen. Höchstens bei Flüssigkeiten oder bei gut leitenden festen Körpern sind brauchbare Resultate zu erwarten.

Ein kleines erwärmtes Gefäß aus dünnem polierten Metall mit einem Thermometer und der eingegossenen Flüssigkeit kühlt sich in einem luftleeren Metall-Behälter in temperaturkonstanter Umgebung ab. Beträchtliche Mengen in einem geschlossenen Metallgefäße mit einer Rührvorrichtung mag man auch in der Luft beobachten.

Es sei der Gang des Temperatur-Überschusses über die Umgebung bei der Füllung mit zwei verschiedenen Substanzen beobachtet worden. m und M seien die eingefüllten Mengen von den sp. Wärmen c und C (M etwa Wasser, also $C=1$); w der Wasserwert des Gefäßes samt Thermo-

meter (S. 192); z und Z die Abkühlungszeiten von demselben Anfangs- zu demselben Endüberschuß, am besten der erstere 2 bis 3mal so groß als der letztere. Dann gilt $(mc + w) : (MC + w) = z : Z$, also

$$c = 1/m \cdot [(MC + w)z / Z - w].$$

Man beobachtet z. B. je von 20 zu 20 sec, stellt die Beobachtungen in einer Kurve dar (6) und entnimmt aus dieser Paare von Zeitpunkten, welche gleichen Anfangs- und Endtemperaturen entsprechen. Aus einem Paare von Beobachtungsreihen läßt sich so eine Anzahl von Bestimmungen ableiten. Siehe auch 3 III.

Man kann auch beide Versuche in zwei möglichst kongruenten Gefäßen gleichzeitig ausführen. Durch Auswechseln der Flüssigkeiten wird eine Unsymmetrie eliminiert.

50. Spezifische Wärme. Eis-Kalorimeter.

Zur Verwandlung eines Grammes Eis von 0° in Wasser von 0° werden 80,0 gr-Kal₁₅ = 335 Wattsec. erfordert (Schmelzwärme des Eises). Ferner hat 1 gr Eis von 0° das Volumen 1,0908 ccm, 1 gr Wasser von 0° dagegen 1,0001 ccm. Wenn das Volumen sich um 1 ccm vermindert, so ist also eine Eismenge $1/0,0907 = 11,03$ gr geschmolzen.

(Roth leitet 79,7 anstatt 80,0 ab; ZS f. phys. Ch. 63, 441. 1908. Vgl. noch Vincent, Phil. Tr. (A) 198, 463. 1902; Leduc, J. de phys. (4) 5, 157. 1906.)

Altes Verfahren (Lavoisier und Laplace). Man bringt eine beträchtliche Menge m des Körpers, auf t erwärmt, in trockenes Eis von 0° , welches sich selbst in einer Umgebung von schmelzendem Eise befindet. Wird hierdurch die Eismenge M geschmolzen, so gilt

$$c = \frac{M \cdot 80,0}{m \cdot t}. \quad 1.$$

Einfacher dient für eine genäherte Bestimmung ein Eisstück von ebener Oberfläche mit einer Höhlung, in welche der erhitzte Körper eingelegt wird. Während dessen Abkühlung bedeckt man die Platte mit einem ebenen Eisdeckel. Nachher wird das geschmolzene Wasser mit einem kalten Schwämmchen ausgetupft und gewogen (Black, etwa 1760).

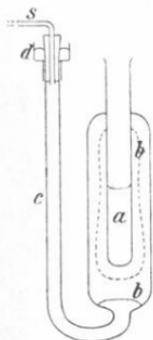
Ähnlich kann man sp. Wärmen unter 0° bestimmen, indem man den abgekühlten Körper m in Wasser von 0° eintaucht und den gebildeten Eismantel M wägt. Vgl. S. 195 Schmitz l. c.

Eiskalorimeter (H. R. Hermann 1834) Bunsen 1870.

Die geschmolzene Eismenge wird aus der Volumabnahme v bestimmt, welche beim Schmelzen eintritt. Ist v dadurch bewirkt, daß m gr eines Körpers sich von t auf 0° abkühlen, so ist nach obigem die spez. Wärme des Körpers

$$c = \frac{v}{m} \frac{11,03 \cdot 80,0}{t} = \frac{v}{m} \frac{882}{t}. \quad 2.$$

Bunsen's Kalorimeter; Pogg. Ann. 141, 1. 1870. Dasselbe besteht aus Glasteilen mit dem aufgekitteten eisernen Aufsatz *d*. Das Skalenrohr *s*, sowie *d*, *c* und der unterste Teil des weiten Gefäßes *b* sind mit Quecksilber gefüllt. Über letzterem befindet sich in *b* ausgekochtes Wasser; das Eis wird in diesem vor dem Versuche mittels einer in *a* eingefüllten oder mit einem dünnwandigen Probierröhr eingeführten Kältemischung (z. B. Eis und krist. Chlorcalcium) gebildet.



Zum Gebrauch wird das Instrument mit reinem schmelzendem Eis oder Schnee umgeben und das Skalenrohr *s* so weit eingedrückt, ev. mit einem doppelt durchbohrten Hahn der Quecksilberstand so reguliert, daß die Quecksilbersäule vor der Teilung eine hinreichende Länge hat. Nachdem das Gefäß *a*, am besten mit Wasser, sonst mit einer anderen Flüssigkeit beschriftet worden ist, welche den zu untersuchenden Körper nicht auflöst, erhitzt man diesen (Fig. 2 S. 191) und läßt ihn in *a* hineinfallen, wobei ein Baumwollpfropf auf dem Grunde des Probierröhrchens dessen Beschädigung verhindert.

Das Quecksilber in *s* nehme nach dem Zurückgehen um *e* Sk.-T. einen stationären Stand ein. Ist das Volumen eines Teiles = *A* (24), die Temperatur des Skalenrohres = *t*, so gilt

$$v = A(1 - 0,00018 t)e.$$

Empirische Bestimmung des Wärmewertes *K* eines Skalenteils. 1) Ein leichtes Glaskügelchen von etwa 1 ccm, bis auf einen kleinen Ausdehnungsraum mit einer gewogenen Wassermenge gefüllt, mit etwas Platin beschwert, wird mittels siedenden Wasserdampfes auf *t'* (nahe 100°) erhitzt und eingebracht; vgl. besonders Fig. 2 S. 191. *w* sei die Summe der Wasserwerte (über Glas vgl. auch S, 5), *e'* die erfolgende Skalenverschiebung; dann entspricht dem Zurückziehen des Quecksilbers um 1 Sk.-T. die Wärmemenge $K = wt'/e'$.

