

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel III. Spezifische Wärme fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen

woraus sich die in obiger Tabelle an erster Stelle unter „beob.“ verzeichneten Dissoziationsgrade ableiten; der unter „ber.“ befindliche Dissoziationsgrad folgt aus obiger thermodynamischer Formel und führt zum Werte

$$E = 1,2325 \text{ Volt,}$$

der natürlich mit dem obenstehenden, früher von v. Wartenberg und mir berechneten Werte praktisch identisch ist.

Kapitel III.

Spezifische Wärme fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen.

1. **Allgemeines.** Die Gleichungen (7), die den Inhalt meines Wärmesatzes bilden, stellten zugleich ein neues experimentelles Problem, nämlich die Bestimmung spezifischer Wärmen bis zu möglichst tiefen Temperaturen herab; denn nur wenn wir die spezifischen Wärmen kennen, können wir mit Hilfe der beiden bekannten Wärmesätze die Größen A und U , die aus mannigfachen Gründen einer direkten Messung bei sehr tiefen Temperaturen fast immer ganz unzugänglich sind, mit voller Sicherheit auch bei tiefen Temperaturen rechnerisch ermitteln und so den neuen Wärmesatz prüfen.

Der Unterschied zwischen „fest“ und „flüssig“ verwischt sich bekanntlich bei tiefen Temperaturen in vielen Punkten; feste Körper, wie Quarzglas und gewöhnliches Glas, sind z. B. als unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassen, trotzdem sie, wie kristallinische Stoffe, Verschiebungselastizität besitzen (Tammann). Es erscheint durchaus möglich, sei es dadurch, daß man die Methodik der Unterkühlung ausbaut, sei es auf indirektem Wege, etwa dadurch, daß man adsorbierte Flüssigkeiten untersucht, ganz allgemein sich die Kenntnis des Energieinhalts unterkühlter Flüssigkeiten zu verschaffen. Bei verdünnten Gasen hingegen tritt zu anderen Schwierigkeiten noch der Umstand, wie es scheint, gebieterisch entgegen, daß eine beliebige Unterkühlung unter den Kondensationspunkt nie möglich ist; dafür aber sieht es (vgl. Kap. XIV) hier um so hoffnungsvoller aus, durch theoretische Arbeit diese Lücken auszufüllen.

So ging ich also daran, die Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen zu vervollkommen; ich glaube, diese Aufgabe gelöst zu haben, und im nächsten Kapitel werden wir sehen, daß die hier gewonnenen Resultate unseren Anschauungen über den Energieinhalt fester Stoffe und darüber hinaus über die Theorie des festen Zustandes überhaupt eine entscheidende Wendung gegeben haben.

Dank den Arbeiten von Behn, Tilden, Dewar u. a. war zwar schon einiges über das Verhalten der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen bekannt; es fehlte aber an einer Methode, die nicht nur den mittleren Energieinhalt über ein größeres Temperaturintervall, sondern die wahre spezifische Wärme bis zu möglichst tiefen Temperaturen lieferte.

Es war übrigens von vornherein keineswegs sicher, daß die Aufgabe lösbar war, vielmehr war es denkbar, daß bei tiefen Temperaturen Verzögerungserscheinungen, etwa durch eine große Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bedingt, hier jede Messung hätten unmöglich machen können. Derartige Schwierigkeiten sind nicht aufgetreten; wie speziell die Untersuchungen von Eucken (82) lehren, hat die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen umgekehrt sogar die Tendenz stark anzusteigen; da ferner gleichzeitig die Wärmekapazität rapide sinkt, so findet sogar bei tiefen Temperaturen ein äußerst rascher Ausgleich von Temperaturdifferenzen statt, eine für die Genauigkeit der Kalorimetrie äußerst günstige Erscheinung.¹

Im Verein mit meinen Mitarbeitern konstruierte ich zwei Arten von Kalorimetern, das Kupferkalorimeter und das Vakuumkalorimeter; da für unsere Zwecke besonders der letztere Apparat von Bedeutung geworden ist, so sei er in seinen verschiedenen Formen eingehender beschrieben.

2. Das Kupferkalorimeter. Die erste Beschreibung dieses Apparats findet sich bei W. Nernst, F. Koref und F. A. Lindemann (36); eine eingehende Gebrauchsanweisung gab dann später Koref (60), der eine große Anzahl vortrefflicher Messungen damit ausgeführt hat. Später setzten A. S. Russell (79a) und Ewald (99) diese Arbeiten fort; bei der Untersuchung von Ammoniumverbindungen fand letzterer die merkwürdige Erscheinung, daß hier in gewissen Temperaturgebieten ein vorübergehender Abfall der spezifischen Wärme mit der Temperatur stattfindet, was auf innere Umlagerungen im Ammoniumradikal hindeutet.

1) Es ist nicht ohne Interesse, daß bei tiefen Temperaturen die Wärme- strömung dem Strömen von Elektrizität in guten Leitern immermehr vergleichbar wird; wenn durch starke Abkühlung alle Gase verschwunden sind und die Strahlung minimal geworden ist, kann man z. B. durch einen Kupferdraht praktisch quantitativ Wärme leiten und z. B. Wärmeleitung in der Wheatstone'schen Brücke messen. Da höchstwahrscheinlich die Wärme Trägheit besitzt, könnte sogar bei sehr tiefen Temperaturen und dadurch bedingter sehr guter Leitfähigkeit unter Umständen eine oszillatorische Entladung thermischer Potentialdifferenzen möglich werden.

In gewisser Hinsicht als Vorläufer des Kupferkalorimeters seien die von Schottky (22) und Schlesinger (20) ausgearbeiteten Kalorimeter erwähnt.

Das Kupferkalorimeter arbeitet nach dem Prinzip des Mischungskalorimeters; an Stelle der Kalorimeterflüssigkeit tritt ein thermisch gut isolierter Kupferblock, der zur Aufnahme der erwärmten oder abgekühlten zu untersuchenden Substanz eine längliche Höhlung besitzt. Die Temperaturänderung des Blocks wird mit Hilfe von Thermoelementen gemessen; infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupfers hat er stets überall praktisch die gleiche Temperatur. Zur besseren Wärmeisolation befindet er sich in einem doppelwandigen evakuierten und versilberten Glasgefäß.

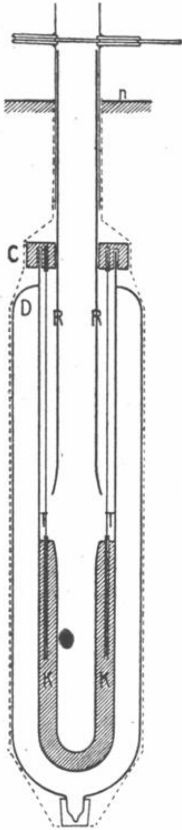


Fig. 3.

Die Anordnung des ganzen Apparates zeigt Fig. 3. *K* bedeutet den Kupferblock, der etwa 400 g wiegt, er steckt in dem Vakuumgefäß *D*; *T* sind die Thermoelemente. Die unteren Lötstellen befinden sich in kleinen dünnwandigen Glasröhrchen, die in den Kupferblock eingelassen sind; des besseren Wärmeaustausches wegen ist die untere Hälfte der Glasröhrchen innen mit Woodschem Metall ausgefüllt und außen damit umgeben. Die anderen Lötstellen befinden sich in einem anderen, ringförmig gestalteten Kupferblock *C*, der den oberen Abschluß des Vakuumgefäßes bildet. Durch seine Öffnung geht ein Glasrohr *R*, das zur Einführung der zu untersuchenden Substanz dient und oben durch einen Schieber verschlossen werden kann.

Der ganze Apparat taucht bis *n* in ein Bad von konstanter Temperatur; meistens wurde Eis oder feste Kohlensäure hierzu benutzt. So wird die Temperatur des oberen Kupferblocks konstant gehalten. Da die Abdichtung Schwierigkeiten machte, wurde der ganze Apparat von einer wasserdichten, aus dünnem, passend verlötetem Kupferblech gefertigten Hülle umgeben, wie in der Figur punktiert gezeichnet.

Die in dem Kupferblock *K* durch das Hineinbringen der Substanz hervorgerufene Temperaturveränderung gegen den Kupferblock *C* wurde bestimmt durch zehn hintereinander geschaltete Thermoelemente Kupfer-Konstantan, deren elektromotorische Kraft

mit Hilfe eines Millivoltmeters von Siemens u. Halske gemessen wurde. Da diese Instrumente, nötigenfalls mit einer Lupe, eine sehr genaue Ablesung gestatten, so konnte ein solches anstatt eines Spiegelgalvanometers Verwendung finden.

Es ist wünschenswert, daß die den Kalorimeterblock umgebende Glaswand, die natürlich möglichst dünnwandig gewählt wird, mit diesem in gutem thermischen Kontakt steht. Andernfalls beobachtet man leicht Unregelmäßigkeiten des Temperaturganges. Der Block wurde deshalb mit Woodschem Metall in das Vakuumgefäß eingekittet. Zu diesem Zweck wurde etwas Woodsches Metall in das Vakuumgefäß getan, der Block beim Einsetzen von innen elektrisch geheizt und hierauf geeignet tief in das Woodsche Metall eingedrückt.

