© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Über die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs und deren Änderung mit der Temperatur.

Von

Heinrich Alt.

(Mit 4 Tafeln.)

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

§ 1. Einleitung.

Die Bestimmung der latenten Verdampfungswärme der flüssigen Luft und ihrer Bestandteile ist in der letzten Zeit mehrfach Gegenstand experimenteller Arbeiten gewesen. Behn[1]) bestimmte die Verdampfungswärme stark sauerstoffhaltiger Luft und erhielt aus 2 Versuchen im Mittel 50.8 $\frac{cal}{g}$; nach Shearer[2]) beträgt sie für Luft von

21.8 %	22.5 %	56 %	72 %	O_2
44.02	45.4	50.57	51.7 $\frac{cal}{g}$;	

Der Verfasser[3]) fand für reinen Sauerstoff eine Änderung von 52.09 $\frac{cal}{g}$ bei — 183° (710 mm Druck) bis 59.10 $\frac{cal}{g}$ bei — 201.5° (65 mm), für Stickstoff eine solche von 48.78 $\frac{cal}{g}$ bei — 196.5° (685 mm) bis 52.06 $\frac{cal}{g}$ bei — 210.0° (96 mm). In einer zweiten Arbeit gibt Shearer[4]) für reinen Sauerstoff als Mittel aus 6 Beobachtungen 61.0 $\frac{cal}{g}$ an, für reinen Stickstoff als Mittel 49.83 $\frac{cal}{g}$ (die Anzahl der Versuche ist nicht angegeben). Estreicher[5]) maß die Verdampfungswärme des reinen Sauerstoffs zu 58.0 $\frac{cal}{g}$. Endlich untersuchten kürzlich Fenner und Richtmyer[6]) flüssige Luft und erhielten für solche von 19.6 % bis 97.6 % Sauerstoffgehalt Werte, die zwischen 48.65 $\frac{cal}{g}$ und 54.10 $\frac{cal}{g}$ schwanken, wobei sich die ausgeglichene Kurve fast im ganzen Intervall in der Nähe des Mittelwertes von 50.966 $\frac{cal}{g}$ hält, und erst von 95 % an rasch anzusteigen scheint. Bei allen diesen Untersuchungen mit Ausnahme der des Verfassers kam die volumenometrische Methode zur Bestimmung der verdampften Menge in Anwendung; der Druck, auf den sich die Bestimmungen beziehen, ist der atmosphärische.

---

1) U. Behn, Ann. d. Phys. 1, 270—274, 1900.
2) J. S. Shearer, Phys. Rev. 14, 188—191, 1900.
3) H. Alt, Ann. d. Phys. 13, 1010—1027, 1904.
4) J. S. Shearer, Phys. Rev. 17, 469—475, 1903.
5) T. Estreicher, Bulletin de l'Academie des Sciences de Cracovie S. 183—196, 1904.
6) R. C. Fenner und F. K. Richtmyer, Phys. Rev. 20, 77—85, 1905.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Verschiedene Unzulänglichkeiten an der vom Verfasser in der erwähnten Untersuchung benützten Versuchsanordnung ließen eine Weiterführung der Versuche mit größeren Hilfsmitteln erwünscht erscheinen; über diese soll im folgenden berichtet werden.[1]) Die technischen Einzelheiten der Gesamtanordnung sind, insbesondere für Gasbereitung und -verflüssigung, vielfach gleich oder identisch mit Anordnungen, die von K. T. Fischer bei anderen, noch nicht veröffentlichten Arbeiten auf dem gleichen Gebiet verwandt wurden; sie sind meist aus gemeinsamer Arbeit entstanden und sollen, soweit nötig, schon hier ausführlich angegeben werden.

Das Prinzip der angewandten Untersuchungsmethode ist dasselbe wie früher, nämlich Wägung der durch elektrische Heizung verdampften Flüssigkeitsmenge. Die volumenometrische Methode hat zwar den Vorteil, daß sich die Bestimmung des Volumens mit einer Genauigkeit durchführen läßt, die der an der Wage möglichen Gewichtsbestimmung überlegen ist; es entspricht 1 mg Flüssigkeit 1 ccm Gas, oder 1 g verdrängten Wassers; die Unsicherheit in der Messung der Temperatur des aufgefangenen Gases dürfte aber diesen Vorteil aufheben. Die Bestimmung der Verdampfungswärme unter vermindertem Druck nach dieser Methode würde außerdem wohl einen sehr komplizierten Apparat erfordern.

Um diese bei dem Wägeverfahren möglichst einwandfrei durchführen zu können, war der ganze eigentliche Meßapparat unter einen Metallrezipienten gebracht, in dem der gewünschte Druck hergestellt und erhalten wurde. Gleichzeitig sicherte dieses Verfahren einen vollkommenen Abschluß des verflüssigten Gases gegen die atmosphärische Luft und schützte die abgekühlten Apparatteile vor Berührung mit Feuchtigkeit, störendem Beschlag und Bereifung.

§ 2. Versuchsanordnung.

A. Verdampfungsapparat.

Die Einzelheiten des Apparates, in dem die Flüssigkeit verdampft und ihr Gewicht bestimmt wurde, sind aus Figur 1 ersichtlich. Der auf vollkommenes Vakuum geprüfte Rezipient von 35 cm Durchmesser und 60 cm Höhe war aus 2 Teilen zusammengesetzt, einem aus gezogenem Messingrohr bestehenden Zylinder und einer aus Kupfer getriebenen halbkugelig abgeschlossenen Kuppel. Zwei Fenster in letzterer erlaubten die Beobachtung des im

[1]) Eine vorläufige Beschreibung der Anordnung und Mitteilung der Versuchsresultate wurde gegeben in Physik. ZS. 6, 346—349, 1905.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Innern mit zwei Glühlampen erleuchtbaren Apparates; ein größeres Fenster im unteren Zylinder diente vorzüglich dazu, nach Zusammensetzung des Ganzen noch Änderungen im Innern vorzunehmen, da ein Abheben der mit Luftpumpenfett aufgesetzten Kuppel, nachdem das Fett angetrocknet, nicht mehr ohne Gefährdung des ganzen Apparates angängig erschien. Die nötigen Gas- und elektrischen Zuführungen geschahen von oben durch Tuben mit Hilfe von Gummistopfen. In den messingenen Tuben wurde der Gummi bald angegriffen; der luftdichte Schluß litt darunter, so daß ein Dichtungsmittel angewandt werden mußte. Da Öle den Gummi ebenfalls angreifen, kam nur Glyzerin in Betracht; dasselbe dringt jedoch bald tropfenweise durch und verunreinigt den Apparat; auch erschwert es infolge seiner nicht unbeträchtlichen Dampfspannung die Dichtigkeitsprüfungen. Fette verschiedener Zusammensetzung sprangen bald ab. Endlich wurde ein vorzügliches Dichtungsmittel in einer Lösung von 5 bis 6 Teilen weißer Gelatine in 50 Teilen auf dem Wasserbad erwärmten Glyzerins gefunden. Die Lösung wurde in Röhren aus Pergamentpapier, die die Messingtuben mit weitem Zwischenraum umgaben, warm eingegossen. Erstarrt schließt sie sich ebensogut an Glas wie an Metall an und bietet monatelang einen guten Schluß. Nach Abreißen der Papierröhren läßt sie sich leicht erneuern. Ringe aus demselben Material waren auch um die Stoßfuge der beiden Rezipiententeile, sowie des unteren Teiles mit dem Teller gegossen. Da die Lösung ein ziemlich guter Leiter der Elektrizität ist, dürfen Starkstromdrähte, oder Drähte, die zu Meßapparaten führen, nicht blank durchgeleitet werden. Als Dichtungsmittel für die Fenster hat sich Luftpumpenfett gewöhnlicher Zusammensetzung, von Zeit zu Zeit erneuert, am besten bewährt. Nach der ersten völligen Zusammensetzung des Apparates betrug bei 1 bis 5 mm Innendruck die Druckänderung $0.01 \frac{\text{mm}}{\text{Stunde}}$; später wurde dieselbe größer, doch überschritt sie während der Versuchsreihen $0.5 \frac{\text{mm}}{\text{Stunde}}$ nicht. Der ganze Apparat stand, um Stöße von der Wage fernzuhalten, auf 3×4 Filzplatten von 11 cm Durchmesser und 1 cm Dicke. Dieser Schutz erwies sich als ausreichend.

Die Wage *W* war eine eisenfreie, mit unverstellbaren Achatschneiden bei 10 cm Balkenlänge versehene Mohrsche Wage von Reimann. An dem einen Ende hing, unter Zwischenschaltung eines verstellbaren Gehänges an drei, in der Figur nicht gezeichneten Seidenfäden das Verdampfungsgefäß *V*, ein versilbertes Vakuumfläschchen von 31 ccm innerem, 70 ccm äußerem Volumen. Nahezu äquilibriert wurde dasselbe durch die an der anderen Endschneide angehängte Kupferscheibe *C* und die Wagschale. Das Verdampfungsgefäß schwebte mit wenig Spielraum in dem innersten Rohr des dreiwandigen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Vakuumgefäßes F,[1]) welches, oben durch das Rohr R gehalten, zur Justierung hinreichende Beweglichkeit besaß und in richtiger Stellung durch die Schrauben f, f gehalten werden konnte. War der Zwischenraum zwischen dem eigentlichen Vakuumgefäß und dem angeschmolzenen dritten Rohr mit flüssiger Luft gefüllt, so erhielt man im Innern dieses Rohres eine Temperatur, die auch nach der oberen Öffnung zu nur wenige Grade von der der Kühlflüssigkeit abwich. Das Rohr R erlaubte die Füllung des Gefäßes und leitete den Abdampf ins Freie. Flüssige Luft konnte bei Sauerstoff nur bei tiefen Drucken verwendet werden. Bei hohen Drucken wurde mit ca. 300 ccm flüssigen Sauerstoffs gekühlt, der aus einem besonderen Kondensationsapparat durch R eingepreßt wurde. Da dieser nur als Kühlmittel dienende Sauerstoff mäßig verunreinigt sein durfte, wurde er nach der Verdampfung stets wieder in einen 300 Liter fassenden Gasometer zurückgeleitet. Der Verbrauch an flüssiger Luft für diese Kühlung betrug pro Tag 4 bis 5 Liter. Bei den unter niedrigem Drucke durchgeführten Stickstoffversuchen wurde, um die Temperaturdifferenz zwischen Kühlflasche und Verdampfungsgefäß herabzusetzen, die kühlende Luft durch Ansetzen eines zur Wasserluftpumpe führenden Schlauches an R unter vermindertem Druck verdampft. Die Temperatur in der Kühlflasche konnte durch die drei Thermoelemente T_I, T_{II}, T_{III} aus 0.15 mm bis 0.20 mm dicken Konstantan- und Kupferdraht gemessen werden. T_I und T_{II} waren fest, T_{III} konnte durch Führung an S mit Hilfe des Fadens K bis ca. 2 cm unter den Rand von V gesenkt bezw. 1 cm darüber gehoben werden. Die Thermoelemente waren durch dünne Glasröhrchen, die dann mit Wachskolophonium ausgegossen wurden, ins Freie geführt; ihre zweiten Lötstellen befanden sich in Petroleum auf Eis. An den Rand des Verdampfungsgefäßes reichte auch das Rohr des Fülltrichters S. Derselbe wurde durch den Hahn H mit dem verflüssigten Gas beschickt. Zum Durchlaß flüssiger Luft zeigte sich keines der käuflichen Glashahnsysteme geeignet, alle zersprangen. Dennoch schien es wünschenswert, das flüssige Gas unter sicherem Abschluß gegen die Atmosphäre, und dabei in jederzeit regulierbarem Strome in den Verdampfungsapparat einzuführen. Diese Bedingungen erfüllte der in Figur 2 abgebildete Hahn. Der in die Verjüngung des Glasrohres R eingeschliffene Konus K konnte durch Drehung der Schraubenspindel P in der mit Siegellack in das Glasrohr eingekitteten Messingmutter M beliebig gestellt werden. Die Drehung wurde von dem Schliff S aus durch Vermittlung des Vierkantrohres V, das