2) *K* läßt sich mittels einer durch einen elektrischen Strom zugeführten bekannten Wärmemenge bestimmen; vgl. 49 II und S. 188. Ein Strom von *i* A durchfließe einen durch das Gefäß *a* gehenden Drahtwiderstand von *r* Ω oder zeige an dessen Enden die Spannung *E* V; in *z* sec bewirke er die Skalenverschiebung *e'*. Dann ist $K = 0,239 i^2 r z / e'$ oder $= 0,239 E i z / e'$.

Bewirkt nun ein auf *t* erhitzter Körper von *m* gr bei der Abkühlung *e* Sk.-T. Verschiebung, so ist seine spez. Wärme

$$c = K \cdot \frac{e}{m t}. \quad 3.$$

Wägungsverfahren. Dieses wird bei genauen Messungen vorgezogen. An Stelle des Skalenrohres dient ein kürzeres, abwärts gebogenes Rohr mit gut definierter (44 III) Spitze, welche in ein kleines Gefäß mit Quecksilber taucht. Man bestimmt die bei dem Einbringen des warmen Körpers eingesaugte Quecksilbermenge durch Differenzwägung des Gefäßes. 0,01548 gr Quecksilber entsprechen der 15⁰-Gramm-Kalorie. (Schuller u. Wartha, Velten, Dieterici).

Wanderung des Quecksilbers. Langsame Eisbildung im unbenutzten Kalorimeter wird schon durch sehr geringfügige Verunreinigungen des Eisbades veranlaßt. Man bestimmt vor und nach dem Versuch die Wanderungsgeschwindigkeit des Quecksilbers und zieht sie pro rata der Versuchsdauer in Rechnung.

Oder man setzt durch Probieren mittels Druckvermehrung, indem man die Mündung des Quecksilbers hebt, den Gefrierpunkt des Wassers im Kalorimeter so weit herunter, daß das Wandern aufhört (Dieterici). Das angesetzte Kapillarrohr ist zu diesem Zwecke zweimal gebogen, so daß man den vorderen horizontalen Teil mit der Ablese-skala oder die Mündung mit dem Gefäß höher oder tiefer stellen kann.

Vgl. Schuller und Wartha, Wied. Ann. 2, 359. 1877; Dieterici, ib. 33, 418. 1888; Ann. d. Ph. 16, 593. 1905. Hier auch sp. Wärme-Bestimmungen von Wasser bis 300⁰ in Quarzglasröhren. — Behn, ib. 16, 653. 1905.

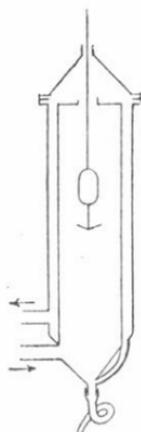
50a. Spezifische Wärme. Dampf-Kalorimeter (Joly; Bunsen).

Die Dampfwärme des Wassers, d. h. die Wärmemenge, welche die Masseneinheit Wasserdampf bei ihrer Kondensation zu Wasser von gleicher Temperatur abgibt, ist bei Atmosphärendruck gleich 538 Kal₁₅; vgl. z. B. Henning, Ann. d. Ph. 21, 849. 1906.

Der Körper *m* befindet sich, an einer Wage mit einem feinen Drahte aufgehängt, in einem Raum, in welchem man plötzlich durch ein weites Rohr Dämpfe von siedendem Wasser so lange einleitet, bis der Körper sich zur Temperatur des Wasserdampfes erwärmt hat. Die auf dem Körper kondensierte Wassermenge *w* wird gewogen. — Die sp. Wärme ist, wenn der Körper die Anfangstemperatur *t*₀ hatte, der Wasserdampf die Temperatur *t* (Tab. 14 a),

$$c = \frac{w \cdot 538}{m \cdot t - t_0}.$$

Der neben dem Aufhängerdraht entweichende Dampf wird durch die Wasserluftpumpe oder einen erwärmten Schornstein mittels eines Rohres



neben der mit einem durchbohrten Gipspfropf ausgekleideten Öffnung abgessaugt. Gegen Abtropfen von Wasser schützt ein unten an dem Körper befestigtes dünnes Platinblech, dessen eigener Wasserwert von mc abgerechnet wird (48 I; Tab. 11). — Vor der Wägung wird der Dampfstrom gemäßigt, weil er sonst das scheinbare Gewicht beeinflusst.

Die Methode muß mit großer Umsicht gehandhabt werden, kann dann aber sehr genaue Werte liefern. Hingewiesen auf die Methode hat zuerst Rosenthal 1878. — Näheres bei Joly, Proc. R. Soc. 41, 352. 1886; 47, 218. 1889; Bunsen, Wied. Ann. 31, 1. 1887; Schukarew, ib. 59, 229. 1896. — Ein Vorschlag zu einem Ätherdampfkalorimeter bei Neesen, ib. 39, 131. 1890. — Eine Wage für Dampfkalorimeter bei Schuller, Beibl. 1907. 929.

Spez. Wärme in tiefer Temperatur; Kalorimeter mit verflüssigten Gasen (Dewar).

Hier wird umgekehrt die durch das Einbringen eines Körpers in ein Dewar'sches Gefäß (8, 30) mit flüssiger Luft oder flüssigem Sauerstoff oder Wasserstoff verdampfende Menge mittels Volummessung oder Wägung bestimmt.

Dewar, Proc. R. S. (A) 76, 325. 1905; Forch u. Nordmeyer, Ann. d. Ph. 20, 423. 1906; Nordmeyer u. Bernoulli, Verh. D. Ph. Ges. 1907, 175. — Über die Dampfwärmen vgl. Tab. 12 a.

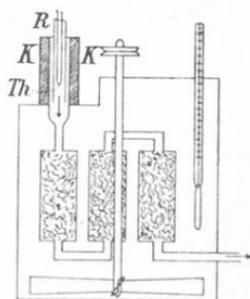
50b. Spezifische Wärme der Gase.

Die Temperatur eines Körpers kann durch Zufuhr von Wärme oder auch von äußerer Arbeit erhöht werden, letzteres am übersichtlichsten durch Volumverminderung unter äußerem Druck. Das letztgenannte Mittel wirkt bei festen und flüssigen Körpern, wegen deren geringer Volumänderung, verhältnismäßig unbedeutend; bei Gasen dagegen kommt es mit gleicher Größenordnung in Frage wie die Wärmezufuhr, und zwar schon bei solchen Volumänderungen, wie sie im allgemeinen durch die Temperaturänderung selbst entstehen. Diese Vorgänge werden erschöpfend zusammengefaßt durch die Einführung zweier Begriffe, nämlich der „wahren“ oder sp. W. c_p eines Gases ohne äußere Arbeit, d. h. bei konstantem Volumen (bei gehinderter Ausdehnung), und der sp. W. c_p bei konstantem Druck (d. h. wenn die Erwärmung von der ihr entsprechenden Ausdehnung begleitet ist).

a) Für konstanten Druck; c_p (Delaroche u. Bérard 1813; Regnault).