Die zu untersuchenden Substanzen befanden sich in dünnwandigen Silbergefäßen, die nur wenige Gramm wogen und deren Kapazität daher nur mäßige Beträge besaß. Die Silbergefäße paßten genau in die Höhlung des Kalorimeters. Zur genauen Bestimmung der Temperatur vor dem Hineinbringen in das Kalorimeter wurde ein Thermolement in ein in die Mitte des Gefäßes eingelötetes Silberröhrchen hineingesteckt. Die Gefäße wurden nötigenfalls durch Verlöten des Deckels vollständig geschlossen (z. B. beim Kalziumoxyd). In einigen wenigen Fällen wurde die Substanz erst in ein dünnwandiges zugeschmolzenes Glasröhrchen eingeschlossen (z. B. Quecksilber, Brom).

Die Geschwindigkeit des Temperatenausgleiches läßt sich noch dadurch fördern, daß man die innere Höhlung des Kupferblocks mit Wasserstoff anstatt mit Luft gefüllt erhält.

Betreffs der Vorrichtungen, um die in den Kupferblock zu bringende Substanz auf eine bekannte höhere oder niedrigere Temperatur zu bringen, vergleiche die oben angegebene Arbeit von Koref und die andere erwähnte Literatur. Ist der Apparat einmal richtig aufgebaut, so läßt sich rasch und dabei überaus genau damit arbeiten. Nicht nur zur Bestimmung von Wärmekapazitäten, sondern allgemein, wenn es sich um die kalorimetrische Bestimmung kleiner Energiemengen handelt, dürfte er brauchbar und meistens dem Eiskalorimeter vorzuziehen sein.¹

Auf der anderen Seite liefert er die spezifische Wärme nur als Mittelwert über ein mehr oder weniger großes Temperaturinter-

1) Wie A. Magnus (Physik. Zeitschr. 1913, S. 5) zeigen konnte, ist das Kupferkalorimeter auch zur Untersuchung spezifischer Wärmen bei hohen Temperaturen brauchbar, wenn man einen großen Kupferblock verwendet.

vall und bei sehr tiefen Temperaturen, z. B. bei der des siedenden Wasserstoffs, dürfte seine hier noch nicht erprobte Verwendung Schwierigkeiten bieten. Weit in diesen Richtungen überlegen ist der nachfolgend beschriebene Apparat, der wohl eine in experimenteller Hinsicht völlig befriedigende Lösung des Problems darstellt.

3. Das Vakuumkalorimeter; erste Form. Das Prinzip der diesem Apparat zugrunde liegenden Methode besteht einfach darin, daß die zu untersuchende Substanz selber als Kalorimeter dient und durch einen Platindraht, dem eine gemessene Quantität elektrischer Energie zugeführt wird, um einige Grade (oder auch weniger) erwärmt wird; diese Erwärmung wird ebenfalls durch den Platindraht bestimmt, indem er zugleich als Widerstandsthermometer dient.

Wegen des Einflusses der Umgebung würde sich aber unter gewöhnlichen Umständen (von gutleitenden Metallen abgesehen) ein Wärmegefälle innerhalb des Kalorimeters herstellen, durch welches jede genaue Messung vereitelt werden würde. Um diesem Umstande zu entgehen, befindet sich das Kalorimeter in einem möglichst guten Vakuum; da bei tiefen Temperaturen der Einfluß der Strahlung verschwindend klein wird, so läßt sich hier stets eine so vortreffliche Wärmeisolation erzielen, daß obige Fehlerquelle völlig zurücktritt; in einzelnen Fällen gelingt es sogar, den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung praktisch auf Null herunterzudrücken, doch ist dies natürlich zur Ausführung guter Messungen keine Vorbedingung, es genügt nämlich (kurz ausgedrückt), daß die Abkühlungszeiten groß sind gegen den Zeitraum, der zur Herstellung gleichmäßiger Temperatur im Kalorimeter erforderlich ist.

Übrigens hat schon Gaede¹ nach einer ähnlichen Methode mit Metallen gearbeitet, doch ohne Verwendung eines Vakuums, ohne welches die hier beschriebenen Versuche nicht ausführbar gewesen wären.

Mein damaliger Privatassistent, Dr. A. Eucken (23), unternahm (1909) auf meine Anregung die Durchbildung obiger Methode und er hat diese Aufgabe so vortrefflich gelöst, daß ihm die Klarstellung aller wesentlichen Punkte, auf die es ankam, gelungen ist.

Nachdem so der Weg als vollkommen gangbar erwiesen war, unternahm ich (47), von meinem Privatassistenten Dr. Pollitzer in verständnisvollster Weise unterstützt, die weitere Ausarbeitung

1) W. Gaede, Physik. Zeitschr. 4. 105 (1902).

der Methode, speziell für das Gebiet tiefster Temperaturen, und führte eine große Anzahl Messungen aus, auf deren Resultate wir noch öfters zurückkommen werden.

In Fig. 4 bedeutet *K* das eigentliche Kalorimeter, das an den beiden Zuführungsdrähten aufgehängt ist; dasselbe befindet sich in einem birnenförmigen Gefäß, das durch eine Gaedepumpe und meistens auch noch durch in flüssiger Luft abgekühlte und vorher im Vakuum sehr stark¹ ausgeglühte Kokosnußkohle möglichst gut evakuiert wird. Die Widerstandsmessung erfolgte mit Hilfe einer kalibrierten Stöpselbrücke; die zugeführte Energie wurde mit Präzisionsvolt- und Ampere-
metern bestimmt, wobei natürlich der das Voltmeter durchfließende Strom von den Angaben des Strommessers abgezogen wurde.

Als Kalorimetergefäße kamen die drei nachfolgend abgebildeten Formen zur Verwendung.

Metalle konnten ihrer guten Wärmeleitung wegen ohne jede weitere Umhüllung einfach in Gestalt eines Blocks benutzt werden; derselbe hatte zylindrische Ge-

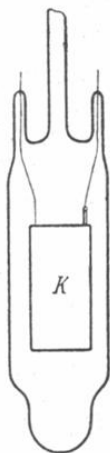


Fig. 4.

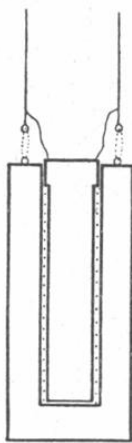


Fig. 5.

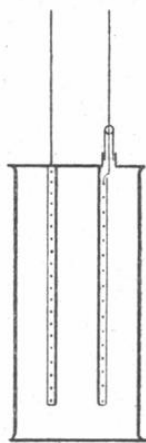


Fig. 6.

stalt und war mit einer Bohrung versehen, in die ein aus gleichem Metall gefertigter und mit Platindraht umwickelter Dorn eingesetzt wurde. Zur Isolierung diente dünnes, paraffiniertes Papier; der sehr kleine Zwischenraum zwischen Dorn und Block wurde mit Paraffin ausgegossen. Der obere Teil des Dorns war etwas dicker, so daß er in die Bohrung eingeschlagen werden konnte, um den Wärmeausgleich durch guten Kontakt zu befördern (Fig. 5, ca. $\frac{1}{2}$ nat. Größe).

Nichtmetallische Substanzen wurden in das Fig. 6 gezeichnete Silbergefäß gefüllt; dasselbe trägt die Platinwicklung an einem innen angelöteten Silberrohr,* durch welches zugleich der Wärmeausgleich

1) Die Kohle befand sich in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Kaliglas, das mittels einer besonderen Glaszusammensetzung an die übrigen Glasteile angeschmolzen war, und konnte so bis auf Rotglut erhitzt werden; bequemer ist jedoch die Verbindung der beiden verschiedenen Glassorten mittels eines Schliffs mit Quecksilberdichtung, selbst Verkittung mit gutem weißen Siegellack genügt.

befördert wird. Die Wicklung geschah wie oben beschrieben; zur Isolation diente teils Schellack, teils Aspinallack und Seidenpapier. Der Platindraht wird mit einem Ende an das Silbergefäß gelötet; das andere geht isoliert durch ein an das Silbergefäß angelötetes Platinröhrchen, dessen Ende mit Einschmelzglas luftdicht verschlossen wird. Zum weiteren Schutze der Platinwicklung wird um das innere Rohr noch Stanniol herumgewickelt. Es ist unbedingt nötig, daß im Innern des Silbergefäßes zur Beförderung des Temperaturausgleichs Luft vorhanden ist; es wurde daher nach Einfüllen der Substanz der untere Deckel sorgfältig verlötet. Trat gelegentlich eine Undichtigkeit des Silbergefäßes auf, so verriet sich dies durch ein starkes Ansteigen der Temperatur des Platindrahtes während der Heizung und durch den überaus langsamen Wärmeausgleich.

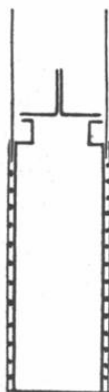


Fig. 7.