[1]) Von R. Burger in Berlin vorzüglich geblasen; die eine Flasche hielt während der gesamten, mehr als einjährigen Dauer der Versuche, obwohl die flüssige Luft häufig den Rand des eigentlichen Vakuumgefäßes bespülte.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

den etwas abgerundeten, vierkantigen Kopf *F* umfaßte, bewerkstelligt. Die Verbindung des Schliffes mit der nicht leicht vollkommen zentrierbaren Schraubenspindel war dadurch hinreichend locker, um bei Drehung einen den dichten Schluß des Schliffes beeinträchtigenden seitlichen Druck auf denselben zu verhindern.[1]) Die möglichst dünnwandig gehaltenen Glasteile können ohne weitere Vorsichtsmaßregeln mit flüssiger Luft beschickt werden. Die Flüssigkeit bewegt sich nur in den untersten Teilen, so daß die Kittstellen *kk*, die übrigens völlig gegen außen abgeschlossen sind, keinen Schaden leiden. Mit Hilfe dieser Vorrichtung gelang es, flüssiges Gas ohne Gefahr selbst noch bei einem Druckunterschied von einer vollen Atmosphäre aus dem Kondensgefäß in das Verdampfungsgefäß zu bringen, was neben anderen Vorteilen eine erhebliche Ersparnis an Flüssigkeit ermöglicht; der Flüssigkeitsstrom ist jederzeit zu regulieren oder abzustellen. Obwohl infolge der etwas unsicheren Führung des Konus *K* der Schluß desselben nicht völlig dicht erhalten werden konnte, dürfte sich doch der Hahn in vielen Fällen auch zur Feinregulierung von Gasströmen eignen. Bei einer Druckdifferenz von einer Atmosphäre ließ der völlig geschlossene Hahn nur ca. 10 ccm Luft von atmosphärischem Druck pro Stunde passieren.

Das zu verarbeitende Gas kam aus dem Herstellungsapparate zunächst in einen aus Glas geblasenen Verteiler, durch den es entweder durch das Rohr *r* dem Kondensgefäß *A*, oder direkt dem Rezipienten zugeleitet werden konnte, und der ferner ein Manometer enthielt zur Messung der Druckdifferenz zwischen Kondensgefäß und Rezipienten, ein zweites für den Druckunterschied des Rezipienten gegen die Atmosphäre, — bei dem großen Querschnitt des Rezipienten verursachte ein Überdruck von wenigen Millimetern ein Aufheben desselben vom Teller und damit meist eine Zerstörung der Justierung — endlich eine nur einseitig offene Gummibirne. Mit dieser konnte durch Ventile, die nur in Quecksilberabschlüssen bestanden, das betreffende Gas in das Kondensgefäß eingepreßt werden, wenn die Druckdifferenz Kondensgefäß — Rezipient zur Überführung der Flüssigkeit nicht genügte. Von den Gaserzeugungsapparaten an bis zum Rezipienten waren alle Leitungen aus Glas zusammengeblasen, mit Ausnahme der Ansatzstelle der Gummibirne und der Einführung der Rohre in das Kondensgefäß, die ebenfalls durch Gummi führte; diese Stelle wurde durch Glyzerin-Gelatine abgedichtet. Da sonach das Kondensgefäß an den Träger *Tr* fest montiert werden mußte, war die Dewarflasche *D*, welche die zur

[1]) Vollkommener ließe sich dieser Zweck durch Einschaltung zweier Universalgelenke, die mit zwei ineinander verschiebbaren Stücken von Vierkantrohren verbunden sind, zwischen den Schliff und die Schraube erreichen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Verflüssigung dienende Luft enthielt, durch den Schlitten N beweglich gemacht. Mußte bei Kondensation des Stickstoffs die flüssige Luft unter niederen Druck — durch zwei gekoppelte Wasserstrahlpumpen — gesetzt werden, so bildete der Gummistopfen G, in der aus der Figur erkennbaren Form geschnitten, einen vollkommenen luftdichten Schluß, der sich bei sinkendem Druck im Innern der Dewarflasche von selbst erhielt. Durch das Steigrohr $s\,s$ und den Hahn H gelangte die Flüssigkeit zunächst in das hutförmige sogenannte „Soxlethfilter" des Fülltrichters S, durch das sie in vollkommen klarem Strom abfloß.

Zum Verdampfen konnte die Flüssigkeit durch die Heizspirale J aus 0.1 mm starkem Manganindraht gebracht werden. Kupferschienen von 5 mm^2 Querschnitt führten den Strom zu; von ihrem oberen, horizontal gebogenen Ende gingen 4 Drähte, anfangs aus 0.3 mm starkem Kupfer, später aus 0.14 mm dickem Silber, zu dem Glasstäbchen B; von hier führten 4 Silberlamettastreifen t, 0.35 mm breit, 0.02 mm dick, zu den auf einer Hartgummiplatte aufgeschraubten Kabelschuhen P, von wo Kabel durch einen Tubus nach außen leiteten; die Durchführungen durch den Gummistopfen geschahen in Glasröhren, die weit über den Gummi hinausragten, durch einen am Ende eingeschmolzenen Platindraht, um die Isolierung der Drähte gegeneinander und von dem Rezipienten zu sichern. Die Vorgänge im Innern der Kühlflasche und im Verdampfungsgefäß konnten durch den Spiegel Sp deutlich beobachtet werden.

Zur Bedienung der Wage diente der Stahldraht E. Ein durch Vermittlung des eingelöteten Messingstückes M_1 an einem seitlichen Tubus befestigter weiter Gummischlauch G_1, welcher seinerseits durch das Messingstück M_2 mit dem Druckgummischlauch G_3 zusammenhing, gestattete die seitliche Bewegung des Drahtes innerhalb eines durch M_1 vorgeschriebenen Kegels von ca. 90° Öffnung. Innerhalb dieses Schlauches ging der Draht durch ein eng anschließendes Messingrohr, damit der durch den äußeren Luftdruck breit gedrückte Schlauch das Gleiten des Drahtes nicht verhindere. Durch Pressen und Ziehen des 36 cm langen Schlauches G_3 konnte dann der Draht um ca. 7 cm in seiner eigenen Richtung verschoben werden. Hiedurch hatte das Ende des Drahtes beträchtlichen Spielraum. Die ganze Vorrichtung hielt sehr gut dicht. Um jedes Eindringen von Luft durch die Verbindungsstellen von G_1 mit M_1 und M_2 zu verhindern, war über G_1 noch der weitere Schlauch G_2 gezogen; der Zwischenraum zwischen G_1 und G_2 stand durch g mit einem Glyzerinbehälter in Verbindung, so daß alle Fugen ständig unter Glyzerin standen. Die Zange Z diente zum Bewegen der Gewichte, die, wenn nicht

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

gebraucht, neben der Wagschale auf nicht gezeichneten Tischen standen. Ferner konnte durch Angreifen von E an dem Speichenrädchen L die Arretierung Y der Wage betätigt werden, die so eingerichtet war, daß sie gleichzeitig als verstellbarer Anschlag für die Wagbalken dienen konnte. Endlich wurde durch ein ähnliches nicht gezeichnetes Triebwerk der um eine Welle gewundene, mit einem Gegengewicht gespannte Faden K des Thermoelementes T_{III} angezogen oder nachgelassen. Durch Übung wurde eine ziemliche Sicherheit im Bedienen der Wage erlangt; war freilich, was von Zeit zu Zeit vorkam, ein Gewicht herabgefallen, so konnte es nur durch Öffnen eines Fensters wieder an seinen Platz gebracht werden. Als Gewichte dienten außer einem gewöhnlichen vergoldeten Messing-Gewichtssatz für die Gramme selbst gefertigte Gewichte aus Aluminiumdraht mit Ösen zu 500, 400, 300, 200, 100 mg, sowie Drahtstücke in Tetraederform für 50 mg und 20 mg in größerer Anzahl; letztere Form ermöglicht ein sicheres Aufheben des Gewichtes, wie es auch immer fällt.

Die Bewegung der Wage war durch den mit ca. 5 Amp. beschickten Elektromagneten X, dessen Polschuhe die Kupferscheibe C eng umgaben, aperiodisch gedämpft; ihre Bewegung wurde an einem über die Gabel Q gespannten Spinnfaden durch das Mikroskop beobachtet. Die Thermometer $a\,a$ dienten zur Beobachtung der Temperatur der Wagbalken.

Das ganze Innere des Rezipienten wurde nach jeder nötigen Öffnung durch Phosphorpentoxyd, das in flachen Glaströgen auf eine Fläche von ca. 600 cm² verteilt war, unter geringem Drucke scharf getrocknet.

B. Druckmessung und Regulierung.

Aus dem Rezipienten entführte das Rohr U_1 das verdampfte Gas. Damit die hiedurch verursachte Strömung weder die Wage noch das an U_2 angeschlossene Barometer beeinflusse, war U_1 bis in die Mitte des Rezipienten herabgeführt. Zur Erhaltung konstanten Druckes im Rezipienten mußte eine automatisch wirkende Vorrichtung in Anwendung kommen, da die große Zahl der übrigen Beobachtungen eine ständige Beaufsichtigung des Barometers und Regulierung des Druckes nicht zuließ. Die Einrichtung dieses auf dem Prinzip der Mariotteschen Flasche beruhenden Druckregulators zeigt Figur 3. An das Rohr a war der Rezipient angeschlossen; er stand durch das 2 cm weite Rohr b mit dem Ausströmungsrohr c von 7 mm Weite in Verbindung. Andererseits war durch d der obere Teil des 3.2 cm weiten Rohres A mit einem großen, 370 Liter fassenden eisernen Behälter R_I verbunden. Dieses Rohr A kommunizierte unten durch das mit dem Hahn H_1 versehene Rohr f mit der

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Kugel B, die ihrerseits an einem zweiten, ebenfalls 370 Liter haltenden Behälter R_2 angeschlossen war. B und ein Teil von A sind mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Besteht zwischen R_1 und R_2 eine Druckdifferenz, so nimmt die Schwefelsäure in A einen gewissen Stand ein; das Gas, das durch c ausströmt, hat aber bekanntlich nur den Druck zu überwinden, der in B und R_2 herrscht, vermehrt oder vermindert um den Druck der Flüssigkeitssäule $m\,n$, die aus praktischen Gründen hier ungefähr $= 0$ genommen wurde. Für Konstanz des Druckes in B sorgt R_2, denn wenn auch im Betrieb Säure in B eintritt, so ruft diese Volumänderung bei 370 Liter Gesamtvolum nur eine kaum merkliche Druckänderung hervor. Um das Niveau in B konstant zu halten, durfte f nicht unten in B einmünden, sondern es mußte der Überlauf m angebracht werden; hiedurch wurde zur Einstellung des Apparates der Hahn H_2 nötig. Diese erfolgte so, daß bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 zuerst in R_2—B ungefähr der gewünschte Druck hergestellt wurde; sodann wurde bei geöffnetem H_2 R_1 eventuell mitsamt dem damit verbundenen Versuchsapparate evakuiert, bis in A eine Flüssigkeitssäule von ausreichender Höhe erreicht war. Wurde dann H_2 geschlossen, H_1 geöffnet und der Druck in B—R_2 vorsichtig etwas erniedrigt, bis die Säure den Überlauf erreichte, so war die Einstellung für den Versuch fertig. Durch die Leitung g mit dem Hahn H_3 konnte in R_1 und dem Versuchsapparat gleicher Druck hergestellt, oder der Regulator ganz ausgeschaltet werden. Die Wulffschen Flaschen C, D, E dienten dazu, bei etwaigen Störungen, die nicht ausblieben, das Übersteigen von Schwefelsäure in andere Apparate zu verhindern.