Man leitet die erhitzten Gase in starkem Strome durch ein Wasserkalorimeter. Der aus dem Gasometer austretende Gasstrom, mit Hilfe eines Manometers durch einen Regulierhahn möglichst konstant erhalten, wird in einem von einem Heißbade umgebenen engen Schlangenrohr erhitzt. Er tritt von hier in das lange Schlangenrohr (oder handlicher in

weitere, mit Metallspänen gefüllte Rohre; Fig.) des Wasserkalorimeters durch eine Verbindung, die dem Gasstrome wenig Wärme entziehen, dem Kalorimeter von dem Erhitzungsapparat aus wenig Wärme zuleiten soll; in der Figurenskizze nach Holborn und Henning besteht die Wand der gasdichten Kapsel K , durch welche das Zuleitrohr R durchtritt, aus einem dünnen, mit einem schlechten Wärmeleiter (Magnesia) ausgekleideten Platinblech. Im Zuleitrohr sitzt, dicht vor der Ausmündung, die Lötstelle Th eines Thermoelements.



Durch besondere Messungen muß man sich überzeugen, ob das Gas allen Wärmeüberschuß an das Kalorimeter abgegeben hat.

Korrekturen. Die, unabhängig vom Gasstrom, dem Kalorimeter zugeführte bez. entzogene Wärmemenge wird einestheils durch die Wärmeleitung vom Erhitzungsgefäß bedingt, sodann durch Strahlung usw. gegen die Umgebung. Der erstere Teil kann wegen der verhältnismäßig geringen Temperaturänderung des Kalorimeters während der Versuchsdauer als konstant angenommen werden; er betrage k/min . Der zweite ist proportional der Differenz der Kalorimeter-Temperatur gegen die Temperatur ϑ der Umgebung (die passend durch einen konstant temperierten Wassermantel gebildet wird). a und k bestimmt man ähnlich wie S. 194, indem man das Kalorimeter vor und nach dem Gasdurchgang etwa je 10 min lang beobachtet. Steigen die Kalorimetertemperaturen, t in der Anfangsperiode und τ in der Endperiode, in der Minute um Δt bez. $\Delta \tau$, so ist

$$\Delta t = (\vartheta - t)a + k \quad \text{und} \quad \Delta \tau = (\vartheta - \tau)a + k,$$

wodurch a und k bestimmt sind. Sie dienen zur Korrektur der beobachteten Endtemperatur des Kalorimeters.

Schlußrechnung. Bezeichnet τ die so korrigierte Endtemperatur, w den Gesamtwasserwert des Kalorimeters (S. 192), ferner m die Masse des durchgegangenen Gases, T seine Anfangstemperatur und $\Theta = \frac{1}{2}(t + \tau)$ seine mittlere Endtemperatur, so gilt für die sp. Wärme $c_p = \frac{w}{m} \frac{\tau - t}{T - \Theta}$.

Regnault, Rel. des expér. II. 1862: Luft, O, H, CO, CO₂, NO, NO₂, C₂H₄, C₂H₂, SO₂, Cl, NH₃ u. a. bis 200°; E. Wiedemann, Pogg. Ann. 157, 1. 1876: Luft und H zwischen 20 und 100° und CO₂, CO, C₂H₄, NO₂, NH₃ bis 200°; Witkowski, Journ. de phys. (3) 5, 123. 1896: Luft zwischen +100° und -170°; Holborn u. Henning, Ann. d. Ph. 23, 809. 1907: N, CO₂, Wasserdampf bis 1400°. — Beobachtungen bei höheren Drucken außer bei Regnault u. Witkowski auch bei Lussana, Cim. (3) 36; (4) 1, 3, 6, 7. 1894 bis 1898. — S. auch Tab. 12a.

b) **Für konstantes Volumen;** c_v . Mit dem Dampfkalorimeter (Joly).

An der Wage hängen zwei möglichst gleiche Hohlkugeln aus Kupfer ($2r = 7$ cm), von denen die eine mit dem zu messenden Gase unter hohem Druck (bis 30 Atm.) gefüllt wird. Zu vergleichen sind bei Zimmertemperatur

in Luft die Gewichte der Gefäße erstens beide leer, dann das eine gefüllt; schließlich wird noch nach Zutritt des Dampfes gewogen. Da von dem Gasinhalt höchstens etwa $\frac{1}{13}$ des kondensierten Dampfes stammt, so werden außer sehr genauer Wägung Korrekturen verlangt, besonders wegen der Ausdehnung bei der Erwärmung auf 100° und der dadurch bewirkten Vergrößerung des Auftriebs in der Dampfatmosphäre.

Joly, Phil. Trans. (A) 182, 73. 1891; 185, 943 und 961. 1894.

Explosionsverfahren.

Ein entzündbares Gemisch aus den Mengen m_1 und m_2 zweier Gase, die sich in diesem Verhältnis verbinden, wird in einer Bombe durch elektrische Zündung explosionsartig (adiabatisch) zur Verbrennung gebracht; Q sei die bekannte Verbindungswärme (51). m_3 bedeute die Menge eines dritten inerten Gases oder den Überschuß eines der beiden verbrennenden Gase. Beobachtet werde die Ausgangs- und die höchste Temperatur t_0 und t . Wenn dann c_p für das Verbrennungsprodukt und c'_p für das übrige Gas die mittl. sp. Wärme zwischen t_0 und t bedeuten, so gilt offenbar

$$(t - t_0) [(m_1 + m_2) c_p + m_3 c'_p] = Q.$$

Aus mehreren Versuchen, bei denen m_3 variiert wird, lassen c_p und c'_p sich einzeln bestimmen.

t wird aus dem Explosionsdruck berechnet, den man mit einem registrierenden Manometer (Bourdonspirale oder Maschinenindikator) aufzeichnet und nötigenfalls aus der Kurve auf den Anfangswert extrapoliert. Bei sehr hohen Temperaturen (über 2000°) bestimmt man den Druck aus der Stauchung eines kleinen Kupfercylinders (Zerquetschungsmanometer).

Die vorliegenden Versuche (Mallard u. Le Chatelier, Ann. des mines (8) 4, 274. 1883; Langen, Forschungsarb. vom Verein deutsch. Ing. Heft 8, 1903) ergeben für die einfachen Gase (O H N), sowie für CO_2 und H_2O höhere Werte für c_p als bei Zimmertemperatur. Oberhalb 1700° beginnt die Dissoziation (19) merklich zu werden. — Über Chlor (Dissoz. von 1450° an) vgl. Pier, ZS f. phys. Ch. 62, 385. 1908.

c) Verhältnis der spez. Wärmen $\kappa = c_p/c_v$. Durch adiabatische Volumänderung (Clément u. Desormes 1819).