Die dritte Form (Fig. 7) ist nur unwesentlich von der zweiten verschieden; sie wurde hauptsächlich für die Versuche mit flüssigem Wasserstoff gewählt, weil sie sich in bedeutend kleineren Dimensionen ausführen läßt. Der Platindraht ist außen um das zylindrische Silbergefäß gewickelt und, um Wärmeverluste zu vermeiden, nochmals mit Silberfolie umgeben, die an den Rändern des besseren Wärmekontakts wegen verlötet war; diese Form hat den Vorteil, daß der Platindraht nicht vakuumdicht in das Innere des Silbergefäßes einzuführen war. In kleinen Dimensionen und bei tiefen Temperaturen bewährte sich diese Form des Kalorimeters vortrefflich. — Die Wärmekapazität der Silbergefäße konnte zwar recht genau durch Rechnung ermittelt werden, doch wurde sie außerdem durch eine Reihe Messungen bei verschiedenen Temperaturen direkt bestimmt, indem das betreffende Gefäß leer in die Glasbirne eingeschmolzen wurde.

Die beiden zuerst beschriebenen Kalorimeterformen wurden bis zur Temperatur der flüssigen Luft herab, deren Siedepunkte durch Absaugen noch um ca. 20° vermindert werden konnte, benutzt. Diese Versuche wurden größtenteils während des Winters 1909/10 ausgeführt. Auf Grund der hier gewonnenen Erfahrungen erschien es verlockend, die Messungen bis zur Temperatur des siedenden Wasserstoffs fortzuführen.

An der Versuchsanordnung selber war nichts zu ändern, indem die bereits beschriebene Methode, wie zu erwarten, auch bei diesen Temperaturen jede nur irgend wünschenswerte Präzision lieferte. Schwierigkeiten machte allerdings die Eichung des benutzten Platin-

drahtes, doch gelang es schließlich, eine Anzahl Temperaturpunkte sicher festzulegen und durch eine so brauchbare Formel zu vereinigen, daß daraus der in dem Gebiet von 20 bis 40° abs. sehr stark variable Temperaturkoeffizient, auf den es wesentlich ankommt, mit ausreichender Genauigkeit abgeleitet werden konnte (vgl. auch weiter unten).

Die ersten Versuche stellte ich mit Bombenwasserstoff an, der in kleinen selbstgebauten Apparaten verflüssigt wurde; auf die Konstruktion dieser Apparate, die an anderer Stelle beschrieben wurden (57), will ich hier nicht eingehen und nur bemerken, daß ich bei diesen die Einrichtung getroffen habe, das evakuierte Glasgefäß, welches die zu untersuchende Substanz enthält, unmittelbar in den Verflüssigungsraum selber zu bringen; indem so ein Umfüllen des Wasserstoffs vermieden wurde, gelang es, mit wenigen Gramm flüssigen Wasserstoffs auszukommen; die Versuche mit diesem Apparat gehen so einfach und glatt, daß man fortlaufend Messungen ohne besondere Mühewaltung und Kosten auszuführen in der Lage ist. Natürlich läßt sich, wie es im Wesen der von mir benutzten Methode liegt, durch sukzessive Erwärmung von der tiefsten Temperatur aufwärts der Verlauf der wahren spezifischen Wärme ohne weiteres bis zu viel höheren Temperaturen ermitteln.

Um auch für andere Zwecke mit größeren Mengen flüssigen Wasserstoffs arbeiten zu können, wurde ein Kompressor aufgestellt, wie er den bekannten Luftverflüssigungsapparaten kleinsten Formates von Linde mitgeliefert wird, und zwar wurde mir ein solcher entgegenkommend von Herrn Rubens zur Verfügung gestellt. Derselbe komprimiert pro Stunde ca. $2\frac{1}{2}$ cbm Wasserstoff bis auf 150 bis 200 Atm.; der oben erwähnte Apparat zur Wasserstoffverflüssigung verflüssigte etwa ein Zehntel davon und lieferte somit pro Stunde 300 bis 400 ccm flüssigen Wasserstoff. Der große Vorteil der Kompressionsanlage besteht darin, daß man aus einer käuflichen Wasserstoffbombe mit Hilfe des Kompressors fast den gesamten Inhalt verflüssigen kann, während man, wenn man lediglich mit dem Druck des Bombenwasserstoffs arbeitet, alles in allem höchstens $\frac{1}{20}$ verflüssigen kann und den übrigen Wasserstoff nutzlos entweichen lassen muß.

Nachdem die Kompressionsanlage aufgestellt war, erschien es bequemer, das Fig. 4 gezeichnete Glasgefäß genau wie beim Arbeiten mit flüssiger Luft einfach in ein Vakuumgefäß zu tauchen, das 200 bis 300 ccm flüssigen Wasserstoff enthielt. Auch wurde das Vakuum, was gerade für die Versuche bei tiefsten Temperaturen sich als wesentlich herausstellte, noch dadurch verbessert, daß ein

seitlich angesetztes Rohr, welches, wie oben beschrieben, Holzkohle enthielt, in ein kleines Vakuumgefäß mit flüssigem Wasserstoff getaucht wurde.

Bei diesen Versuchen mußte natürlich das Silbergefäß, welches die zu untersuchende Substanz enthielt, anstatt mit Luft mit Wasserstoff gefüllt werden, um schnellen Temperatúrausgleich zu erzielen; hierzu befand sich in dem Deckel ein Kapillarröhrchen aus Silber, welches nach der Füllung mit Wasserstoff rasch durch einen Tropfen Lot luftdicht verschlossen wurde. Auch mußte das Glasgefäß, welches das Kalorimeter enthielt, anfänglich mit Wasserstoff von ca. 1 cm Druck gefüllt werden, der abgepumpt wurde, nachdem die Temperatur des Kalorimeters hinreichend gesunken war.

Übrigens muß gerade bei den Versuchen bei den allertiefsten Temperaturen das Vakuum besonders gut sein, wenn man mit einem sehr kleinen Temperaturgang des Kalorimeters zu arbeiten wünscht. Es erklärt sich dies daraus, daß die benutzte Pumpe nur bis zu einem bestimmten Druck auspumpt und daß daher die Gasdichte und somit die für die Wärmeleitung bei kleinen Drucken maßgebende Zahl der Moleküle in dem Glasgefäß, welches das Kalorimeter enthält, bedeutend größer ist, als der Leistung der Pumpe entspricht. Es kommt hinzu, daß die Wärmekapazität des Kalorimeters häufig auf einen sehr kleinen Bruchteil derjenigen bei höheren Temperaturen sinkt und daß daher das Kalorimeter auch bei kleiner Wärmeleitung der Umgebung viel rascher seine Temperatur ändert. Bei sorgfältigem Arbeiten genügt die bekannte Gaedescche rotierende Quecksilberpumpe, aber die letzte Genauigkeit läßt sich, wenigstens bei sehr tiefen Temperaturen, nur dann erzielen, wenn man, wie schon oben beschrieben, durch von flüssigem Wasserstoff abgekühlte Kohle praktisch alles Gas aus der Umgebung des Kalorimeters entfernt.

Bei einem derartigen Vakuum reicht es beim Arbeiten mit flüssigem Wasserstoff aus, wenn, nachdem das Kalorimeter einmal abgekühlt ist, nur noch eine kleine Menge flüssigen Wasserstoffs auf dem Boden des Vakuumgefäßes sich befindet, weil der verdampfende kalte Wasserstoff eine gute Wärmeleitungsfähigkeit besitzt. Selbst nachdem aller Wasserstoff verdampft ist, können dann die Messungen bei immer steigenden Temperaturen, die den sukzessiven Erwärmungen des Kalorimeters entsprechen, ruhig fortgesetzt werden, und es wird so ermöglicht, wenn zur rechten Zeit das äußere Gefäß mit flüssigem Wasserstoff der Reihe nach durch solche mit flüssiger Luft, Kohlensäurebad, Eisbad ersetzt werden, in einer fortlaufenden Versuchsreihe die wahren spezifischen Wärmen

von $T = 15$ (Temperatur von stark abgepumpten flüssigen Wasserstoffs) bis zu Zimmertemperatur hinauf zu bestimmen.

4. Temperaturmessung. Bei günstigen Versuchsbedingungen hängt die Genauigkeit der Messungen wesentlich nur ab von der Genauigkeit, mit welcher der benutzte Platindraht geeicht ist. Es genügt nicht, eine Probe des betreffenden Drahtes einmalig zu eichen, sondern es müssen für jedes benutzte Kalorimeter mindestens noch einige Kontrollbestimmungen ausgeführt werden, weil die Temperaturabhängigkeit des Drahtes ein wenig durch die Art seiner Einbettung beeinflußt wird. Folgende Wege wurden eingeschlagen:

1. Als Fixpunkte dienten außer der Temperatur des schmelzenden Eises die Siedepunkte der festen Kohlensäure¹, des Sauerstoffs² und des Wasserstoffs³, und zwar wurden die ersten beiden Substanzen in möglichst reinem Zustande in das vortreffliche von Stock⁴ beschriebene Thermometer gefüllt, während im letzten Falle es sich zweckmäßiger erwies, den im Vakuumgefäß befindlichen Wasserstoff bei verschiedenen Drucken sieden zu lassen. Es konnten so nicht nur die Widerstände selber bei den Fixpunkten, sondern auch aus den bekannten Dampfspannungskurven der erwähnten drei Stoffe die Temperaturkoeffizienten des Widerstandes in der Nähe dieser Fixpunkte mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

2. Zur weiteren Ergänzung wurden eine Anzahl luftthermetrischer Messungen gemacht, deren Einzelheiten hier jedoch nicht beschrieben werden sollen.