Der Apparat funktionierte mit einer für den gewünschten Zweck völlig ausreichenden Genauigkeit von ca. 0.2 mm. Allerdings war der Druck im Rezipienten infolge des 7 mm weiten Rohres und anderer Verengungen in der Leitung nicht ganz von der Geschwindigkeit des Gasstromes unabhängig; bei konstanter Verdampfungsgeschwindigkeit blieb er jedoch konstant. Die Weite von 7 mm hatte sich bei Vorversuchen als die beste erwiesen; weitere und engere Rohre, sowie andere Düsenformen ergaben größere Druckschwankungen bei Abstoßung der gebildeten Blasen. Der Apparat war für eine durchströmende Gasmenge von 30 Liter = 30 g verarbeitete Flüssigkeit bei jeder Einstellung berechnet. Bei den von mir verdampften 5 bis 8 g genügte eine Flüssigkeitssäule in A von 15 bis 20 cm Höhe.

Gemessen wurde der Druck an einem an U_2, Figur 1 angeschlossenen Heberbarometer von 12 mm Schenkelweite (von Johannes Greiner in München) mit Spiegelskala.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

C. Elektrischer Messapparat.

Die in Figur 1 mit I, II, III, IV bezeichneten Drähte führten zum elektrischen Meßapparat; es wurde die Spannung an den Enden II und III der Heizspirale und die Spannung an den Klemmen eines Normalwiderstandes R gemessen, indem diesen abwechselnd ein Widerstand W von 75 000 bis 100 000 Ω (vergl. Taf. I Fig. 4.), parallel geschaltet und mit Hilfe eines Weston-Normalelementes N die Spannung an den Enden dieses Widerstandes einkompensiert wurde. Ferner ließ der Meßapparat die E. M. K. der drei Thermoelemente durch Kompensation bestimmen, endlich erlaubte er eine Messung des Widerstandes nach einer Brückenschaltung.

In Zusammenhang mit dieser Schaltung stand eine Vorrichtung zum Schließen des Stromes. Es zeigte sich, daß bei tiefen Drucken das einfache Anschließen der Betriebsspannung von 6 Volt an die Heizspirale nicht genügte, um die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen; die hiedurch zugeführte Energie verursachte nämlich häufig nur eine Überhitzung der Flüssigkeit, bis plötzlich explosiv die ganze Flüssigkeitsmenge aus dem Verdampfungsgefäß geschleudert wurde. Dagegen konnte mit einer Spannung von 12 bis 24 Volt das Sieden sofort eingeleitet werden, doch war die durch diese Spannung bedingte Stromstärke für die Durchführung eines Versuches zu groß. Es wurde deshalb ein Pendelkontakt benützt, bei dem eine durch einen Quecksilbertropfen schneidende Platinspitze einen Stromstoß mit hoher Spannung in die Heizspirale schickte. Unmittelbar nachdem die Spitze das Quecksilber verlassen hatte, schloß das Pendel automatisch den von 6 Volt gespeisten Betriebsstrom; gleichzeitig wurde durch das Pendel der Beginn des Stromschlusses auf dem elektrischen Chronographen markiert. Dieselbe Vorrichtung diente dazu, bei der Füllung des Verdampfungsgefäßes unter tiefem Drucke Siedeverzüge zu vermeiden, indem während des Absaugens bis zu dem gewünschten Drucke durch kontinuierlich unterhaltene Schwingungen des Pendels und dadurch hervorgerufene Stromstöße ein periodisch und ruhig eintretendes Sieden erreicht wurde; in den meisten Fällen konnte dann nach Erreichung des gewünschten Druckes die Heizung zum Versuch ohne Gefahr eingeleitet werden.

§ 3. Gasbereitung.

Die verwendeten Gase Sauerstoff und Stickstoff wurden nach den gebräuchlichen Methoden mit Modifikationen, wie sie die Herstellung großer Mengen erforderte, bereitet. Der Stickstoffapparat war im wesentlichen dem

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

von K. T. Fischer und mir schon früher [1]) benutzten ähnlich. Die Darstellungsweise war nach den Angaben von Knorre [2]) verändert. Hiedurch konnte die lästige Bedienung des Tropftrichters wegfallen. Ferner stand ein großer, 300 Liter fassender Glockengasometer aus Zinkblech mit Wasserfüllung zur Verfügung; da eine Füllung der Entwicklungsflasche 130 Liter Gas lieferte konnte so die Entwicklung fast unbeaufsichtigt vor sich gehen. Die Reinigungsflaschen wurden vermehrt; als wirksamstes Reinigungsmittel erwiesen sich aber die Ausfriergefäße nach Fischer, [3]) von denen eines in den Gasweg zwischen Entwicklungskolben und Gasometer, ein zweites zwischen die auf den Gasometer folgenden Wasch- und Trockengefäße und die Verbrennungsöfen geschaltet wurde. Messungen der Siedetemperatur und des Erstarrungsdruckes ließen auf einen außerordentlich hohen Grad von Reinheit schließen. K. T. Fischer hat sich eingehender mit der Analyse des verarbeiteten Stickstoffs beschäftigt, worüber an anderem Orte berichtet werden wird. Nach Privatmitteilung darf die Verunreinigung des Stickstoffs mit Sauerstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Eintritt in die Verbrennungsröhren bei sorgfältiger Arbeit zu 0.05 %, beim Austritt aus denselben noch kleiner angenommen werden.

Bei der Herstellung von Sauerstoff begegnet man vor allem der Schwierigkeit, daß im Gegensatz zu Stickstoff das Gas von den Beimengungen, mit Ausnahme der Kohlensäure, sehr schwer zu reinigen ist, und daß bei Aufbewahrung in Metallgasometern durch chemische Prozesse zwischen Metallwand, Sperrflüssigkeit und dem eingeschlossenen Gas, eventuell auch der atmosphärischen Luft die Verunreinigung fortwährend zunimmt. Für die Massenherstellung des Sauerstoffs konnten nur die Erzeugung aus chlorsaurem Kali oder Kaliumpermanganat in Betracht kommen. Letztere eignet sich nicht gut, wenn sie auch reinen Sauerstoff und leicht die theoretisch mögliche Ausbeute von 10 % liefert, da im Verhältnis zum erzielten Sauerstoff zu große Mengen Substanz erhitzt werden müssen. Reines chlorsaures Kali ist nur in der Eisenretorte zweckmäßig, von der aber aus Reinlichkeitsgründen und wegen des umständlichen Verschlusses Abstand genommen werden mußte. Bei Verwendung von Glas pflegt selbst in der Hartglasretorte, wie frühere Erfahrungen lehrten, die letzte stürmische Entwicklung ein Durchtreiben des Kolbens hervorzurufen. So kam nur mehr chlorsaures Kali mit Zusatz in Betracht, da durch diesen bekanntlich die Temperatur der Entwicklung so weit herabgesetzt wird, daß selbst für Glaskolben aus weichem Glas oder Jenenser

---

[1]) K. T. Fischer und H. Alt, Ann. d. Phys. 9, p. 1150 ff., 1902.

[2]) Knorre, Die chem. Industrie, 25, p. 531—536, 550—555, 1903.

[3]) Beschrieben in H. Ebert, Anleitung zum Glasblasen, 3. Aufl., 1904, S. 66.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Glas keine Gefahr der Deformation besteht, um so weniger, als die nötige geringe Temperatur die Verwendung des Sandbades erlaubt. Braunstein als Zusatz scheint wegen seiner mangelhaften Reinheit von vornherein verdächtig. Zeigt doch schon das häufige Aufblitzen von Funken in einer Mischung aus chlorsaurem Kali und Braunstein die Anwesenheit organischer Substanz an. Spätere Analysen zeigten allerdings, daß der auf diese Weise erzielte Sauerstoff nicht weit von der Grenze der erreichten Reinheit entfernt ist. Da nun Kaliumpermanganat beim Erhitzen reinen Sauerstoff abgibt und dabei in Braunstein und das Manganat zerfällt, lag es nahe, eine Mischung aus chlorsaurem und übermangansaurem Kali zu verwenden, da letzteres als kristallisierter Körper mehr Garantie für Reinheit bietet. Besondere systematisch angestellte Versuche des Verfassers ergaben schließlich ein außerordentlich bequemes Herstellungsverfahren, bei dem lediglich das Mischungsverhältnis sorgfältige Beobachtung erfordert. Zu wenig Permanganat verursacht explosive Entwicklung, zu viel verhindert die volle Ausbeute, denn es bleiben in der Masse, die nicht gleichmäßig durchschmilzt, unverbrauchte Reste übrig. Eine Mischung von 5 Teilen $KClO_3$ und 1 Teil $KMnO_4$ ergab einerseits eine vollkommen stetige Entwicklung, andrerseits eine vollständige Ausbeute, die gleich ist der Summe der Ausbeute aus den einzelnen Komponenten und bekanntlich für reines chlorsaures Kali 39 % beträgt.

Der Schwierigkeit des Aufbewahrens wurde soweit möglich durch die Wahl der Sperrflüssigkeit im Gasometer begegnet. Vorversuche mit käuflichem, möglichst reinem Paraffinöl, das zunächst als das am wenigsten aktive erscheinen könnte, sowie mit Glyzerin ergaben eine Überlegenheit des letzteren. Blankes Kupfer und blankes Zink zeigten in Paraffinöl schon nach kurzer Zeit Beschläge, während sie in Glyzerin wochenlang unverändert blieben, und selbst nach Monaten nur Spuren eines Angriffs zeigten. Es wurden zwei Probegasometer, der eine mit Paraffinöl, der andere mit Glyzerin gefüllt. Analysen auf den Sauerstoffgehalt zeigten folgende Verunreinigungen:

	Paraffinöl	Glyzerin
Unmittelbar nach dem Auffangen	0.50 % [1])	0.20 %
nach 120^h	0.85 %	—
nach 173^h	1.00 %	0.20 %
nach 198^h	—	0.25 %

Aus diesen Vorversuchen ergab sich die aus Fig. 5 ersichtliche Einrichtung, die wenig Erklärung bedarf. *A* ist der gewöhnlich mit 600 g der

[1]) Verunreinigung so stark, weil die Entwicklungsgefäße noch nicht mit Sauerstoff durchgespült waren.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

beschriebenen Mischung beschickte Entwicklungskolben, ein möglichst langhalsiger, 2 Liter fassender Rundkolben, meist aus Jenenser Glas. Die Mischung ist in der Reibschale gut zerrieben, die Erwärmung erfolgt auf dem Sandbad. Die Glaswollestopfen W_1 W_2 W_3 halten den sich bildenden Staub von Kaliummanganat zurück; das mit Natronkalk gefüllte Gefäß K dient zur teilweisen Entfernung der Kohlensäure, das Phosphorpentoxyd P_1 P_2 zum Trocknen des Gases. Sämtliche Querschnitte sind, des lebhaften Gasstromes wegen, möglichst groß gewählt. Von dem den Kolben abschließenden Gummistopfen ist der heiße Gasstrom durch tiefes Einschieben von a fernzuhalten, da der Gummi sonst leicht im heißen Sauerstoffstrom zu brennen beginnt. Während der Entwicklung ist der Gasometer G ungefähr äquilibriert. Vor Beginn der Entwicklung strömt bei geschlossenem H_1 aus H_2 die vertriebene Luft aus. Sie bläst in den mit nur einer Öffnung versehenen kleinen, unter einem Glaszylinder brennenden Bunsenbrenner B. Mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoff wächst die Hitze der Flamme, so daß der (Natron-) Glaszylinder die Flamme gelb färbt; nach einiger Zeit schlägt die Flamme mit lautem Knall durch; kurze Zeit darauf beginnt eine lebhafte Entwicklung, die nun reinen Sauerstoff liefert, der durch Schließen von H_2 und Öffnen von H_1 aufgefangen wird. Die Entwicklung selbst geht vollkommen stetig und bedarf keiner Überwachung.