Bei der adiabatischen (d. h. innerhalb wärmeundurchlässiger Wände gedachten) Ausdehnung eines Gases gelten für den gleichzeitigen Zustand von Volumen (v), Druck (p) und absoluter Temperatur ($T = 273 + t$) die Gleichungen

$$p v^\kappa = \text{Const.} \quad T v^{\kappa-1} = \text{Const.} \quad 1.$$

Kommen dem Anfangs- bez. dem Endzustande die Größen v_0, p_0, T_0 bez. v_1, p_1, T_1 zu, so ist hiernach $p_1/p_0 = (v_0/v_1)^\kappa$ und $T_1/T_0 = (v_0/v_1)^{\kappa-1}$. [Für relativ kleine Änderungen $\Delta v, \Delta p, \Delta T$ findet man hieraus leicht (Gl. 1, S. 9) genähert $\Delta p/p = -\kappa \Delta v/v$ und $\Delta T/T = -(\kappa - 1) \Delta v/v$. 2.]

Aus einer Messung zusammengehörender Quotienten v_1/v_0 und p_1/p_0 oder T_1/T_0 läßt sich mithin κ berechnen.

Die Druckänderungen werden mittels Flüssigkeitsmanometer oder besser mittels empfindlicher Metallmanometer (S. 135 unten) bestimmt. Auch

v_1/v_0 ergibt sich aus einer Druckmessung; nämlich aus dem Drucke p'_1 , der sich nach dem Versuch herstellt, nachdem die geänderte Temperatur sich gegen die Umgebung binnen einigen Minuten wieder ausgeglichen hat. Gemäß dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz gilt dann $v_1/v_0 = p_0/p'_1$. [Sind die Änderungen relativ klein und wird $p'_1 - p_0 = \Delta p'$ bezeichnet, so kommt nahe $\Delta v/v = -\Delta p'/p$ und nach Gl. 2 einfach $\alpha = \Delta p/\Delta p'$.]

Der Temperatursprung wird mit einem Widerstandsbolometer-Streifen ($\frac{1}{1000}$ mm) verfolgt.

Die Volumänderung, meist eine Verdünnung, geschieht durch kurz dauerndes Öffnen einer Hahnverbindung des Versuchsgefäßes mit einem Nachbargefäß von anderem Druck oder mit der Atmosphäre.

Maßgebende Resultate verlangen große Volumina (50 bis 100 l), weil einerseits die Volumänderung, um Oszillationen zu vermeiden, nicht zu plötzlich geschehen darf, andererseits die durch die Ausdehnung geänderte Temperatur sofort sich auszugleichen beginnt.

Vgl. besonders Röntgen, Pogg. Ann. 148, 580. 1873 (Druck); Lümmer u. Pringsheim, Wied. Ann. 64, 555. 1898 (Temp.).

Über akustische Bestimmung vgl. 56 III.

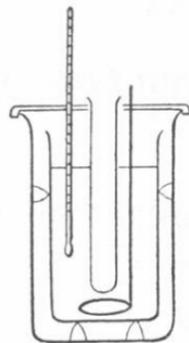
$\alpha = c_p/c_v$ beträgt höchstens, nämlich bei einatomigen Gasen 5/3, bei den normalen zweiatomigen 1,4; vgl. Tab. 12 a, auch 48 im Eingang.

51. Weitere kalorimetrische Messungen.

Eingehendere Behandlung siehe u. a. in Nernst, theor. Chemie und in den Lehrbüchern für phys.-chem. Messungen.

Thermochemische Messungen. Zur Bestimmung der Wärmetönung bei chemischen Vorgängen eignet sich oft das Eiskalorimeter, in welchem man die auf 0° vorgekühlten Körper den chemischen Prozeß vollziehen läßt.

Ein einfacherer Apparat ist z. B. der folgende (Nernst). Innerhalb eines weiteren Glases ruht auf Korkschnitten ein gegen ein Liter fassendes Becherglas. Wärmestrahlung wird durch Versilberung der einander zugewandten Flächen eingeschränkt. Am besten ist das Dewar-Gefäß mit evakuiertem Mantel (S. 30); der Wasserwert wird durch eine Reaktion von schon bekanntem Zahlenwert in einer gewogenen Wassermenge ermittelt. Durch einen gut schließenden Holzdeckel gehen ein empfindliches Thermometer, ein Rührer und ein dünnwandiges Reagierglas, in welchem die Reaktion vor sich geht. Will man Verdünnungs- oder Lösungswärmen messen, so kommt die konzentriertere Lösung oder der zu lösende Körper, eventuell fein gepulvert, in den Reagiercylinder, dessen Boden nach erfolgtem Temperatúrausgleich durchstoßen wird. Man operiert mit kleinen Temperaturänderungen.



Aus den letzteren wird die entwickelte Wärmemenge in folgender Weise berechnet (48 I). Die Flüssigkeitsmenge m im Becherglas habe die

spez. Wärme c , der eingebrachte Körper m' habe c' ; die Summe der Wasserwerte von Becherglas, Reagierglas, Rührer und Thermometer sei $= w$ (S. 192), die Temperatur steige von t auf τ , dann beträgt die entwickelte Wärmemenge $(cm + c'm' + w)(\tau - t)$. Vorsichtsmaßregeln und Korrekturen wegen Wärmeaustausches treten ebenso herein wie S. 193.

Absorptionswärmen von Gasen bestimmt man im Prinzip ähnlich wie oben, aber anstatt im Becherglase in einem der Spritzflasche ähnlichen Glaskolben, durch welchen das Gas in die Flüssigkeit tritt. Die absorbierte Gasmenge kann durch Volummessung oder durch Wägung der Flasche vor und nach dem Versuch auf einer empfindlichen Wage oder durch chemische Analyse bestimmt werden.

Schmelzwärme. Eine geschmolzene Menge m des Körpers von der Temperatur t werde in das Eiskalorimeter (50) gebracht. Sein Schmelzpunkt sei $= \tau$ (höher als 0°), seine sp. Wärmen im flüssigen und festen Zustand seien bekannt gleich c und c' . Die geschmolzene Menge Eis sei $= M$. Die Schmelzwärme ist dann

$$q = 80 M/m - ct + (c - c')\tau.$$

Liegt der Schmelzpunkt unter 0° , so kann man den Körper fest in das Eiskalorimeter einführen, so daß er in diesem schmilzt, und dann ähnlich rechnen.

Statt $80 M$ kann man setzen $882 v$, wenn v die Volumänderung durch das Schmelzen des Eises bedeutet (50).

Verdampfungswärme. 1) Mit dem Eiskalorimeter. Eine Dampfmenge m von der Siedetemperatur t schmelze bei ihrer Kondensation und Abkühlung auf 0° die Eismenge M . Die spezifische Wärme der Flüssigkeit sei $= c$. Dann berechnet sich die Dampfwärme $\sigma = 80 M/m - ct$. Die Verdichtung des Dampfes geschieht in einem Schlangenrohr mit einem kleinen Kühlgefäß am Ende. — Die Messung ist leicht Fehlerquellen unterworfen.