3. Ferner wurde der benutzte Platindraht mit einem aus reinstem Bleidraht hergestellten Widerstand verglichen; hier kommt die sehr regelmäßige Kurve, die Blei nach den Messungen von Kamerlingh-Onnes⁵ zeigt, sehr zu statten und es zeigte sich außerdem noch, daß das von mir benutzte, von Kahlbaum bezogene reine Blei an den erwähnten Fixpunkten die gleichen Widerstände aufwies, wie sie Kamerlingh-Onnes gefunden hatte.

4. Schließlich ergab sich eine einfache empirische Regel (49), um die Widerstandskurve meines Platins an diejenige der von Kamerlingh-Onnes u. Clay benutzten Platinsorten anzuschließen. Bezeichnet man nämlich den Widerstand zweier Platinsorten mit w_1

1) L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. 245 (1901).

2) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. from the Phys. Lab. Leiden, No. 107 (1908).

3) M. W. Travers, Experim. Untersuch. von Gasen, Braunschweig 1905, S. 266.

4) A. Stock, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39. 2066 (1906); zweckmäßig ist die von H. v. Siemens (91) gegebene Form.

5) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. No. 99 (1907).

und w_2 und setzt, wie üblich, den Widerstand bei 0° gleich 1,000, so gilt die Gleichung

$$(8) \quad W_1 = \frac{W_2 - \alpha}{1 - \alpha},$$

worin das von der Temperatur unabhängige α klein gegen eins sein muß, was natürlich bei einigermaßen reinen Platinsorten immer der Fall ist; für die Temperaturkoeffizienten folgt

$$\frac{dW_1}{dT} = \frac{dW_2}{dT} \cdot \frac{1}{1 - \alpha}.$$

Es hat sich für frei ausgespannte oder locker aufgewickelte Platinsorten die obige Regel hinreichend bewährt; sie gilt jedoch nicht für in Quarz eingeschmolzenes Platin (Widerstandsthermometer von Heraeus) und erleidet auch kleine Ungenauigkeiten, wenn der Draht in einen festen Lack eingebettet wird. —

Durch Benutzung der obigen vier Wege und ferner durch Kombination meiner Eichungen mit den vielseitigen Untersuchungen von Kamerlingh-Onnes erhielt ich folgende Tabelle, deren Zahlen teils durch Rechnung, teils durch graphische Interpolation gewonnen wurden und natürlich nur für eine Platinsorte gelten:

Tabelle II. Widerstandskurve von Platin.

T	Platin		T	Platin	
	W	$10^3 \frac{dW}{dT}$		W	$10^3 \frac{dW}{dT}$
2	0,0091	(0,00)	90	0,2507	4,27
4	0,0091	(0,00)	100	0,2934	4,25
6	0,00915	(0,04)	110	0,3360	4,23
8	0,00925	(0,10)	120	0,3782	4,21
10	0,00955	(0,18)	130	0,4205	4,19
12	0,0100	(0,27)	140	0,4624	4,18
14	0,0106	0,39	150	0,5040	4,15
16	0,0114	0,52	160	0,5450	4,13
18	0,01255	0,67	170	0,5862	4,10
20	0,0140	0,85	180	0,6270	4,07
25	0,0195	1,28	190	0,6676	4,05
30	0,0270	1,91	200	0,7080	4,04
35	0,0365	2,40	210	0,7483	4,03
40	0,0490	2,90	220	0,7885	4,02
45	0,0648	3,38	230	0,8287	4,00
50	0,0834	3,72	240	0,8887	3,98
60	0,1235	4,02	250	0,9284	3,97
70	0,1650	4,20	260	0,9681	3,96
80	0,2080	4,28	270	0,9877	3,95
			273,1	1,0000	3,94

In neuester Zeit haben Eucken und Schwers (84) einige Messungen mit dem Vakuumkalorimeter angestellt, die speziell die Prüfung des T^3 -Gesetzes von Debye (vgl. nachfolgendes Kapitel) zum Gegenstand hatten und bei denen in Rücksicht auf diesen Zweck bei tiefsten Temperaturen höchste Genauigkeit anzustreben war (bei thermodynamischen Rechnungen spielen meistens die spezifischen Wärmen wegen ihre Kleinheit gerade in diesem Gebiete eine nebensächliche Rolle). Es wurde im wesentlichen die oben beschriebene Methode benutzt, nur wurde die Heizung mit einem Konstantandraht bewirkt, während die Temperaturmessung durch einen Bleidraht erfolgte, dessen Widerstandskurve bei sehr tiefen Temperaturen eine besser geeignete Form besitzt, als beim Platin der Fall ist. Aus den Messungen von Kamerlingh-Onnes und Clay wurde von oben genannten Autoren folgende Tabelle berechnet, die durch Umrechnung mit Hilfe der α -Regel (S. 30) auf die von ihnen benutzte Bleisorte bezogen wurde:

Tabelle III. Widerstandskurve von Blei.

T	W	$10^3 \frac{dW}{dT}$	T	W	$10^3 \frac{dW}{dT}$
14	0,01212	2,48	45	0,12638	3,95
16	0,01733	2,73	50	0,14598	3,90
18	0,02305	2,98	55	0,16537	3,86
20	0,02928	3,24	60	0,18458	3,82
22	0,03603	3,40	65	0,20354	3,78
24	0,04325	3,71	70	0,22236	3,75
26	0,05082	3,85	75	0,24105	3,73
28	0,05862	3,93	80	0,25968	3,72
30	0,06654	3,97	85	0,27825	3,71
35	0,08652	4,01	90	0,29676	3,70
40	0,10653	3,99	273,1	1,0000	—

Man erkennt sofort, daß bei tiefen Temperaturen die Interpolation von $\frac{dW}{dT}$ viel sicherer beim Blei als beim Platin erfolgen kann.

5. Das Vakuumkalorimeter; zweite Form. Bei der ersten Form wurde das Kalorimeter mit Hilfe eines Platindrahtes elektrisch geheizt, der zugleich als Widerstandsthermometer diente. Die Messungen sind so genau, wie man einerseits die durch eine bekannte elektrische Energiezufuhr hervorgerufene und nötigenfalls wegen Wärmeverluste korrigierte Widerstandsänderung ermitteln kann und wie andererseits der Temperaturkoeffizient des benutzten Platindrahts in dem betreffenden Temperaturbereich bekannt ist.

Nun ist, wie schon oben betont, bei tiefen Temperaturen dieser Temperaturkoeffizient von einem für die Genauigkeit der Messung nicht sehr günstigen Verhalten; er hat in der Gegend von 80° abs. ein ziemlich steiles Maximum, um unterhalb 40° ganz rapide abzufallen. Trotz sorgfältigster Eichung, die übrigens in den Temperaturgebieten von 25 bis 45° abs. wegen Mangels an Fixpunkten ihre Schwierigkeiten hat, bleiben natürlich kleine Unsicherheiten bestehen. Eine Unbequemlichkeit liegt ferner darin, daß bei Zufuhr der elektrischen Energie der Platindraht seinen Widerstand stark ändert und daß daher die genaue Ermittlung der zugeführten elektrischen Energie, wenn auch durchaus möglich, so doch immerhin etwas umständlich wird.

Diese Nachteile lassen sich nun allerdings sämtlich umgehen und schon durch Anwendung von Bleidraht anstatt Platindraht stark vermindern, aber der Wunsch nach einem einfacheren Verfahren bleibt bestehen. Die Aufgabe, den Verlauf der spezifischen Wärme für eine große Anzahl Stoffe mit möglichster Vollständigkeit festzulegen, ist ja wichtig, sowohl hinsichtlich jeder künftigen Theorie des festen Aggregatzustandes, die offenbar auf Grund des Verhaltens bei tiefen Temperaturen sich weiter entwickeln wird, wie auch wegen der Anwendungen unseres Wärmesatzes und des Studiums der chemischen Affinität.

Wenig würde in diesen Beziehungen gewonnen worden sein, wenn ich mir die Aufgabe gestellt hätte, mit möglichster Genauigkeit einige wenige Stoffe zu untersuchen; schon die Willkür, die in der Auswahl gelegen hätte, würde die theoretische Forschung gehemmt haben. Nur durch die Messung zahlreicher Vertreter der verschiedensten Körperklassen gelang es, den einfachsten Typus mit Sicherheit festzustellen, der denn auch der Gegenstand der theoretischen Forschung wurde (vgl. Kapitel IV). Und da noch ein gewaltiges Material weiterer Bearbeitung harrt, so bedeutet jede Vereinfachung der vorher beschriebenen Methode einen Gewinn.