Zur Verwendung wird der Sauerstoff in E durch Chlorkalzium getrocknet, in einem Ausfriergefäß, das in ganz geringem Abstand über der Flüssigkeitsoberfläche in der mit flüssiger Luft gefüllten Flasche D durch ein Stativ gehalten wird, von dem Rest der Kohlensäure befreit und der Verwendungsstelle durch k zugeleitet.

Der nach dieser Methode erhaltene Sauerstoff wurde zunächst auf Chlor untersucht. Durchleiten durch eine 20%ige Jodkalilösung zeigte keine Gelbfärbung, auch die Reaktion mit Stärkelösung blieb aus. Dann wurde das Gas nach Entfernung der Kohlensäure im Ausfriergefäß durch Absorption des Sauerstoffs auf den nicht aus Sauerstoff bestehenden Gasrest untersucht. Verwendet wurde sowohl die Analyse mit pyrogallussaurem Kali[1]) und Kupfer in Ammoniak, wobei das Gas in der einfachen mit Wasser gefüllten Bürette aufgefangen wurde. Diese Analysen zeigten folgendes:

---

[1]) Die Absorption erfolgte in der zusammengesetzten Hempelschen Pipette durch anhaltendes Schütteln. Die Beendigung der Absorption läßt sich bei Tageslicht deutlich an der Farbe der Flüssigkeitsoberfläche erkennen. Die Lösung, in Gegenwart von Sauerstoff geschüttelt, zeigt eine mattbraune Oberfläche; ist aller Sauerstoff absorbiert, so nimmt sie einen grünlichen, metallischen Glanz an, der auch bei erneutem Schütteln nicht mehr verschwindet.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Kupfer		Pyrogallol	
0.30	0.31%	0.30	0.29%
0.31		0.30	
0.31		0.26	
0.30	0.28%	0.30	0.28%
		0.26	
0.25		0.29	
0.30%		0.29%	
0.30%			

Zum Vergleich wurde mit demselben Apparat Sauerstoff aus 60 Teilen $KClO_3$ und 9 Teilen Braunstein in Körnern von höchstens 1 mm Durchmesser hergestellt. Es ergab sich:

Kupfer		Pyrogallol	
0.43	0.44%	0.45%	
0.45			
0.31	0.33%	0.41	0.39%
0.35		0.37	
		0.40	
0.38%		0.42%	
0,40%			

Hiernach ist der mit Kaliumpermanganat als Zusatz hergestellte Sauerstoff um ungefähr 0.1% reiner. Die ganze Analyse scheint aber nicht durchaus zuverlässig. Diese Absorptionsmethoden sind zunächst für die Analyse von Gasen ausgebildet, die nur Bruchteile von Sauerstoff enthalten (Luft). Die Abgabe anderer Gase (Kohlenoxyd, Ammoniak) bei der Absorption scheint nicht ausgeschlossen, und wird der Menge des absorbierten Sauerstoffs proportional zu setzen sein, bei reinem Sauerstoff also fünfmal so groß, als bei der Luftanalyse. Hempel[1]) führt eine Vergleichung der Absorption des Luftsauerstoffs durch pyrogallussaures Kali mit Luftanalysen durch das Kupfereudiometer und durch Wasserstoffverbrennung an. Dabei stimmen die mit Pyrogallussäure erhaltenen Werte bis auf Tausendtel Prozent mit den anderen überein, er erwähnt aber besonders, daß diese Angabe sich auf den Gehalt der Luft an Sauerstoff und Kohlensäure bezieht. Sonach müssen die ungefähr 0.04% Kohlensäure, die in der Lösung verschwunden sind, durch eben-

[1]) Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., 1900, S. 134.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

soviel anderes Gas ersetzt worden sein. Multipliziert man diese Zahl mit 5, so kommt man auf 0.2% abgegebenen Gases. Jedenfalls darf man den obigen Gehalt an Fremdgas als die obere Grenze der Verunreinigung betrachten. Eine Kontrolle der Absorptionsanalyse durch Verbrennung mit Phosphor oder Kupfer im Eudiometer scheiterte an technischen Schwierigkeiten, zu deren Überwindung mir die Zeit nicht blieb.

§ 4. Ausführung der Versuche.

Vor Beginn eines Versuches wurde die Kühlflasche so hoch als möglich mit flüssiger Luft gefüllt, sodann Flüssigkeit in das Verdampfungsgefäß eingebracht. Nach Herstellung des gewünschten Druckes und Inbetriebsetzung des Druckregulators erfolgte eine Temperaturmessung aller drei Thermoelemente, Ablesen der Thermometer an den Wagbalken, dann Einschalten der Dämpfungsmagnete, Äquilibrierung der Wage und Beobachtung eines Markendurchgangs. Derselbe wurde auf einem elektrischen Chronographen, dessen zweite Feder von der Sekundenuhr des Institutes angetrieben wurde, markiert und zwar immer drei Durchgänge durch drei äquidistante Marken. Hierauf wurden 20 mg (50 mg) von der Wage abgehoben, und die Zeiten zwischen je zwei Durchgängen am Chronographen aufgezeichnet. Diese Beobachtungen lieferten die Verdampfungsgeschwindigkeit ohne Stromgang: „äußere Verdampfung". In den Pausen zwischen zwei Durchgängen wurde der Druck abgelesen, eventuell die Temperatur von T_{III} bestimmt. Nach mehreren Markendurchgängen erfolgte Stromschluß; während des Stromganges wurde Spannung und Stromstärke wiederholt beobachtet, dazwischen der Druck und die Temperatur von T_{III} meist einige Male bestimmt. Nachdem 5 bis 8 g verdampft waren, wurde der Strom geöffnet, die Verdampfung nach dem Versuch verfolgt und wieder Druck und Temperatur von T_{III} gemessen.

Eine Bestimmung der Temperatur von T_I und T_{II}, sowie des Widerstandes der Heizspirale bildete den Schluß des Versuches.

Die Versuche wurden in 2 Reihen ausgeführt. Bei der 2. Reihe unterschied sich der Apparat von dem der 1. Reihe dadurch, daß an Stelle der Kupferzuleitungsdrähte zur Heizspirale Silberdrähte eingezogen waren, und daß das bewegliche Thermoelement, das bei den ersten Reihen fehlte, neu hinzukam. Erstere Änderung war von wesentlichem Einfluß auf die Genauigkeit der Versuchsergebnisse, denn sie hatte zur Folge, daß die Wärmezufuhr zur Flüssigkeit durch die Drähte bei der 2. Reihe durchschnittlich nur den 4. Teil derjenigen bei der 1. Reihe betrug. Die Versuche erstrecken sich bei

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Stickstoff über das Gebiet von 713 mm bis 95 mm (Erstarrungsdruck 94 mm), bei Sauerstoff von 713 mm bis 35 mm. Die Sauerstoffversuche bei tiefen Drucken waren sehr zeitraubend, da trotz des auf S. 537 beschriebenen Absauge- und Stromschließverfahrens die Verdampfung nicht immer ruhig eintrat, oder durch die Verluste beim Absaugen, wenn der gewünschte Druck erreicht war, die Flüssigkeitsmenge zur Durchführung eines Versuches nicht mehr genügte. Als deshalb ein Überschlag zeigte, daß sich unterhalb der erreichten Grenze nichts wesentlich Neues ergeben werde, wurde auf eine Erniedrigung des Druckes unter 35 mm verzichtet, wenn auch die technischen Hilfsmittel ein Herabgeben bis zu 20 mm vielleicht erlaubt hätten. Zur Verwertung liegen im ganzen 100 Versuche vor. Abgesehen von einer Anzahl einleitender Versuche, und solcher, die schon vor der Bearbeitung wegen unregelmäßigen Ganges der äußeren Verdampfung (meist verursacht durch eine Störung der Justierung der Wage durch die Erschütterungen des Fläschchens beim Sieden) auszuscheiden waren, wurde nur ein Versuch aus später zu erwähnendem Grunde nachträglich aus dem Diagramm entfernt. Die Versuche gruppieren sich folgendermassen:

	Anzahl	Sauerstoff	Anzahl	Stickstoff
I. Reihe	20	610 mm bis 47 mm	29	710 mm bis 95 mm
II. Reihe	30	713 mm bis 35 mm	21	713 mm bis 94.3 mm

Aus der Gleichung

$$0.239\ eit = mr,$$

wo e, i, t Stromstärke, Spannung und Zeit, m und r verdampfte Masse und Verdampfungswärme bedeuten, ergibt sich:

$$r = \frac{0.239\ eit}{m};$$

die in dieser Formel auftretenden Größen wurden im einzelnen, wie im folgenden beschrieben, bestimmt, eventuell korrigiert.

§ 5. Berechnung der Versuchsresultate.

A. Masse.

Die durch Stromzufuhr allein verdampfte Masse ergibt sich als Differenz der Verdampfung überhaupt und der Verdampfung durch äußere Wärmezufuhr. Bei der Wägung dieser Mengen kann man von dem Auftrieb der Gewichtsstücke absehen, da diese Korrektion mit ca. $\frac{1}{6000}$ unwesentlich ist. Die Ungleicharmigkeit der Wage bedingt ebenfalls nur einen zu vernach-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

lässigenden Fehler. Die Angaben der Thermometer neben den Wagbalken differierten, trotzdem das eine sich über der Kühlflasche, das andere über dem warmen Magneten befand, während eines Versuches von höchstens 1^0; da zudem diese Differenz während eines Versuches konstant blieb, kommt eine Korrektion wegen einer Änderung des Wagbalkenverhältnisses nicht in Frage. Die Gewichte, sowohl der vergoldete Satz als auch die Aluminiumgewichte waren mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Quarzgewichtssatz bezw. den Platinbruchgrammen desselben verglichen worden. Ein Einfluß von Stromschwankungen im Dämpfungsmagneten auf die Wage konnte nicht beobachtet werden, außer in einem Falle, als an die Starkstromleitung ein großes Induktorium mit Wehnelt-Unterbrecher angeschaltet war; dies rief ein Vibrieren des Kokonfadens im Mikroskop hervor. Durch die vier zur Stromzuleitung nötigen Silberstreifen wurde zwar die Schwingungsdauer der Wage, nicht aber ihre Einstellungsgenauigkeit beeinflußt, wie Versuche zeigten; man erinnere sich übrigens, daß bei den Drehspulengalvanometern eine ähnliche Beeinträchtigung der Bewegungsfreiheit vorhanden ist, gute Galvanometer aber trotzdem einen vollkommen konstanten Nullpunkt besitzen. Von beträchtlicher Größe ist bei der tiefen Temperatur der Auftrieb des Verdampfungsgefäßes. Hievon wird unten noch die Rede sein. Eine Fälschung des Gewichtes durch Bereifung der kalten Teile war bei der vollkommenen Trockenheit des Rezipienten ausgeschlossen, wie auch ein direkter Augenschein zeigte. Die Reflexe an dem versilberten Verdampfungsgefäß zeigten niemals die geringste Trübung.