Ähnlich kann das Wasserkalorimeter dienen (Regnault).

Über einen kleinen Dampfwärmemesser mit Wasserkalorimeter s. Berthelot, Thermochem. Mess., S. 63. — S. auch Louguinine in C. R. u. Ann. chim. phys. seit 1894.

2) Elektrisches Verfahren. Vgl. auch 49. Durch eine abgewogene Flüssigkeitsmenge in einem zunächst verschlossenen Gefäß ist ein elektrischer Heizdraht geführt, etwa eine geeignet gestaltete kleine Glühlampe. Das Gefäß ist von siedendem Dampf der gleichen Flüssigkeit umspült und wird zuerst hierdurch bis zur Siedetemperatur erwärmt. Nun wird das Gefäß geöffnet, dann ein Strom von i A, während die Dampfheizung fort-dauert, z sec lang durch den Heizdraht geschickt und nach dem Erkalten durch Wägung die verdampfte Menge m bestimmt. Der Drahtwiderstand betrage $r \ \Omega$, bez. seine Endspannung E V. Dann ist

$$\sigma = 0,239 \frac{i^2 r z}{m} \text{ bez. } = 0,239 \frac{E i z}{m}.$$

Für i (81 bis 88) und E (80 II; 100, 101) werden zeitliche Mittelwerte eingesetzt.

Vgl. Marshall und Ramsay, Phil. Mag. (5) 43, 27. 1897; ein ähnliches Verfahren bei Henning, Ann. d. Ph. 21, 849. 1906. Anwendung auf verflüssigte Gase z. B. bei Alt, Ann. d. Ph. 19, 739. 1906.

Verbrennungswärme. Kalorimetrische Bombe (Berthelot). Die mit Platin oder Email ausgekleidete eiserne Bombe enthält stark verdichteten Sauerstoff. Der eingebrachte Körper wird durch einen galvanisch glühenden Körper entzündet. Die entwickelte Wärmemenge findet sich aus der Temperaturerhöhung des Wasserkalorimeters, welches die Bombe umgibt. Bei der Berechnung ist der Wasserwert (48 I) der Bombe zu dem des Kalorimeters zu addieren.

Gebräuchlich ist die direkte empirische Ermittlung des ganzen Wasserwertes mittels elektrischer Heizung (49 II; vgl. Jaeger u. v. Steinwehr, Ann. d. Ph. 21, 23. 1906) oder einer in der Bombe ausgeführten Reaktion von bekanntem Heizwert; z. B. liefert die Verbrennung von 1 gr (Vakuum) Benzoesäure 6330, Rohrzucker 3950 gr-Kal (26,47 bez. 16,54 Kilowattsec.; Fischer u. Wrede, Sitz.-Ber. Berl. Ak. 1908, 129).

Heizwert von Leuchtgas: z. B. Kalorimeter von Junkers, in dem die Wärme an durchströmendes Wasser abgegeben wird. ZS f. Instr. 1895, 408.

Bücher: Thomsen, Thermochem. Unters. Leipzig 1882—1886; Berthelot, Thermochem. Messungen, übers. v. Siebert, Leipzig 1893; Hempel, Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl. S. 375. 1900; Louguinin, Beschreib. d. Hauptmethoden usw. 1897; Louguinin u. Schukarew, Méth. de calorimétr. 1908.

51a. Mechanisches Wärmeäquivalent.

Übersicht der genaueren Bestimmungsweisen.

Mech. Wärmeäqu. \mathcal{M} heißt die der Wärmeinheit [Wasser-Kal; 48] gleichwertige mechanische Energiemenge. Die Energieeinheit wird aus dem Heben eines Gewichtes [$\text{gr-Gewicht} \times \text{cm}$; $\text{Dyne} \times \text{cm} = \text{Erg}$; Anh. 9] oder aus der Bewegungsenergie [$\text{gr} \times (\text{cm}/\text{sec})^2$] oder aus elektrischer Energie [$\mathcal{V} \times \mathcal{A} \times \text{sec} = \text{Wattsekunde}$ oder $\text{Joule} = 10^7 \text{ Erg}$] abgeleitet.

Einheiten. Je nachdem die Krafteinheit aus der Trägheit der Masse (gewöhnlich als CGS-Einheit; Dyne) abgeleitet oder (als gr-Gewicht, bez. technisch meist als kg-Gewicht) der Erdschwere entnommen wird, entstehen für das mech. Wärmeäquivalent die Einheiten $\text{Erg}/\text{gr-Kal}$ oder aber $\text{gr-Gew.} \times \text{cm}/\text{gr-Kal}$ bez. die technische Einheit $\text{kg-Gew.} \times \text{meter}/\text{kg-Kal}$. Insofern dann als selbstverständlich angenommen zu werden pflegt, daß man die Kalorie auf dieselbe Masse (gr oder kg) bezieht wie das gehobene Gewicht und daß die Wärmekapazität des Wassers gleich Eins gesetzt wird, drückt sich das mech. W.-Äqu. einfach als eine Hubhöhe an der Erdoberfläche aus.

I. Aus der Reibungswärme (Joule 1847).

Ein Gewicht (oder ein Gewichtepaar) P gr sinke langsam um die Höhe h cm, übertrage durch Reibung die hierdurch geleistete Arbeit

Ph gr-Gew. \times cm mittels seines über eine Rolle geführten Aufhängefadens durch Reibung an ein Kalorimeter (48) und entwickele in diesem Q gr-Kal. Dann ist

$$\mathfrak{A} = \frac{Ph}{Q} \frac{\text{cm Erdschwere}}{\text{Wärmekap. des Wassers}}$$

Brems-Kalorimeter. Die Reibungsarbeit wird durch Rotation erzeugt und aus dem Drehmoment berechnet, welches vermöge der Reibung auf einen mittels Gewichte (oder bekannter Federkraft) so beanspruchten Hebelarm übertragen wird, daß dieser in Ruhe bleibt. r sei die Armlänge, an der eine Kraft (über eine Rolle aufgehängtes Gewicht) H wirken muß, damit der Arm ruhig bleibt. Dann wird durch Reibung bei einer Umdrehung die Arbeit $H \cdot 2\pi r$ verbraucht, bei n Umdrehungen somit $H \cdot 2\pi r n$. Erzeugen n Drehungen Q Kal, so ist

$$\mathfrak{A} = H \cdot 2\pi r n / Q.$$

Empirisch wird eliminiert die außerhalb des Kalorimeters etwa durch Reibung verbrauchte Arbeit und der Wärmeaustausch gegen die Umgebung (S. 193).