Eine solche Vereinfachung läßt sich, wenigstens in gewissen Beziehungen, dadurch erzielen, daß man die Methode der Temperaturmessung ändert. Bei der nun zu beschreibenden zweiten Form des Vakuumkalorimeters, die ich gemeinschaftlich mit Dr. F. Schwers ausarbeitete (95), wurde daher die Temperaturänderung infolge der elektrischen Heizung mit Hilfe eines Thermoelements gemessen, dessen eine Lötstelle an das Kalorimeter gelötet war, während die andere an einem Bleiblock lag; die Temperatur des letzteren bleibt während der Messung sehr nahe konstant, und die kleinen Ände-

rungen erfolgen so langsam und regelmäßig, daß sie bei der Korrektur wegen des Temperaturganges des Kalorimeters gleichzeitig völlig eliminiert werden. Um die wirkliche Temperatur des Kalorimeters zu kennen, muß natürlich die des Bleiblocks fortlaufend bestimmt werden. Die Heizung erfolgte mit Hilfe eines innerhalb des Kalorimeters angebrachten Konstantendrahts; da dieser auch bei den tiefsten angewandten Temperaturen einen verschwin-

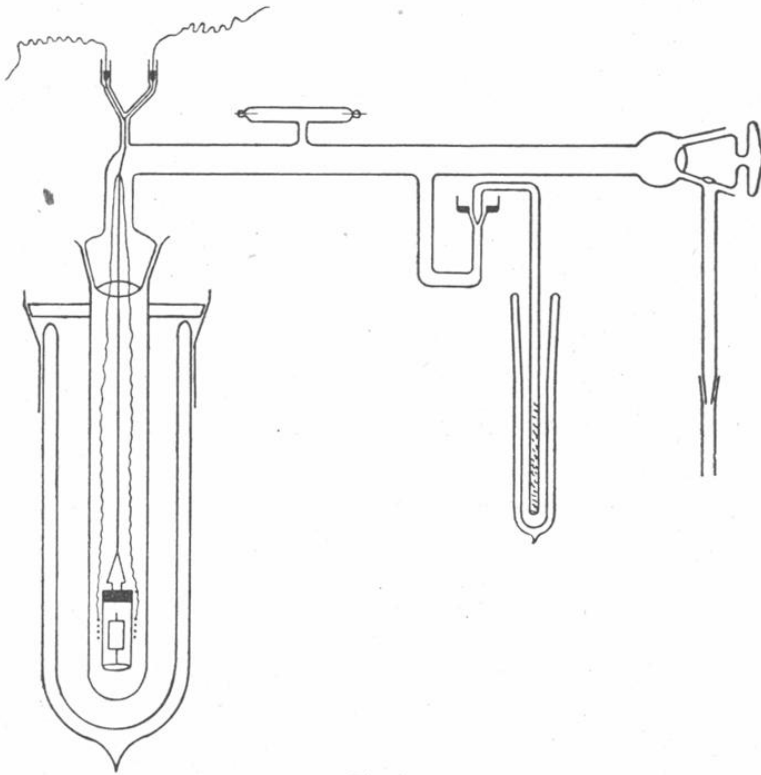


Fig. 8.

denden Temperaturkoeffizienten besitzt, so bleibt während der Heizung Strom und Spannung völlig konstant, was für die Bequemlichkeit und die Genauigkeit gleichzeitig von Vorteil ist.

An den oben erwähnten Bleiklotz war ein Kupfermantel angelötet, der das Kalorimeter umgab und jedenfalls den Erfolg hat, daß sich letzteres in einem Raum von völlig gleichmäßiger Außentemperatur befindet. Man könnte diese Schutzvorrichtung für überflüssig halten, da doch bei gutem Vakuum und tiefen Temperaturen weder Strahlung noch Wärmeleitung merklich sind; trotzdem aber

zeigte sich, daß bei Weglassung derselben die Ausschläge des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers nicht entfernt den regelmäßigen Gang hatten wie mit demselben. In experimenteller Hinsicht muß der Kupfermantel also als eine ganz entschiedene Verbesserung bezeichnet werden.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 8 ersichtlich. Ein großes, mit Gummikappe und Korken verschließbares Dewar-Gefäß dient als Kühlbad; der Verschluß ermöglicht es, den darin befindlichen Wasserstoff abzupumpen und so die Temperatur noch weiter zu erniedrigen. Ein langes zylindrisches Gefäß dient zur Aufnahme des Kalorimeters und Schutzmantels; die obere Öffnung ist durch einen hinreichend weiten Glasstopfen verschlossen. Durch letzteren werden die erforderlichen Drähte (in unserem Falle 8) hindurchgeführt, und zwar in der Weise, daß sie durch ein dünnes Glasrohr gehen, das sehr sorgfältig mit weißem Siegelack und Picein abgedichtet wird. Außerdem führt aus dem Glasstopfen ein sehr weites Rohr zu einer Gaedeschen Molekularluftpumpe; an seinem Ende befindet sich ein Hahn mit ebenfalls sehr weiter Bohrung, alles zu dem Zwecke, um die Wirkung der Molekularluftpumpe voll ausnutzen zu können.

Es erwies sich übrigens das von dieser vorzüglichen Pumpe¹ gelieferte Vakuum doch nicht als ausreichend, auch dann nicht, wenn man sie dauernd laufen ließ. Zum Teil erklärt sich dieses daraus, daß gerade Wasserstoff, der notwendigerweise zur Abkühlung des Kalorimeters im Apparatur vor Beginn des eigentlichen Versuches vorhanden sein mußte, bekanntlich von dieser Pumpe weniger gut gefördert wird. Etwas halben Ausspülungen mit Helium, noch besser hätte vielleicht Neon gewirkt (andere Gase sind natürlich bei Temperaturen von 15 bis 20° abs. wegen ihres kleinen Dampfdruckes nicht verwendbar).

Das Vakuum mußte daher durch Benutzung von ausgeglühter Kokosnußkohle, die mit flüssigem Wasserstoff abgekühlt wurde, vervollständigt werden; um die Kohle hinreichend wirksam zu machen, ist ein starkes vorhergehendes Ausglühen im Vakuum wünschenswert, und sie befand sich daher, wie auch bei den früheren Versuchen, in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase.

Zur Prüfung des Vakuums diente das in Fig. 8 gezeichnete

1) Es würde, abgesehen von Zeitgewinn, die Gaedesche rotierende Quecksilberpumpe also ebenfalls vollkommen ausgereicht haben, vielleicht sogar infolge des Wegfalls der häufig störenden starken Vibrationen, die das Arbeiten mit der Molekularluftpumpe bedingt, vorzuziehen sein.

Geißlerrohr; doch ist keineswegs gesagt, daß das Vakuum bei kleiner Wärmekapazität des Kalorimeters ausreicht, wenn keine Entladung durch des Geißlerrohr hindurchgeht, vielmehr liefert die eigentliche Prüfung des Vakuums der Versuch selber; nach der elektrischen Heizung muß eben der Gang des Kalorimeters hinreichend klein sein. Bei Anwendung von Kohle und flüssigem Wasserstoff war das Vakuum immer vorzüglich.

Die Anordnung des Kalorimeters selber zeigt Fig. 9. Man sieht oben den schraffiert gezeichneten Bleiblock, daran anschließend den Kupfermantel. Derselbe ist mit dünnem Bleidraht in der Mitte bewickelt, von dessen beiden Enden je zwei Zuleitungsdrähte herausführen, um die Temperatur des Mantels zu messen. Der Bleidraht war isoliert auf dünnem Papier aufgewickelt und hierauf mit Papier und dann Stanniol überklebt. Die Messung des Widerstandes erfolgte nach der Potentialmethode, bei der bekanntlich der Einfluß der Zuleitungsdrähte völlig eliminiert wird: durch Vergleich der Ausschläge eines direkt zeigenden Galvanometers, wenn letzteres einmal an den Enden des Bleidrahtes, ein zweites Mal an den Enden eines bekannten und im gleichen Stromkreise mit dem Bleidraht befindlichen Widerstandes lag, konnte sehr rasch in jedem Momente der Widerstand des Bleidrahtes bis auf 1—2 Promille die Temperatur des Kupfermantels also genauer als auf $0,1^{\circ}$ gemessen werden, was mehr als ausreichend war.

Über das Verhalten derartiger Bleithermometer sind in unserem Institute viele Erfahrungen gesammelt [vgl. z. B. Bulle (85)]. Es ist notwendig, den Widerstand des Bleidrahtes häufig bei der Temperatur des schmelzenden Eises zu bestimmen, weil er im Laufe der Zeit langsam ansteigt. Durch diese Vorsichtsmaßregel sind irgendwie merkliche Unsicherheiten leicht zu vermeiden. Die Temperaturen wurden aus dem Widerstande mit Hilfe der von Eucken und Schwers (S. 30) berechneten Tabelle ermittelt; durch Bestimmung des Widerstandes in siedendem Wasserstoff wurde der α -Wert der benutzten Bleiwicklung festgestellt. Daß diese Regel, wie bei Platindrähten, auch bei Bleidrähten sehr gute Dienste zu leisten vermag, hat noch kürzlich Schimank (94) bewiesen.