Zur Ermittelung der durch Wärmezufuhr von außen während des Versuches verdampften Menge dienen die Beobachtungen der Verdampfung vor und nach der Heizung. Behn, Estreicher, Shearer und Fenner und Richtmyer scheinen diese Größe während der Heizung gleich dem Mittelwerte aus den Werten vorher und nachher gesetzt zu haben. Diese Annahme ist nach meinen Erfahrungen bei solchen Versuchsanordnungen, bei denen Metalldrähte, deren eine Enden sich auf Zimmertemperatur befinden, in die verdampfende Flüssigkeit geführt werden, nicht erlaubt. Ich erhielt vielmehr stets, sobald nach Öffnung des Stromes die Durchgänge wieder beobachtet werden konnten, einen beträchtlich geringeren Wert der Verdampfung; demnach verursacht also obige Annahme zu große Werte der Verdampfungswärme. Die Art der Berechnung der äußeren Verdampfung hat bei weitem den größten Einfluß auf das Endresultat; die Fehler aller anderen gemessenen Größen verschwinden dagegen. Es muß deshalb auf die von mir angewandte Berechnungsart ausführlicher eingegangen werden.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der größte Teil der Wärmezufuhr kommt auf Rechnung der elektrischen Leitungsdrähte; die Wände des Verdampfungsgefäßes sind bei allen benützten Anordnungen so stark abgekühlt, daß sie nur eine geringe Wärmemenge der verdampfenden Flüssigkeit zuführen können. Es lassen sich übrigens beide Komponenten demselben Schema einordnen. Man hat sich den Leitungsvorgang etwa folgendermaßen vorzustellen (vgl. Figur 6): Ein leitender Stab *c*, — dessen unteren Teil man sich noch in einer der Dicke und Leitfähigkeit der Gefäßwände entsprechenden Weise verdickt denken kann, — wird an einem Ende auf Zimmertemperatur, am anderen Ende auf der Temperatur der siedenden Flüssigkeit gehalten. Der Stab ist von einer Gasmasse umgeben, deren Temperaturverteilung hauptsächlich durch die Höhe und Temperatur der flüssigen Luft in der Kühlflasche bestimmt ist. Mit Hilfe des beweglichen Thermoelementes erhielt ich wenigstens für einen bestimmten Bereich ein Bild der Verteilung der Temperatur. (Letztere ist in Figur 6 in horizontaler Richtung nach rechts hin abgetragen.) Demnach ändert sich in dem Verdampfungsgefäße bis in die Nähe des Niveaus des Thermoelementes T_{III} die Temperatur linear mit der Höhe. Von *b* bis *c* wurde dann ebenfalls eine solche Änderung angenommen, so daß die Temperaturverteilung im umgebenden Gas durch die ausgezogene Kurve *A* dargestellt ist; es zeigte sich, daß während der Heizung diese Temperaturverteilung nur ganz wenig geändert wird, da sie in der Hauptsache durch die Temperatur der Kühlflasche bestimmt ist. Im Stab wird diese Verteilung nicht herrschen. Das umgebende Gas, das, solange nicht geheizt wird, fast stagniert — es bewegt sich im Mittel mit einer Geschwindigkeit von 0.014 $\frac{cm}{sec}$ im Verdampfungsgefäß — wird teilweise als Wärmeisolator wirken, so daß sich im Stab und in der ihm unmittelbar anliegenden Gasschicht eine Temperaturverteilung einstellt, die sich mehr der linearen nähert, die eintreten müßte, wenn der Stab vollständig isoliert wäre. (Gestrichelte Kurve im Diagramm.) Beginnt nun nach Stromschluß das kalte verdampfende Gas mit großer Geschwindigkeit — 30 bis 100 mal so rasch wie vorhin — an der Oberfläche des Stabes vorbeizuströmen, so wird sich die Temperatur des Stabes mehr der des umgebenden Gases (ausgezogene Kurve) nähern. Die der verdampfenden Flüssigkeit durch den Stab zugeführte Wärmemenge ist aber von dem Temperaturgradienten im unteren Teil des Stabes abhängig; es wird also während des Heizens eine geringere, von außen zuströmende Wärmemenge die Oberfläche der Füssigkeit erreichen, dem geringeren Temperaturgradienten entsprechend. Hört die durch die Heizung hervorgerufene starke Verdampfung auf, so stellt sich der vorige Zustand wieder her. Zu einer exakten rechnerischen Behandlung des Vorganges reicht

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

die Genauigkeit des Beobachtungsmaterials nicht aus; dasselbe ergibt lediglich, daß die ohne Strom der Flüssigkeit zugeführte Wärmemenge im allgemeinen um so größer ist, je größer der Temperaturgradient zwischen a und b ist. Doch wird man annehmen dürfen, daß der Übergang von dem Zustand vor der Heizung zu dem während des Stromganges, ebenso wie das Zurückkehren in den Anfangszustand nach Öffnung des Stromes nach Analogie ähnlicher Fälle einem Exponentialgesetz gehorcht. Ist also:

V die Verdampfung pro sec nach der Stromöffnung
V' „ „ „ „ während des Stromganges

so wurde angenommen:

$$V = a - b \times 10^{-ct}; \qquad V' = a' + b' \times 10^{-c'T}.$$

Durch Integration erhält man für die während des Stromganges von der Dauer T verdampfte Menge $Q' = a'\,T + \frac{b'(10^{c'T} - 1)}{Mc'\,10^{c'T}}$, für die von Stromöffnung bis zum Zeitpunkte t verdampfte $Q = at - \frac{b(10^{ct} - 1)}{Mc\,10^{ct}}$. Ist also die an der Wage bestimmte Gewichtsabnahme vom Stromschluß bis zur Zeit $t = M'$, so ergibt sich die durch den Strom allein zum Verdampfen gebrachte Masse zu $M = M' - Q' - Q$.

Zur Berechnung der Konstanten $a\,b\,c$ stehen beliebig viele Punkte der beobachteten Verdampfungskurve nach dem Versuch, die zunächst im beobachteten Teil graphisch ausgeglichen wurde, zur Verfügung; für die Berechnung von $a'\,b'\,c'$ hat man aber nur 2 Punkte, die Verdampfung im Momente des Stromschlusses und der Stromöffnung. Ich nahm deshalb an, daß die Konstante c' für die Kurve während des Stromganges dieselbe sei, wie c für die Kurve nach Stromöffnung. Es ist diese Annahme nicht von großem Einfluß, da c in ziemlich engen Grenzen variiert und ferner das Ziehen eines Kurvenstückes zwischen den beobachteten V' zu Beginn des Stromes, und dem extrapolierten V im Augenblick der Stromöffnung eine Interpolation darstellt. Viel unsicherer ist die Extrapolation eben auf das V bei Stromöffnung; ich glaube aber, durch diese Berechnung immer noch sicherer zu gehen, als etwa durch graphische Extrapolation. Um festzustellen, ob die angewandte Berechnungsweise zu verlässigen Resultaten führt, versuchte ich, bei ungeänderten sonstigen Bedingungen und mit einer und derselben Füllung des Verdampfungsgefäßes aufeinander folgende Versuche bei verschiedener Wärmezufuhr von außen zu machen. Es wurden je drei zusammenhängende Versuche durchgeführt, wobei das allmähliche Sinken des Flüssigkeitsspiegels in der

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Kühlflasche eine wenn auch geringe Steigerung der äußeren Wärmezufuhr hervorrief. Diese Versuche ergaben:

Sauerstoff, 647.4 mm

V vor der Heizung	0.1142	0.1152	0.1378 $\frac{mg}{sec}$
Verdampfungswärme	51.18	51.36	51.29 $\frac{cal}{g}$

Stickstoff, 713.3 mm

V vor der Heizung	0.2594	0.2894	0.3540 $\frac{mg}{sec}$
Verdampfungswärme	47.54	47.85	47.96 $\frac{cal}{g}$

Es scheint demnach bei Stickstoff eine systematische Änderung des Resultates mit der Größe der äußeren Verdampfung, in der Berechnung derselben also ein Fehler vorzuliegen. Die Zunahme der Verdampfung ist aber zu gering, als daß sich daraus ein sicherer Schluß ziehen ließe; bei Sauerstoff läßt sich überhaupt keine systematische Änderung erkennen. Daß das verwendete Verdampfungsdiagramm aber nicht sehr weit von dem wirklichen Vorgang sich entfernt, läßt sich sicherer daraus schließen, daß die Versuche der ersten und zweiten Reihen fast zusammenfallen, obwohl bei den ersten Reihen die Korrektion 3.5 bis 4.2 mal so groß ist, als bei den zweiten. Bei hohen Drucken ist die Übereinstimmung vollkommen; bei tiefen Drucken zeigt sich bei Sauerstoff allerdings eine größere, bei Stickstoff eine geringere systematische Abweichung. Es wird sich am Schluß der Arbeit Gelegenheit finden, auf diesen Punkt noch einmal zurückzukommen.

Bei der Unsicherheit, die trotzdem der Berechnung der äußeren Verdampfung zukommt, suchte ich diese Größe soweit als möglich herabzudrücken. Durch die Verwendung der in der Beschreibung des Verdampfungs-Apparates angegebenen Kühlmittel erhielt ich die Verdampfungen

	Maximum	Minimum
I. Reihe	1.231 $\frac{mg}{sec}$	0.460 $\frac{mg}{sec}$
II. Reihe	0.325 $\frac{mg}{sec}$	0.076 $\frac{mg}{sec}$

das ist bei einer mittleren Verdampfung von 11 bis 12 $\frac{mg}{sec}$ während des Stromganges bei den zweiten Versuchsreihen im Maximum wenig über 2 %, im Minimum 0.6 %. Fast bei allen eingangs zitierten früheren Untersuchungen ist dieses Verhältnis für die Genauigkeit des Resultates wesentlich ungünstiger. Nur Behn, der bei seiner Methode der verdampfenden Flüssigkeit keine Wärme durch die Zuleitungsdrähte zuzuführen braucht, erreicht eine außerordentlich geringe äußere Verdampfung. Es hatten:

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Behn	0.5%
Alt	0.6% bis 2%
Estreicher	10%
Shearer II[1])	25% bei O_2, 7.8% bei N_2
Fenner und Richtmyer . . .	9.8% bis 21%

Die äußersten Annahmen über die Größe der äußeren Verdampfung, die man machen kann, sind einerseits, daß sie während des Stromganges denselben Wert hat, wie ohne Heizung, andrerseits, daß während der Heizung überhaupt kein Wärmestrom bis zur Flüssigkeitsoberfläche gelangt. Je nach der einen oder anderen Annahme ergibt sich bei einigen der nachfolgend mitgeteilten Versuche eine Schwankung von weniger als 1% im Endwert. Da die anderen Bestimmungsgrößen keine Fehler enthalten, die 1% erreichen können, glaube ich behaupten zu können, daß die Absolutwerte meiner besten Versuche nur mit einem Fehler von weniger als $\pm$ 1%, d. i. 0.5 $\frac{cal}{g}$ behaftet sein können.