Genauere Messungen von Rowland in verschiedenen Temperaturlagen des Kalorimeters (bei denen das Minimum der spez. Wärme des Wassers entdeckt wurde; vgl. S. 189) Proc. Amer. Acad. 7, 75. 1880. — Miculescu, Ann. chim. phys. (6) 27, 202. 1892. — Demonstrations- und Übungsapparate u. A. von Puluji, Pogg. Ann. 157, 437 u. 649. 1876; Christiansen, ib. 48, 374. 1893; Grimsehl, Phys. ZS 4, 568. 1903; Rubens, Verh. D. Ph. Ges. 1906, 77.

Auch die durch Reibung in Kapillaren (Joule) oder durch den Stoß unelastischer Körper (Hirn) erzeugte Wärme läßt sich in theoretisch einfacher liegender Weise benutzen (Joule).

II. Aus dem sp. Wärmeverhältnis c_p/c_v eines idealen Gases

(Rob. Mayer 1842).

Vgl. S. 79 u. 204. Eine Volumänderung vollzieht sich hier ohne innere Arbeitsleistung; folglich bedeutet die Differenz $c_p - c_v$ die Wärmemenge, die sich in äußere, auf den Gegendruck p übertragene Arbeit umsetzt, während die Gasmenge Eins um 1° erwärmt wird und sich dabei unter konstantem Drucke vom Anfangsvolumen v zu $v + \Delta v$ ausdehnt. Diese Arbeit berechnet sich folgendermaßen.

Bezeichnet R die „Konstante des betr. Gases“, so gilt $R = vp/T = (v + \Delta v)p/(T + 1)$. Hieraus folgt $p = R T/v$ und $\Delta v = v/T$. Die gesuchte Arbeit wird somit durch $p \Delta v = R$ dargestellt, und es ist

$$\mathfrak{A} = R/(c_p - c_v).$$

Beispiel. 1 gr Wasserstoff hat bei 0°C , d. h. bei $T = 273,1$ (S. 79) und bei dem Druck 76 cm Hg 0° , d. h. $p = 1033,3$ gr-Gew./qcm (S. 131) das Volumen (Tab. 12a) $v = 1/0,00008985 = 11130$ ccm. Hieraus berechnet sich, v in cm^3 und p in gr-Gew./ cm^2 gemessen, $R = vp/T = 42110$. — Ferner ergibt sich aus $c_p = 3,41$ und $c_p/c_v = 1,41$ (Tab. 12a) $c_v = 2,4184$, also $c_p - c_v = 0,9916$. Somit wird $\mathfrak{A} = 42110/0,9916 = 42470$ cm Erdschwere/Kal

oder $42470 \cdot 980,6 = 4,164 \cdot 10^7$ Erg/gr-Kal. — Große Genauigkeit der Zahl ist nicht zu erwarten; $c_p/c_v = 1,40$ statt $1,41$ würde sie um 2% ändern.

III. Aus der elektrischen Stromwärme (zuerst durchgeführt von v. Quintus Icilius, Pogg. Ann. 101, 69. 1857).

Werden in einem elektrisch durchströmten Leiter die Stromstärke (i) und der Widerstand (w) oder die Endspannung (E) in absoluten CGS-Einheiten gemessen (vgl. besonders Nr. 24, 26, 29 und 30 im Anhang), so stellt $i^2 w t$ oder $i E t$ die innerhalb dieses Leiters in t sec vom Strom verrichtete Arbeit dar. Wird hierdurch innerhalb des Leiters nur eine Wärmemenge (Q gr-Kal) erzeugt (also nicht etwa chemische oder mechanische Energie), so gilt also $\mathfrak{A} = i^2 w t / Q$ bez. $= i E t / Q$ Erg/gr-Kal.

Legt man der elektrischen Messung die praktischen Einheiten $\mathfrak{A} = 10^{-1}$, $\mathfrak{E} = 10^9$ und $\mathfrak{V} = 10^8$ CGS zugrunde, so geben die Gleichungen \mathfrak{A} in 10^7 Erg/gr-Kal.

Diese, in 49 II skizzierte, Messung ist einfacher und leichter genau durchzuführen als die Methoden I und II. Die Richtigkeit des Resultats hängt indessen von der Richtigkeit der internationalen el. Einheiten ab; es wird eindeutig, wenn man anstatt 10^7 Erg „Wattsekunde“ oder „Joule“ schreibt.

Über genaue Messungen vgl. u. a. Dieterici, Wied. Ann. 33, 417. 1888; Griffiths, Phil. Trans. (A) 184, 361. 1893; Phil. Mag. (5) 40, 431. 1895; Schuster u. Gannon, Phil. Trans. (A) 186, 415. 1894; Callendar, ib. 199, 55 und Barnes, ib. 199, 149. 1902.

Als zur Zeit wahrscheinlichsten Wert leiten Scheel und Luther $\mathfrak{A} = 4,188 \cdot 10^7$ Erg/gr-Kal₁₅ ab. In Hubhöhe entgegen der Schwere unter 45° Breite umgerechnet gibt dies $4,188 \cdot 10^7 / 980,6 = 42710$ cm = $427,1$ m. Verh. D. Phys. Ges. 1908, 589; Elt. ZS 1908, 747.

51 b. Wärmeleitvermögen.

Wärmeleitvermögen λ (Tab. 11) ist die Wärmemenge (Wasser-gr-Kal), welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt Eins (1 cm^2) hindurchfließt, wenn senkrecht zu diesem Querschnitt der Temperaturgradient Eins herrscht, d. h. wenn auf der Strecke Eins (1 cm) die Temperaturänderung = Eins (1°C) ist. Den größten bekannten Wert hat Silber, zufällig nahe $\lambda = 1 \text{ gr-Kal. cm}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

λ nimmt in der Regel mit wachsender Temp. ein wenig ab. Bei den meisten reinen Metallen stehen die L.-V. λ für Wärme und κ für Elektrizität genähert in demselben Verhältnis (G. Wiedemann); wird λ in gr-Kal. $\text{cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und κ in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (80 I) gemessen, so ist bei Zimmertemperatur ungefähr $\kappa/\lambda = 6 \cdot 10^5$. — Verunreinigungen können λ stark herabdrücken. — Das L.-V. der Kohle wächst mit der Temperatur.

λ durch (Dichte \times sp. Wärme) geteilt heißt Temperaturleitkoeffizient.

Zur Messung der Temperaturen an bestimmten Punkten dienen Thermoelemente (43 I).

Vergleichung von Stäben; alte Methode.

Seiner einfachen Hilfsmittel wegen wird das Verfahren (Despretz, Wiedemann, Forbes) als Übungsaufgabe beschrieben.