Das Kalorimeter wurde, anstatt wie früher aus Silber, wegen des rascheren Abfalles der spezifischen Wärme aus Kupfer gefertigt. Da seine Dimensionen ziemlich klein waren (vgl. Fig. 9), so ist sein Wasserwert, der durch besondere Versuche sorgfältig bestimmt wurde, häufig ein beträchtlicher Bruchteil der Wärmekapazität des mit irgendeiner Substanz beschickten Kalorimeters. Für eine Steigerung der

Genauigkeit würde sich die Verwendung eines größeren Kalorimeters und demgemäß auch eines größeren Mantels empfehlen, doch wird dann der Bedarf an flüssigem Wasserstoff entsprechend größer. In den unteren Deckel des Kalorimeters sind zwei dünne Platinröhrchen gelötet, durch die isolierte Platindrähte geführt werden. Der luftdichte Abschluß erfolgt durch Schmelzglas. Zwischen diesen Platindrähten liegt fast auf dem Boden des Gefäßes der kreisförmig auf-

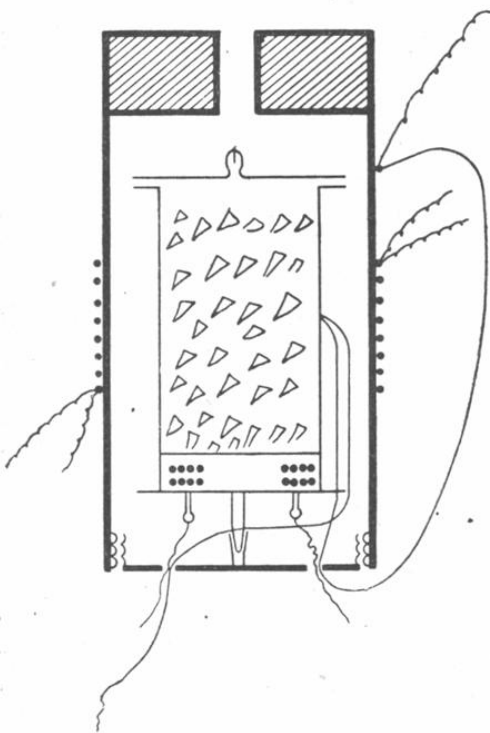


Fig. 9.

gewinkelte Konstantan-
draht, dessen Widerstand
nahe 100 Ohm betrug. Auf
diesem Draht liegt dünnes,
nicht lackiertes Seiden-
papier, das für Wasser-
stoffgas gut durchlässig
ist, und darüber ist die zu
untersuchende Substanz
geschichtet. Der obere
Deckel wird zum Hinein-
und Herausbringen der
Substanz ab- und ange-
lötet, wobei darauf geach-
tet wird, immer die gleiche
Menge Lot zu verwenden.
In der Mitte des oberen
Deckels sitzt ein dünnes
Kupferrohr, das nach Aus-
pumpen und Füllen mit
Wasserstoff durch einen
gut passenden Stift ver-
schlossen und dann ver-

lötet wird. Bei der beschriebenen Anordnung dauerte der Tempe-
raturausgleich im Innern des Kalorimeters nach erfolgter Heizung
meistens nur etwa eine Minute (vgl. hierzu das weiter unten be-
rechnete Beispiel). Das Kalorimeter ruht, wie gezeichnet, auf einem
dünnen Ebonitstab. — Die Anbringung der beiden Lötstellen des
Thermoelements ist ebenfalls aus der Figur ersichtlich.

Ich suchte anfänglich nach einem Thermoelement, das im Ge-
biete von 15 bis 100° abs. der Temperaturdifferenz proportionale
Angaben liefert; wie die eingehende Untersuchung von Wietzel (86)
zeigt, ist die Wahrscheinlichkeit, ein solches Element zu finden,
nicht groß. Es wurde daher schließlich ein Kupfer-Konstantan-

element benutzt; der direkte Verbindungsdraht zwischen den beiden Lötstellen (vgl. Fig. 9) war aus dünnem Konstantan, die beiden Ableitungsdrähte aus Kupfer gefertigt.

Die Eichung des benutzten Elements geschah auf zwei verschiedenen Wegen. Nach bekannten Methoden wurde ein längeres Stück homogenen dünnen Konstantandrahts ausgesucht und die thermoelektrische Kraft möglichst genau gemessen, indem die eine Lötstelle sich in schmelzendem Eise, die andere der Reihe nach in Bädern von verschiedenen tiefen Temperaturen befand. Letztere wurden mittels der von Herrn H. v. Siemens (91) geeichten Stockschen Thermometer bestimmt. Für die tiefsten Temperaturen diente unter gewöhnlichem Druck oder unter genau gemessenem Unterdruck siedender Wasserstoff. Die Zahlen ließen sich durch folgende Interpolationsformel ziemlich gut wiedergeben:

$$E = 31,32 T \log \left(1 + \frac{T}{90} \right) + 1,0 \cdot 10^{-7} T^4 \text{ Mikrovolt,}$$

worin E die elektromotorische Kraft zwischen absolutem Nullpunkt und der Versuchstemperatur bedeutet.

Mit Hilfe obiger Formel ließen sich die $\frac{dE}{dT}$ -Werte von Grad zu Grad berechnen, wodurch eine der Wirklichkeit schon recht nahe kommende Tabelle gewonnen war.

Zur weiteren Kontrolle wurde ferner das Kupferkalorimeter in Fig. 9 durch den von Eucken und Schwes (S. 41) genau untersuchten Bleiblock ersetzt; unter Verwendung dieser Zahlen wurde die erwähnte Tabelle korrigiert, was leicht ausführbar war, da diese Korrekturen bei höheren Temperaturen sich als verschwindend klein erwiesen und bei tieferen Temperaturen immerhin nur wenige Prozente betrug.

In der Gegend von Zimmertemperatur, woselbst die obige Formel ungenau wird, wurde durch eine zweite Reihe von Versuchen $\frac{dE}{dT}$ unabhängig festgelegt, was natürlich keinerlei Schwierigkeiten machte.

In der folgenden Tabelle findet sich ein Auszug aus den so gewonnenen Zahlen. Man sieht, was eine große Erleichterung bedeutet, daß $\frac{dE}{dT}$ viel regelmäßiger variiert als der Temperaturkoeffizient des Platins:

Tabelle IV. Thermoelement Kupfer-Konstantan.

T	$\frac{dE}{dT}$	T	$\frac{dE}{dT}$	T	$\frac{dE}{dT}$
15,5	4,08	60,5	12,68	150,5	23,26
20,5	5,26	70,5	14,10	170,5	25,20
25,5	6,42	80,5	15,43	190,5	27,30
30,5	7,50	90,5	16,63	210,5	29,5
35,5	8,47	100,5	17,70	230,5	31,3
40,5	9,37	110,5	18,80	250,5	33,1
45,5	10,24	120,5	19,90	270,5	34,9
50,5	11,10	130,5	21,06	290,5	36,5

Wie man sieht, fällt $\frac{dE}{dT}$ bei tiefen Temperaturen zwar regelmäßig, aber doch ziemlich stark ab, bei den Messungen stellte sich bald heraus, daß dieses zunächst unwillkommene Verhalten doch seine großen Vorteile bietet. Die Wärmekapazität des Kalorimeters, sei es mit, sei es ohne Füllung, fällt ebenfalls mit der Temperatur stark ab, und das Gesetz des Abfalls hat meistens eine große Ähnlichkeit mit dem des Abfalls von $\frac{dE}{dT}$. Wenn, was in einzelnen Fällen für ein ziemliches Temperaturgebiet erfüllt war, beide Kurven parallel verlaufen, so ist der Galvanometerausgang, dividiert durch die zugeführte Energie, von der Temperatur unabhängig. In diesem Falle ist der Verlauf der Wärmekapazität also durch die jedenfalls recht genau dargestellte Eichkurve der obigen Tabelle gegeben; in andern Fällen ist dies Verhältnis viel weniger mit der Temperatur veränderlich, als es bei Temperaturunabhängigkeit von $\frac{dE}{dT}$ der Fall sein würde, was natürlich für die Messung günstig ist.

Übrigens stimmen die obigen Zahlen recht gut mit den Werten von Wietzel (86) überein, der eine andere Konstantansorte benutzte, nur daß die Werte Wietzels durchweg um konstant 9,8 % größer sind; es wäre für die Benutzung derartiger Thermoelemente bei tiefen Temperaturen eine große Erleichterung, wenn ein solches Verhalten verschiedener Konstantansorten allgemein wäre.

Zur näheren Erläuterung seien die in einem Versuch erhaltenen Zahlenwerte kurz angeführt, und zwar greifen wir willkürlich als Beispiel einen Versuch heraus, bei welchem das Kalorimeter 38,31 g = 1,414 Mol. Aluminium enthielt. Die Temperatur des Bleiblocks betrug 21,0° abs. Geheizt wurde 40,2'' mit 2,02 Volt und

0,0202 Amp.; diese Zahlen wurden an sorgfältig geeichten Weston-instrumenten abgelesen. Der Heizeffekt betrug

$$2,02 \cdot 0,0202 \cdot 40,2 \cdot 0,2388 = 0,392 \text{ g-cal.}$$

Wegen des Widerstandes der Zuleitungsdrähte des Konstantandrahtes und des Spannungsverlustes im Strommesser beträgt die dem Kalorimeter wirklich zugeführte Energie nur 0,387 g-cal. Die Kraft des Thermoelements wurde mit Hilfe eines kleinen Siemensschen Spiegelgalvanometers nach Diesselhorst gemessen; ohne dies ausgezeichnete Instrument, das sich bei hinreichender Empfindlichkeit in wenigen Sekunden einstellt, wäre die Untersuchung viel schwieriger gewesen. Im Stromkreise des Galvanometers lag (neben 300 Ohm Vorschaltwiderstand) ein Normalohm, an welches behufs jederzeitiger Bestimmung der Empfindlichkeit ein Westonelement mit 100 000 Ohm Vorschalt angelegt werden konnte. Beim Kommutieren des Elements ergab sich bei dieser Versuchsreihe ein Stellungsunterschied von 30,0 mm. Die Galvanometerausschläge wurden mit Glasskala und Fernrohr abgelesen, so daß 0,1 mm völlig sicher geschätzt werden konnten.