Von den Störungen, die das Gewicht der verdampften Menge außerdem beeinflussen könnten, ist die Gefahr des Verspritzens von Flüssigkeit durch das beim Heizen auftretende Aufschäumen die bedenklichste. Behn und Estreicher machen hierauf besonders aufmerksam. Es zeigt sich jedoch, daß, wenn die Wände des Verdampfungsgefäßes genügend abgekühlt sind, ein beträchtlicher Verlust durch Aufschäumen nicht eintritt. Die Menge der durch das Aufwallen bei Stromschluß verdampften Flüssigkeit läßt sich leicht messen. Es wurde der Gang der äußeren Verdampfung beobachtet, dann mit dem Pendel oder mit dem Stromschlüssel ein kurzer Stromstoß gegeben, hierauf die äußere Verdampfung wieder beobachtet u. s. w. Das Resultat solcher Versuche war:

Sauerstoff, Druck 73 mm				
Durch Stromstoß verdampft	2.88 mg	2.18 mg	1.47 mg	3.98 mg
			Quecksilbertropfen sehr klein	am Pendel breit
Druck 40 mm				
	3.06 mg	3.19 mg	5.21 mg	
			2 Stöße, beim ersten Siedeverzug	
Stickstoff, Druck 710 mm				
Durch Stromstoß verdampft	2.74 mg	2.99 mg		
„ Stromschluß „	1 sec	2 sec	2 sec	1 sec
	18.8 mg	29.5 mg	29.1 mg	14.4 mg

[1]) Das Original der ersten Arbeit von Shearer (Phys. Rev. 14 188—191, 1900) ist mir nicht zugänglich.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Nach den Werten der Verdampfungswärme, der ungefähr berechenbaren Dauer des Stromstoßes und der ebenfalls annähernd bekannten elektrischen Energie müßten verdampfen:

Durch den Stromstoß	1.5 mg	(Sauerstoff)
Durch den Betriebsstrom in 1 sec	11.9 mg	(Stickstoff)

Hieraus ergibt sich, daß der Fehler, der durch das Aufschäumen eintreten kann, höchstens 5 mg, d. i. ca. 1 ‰ betragen kann.

Diese Versuche sind noch in anderer Hinsicht wichtig. Wenn in der Flüssigkeit durch die Wärmezufuhr von außen Siedeverzüge entstehen, so ist in der Flüssigkeit Energie aufgespeichert, die bei Einleitung der Verdampfung plötzlich frei werden muß. Dies zeigt sich auch in dem einen Versuch der obigen Tabelle, bei dem die erst nach 2 Stößen verdampfte Menge tatsächlich nahezu dem Doppelten der bei einem Stromstoß verdampften Masse entspricht. Der Betrag der durch Überhitzung in der Flüssigkeit angesammelten Energie würde bei beträchtlichem Siedeverzug den in die Schlußberechnung eintretenden Wert der zugeführten Gesamtenergie, sowie den oben diskutierten Gang der äußeren Wärmezufuhr nach Beendigung des Heizens in einer nur schwer feststellbaren Weise fälschen. Man kann obige Zahlen auch so deuten, daß die Differenz zwischen der tatsächlich durch den Stromstoß verdampften Menge und der berechneten durch eine solche Energieansammlung hervorgerufen wird. Nimmt man an, daß in dem Verdampfungsgefäß sich 10 bis 15 g Flüssigkeit befinden, daß die spezifische Wärme derselben $0.4 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{Grad}}$ [1]) beträgt, und daß die 5 mg Gewichtsverlust beim Anheizen der durch eine Überhitzung angesammelten und durch den Beginn der Heizung frei gewordenen Energie entsprechen, so erhält man $15 \times 0.4 \times \Delta t = 0.005 \times 50$ (Verdampfungswärme in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$) und hieraus $\Delta t = 0.04^0$ Überhitzung. Für eine Flüssigkeitsmasse von 10 g ergibt sich eine solche von 0.06^0. Daraus ist zu folgern, daß, auch wenn nicht elektrisch geheizt wird, nur ein verschwindender Teil der zugeführten Wärme für Überhitzung verbraucht wird, so daß mit genügender Sicherheit aus der an der Wage gemessenen Verdampfung auf die Größe und den Gang der Wärmezufuhr geschlossen werden darf.

Daß ein Herausschleudern größerer Mengen aus dem Verdampfungsgefäß nicht eintritt, konnte bei der jedesmal durch den Spiegel *Sp* Figur 1 erfolgten direkten Beobachtung bei Stromschluß festgestellt werden. Nur bei einem Versuch, bei dem das Fläschchen bis zum Rand gefüllt war, ergab die

---

[1]) H. Alt, l. c. S. 1027.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Berechnung ein um ca. 150 mg zu hohes Gewicht; dieser Versuch wurde deshalb nachträglich ausgeschieden.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die verdampfte Flüssigkeit in dem Fläschchen durch ein gleiches Volumen Gas ersetzt wird, dessen Gewicht zu der verdampften Menge addiert werden muß. Die Beobachtung der Thermoelemente T_{II} und T_{III} lieferten die Temperatur zur Berücksichtigung dieser Korrektur mit hinreichender Genauigkeit; als Temperatur der Gasmasse im Verdampfungsgefäß wurde das Mittel zwischen der Temperatur am Rande des Gefäßes und der Siedetemperatur der Flüssigkeit genommen. Der Temperaturabfall im Verdampfungsgefäß betrug meist unter 9^0, in einigen Fällen stieg er auf 15^0.

Endlich ist eine etwaige Änderung des Auftriebes des Verdampfungsgefäßes bei einer Änderung der Temperatur im Kühlrohr zu beachten! Wäre die Temperatur konstant, so würde der Auftrieb des Gefäßes bei der Bildung der Differenzen der Gewichte wegfallen. Auch bei einer Änderung der Temperatur und somit des Auftriebes, die linear mit der Zeit geht, fällt die Korrektion weg, da die sekundliche Auftriebsänderung schon bei der Bestimmung der äußeren Verdampfung mit beobachtet wird. Die Multiplikation dieser Größe mit der Zeit des Versuches liefert dann auch die gesamte während derselben etwa eingetretene Auftriebsänderung, so daß eine gesonderte Berechnung derselben sich erübrigt.

B. Elektrische Konstanten, Druck.

Die Fehler, mit denen die S. 537 skizzierte Messung von Spannung und Stromstärke behaftet sein kann, sind gegen die Unsicherheit der äußeren Verdampfung gering. Der Widerstand W wurde einem Präzisionsstöpselkasten von Wolff u. Sohn entnommen; sein Fehler ist bekannt, hier aber zu vernachlässigen. Desgleichen haben die äußerst geringen Änderungen in der Spannung des Normalelementes keinen Einfluß auf das Resultat. Der Vergleichswiderstand R von ca. 2 Ω wurde zu drei je $1/2$ Jahr auseinanderliegenden Zeitpunkten mit den Präzisionsnormalen der elektrotechnischen Abteilung der Hochschule verglichen.

Stromstärke und Spannung an der Heizspirale sind verschieden, je nachdem W als Nebenschluß zu R oder J geschaltet ist. Durch Parallelschaltung von W zu J wird die Spannungsverteilung im Stromkreis nur soweit geändert, daß sich die Spannung an den Enden der Spirale, somit auch die Stromstärke um höchstens $\frac{1}{25000}$, die elektrische Energie somit um $\frac{1}{12000}$ ver-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

mindert. Durch Anlegen des Widerstandes W an R wird die Spannungsverteilung noch bedeutend weniger geändert; die durch R fließende gemessene Stromstärke unterscheidet sich von der des Hauptstromkreises — also auch in J — nur um ca. $\frac{1}{40000}$. Es konnte somit unbedenklich zwischen der Messung der Spannung an J und der Stromstärke in R während des Stromganges gewechselt werden.

Die für die Enden des Widerstandes W berechnete Spannung ist nicht gleich der an den Klemmen von R und J; bei der Größe von W verursacht aber weder die nur wenige Hundertel Ω betragende Zuleitung zu R noch auch die ca. 0.6 Ω betragende Zuführung zur Heizspirale einen merklichen Fehler.

Auf gute Isolation der einzelnen Leitungsteile wurde bei jedesmaligem Zusammensetzen des Apparates sorgfältig geachtet. Geprüft wurde die Isolation des Glimmerblattes zwischen den die Heizspirale tragenden Kupferstreifen im Freien und in flüssiger Luft, dann die Isolation des Glasstäbchens B, der Hartgummiplatte, auf der die Polschuhe P saßen und der Glasröhren, durch die die Leitungen aus dem Rezipienten herausführten, gegeneinander. Es ergaben sich an allen diesen Stellen, wenn sie gut gereinigt waren, Widerstände mindestens von der Größenordnung 10^6 Ω.

Einen Fehler kann ferner die Wärmeentwicklung in den Zuleitungsdrähten innerhalb des Verdampfungsgefäßes verursachen. Um diesen zu vermeiden, war der letzte innerhalb der Flüssigkeit sich befindende Teil der Zuleitung von solchem Querschnitt gewählt, daß die Wärmeentwicklung in ihm $\frac{1}{10000}$ der in der Heizspirale erzeugten Wärme betrug.

Sonach ließe sich bei der elektrischen Messung ein außerordentlicher Genauigkeitsgrad erreichen, wenn nicht Spannung und Stromstärke Schwankungen und Stöße erleiden würden. Zunächst zeigte sich unmittelbar nach Stromschluß eine Abnahme der Spannung der Akkumulatoren — dieselben besaßen 90 Ampèrestunden Kapazität, die Entnahme betrug ca. 0.6 Ampère —; diese wurden deshalb mindestens 15 min vor Beginn eines Versuches durch einen, dem Betriebswiderstand ungefähr gleichen Widerstand geschlossen; hiedurch war meist völlige Konstanz erreicht. Da eine Änderung, wenn noch vorhanden, stetig ist, konnte durch wiederholte Beobachtung während des Stromganges leicht ein Mittelwert gefunden werden. Außer dieser Änderung trat auch eine bei tiefen Drucken oft heftige Schwankung des Galvanometers auf. Diese Stöße sind wohl durch lokale Überhitzungen der Heizspirale an Stellen, wo sich eben Dampfblasen bilden, und damit zusammenhängende Widerstandsänderungen zu erklären. Da der Widerstand der Heizspirale nur etwas über die Hälfte des Widerstandes der ganzen Leitung betrug, wurde

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

durch diese Änderungen die Stromstärke nicht in dem Maße, wie die Spannung an den Enden der Spirale beeinflußt. Mit einer am Anfang benutzten Platinspirale, die ursprünglich zugleich als Widerstandsthermometer dienen sollte, konnte überhaupt nicht gearbeitet werden. Der sodann verwendete Manganindraht erlaubte jedoch stets, Mittelwerte der Galvanometerstellung zu beobachten; häufig blieb längere Zeit das Galvanometer ganz ruhig. Bei der Spannungsbestimmung betrugen die Galvanometerstöße bei sehr tiefen Drucken bis zu 3 mm; dies entspricht einer Spannungsschwankung von $\frac{1}{250}$ ihres Wertes; der Fehler des Mittelwertes ist natürlich bedeutend geringer.