Die Stäbe sollen gleichen Querschnitt und gleiche Oberfläche (versilbert oder vernickelt) haben. Man erhitzt, etwa mit siedendem Wasser, das eine oder besser beide Enden des einen Stabes, bis die Temperaturverteilung stationär geworden ist. In drei vor Strahlung geschützten äquidistanten Querschnitten I, II und III werde der Temperaturüberschuß u_1 , u_2 und u_3 über die Umgebung gemessen; wir bezeichnen $\frac{1}{2}(u_1 + u_3)/u_2 = n$.

Dasselbe Verfahren auf einen anderen Stab angewandt ergebe an drei ebensoweit abstehenden Punkten die Temperaturüberschüsse U_1 , U_2 und U_3 und $\frac{1}{2}(U_1 + U_3)/U_2 = N$.

Dann verhalten sich die Leitvermögen λ und A

$$\frac{A}{\lambda} = \frac{\left[\lg(n + \sqrt{n^2 - 1}) \right]^2}{\left[\lg(N + \sqrt{N^2 - 1}) \right]^2}.$$

Beweis. Im stationären Zustand empfängt jedes Längenelement dx des Stabes in der Zeiteinheit durch Leitung so viel Wärme, wie es an die äußere Umgebung abgibt. Die letztere Menge ist $\eta u dx$, wenn η das auf die Längeneinheit des Stabes bezogene „äußere Leitungsvermögen“ vorstellt. Erstere Menge ist $\lambda \cdot q \frac{d^2 u}{dx^2} dx$. η und der Querschnitt q sind für beide Stäbe gleich. Die Gleichsetzung beider Ausdrücke liefert die Differentialgleichung $\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{\eta}{\lambda q} u = \alpha^2 u$, wenn $\frac{\eta}{\lambda q} = \alpha^2$ bezeichnet wird. Das allgemeine Integral der Gleichung ist: $u = C_1 e^{\alpha x} + C_2 e^{-\alpha x}$, wo C_1 und C_2 zwei von der Erwärmung der Endflächen abhängige Integrationskonstanten bedeuten. Nennt man u_1 , u_2 , u_3 die Temperaturen für drei je um die Länge l auseinanderliegende Querschnitte, so findet man durch Einsetzen von x , $x+l$ und $x+2l$ für x in obige Gleichungen nach Elimination von C_1 und C_2 die Beziehung $e^{\alpha l} + e^{-\alpha l} = (u_1 + u_3)/u_2 = 2n$ (siehe oben). Hieraus folgt

$$e^{\alpha l} = n + \sqrt{n^2 - 1}, \quad \text{also} \quad \alpha^2 l^2 = \frac{\eta}{\lambda q} l^2 = [\lg \text{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2.$$

Dieselbe Gleichung mit A und N für den zweiten Stab aufgestellt und in die erstere dividiert liefert den zu beweisenden Ausdruck.

Die Temperaturen bestimmt man mit Thermoelementen aus ganz feinen zusammengelöteten Drähten (Konstantan — Eisen), deren eine Lötstelle in feine Bohrungen der Stäbe eingesenkt oder auch wohl, mittels Gewichtchen an den Drahtenden, auf den Stab aufgedrückt ist, während die anderen Verbindungen in der umgebenden Luft liegen. Vgl. 43 I.

Vgl. noch Wiedemann und Franz, Pogg. Ann. 89, 497. 1853.

Zurückführung des absoluten L.-V. λ auf das äußere L.-V. η .
Es folgt aus der letzten Gleichung im obigen Beweise:

$$\lambda = \frac{\eta}{q} \frac{l^2}{[\lg \text{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2}$$

Eine genäherte Bestimmung von η/q kann nun so ausgeführt werden: Man erwärmt den Stab gleichmäßig, legt ihn ebenso hin wie vorher und beobachtet nahe der Mitte mit dem Thermoelement zu mehreren Zeiten t, t', \dots die zugehörigen Temperaturüberschüsse $u', u'' \dots$. Die letzteren sollen von derselben Größenordnung gewählt werden, wie die $u_1, u_2 \dots$ oben. Nennt man s die Dichtigkeit, c die sp. Wärme des Stabes (Tab. 2 u. 11), so ist

$$\frac{\eta}{q} = cs \frac{\lg \text{nat } u' - \lg \text{nat } u''}{t' - t}$$

Denn im Zeitelement dt wird pro Längeneinheit des Stabes nach außen abgegeben die Wärmemenge $dQ = \eta u dt$; hierdurch ändert sich die Temp. um $du = -dQ/(qcs) = -\eta u dt/(qcs)$. Folglich ist $du/dt = -\eta u/(qcs)$ und integriert $qcs \lg \text{nat } u = C - \eta t$. Also ist:

$$qcs (\lg \text{nat } u' - \lg \text{nat } u'') = \eta(t' - t), \text{ q. e. d.}$$

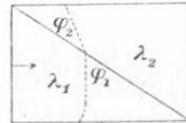
Vergleichung von Platten mittels Schmelzkurven (Voigt).

Zwei aneinander gekittete dünne Platten gleicher Dicke (Fig.) sind mit einer sehr dünnen Schicht eines Körpers von gut charakterisiertem Schmelzpunkte (Elaidinsäure mit etwas Wachs-Terpentin gemischt) überzogen. Durch Anlegen einer von den Kanten, am besten der kürzeren Kante des besseren Leiters, an einen erwärmten guten Leiter (amalgamierten Kupferklotz) entsteht ein Wärmestrom, dessen Isothermen in der Trennungslinie geknickt sind, und zwar gilt im stationären Zustande (Fig.)

$$\lambda_1 : \lambda_2 = \text{tg } \varphi_1 : \text{tg } \varphi_2$$

Die Winkel werden aus den beiderseitigen Tangenten an der Schmelzkurve ermittelt.

Über Ausführung sowie Anwendung auf Kristalle vgl. W. Voigt, Wied. Ann. 64, 95. 1898; Legierungen: F. A. Schulze, Ann. der Ph. 9, 560. 1902.



Absolutes Leitvermögen.

Messungen mit Zeitbestimmung.

Man kombiniert Messungen von örtlichen und zeitlichen Temp.-Änderungen derartig, daß zwei Gleichungen entstehen, aus denen das innere und äußere L.-V. einzeln abzuleiten ist.

a) Der zeitliche Temperaturverlauf wird an zwei Punkten eines Stabes oder Ringes gemessen, der sich abkühlt, nachdem ein Querschnitt erwärmt worden war (F. Neumann).

b) Die eine Fläche eines Würfels oder Stabes wird durch plötzliches Bespülen oder Bestrahlen einer dauernden Temperatur-

änderung ausgesetzt und die Temperatur an Punkten im Innern als Funktion der Zeit gemessen. Das äußere L.-V. hat hier geringen Einfluß (Kirchhoff u. Hansemann).

c) Ein Stabende oder beide Enden werden periodischen Erwärmungen ausgesetzt; die entstehenden Wärmewellen werden in zwei Querschnitten beobachtet (Angström; H. Weber).

d) Ein Stab wird zeitweilig an einem Ende erwärmt und demnächst sich selbst überlassen. Der Temp.-Verlauf wird sowohl während der Erwärmung wie während der Abkühlung an mehreren Punkten gemessen (Lorenz).