Der Gang der Ablesungen war folgender:

Zeit	Ablesung
19'	185,8
20	185,7
21	185,8
von 21' 10" bis 21' 50" Heizung	
22'	201,8
23	200,0
24	199,0
25	198,0
26	197,0
27	196,1

Schon von 23' ab ist der Gang völlig regelmäßig; der Temperatureausgleich im Kalorimeter war also etwa in einer Minute erfolgt. Es berechnet sich als Heizeffekt leicht in üblicher Weise, indem die Galvanometerstellungen für 21' 30" beiderseitig extrapoliert werden

$$201,6 - 185,8 = 15,8.$$

Die Ruhelage des Galvanometers, wie man sie durch Kommutieren des Thermoelements mit Hilfe eines thermokraftfreien Quecksilberkommutators fand, lag bei 172, es berechnet sich daraus die Anfangstemperatur des Kalorimeters zu $21,0 + 1,7 = 22,7^\circ$. Dem obigen Heizeffekt entspricht eine Temperatursteigung des Kalorimeters um

$$\frac{15,8}{14,7 \cdot 0,602} = 1,786 \text{ }^{\circ},$$

und es berechnet sich nunmehr die Wärmekapazität des Kalorimeters samt Inhalt zu $\frac{0,387}{1,786} = 0,217 \text{ g-cal.}$, gültig für die Mitteltemperatur von $22,7 + \frac{1,8}{2} = 23,6 \text{ }^{\circ}$. Es konnte unmittelbar eine große

Anzahl weiterer Messungen angeschlossen werden. Nachdem der Abstand der Galvanometerstellung von der Ruhelage auf 60 mm gestiegen war, wurde der Bleidraht auf dem Kupfermantel durch einen hinreichend starken Strom geheizt und somit die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Kalorimeter wieder ausgeglichen, worauf sich sofort neue Messungen anschlossen.

Nachdem die Temperatur des Kalorimeters durch die aufeinanderfolgenden Heizungen hinreichend gestiegen, wird das große, in Fig. 8 gezeichnete, mit flüssigem Wasserstoff beschickte Vakuumgefäß durch ein zweites, mit flüssiger Luft gefülltes, ersetzt, das kleine, ebenfalls mit Wasserstoff gefüllte Vakuumgefäß einige Minuten entfernt, um die Temperatur von Kalorimeter und Vakuummantel rasch auszugleichen, und hierauf durch erneutes Abkühlen der Kohle mit flüssigem Wasserstoff wieder ein vollkommenes Vakuum hergestellt. So konnte dann sofort eine Anzahl Messungen bei höheren Temperaturen angeschlossen werden.

Übrigens steigt, sobald ein gutes Vakuum hergestellt ist, infolge Wärmeleitung durch die Zuführungsdrähte stets die Temperatur des Kupfermantels; es ist daher notwendig, diese Drähte so dünn wie möglich zu wählen.

Überhaupt unterlasse man nicht, durch Berechnung der von den Zuleitungsdrähten fortgeleiteten Wärme sich vor der Ausführung des Apparates einen Überblick über die Wärmebilanz des Kalorimeters zu verschaffen; bei Benutzung von Kohle und flüssigem Wasserstoff als Vakuumherzeugers spielt jene Wärmeleitung die Hauptrolle und man richte es daher von vornherein so ein, daß sie so klein gemacht wird, als die Umstände nur irgend gestatten.

Das von Schwerns und mir beschriebene Vakuumkalorimeter wurde in neuester Zeit von Günther (107) in einigen Punkten weiter ausgearbeitet und vor allem zu vielen wichtigen Messungen benutzt, so daß auf die von Günther gegebene Beschreibung zur Vervollständigung noch ausdrücklich verwiesen sei. — Von Eucken (105) ist das Vakuumkalorimeter zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen bei konstantem Volum wie auch zur Messung

von Verdampfungswärmen, Schmelzwärmen und Umwandlungswärmen bei tiefen Temperaturen mit ausgezeichnetem Erfolge (vgl. auch Kap. V) benutzt worden.

Was den Vergleich der beiden beschriebenen Formen des Vakuumkalorimeters anlangt, so wird die erstere Form wohl größerer Genauigkeit fähig sein, während die zweite bei meistens vollkommen ausreichender Genauigkeit den Vorzug äußerst bequemen und schnellen Arbeitens besitzt. Je nach Umständen wird man also die eine oder andere Form vorziehen.

6. Kritisches. Auf den Messungen, die nach den in diesem Kapitel beschriebenen Methoden ausgeführt werden, beruhen zum Teil die neueren Theorien des festen Aggregatzustandes (vgl. Kap. IV) und jedenfalls in erster Linie die exakten Prüfungen unseres Wärmesatzes; es wird daher nützlich sein, der Sicherheit der gewonnenen Resultate einige Worte zu widmen.

Von vornherein war ich mir darüber klar, daß es für unsere Zwecke von geringerer Bedeutung sein würde, einige wenige Stoffe mit äußerster Genauigkeit zu untersuchen; viel wichtiger war es zweifellos, zunächst in allgemeinen Zügen; natürlich unter möglichstem Ausschluß merklich entstellender Beobachtungsfehler, sich ein möglichst vollständiges Bild über den Gang der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen zu verschaffen.

Zu diesem Zwecke suchte ich nach sehr verschiedenen und sich daher gegenseitig kontrollierenden Methoden, wie ich sie in dem oben beschriebenen Kupferkalorimeter und dem Vakuumkalorimeter gefunden zu haben glaube. Selbstverständlich ist für unsere Aufgabe der letztere Apparat ungleich leistungsfähiger, weil er die wahren spezifischen Wärmen (oder richtiger die mittleren spezifischen Wärmen für ein sehr kleines Temperaturintervall) liefert; aber auch das Kupferkalorimeter hat uns zur Vervollständigung und vor allem zur Kontrolle wichtige Dienste geleistet. Überall nämlich — und die Zahl dieser Beispiele ist sehr groß —, woselbst eine gegenseitige Kontrolle möglich war, zeigte sich eine höchst befriedigende Übereinstimmung der erhaltenen Werte, was natürlich in hohem Maße für die Sicherheit beider Methoden spricht.

Jede Messung einer spezifischen Wärme hängt von der Genauigkeit der benutzten Temperaturskala ab; es war nicht ganz einfach, zumal zur Zeit, als ich mit den Messungen in der Nähe des Siedepunktes des Wasserstoffs begann, hier hinreichende Sicherheit zu gewinnen. Auf Grund der verschiedenen, sich gegenseitig er-

gänzenden, S. 28ff. beschriebenen Methoden dürfte dies Ziel mit einer für meine Ziele ausreichenden Sicherheit erreicht sein.

Die Sache verlangt es, daß ich hier auf eine Bemerkung von Kamerlingh-Onnes (Communications Nr. 143, S. 5, Anm. vom Jahre 1914) eingehe, die leicht eine unrichtige Meinung über obige Frage erwecken könnte; darnach solle nämlich die von mir und später von Eucken benutzte Temperaturskala wesentlich („mainly“) basiert sein auf der älteren Kalibrierung von Pt_1 durch Kamerlingh-Onnes, Brook und Clay, die durch neuere Bestimmungen von Kamerlingh-Onnes und Holst zu ersetzen sei.

Nun würde ich gewiß nie so ausgedehnte Untersuchungsreihen, wie es meine Arbeiten über die spezifischen Wärmen fester Körper werden mußten, unternommen haben, ohne mir eine andere Basis zu verschaffen, als die Kalibrierung einer willkürlichen Platinsorte, mag sie durch noch so hervorragende Beobachter erfolgt sein; ich habe selbstverständlich mit der Möglichkeit einer fehlerhaften Bestimmung eines meiner Vorgänger gerechnet und daher, wie in meiner Arbeit (47) und auch S. 28ff. ausführlich dargelegt, eine Reihe verschiedener, sich gegenseitig kontrollierender Unterlagen, in erster Linie die, später auch von Kamerlingh-Onnes bestätigten, Messungen von Travers über den Siedepunkt des Wasserstoffs bei verschiedenem Drucke (vgl. auch S. 35) und ferner die Bleikurve von Kamerlingh-Onnes benutzt. Daß kleine Unsicherheiten der Pt_1 -Kurve meine Resultate merklich beeinflußt haben sollten, davon kann also wohl keine Rede sein.