Hier sei bemerkt, daß die mittlere Überhitzung der Spirale während des Stromganges eine sehr deutlich ausgesprochene Funktion des Druckes ist. Der Widerstand der Spirale ohne Strom wurde jedesmal gemessen, der bei Stromgang aus Stromstärke und Spannung berechnet. Da sich mit Hilfe der bekannten Dampfspannungskurven die Spirale als Widerstandsthermometer eichen läßt, kann man hieraus die Temperaturerhöhung des Drahtes berechnen. Dieselbe steigt mit sinkendem Druck bei Stickstoff von 8^0 bis 15^0, bei Sauerstoff von 6^0 bis 30^0. Die durch diese Erwärmung des Drahtes bei Beginn der Heizung verloren gehende Wärmemenge ist der von der Spirale nach Stromöffnung noch abgegebenen gleich und nach dem oben beschriebenen Berechnungsverfahren nicht einzeln zu berücksichtigen. Die Wärmeabgabe nach Schluß der Heizung hat eine geringe Nachperiode zur Folge, die bei hohem Drucke wegen ihres raschen Verlaufes nicht mehr beobachtet wurde, bei tiefem Drucke häufig noch erkennbar war.

Der Widerstand der Spirale ohne Heizstrom wurde mit der Wheatstonschen Brücke unter Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln gemessen.

Die elektromotorische Kraft der Thermoelemente konnte mit einer für ihre Bestimmung hinreichenden Genauigkeit gemessen werden. Da die Auftriebsänderung, wie oben erwähnt, einfach zu eliminieren ist, wird die Temperaturmessung des Dampfes nur mehr zur Bestimmung des Gewichtes des im Fläschchen zurückbleibenden Dampfes benötigt. Bei atmosphärischem Druck verursacht eine Unsicherheit in der Temperatur des Dampfes von 10^0 bei Sauerstoff einen Fehler von 0.3 ‰, bei Stickstoff von 0.7 ‰. Die Temperatur der Lötstelle läßt sich an der Kompensationseinrichtung leicht auf 0.1^0 bestimmen; sie ist aber nicht die Temperatur des Gases, sondern infolge der Wärmeleitung der Drähte des Elementes beträchtlich höher. Über den Betrag dieses Fehlers erhielt man ungefähren Aufschluß, indem man das Thermoelement T_{III} in das Verdampfungsgefäß senkte. Solche Versuche ergaben zunächst eine Temperaturabnahme, die der Tiefe des Eintauchens proportional

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

ist. In dem Augenblick aber, in dem die Lötstelle die Flüssigkeit erreicht, ergibt sich ein Sprung. Da das Thermoelement, sobald es die Flüssigkeit berührt, sicher die Temperatur derselben angibt, und die Temperatur der Flüssigkeit und des Dampfes in der Grenzfläche gleich sein müssen, ist die Größe dieses Sprunges gleich der Abweichung der Temperatur der Lötstelle von der des Gases. Mehrere solche Versuche ergaben für die Lötstelle einen Temperaturüberschuß von 3^0 bis 4^0; eine Unsicherheit in der Gastemperatur um diesen Betrag — sie ist mit Berücksichtigung dieser Korrektion sicher kleiner — ist aber für die Berechnung des Gewichtes des Dampfes nur von geringem Einfluß.

Die Druckmessung erfolgte mit dem S. 535 erwähnten Barometer. Dasselbe, ein neu gefertigtes Intrument, wurde als richtig angenommen. Der Druck während der Heizung stieg bei tiefen Drucken bis zu 1.2 mm über den bei kleiner Verdampfung. Eine Berücksichtigung dieser Änderung bei Berechnung der äußeren Wärmezufuhr ist bei der geringen Änderung der Verdampfungswärme mit dem Druck nicht nötig.

Eine Verunreinigung der Versuchssubstanz durch das Eindringen atmosphärischer Luft in den Rezipienten kann keinen störenden Betrag erreichen. Einer Druckzunahme von 0.5 $\frac{\text{mm}}{\text{Stunde}}$ bei einer Atmosphäre Druckunterschied zwischen Rezipient und Außenluft entspricht ein Eindringen von ca. 50 mg Luft oder 40 mg Stickstoff während des eine halbe Stunde dauernden Versuches; macht man die sicher nicht zutreffende Annahme, daß aller eingeströmte Stickstoff von der meist über 15 g betragenden Sauerstoffmenge absorbiert würde, so ergibt sich eine Verunreinigung derselben von 0.3 %. Bei wachsendem Druck wird dieser mögliche Fehler kleiner, bei Stickstoffversuchen kann er überhaupt nur den vierten Teil dieses Wertes betragen.

§ 6. Versuchsresultate.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Versuche sowie die hauptsächlichsten Bestimmungsgrößen, die zur Gewinnung derselben dienten, zusammengestellt. Das Diagramm Figur 7 gibt eine graphische Zusammenstellung der Drucke und der Verdampfungswärmen. In demselben sind die mit kleinen Kreischen bezeichneten Punkte Beobachtungsresultate der ersten Reihen, die großen Kreise entsprechen denjenigen der zweiten Reihen, während solche, bei denen die durch die äußere Wärmezufuhr verdampfte Menge weniger als 1 % der gesamten verdampften Menge betrug, und die daher das meiste Zutrauen verdienen, mit ● bezeichnet sind.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Tabelle I. Sauerstoff.

	Reihe I	Reihe II
Widerstand der Heizspirale	Max. 6.615 Ω;	6.647 Ω;
	Min. 6.420 Ω;	6.320 Ω;
Spannung an den Klemmen der Heizspirale	Max. 4.390 Volt;	4.028 Volt;
	Min. 4.165 Volt;	3.785 Volt;
Stromstärke	Max. 0.633 Amp.;	0.612 Amp.:
	Min. 0.629 Amp.;	0.589 Amp.;
Energie	Max. 2.778 Watt = 0.663 $\frac{cal}{sec}$;	2.440 Watt = 0.583 $\frac{cal}{sec}$;
	Min. 2.620 Watt = 0.626 $\frac{cal}{sec}$;	2.230 Watt = 0.533 $\frac{cal}{sec}$;

Nr.	Zeit des Stromganges sec	Durch den Strom verdampft mg	Äußere Verdampf. mg	Äuß. Verd. / Ges.-Verd. %	Verdampfungswärme cal/g	Druck mm Hg v. 0°	Temperatur Celsiusgrade Wasserstoffskala	Δ	
1	461.2	5731	182	3.08	51.09	609.6	— 184.95	+ 0.42	
2	568.3	6977	297	4.08	51.46	570.9	— 185.60	+ 0.21	
3	525.6	6435	240	3.59	51.56	523.4	— 186.34	+ 0.29	
4	470.7	5723	258	4.32	51.93	484.4	— 187.00	+ 0.07	
5	358.3	4331	195	4.50	52.27	447.4	.70	— 0.09	
6	537.4	6461	312	4.61	52.37	383.8	— 189.00	+ 0.11	
7	485.5	5796	233	3.86	52.66	350.9	.72	— 0.02	
8	400.2	4754	224	4.50	53.01	317.1	— 190.50	— 0.18	
9	551.8	6520	309	4.53	53.26	281.5	— 191.45	— 0.21	
10	538.6	6339	337	5.05	53.51	250.3	— 192.32	— 0.25	
11	486.6	5739	296	4.90	53.52	221.5	— 193.25	— 0.04	
12	518.6	6044	331	5.19	53.98	201.9	.89	— 0.34	
13	488.3	5671	303	5.07	54.09	186.4	— 194.50	— 0.32	
14	490.5	5731	333	5.49	53.59	168.5	— 195.11	+ 0.33	
15	408.3	4739	240	4.83	54.19	152.2	.87	— 0.08	* e = 5.110 Volt
16	491.7	5692	314	5.24	55.03	134.5	— 196.76	— 0.70	i = 0.843 Amp.
17	493.5	5665	315	5.25	54.78	115.4	— 197.83	— 0.22	Energie = 4.306
18	705.9	8078	496	5.79	55.08	101.3	— 198.66	— 0.30	Watt
19	450.3	5155	306	5.60	55.18	73.5	— 200.66	+ 0.07	* = 1.028 $\frac{cal}{sec}$
20	410.4	8178	208	2.48	55.00	46.5	— 203.36	+ 0.88	
21	551.1	5954	42	0.70	51.07	712.9	— 183.52	+ 0.04	Sauerstoffkühlung
22	584.2	6309	39	0.61	51.06	705.4	.60	+ 0.06	
23	649.4	6980	43	0.61	51.21	698.9	.70	— 0.08	
24	556.4	5971	43	0.72	51.20	684.1	.90	— 0.06	
25	678.5	7291	60	0.82	51.18	647.4	— 184.41	+ 0.11	
26	307.6	3279	33	1.00	51.36	647.4	.41	— 0.07	
27	504.3	5369	55	1.01	51.29	647.4	.41	± 0.00	
28	492.3	5291	54	1.01	51.34	631.9	.63	± 0.00	
29	549.8	5909	57	0.95	51.43	589.7	— 185.27	+ 0.04	
30	550.7	5933	58	0.97	51.63	546.8	.90	— 0.03	
31	700.5	7577	72	0.94	51.52	505.1	— 186.64	+ 0.25	
32	500.2	5362	68	1.25	52.41	466.4	— 187.35	— 0.49	
33	515.6	5586	86	1.52	51.43	423.4	— 188.17	+ 0.67	
34	593.0	6323	79	1.23	52.32	402.9	.57	— 0.14	
35	506.1	5401	72	1.32	52.39	367.8	— 189.35	— 0.05	
36	722.5	7330	57	0.77	52.61	297.0	— 191.02	+ 0.10	Luftkühlung
37	727.7	7372	69	0.93	52.62	266.9	.87	+ 0.27	
38	425.7	4459	61	1.35	53.24	234.7	— 192.83	— 0.14	
39	505.7	5296	67	1.25	53.34	190.3	— 194.35	+ 0.08	
40	617.8	6462	74	1.13	53.43	180.7	.72	+ 0.07	
41	618.0	6391	100	1.54	54.02	140.7	— 196.44	— 0.14	
42	491.2	5021	83	1.63	54.81	107.0	— 198.32	— 0.52	
43	477.3	4951	92	1.82	54.39	96.0	— 199.02	+ 0.04	
44	474.8	4964	60	1.20	54.35	91.4	.33	+ 0.15	
45	477.6	4932	104	2.02	54.96	86.5	.70	— 0.37	Von Nr. 40 ab Einleitung der Heizung durch Stromstoß
46	518.2	5360	62	1.14	54.84	66.8	— 201.24	+ 0.08	
47	487.2	5002	53	1.05	55.13	59.9	.85	— 0.08	
48	550.4	5516	64	1.15	55.23	48.9	— 203.07	+ 0.08	
49	465.7	4794	54	1.11	55.48	38.3	— 204.45	+ 0.14	
50	588.0	5994	104	1.71	55.50	34.7	— 205.05	+ 0.24	

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Stickstoff. — Tabelle II.