Zu *a*: Glage, Ann. d. Ph., 18, 904. 1905. Dasselbst auch die frühere Literatur, besonders H. F. Weber. — Zu *b*: Kirchhoff und Hansemann, Wied. Ann. 9, 1. 1880; Schulze, ib. 66, 207. 1898; Grüneisen, Ann. der Ph. 3, 43. 1900; Giebe, Verh. D. Phys. Ges. 1903, 60. — Zu *c*: Angström, Pogg. Ann. 114, 513. 1861 und 123, 628. 1864; Heinrich Weber, ib. 146, 257. 1872. — Zu *d*: Lorenz, Wied. Ann. 13, 422. 1881. — Ferner: Lees, Phil. Trans. (A) 208, 381. 1908. Eine Zusammenstellung bei Holborn u. Wien, ZS d. Ver. deut. Ing. 40, 45. 1896.

Messung mittels des stationären Zustandes bei elektrischer Heizung (F. K.)

Ein konstanter el. Strom durchfließt einen Metallstab, dessen seitliche Oberfläche gegen Wärmeabgabe möglichst geschützt ist, so daß die Stromwärme durch die in Bädern von konstanter Temp. befindlichen Enden austreten muß. Nachdem die Erwärmung stationär geworden ist, mißt man die Unterschiede der Maximaltemperatur in der Stabmitte gegen zwei beiderseitig gleich weit entfernte Punkte und nimmt aus den beiden nahe gleichen Differenzen das Mittel; es heiße U . Außerdem wird die el. Spannung (Potentialunterschied) V zwischen den beiden äußeren Punkten gemessen; vgl. 101 bis 103.

Dann ist, wenn α das el. L.-V., (Beweis s. unten)

$$\lambda/\alpha = \frac{1}{8} V^2/U.$$

α ermittelt man gleich bei demselben Versuch als $\alpha = i \cdot 2l/(qV)$, wo i die Stromstärke, $2l$ der Abstand zwischen den Punkten I und III und q der Querschnitt des Stabes ist. i in \mathcal{A} , V in \mathcal{V} , l und q durch cm gemessen gibt α in $\Theta^{-1} \text{cm}^{-1}$. In dem so berechneten λ ist als Wärme- (Arbeits-)Einheit die Wattsekunde angenommen. Durch Multiplikation mit deren Verhältnis zur gr-Kalorie 0,239 (Anh. 30) wird λ in gewöhnlichem Maße erhalten.

Beweis der Formel. Das Element dx des Stabes hat den Widerstand $dx/(xq)$, erhält also in 1 sec die Stromwärme $i^2 \cdot dx/(xq)$ Wattsec. Durch Wärmeleitung gibt es ab die Wärmemenge $-\lambda q(d^2u/dx^2)dx$. Beide Mengen sind im stationären Zustande identisch, also folgt $-\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{i^2}{\lambda x q^2}$, als erstes Integral $-\frac{du}{dx} = \frac{i^2}{\lambda x q^2} x + C$ und als zweites $-u = \frac{i^2}{\lambda x q^2} \cdot \frac{x^2}{2} + Cx + C'$. Werden u und x von dem Maximalpunkt als Nullpunkt gezählt, so ist, weil daselbst $du/dx = 0$ ist, nach der ersten Integralgleichung $C = 0$, und nach der zweiten auch $C' = 0$, weil für $x = 0$ auch $u = 0$ sein soll. So entsteht $-u = \frac{i^2}{\lambda x q^2} \cdot \frac{x^2}{2}$, also für jeden der beiden äußeren Punkte die (negative) Differenz gegen die Mitte $U = \frac{i^2}{\lambda x q^2} \cdot \frac{l^2}{2}$. Der Widerstand zwischen beiden Punkten ist $2l/(xq)$, also $i = \frac{1}{2} \sqrt{V x q/l}$. Dies eingesetzt kommt $U = \frac{1}{8} x V^2 / \lambda, q. e. d.$

Über die Ausführung, Berücksichtigung der Veränderlichkeit von λ und x , Elimination des Restes äußerer Wärmeleitung vgl. F. K., Ann. der Ph. 1, 145. 1900 und besonders Jaeger und Diesselhorst, Wiss. Abh. d. P. T. Reichsanst. III, 269. 1900.

Schlechte Leiter. Man pflegt Platten, bei bekannter Temp. ihrer Oberflächen, stationär quer durchströmen zu lassen. Kalorimetrische Messung der durchgehenden Wärmemenge gibt absol. L.-V.; Focke, Wied. Ann. 67, 132. 1899, nach Voigt. Platten, die nur verglichen werden sollen, schichtet man aufeinander; H. F. Weber sowie Christiansen l. c. unten. — S. auch Lees, Phil. Tr. (A) 204, 433. 1905. — Viele Lit. bei Chwolson, III, 404.

Flüssigkeiten. Die Messungen, grundsätzlich ebenso ausführbar wie an festen Körpern, werden durch die Konvektion der Wärme mittels Strömungen erschwert. Über die Methoden, die sich je nach der Anwendung eines veränderlichen oder eines stationären Zustandes unterscheiden, s. besonders H. F. Weber, Wied. Ann. 10, 668 u. 11, 345. 1880; Christiansen, ib. 14, 23. 1881. Ausführliche Literaturangabe und Resultate in Winkelmann's Handbuch, 2. Aufl. III, 514 ff. 1906; Wüllner, 5. Aufl. II, 304. 1896; Chwolson l. c.; auch Lees, Phil. Trans. (A) 191, 399. 1898.

Gase. Bei der Messung der kleinen (bis hinab zu einigen mm Quecksilber vom Drucke unabhängigen, mit wachsender Temperatur sinkenden) Leitung ist außer der Strömung die Strahlung zu eliminieren. Zu ersterem Zweck dient die Anwendung kleiner Dimensionen und besonders geringer Dichte. Die Strahlung läßt sich nach vollständigem Evakuieren bestimmen (Kundt u. Warburg). Literatur z. B. bei Winkelmann oder Wüllner (s. oben); auch Chwolson III, 406. Bezüglich der Messung mit stationärem Zustand besonders Schleiermacher, Wied. Ann. 34, 623. 1888; auch Schwarze, Diss. Halle 1902; Günther, ib. 1906. Mit veränderlichem Zustand Kutta, Wied. Ann. 54, 104. 1895; Pauli, Ann. d. Ph. 23. 907. 1907.

Wärmestrahlung siehe 72a.