Übrigens trifft es auch strenggenommen nicht zu, daß ich mich unter den Platinsorten auf Pt_1 wesentlich gestützt hätte; die α -Regel, wenn auch nur eine Näherungsformel, trifft auch für die anderen Pt-Sorten so ausgezeichnet zu (vgl. 49), daß ihre Verwendung eine einseitige Bevorzugung einer bestimmten Pt-Sorte ausschloß.

Aber wir haben zum Glück noch eine ganz direkte Methode, um die Frage zu prüfen, ob eine merkliche Differenz zwischen der von Kamerlingh-Onnes einerseits, von meinen Mitarbeitern und mir andererseits benutzten Temperaturskala besteht.

Hr. Kamerlingh-Onnes und Keesom haben nämlich, im wesentlichen nach der Abschnitt 3 beschriebenen Methode, ganz neuerdings¹ die Atomwärmen von Blei, Kupfer, festem und flüssigem Stickstoff gemessen.

1) Communications Nr. 143 (1914) und Kgl. Akad. d. Wissensch. Amsterdam vom 29. Januar 1916.

Speziell das Blei ist als geeignete Standardsubstanz (vgl. S. 35) mit besonderer Sorgfalt von Eucken und Schwerts (84) untersucht worden; es sind dies wohl die genauesten auf diesem Gebiete vorliegenden Messungen. Die Autoren finden, daß im Gebiete von $T = 16$ bis 80° ihre Messungen durch die Funktion von Debye mit dem Werte $\beta\nu = 88$ praktisch vollkommen dargestellt werden. — Hr. Kamerlingh-Onnes findet, daß im gleichen Temperaturgebiet bei den tieferen und bei den höheren Temperaturen ebenfalls mit $\beta\nu = 88$ vollständige Übereinstimmung erzielt wird; dazwischen zeigen sich kleine, die Beobachtungsfehler nach seiner Meinung etwas übersteigende Abweichungen.¹

Jedenfalls ist also die Übereinstimmung zwischen beiden Zahlenreihen so vortrefflich, wie man nur irgend erwarten konnte.

Aber auch meine eigenen älteren Messungen (47) stimmen hinreichend mit den neueren Zahlen von Kamerlingh-Onnes und Keesom überein:

	$T = 23,0$	28,3	36,8	38,1	85,5
Nernst $C_p = 2,96$		3,92	4,40	4,45	5,65
Onnes $C_p = 3,06$		3,65	4,48	4,52	5,70
Nernst (ber.) $C_p = 2,96$		3,64	4,37	4,45	5,68.

Die Zahlen von Kamerlingh-Onnes und Keesom sind aus ihren Messungen interpoliert, die letzte ein wenig extrapoliert. Meine Messungen mit Blei gehören zu den ersten, die ich bis zu sehr tiefen Temperaturen ausgedehnt habe. Eine größere Genauigkeit, als meine Zahlen, verglichen mit denen von Kamerlingh-Onnes, zeigen, hatte ich nicht erwartet und konnte sie damals nicht gut, angesichts der Neuheit des Gegenstandes, anstreben.

In der letzten Zeile befinden sich die mit Hilfe der Formel von Lindemann und mir (61) berechneten und als wahrscheinlichste Werte seinerzeit gegebenen Zahlen; hier ist die Übereinstimmung mit Onnes, wie man wohl sagen kann, für die meisten Zwecke thermodynamischer Rechnungen als vollkommen hinreichend anzusehen.

Die Genauigkeit der Zahlen der mittleren Horizontalreihe wird wiederum durch ihre oben hervorgehobene weitgehende Übereinstimmung mit den Messungen von Eucken und Schwerts erwiesen.

Kupfer ist von Kamerlingh-Onnes im Temperaturintervall $T = 15$ bis $T = 22^\circ$ gemessen worden; hier stimmt Debyes Formel

1) Debyes Formel kann übrigens ihrer Herleitung nach streng zutreffen nur im T^3 -Gebiete und im Gebiete des Dulong-Petitschen Gesetzes.

(die bei der Kleinheit der Atomwärme des Kupfers in diesem Gebiet in die T^3 -Formel (19) Kapitel IV übergeht) vollkommen mit $\beta\nu = 323$, während ich bei höheren Temperaturen ($T = 23$ bis $T = 450$) $\beta\nu = 315$ (vgl. 78) abgeleitet hatte; die Übereinstimmung zwischen diesen Werten kann ebenfalls für die meisten Zwecke als genügend angesehen werden (vgl. auch Kap. XVI).

Die Messungen über die Atomwärme des festen und flüssigen Stickstoffs, die ungefähr gleichzeitig Kamerlingh-Onnes und Keesom einerseits und Eucken (105) anderseits veröffentlicht haben, stimmen teilweise vollkommen, teilweise bis auf etwa 2 % überein.

Unter diesen Umständen kann also von einer merklichen Abweichung zwischen der von Kamerlingh-Onnes einerseits, von meinen Mitarbeitern und mir anderseits benutzten Temperaturskala nicht gesprochen werden. — Erfreulich ist natürlich die Feststellung der Tatsache, daß unsere Methoden auch in den Händen von Kamerlingh-Onnes und Keesom sich vollkommen bewährt haben. —

Daß auf möglichste Reinheit der untersuchten Substanzen geachtet werden muß, ist selbstverständlich; aber auch die physikalische Beschaffenheit kann unter Umständen von Einfluß sein.

So fanden Schwers und ich (95), als wir die früher von mir (47) mit Jodsilber angestellten Messungen mit einem ebenfalls reinen, aber kristallinen Präparat untersuchten, bei den tiefsten Temperaturen merklich (ca. 10 %) kleinere Werte der Molekularwärme, weil das von mir ursprünglich benutzte Material größtenteils amorph, teilweise vielleicht auch kristallinisch war;¹ meine älteren Messungen an Jodsilber sind also insofern nicht einwandfrei, weil sie sich auf ein nicht vollkommen sicher in seiner physikalischen Beschaffenheit charakterisiertes Material bezogen. Übrigens besitzen tatsächlich amorphe Substanzen, wenn auch nicht ganz ausnahmslos, so doch fast immer höhere spezifische Wärmen, als kristallisierte.

Sehr gefährlich kann eine ähnliche Fehlerquelle werden, nämlich die merkwürdigerweise auch bei den tiefsten Temperaturen zuweilen ziemlich rasch einsetzende allotrope Umwandlung; gerade die zweiatomigen Elemente, wie O_2 , N_2 ; zeigen, wie Eucken bei seinen Messungen (105) konstatierte, solche Umwandlungen, auf die genau Rücksicht genommen werden muß, wenn man nicht sehr beträchtliche Fehler begehen will. Es wird dann aber auch, wenn

1) Vgl. hierüber die Ausführungen von Braune und Koref (98b).

die Umwandlungen, wie in obigen Fällen, hinreichend rasch erfolgen, die genaue Bestimmung der Umwandlungswärmen ermöglicht. — Auch Jod zeigt, wie Günther (107) fand, bei tiefer Temperatur eine solche Umwandlung, die meine zuerst (47) ausgeführten Messungen im Gebiete tiefster Temperaturen merklich zu groß hat ausfallen lassen. Bringt man Jodkristalle etwa eine halbe Stunde auf die Temperatur flüssigen Wasserstoffs, so kommen sie brüchig und teilweise zertrümmert wieder heraus; bisweilen wird ein ähnliches Verhalten die Aufmerksamkeit auf störende Umwandlungserscheinungen zu lenken geeignet sein und jedenfalls wird man den Inhalt des Vakuumkalorimeters nach einer Versuchsreihe auf derartige Veränderungen leicht prüfen können.

Kapitel IV.

Das Gesetz von Dulong und Petit.

1. Allgemeine Folgerungen aus unseren Messungen der spezifischen Wärme. Obwohl es sich bei der Besprechung der Gestalt, welche das Gesetz von Dulong und Petit im Lichte der neueren Theorie angenommen hat, vielfach um molekulartheoretische Betrachtungen handeln wird und letztere unserm eigentlichen Thema im Grunde fremd sind, so wird es doch auch für das Verständnis unseres Wärmesatzes förderlich sein, die neueren Anschauungen über das Verhalten der spezifischen Wärme kurz zu besprechen, zumal auf die Entwicklung derselben gerade die mit dem im vorigen Kapitel beschriebenen Vakuumkalorimeter gewonnenen Resultate nicht ohne Einfluß geblieben sind.

Es kann gegenwärtig als eine experimentell sichergestellte und durch die neuere theoretische Entwicklung der Physik gestützte Anschauung hingestellt werden, daß die spezifische Wärme sowohl der kristallisierten wie der amorphen festen Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen verschwindend kleine Werte annimmt.

Die Auffassung, daß die Atomwärmen aller festen (d. h. nicht gasförmigen) Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen sämtlich sehr klein werden, findet sich zuerst entwickelt in der am 23. Dezember 1905 der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften von mir vorgelegten Arbeit, die zugleich die erste Darstellung meines Wärmesatzes enthält. Ich gelangte damals zu dem, wohl allen früheren Auffassungen widerstrebenden Ergebnis, daß die Verdampfungswärme bei tiefen Temperaturen stets zuerst ansteigt, ein Maximum erreicht, um dann