	Reihe I	Reihe II
Widerstand der Heizspirale	Max. 6.561 Ω;	6.368 Ω;
	Min. 6.500 Ω;	6.308 Ω;
Spannung an den Klemmen der Heizspirale	Max. 4.166 Volt;	3.960 Volt;
	Min. 4.142 Volt;	3.838 Volt;
Stromstärke	Max. 0.636 Amp.;	0.621 Amp.;
	Min. 0.630 Amp.;	0.599 Amp.;
Energie	Max. 2.649 Watt = 0.635 $\frac{cal}{sec}$;	2.459 Watt = 0.587 $\frac{cal}{sec}$;
	Min. 2.632 Watt = 0.629 $\frac{cal}{sec}$;	2.299 Watt = 0.549 $\frac{cal}{sec}$;

Nr.	Zeit des Stromganges sec	Durch den Strom verdampft mg	Äußere Verdampf. mg	Äuß. Verd. / Ges.-Verd. %	Verdampfungswärme cal/g	Druck mm *Hg* v. 0°	Temperatur Celsiusgrade Wasserstoffskala	Δ	
51	589.3	7704	361	4.47	47.97	710.4	— 196.23	— 0.07	
52	514.8	6798	248	3.52	47.61	698.6	.37	+ 0.33	
53	635.3	8333	473	5.37	47.87	661.2	.89	+ 0.22	
54	403.9	5278	282	5.07	47.98	651.7	— 197.02	+ 0.15	
55	408.2	5292	290	5.20	48.40	651.7	.02	— 0.27	
56	586.5	7571	293	3.73	48.72	636.8	.23	— 0.52	
57	362.5	4751	243	4.87	48.12	601.8	.70	+ 0.18	
58	434.0	5593	387	6.47	48.50	555.9	— 198.39	+ 0.01	
59	406.3	5219	265	4.83	48.73	465.1	— 199.77	+ 0.18	
60	451.5	5736	313	5.17	49.20	465.4	.78	— 0.29	
61	501.3	6483	361	5.28	48.52	414.5	— 200.66	+ 0.63	
62	484.1	6103	363	5.61	49.56	387.4	— 201.15	— 0.25	
63	521.2	6576	307	4.47	49.63	348.0	.96	— 0.10	
64	563.0	7169	366	4.85	49.44	325.6	— 202.44	+ 0.21	
65	605.6	7592	389	4.87	50.13	299.2	— 203.04	— 0.30	
66	665.5	8296	441	5.05	50.40	258.1	— 204.10	— 0.27	
67	380.7	4687	336	6.69	50.95	218.2	— 205.23	— 0.50	
68	502.9	6210	368	5.59	50.86	177.5	— 206.63	— 0.01	
69	340.2	4286	241	5.33	50.83	177.5	.63	+ 0.02	
70	530.7	6552	480	6.83	51.05	158.0	— 207.30	— 0.01	
71	387.4	4753	272	5.41	51.26	139.5	— 208.12	+ 0.01	
72	350.1	4294	236	5.21	51.23	128.5	.59	+ 0.17	
73	368.3	4581	246	5.09	50.90	118.5	— 209.07	+ 0.64	
74	387.4	4715	312	6.20	51.81	111.6	.42	— 0.16	
75	382.1	4635	332	6.68	52.11	104 1	.83	— 0.35	
76	310.9	3748	261	6.50	52.11	98.1	— 210.21	— 0.23	
77	363.4	4491	234	4.95	51.25	97.7	.25	+ 0.62	
78	386.3	4728	289	5.76	51.71	95.7	.39	+ 0.20	
79	516.5	6250	367	5.55	52.12	95.2	.40	— 0.20	
80	384.0	4540	60	1.30	47.54	713.4	— 196.19	+ 0.31	Luftkühlung
81	211.3	2465	44	1.75	47.85	713.4	.19	± 0.00	
82	259.2	2996	67	2.19	47.96	713.2	.19	— 0.11	
83	591.4	6795	83	1.21	47.99	710.0	.23	— 0,14	
84	586.4	6770	89	1.30	47.76	705.2	.29	+ 0.11	
85	418.3	4961	77	1.53	48.07	700.0	.36	— 0.20	
86	479.9	5482	80	1.44	48.16	684.4	.57	— 0.21	
87	538.9	6171	108	1.72	48.14	626.0	— 197.37	+ 0.03	
88	452.3	5266	129	2.39	48.60	575.2	— 198.10	— 0.23	
89	410.3	4768	67	1.38	48.71	526.9	.83	— 0.12	Kühlung mit Luft unter niederem Druck siedend
90	395.8	4505	52	1.14	48.75	492.9	— 199 34	— 0.05	
91	402.5	4667	41	0.87	48.65	429.0	— 200.39	+ 0.33	
92	434.0	4940	36	0.72	49.24	371.3	— 201.47	+ 0.05	
93	431.2	4907	44	0.89	49.84	280.7	— 203.49	+ 0.01	
94	439.4	4967	55	1.10	50.00	242.4	— 204.54	+ 0.14	
95	552.0	6177	75	1.20	50.47	199.0	— 205.86	+ 0.06	
96	440.8	4907	67	1.35	50.82	169.9	— 206.90	— 0.01	
97	445.1	4909	68	1.36	51.08	135.2	— 208.27	+ 0.09	
98	395.0	4511	63	1.38	51.44	117.1	— 209.14	— 0.02	Mit Stromstoß vor Beginn der Heizung
99	433.4	4863	77	1.56	51.63	100.1	— 210.06	+ 0.04	
100	397.3	4452	64	1.41	51.67	94.3	— 210.48	+ 0.12	

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Will man von den beobachteten Drucken zu den entsprechenden Temperaturen übergehen, so ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Temperatur von dem Drucke, also der Dampfspannung nötig. Dampfspannungskurven für die untersuchten Gase festzustellen erlaubte die Versuchsanordnung ohne weiteres. Es lassen sich aus dem Widerstand der Heizspirale, der nach jedem Versuche gemessen wurde, die Temperaturen bestimmen, deren Folge recht gut in sich übereinstimmende Kurven ergibt, obwohl zur Spirale Material mit möglichst geringem Temperaturkoeffizienten gewählt war, ein Beweis für die große Empfindlichkeit des Widerstandsthermometers. Die absoluten Werte der beobachteten Temperaturen verdienen aber wenig Zutrauen, da die Widerstandsspirale niemals direkt geeicht wurde, und eine Kontrolle der Siedeverzüge fehlt, wenn dieselben auch nach den Ausführungen auf S. 549 klein zu sein scheinen. Da gleichzeitig mit der vorliegenden Untersuchung getrennt hievon im gleichen Institute durch K. T. Fischer eingehende Beobachtungen über das Sieden der verflüssigten Gase angestellt und die Dampfspannungskurven von Sauerstoff und Stickstoff bestimmt wurden, konnte auf eine Verwendung der eigenen Messungen verzichtet werden. Von dem bisher veröffentlichten Material über Dampfspannung der verflüssigten Gase schien nur die Sauerstoff-Dampfspannungskurve von M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod[1]) zuverlässig. Aus dieser Kurve, die bis 150 mm Druck reicht, sowie aus Privatmitteilungen, die mir Prof. K. T. Fischer machte, und für die ich ihm an dieser Stelle herzlichst danken möchte, wurde eine Dampfspannungskurve für Sauerstoff, aus neueren Beobachtungen von K. T. Fischer allein eine solche für Stickstoff zusammengestellt, deren Temperaturwerte zur Berechnung der Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur verwendet wurden. Ob es berechtigt ist, die Resultate dieser mit der Untersuchung in keinerlei Zusammenhang stehenden Beobachtungen einfach zu übernehmen, ist nicht ohne weiteres klar. Es könnten bei meiner Versuchsanordnung immerhin selbst beim Heizen noch Siedeverzüge vorhanden sein, so daß die Zuordnung der von mir bei bestimmtem Drucke gemessenen Verdampfungswärmen und der unter anderen Umständen bei gleichem Drucke bestimmten Temperaturen eine gegen die richtige verschobene Kurve ergäbe. Über die bei siedendem Sauerstoff auftretenden Siedeverzüge sind ausführliche Beobachtungen von Bestelmeyer[2]) angestellt worden. Dieselben ergaben, daß der Siedeverzug um so geringer ist, je größer die innere (durch elektrische Heizung hervorgerufene) und je kleiner die äußere (durch die

[1]) M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod, Phil. Trans. A. 200, S. 105—180, 1902.
[2]) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 14, S. 91, 1904.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Gefäßwände verursachte) Wärmezufuhr ist. Die Bedingungen sind bei meiner Versuchsanordnung denen des genannten Verfassers prinzipiell ähnlich. Man wird also seine Resultate wohl auf meine Anordnung anwenden können. Bildet man in der genannten Arbeit aus den Werten für die Heizung, die ihrem absoluten Betrage nach der Wärmezufuhr bei meinem Apparat vergleichbar sind, die Quotienten $\frac{\text{äußere Heizung}}{\text{innere Heizung}}$, und ordnet man dieselben nach ihrer Größe, so erhält man die folgende Reihe von Überhitzungen:

Äußere Heizung	0	0	0	0	0	[0]	0.7 Watt
Innere Heizung	9.7	0.9	0.9	9.7	0.6	[9.4]	0.9 Watt
Quotient	0	0	0	0	0	0	0.8
Überhitzung	0	0.03	0.03	0.04	−0.01	0.02	0.16 Cels.-Grade

Äußere Heizung	0.5	0.9	0.4	7.4	7.4	[4.3]	[3.8] Watt
Innere Heizung	0.5	1.8	1.0	0.9	0.9	[0.4]	[0.2] Watt
Quotient	1.0	2	2.5	8	8	11	19
Überheizung	0.23	0.29	0.28	0.47	0.51	0.58	0.93 Cels.-Grade

(Die mit [] bezeichneten Werte gehören einer anderen Versuchsreihe an, als die ohne Klammern.)

Aus den auf S. 547 angegebenen Zahlen folgt für meine Anordnung eine äußere Wärmezufuhr von 0.26 Watt im Maximum, 0.016 Watt im Minimum; aus den Tabellen S. 554 und 555 ergibt sich für die innere Heizung ca. 2.5 Watt, es ist also der erwähnte Quotient 0.007 bis 0.1. Für diesen Quotienten folgt aus der obigen Reihe eine Überhitzung von 0.06^0 im Maximum während des Heizens. Die Verwendung der unter Vermeidung von Siedeverzügen erhaltenen Dampfspannungskurven erscheint sonach unbedenklich.

In dem Diagramm Figur 8 bedeuten die Abszissen die in der beschriebenen Art erhaltenen Temperaturen, die Ordinaten die Verdampfungswärmen. Für Sauerstoff sowohl wie für Stickstoff geht hieraus eine geradlinige Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur hervor. Auch in diesem Diagramm zeigt sich aber, daß die Werte bei tiefen Drucken in den ersten Beobachtungsreihen systematisch höher sind als in den zweiten Reihen. Die Beobachtungswerte der beiden Reihen wurden deshalb einzeln durch Gerade nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen, wobei sich ergab:

$$\text{Sauerstoff} \quad r_0' = 7.246 - 0.2393\, t$$
$$r_0'' = 11.508 - 0.2164\, t$$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Stickstoff $r'_N = -8.004 - 0.2848\,t$

$r''_N = -6.416 - 0.2765\,t$

t Celsiusgrade.

Da die Versuchsanordnung bei den beiden Reihen, abgesehen von der Einrichtung der Thermoelementes T_{III}, das wohl in den Verlauf der Versuche keinerlei Änderung bringen kann, sich nur dadurch unterschied, daß an Stelle der Kupferzuleitungen solche aus Silber traten, und somit die Wärmezufuhr von außen auf den vierten Teil reduziert wurde, so muß auch die systematische Abweichung der beiden Reihen dieser Änderung zugeschrieben werden.

Daß beide Reihen nicht vollkommen übereinstimmen, hat also wohl seinen Grund darin, daß die Berechnung der äußeren Verdampfung nach der S. 546 und 547 beschriebenen Art der Wirklichkeit nicht ganz entspricht. Nun wird man annehmen dürfen, daß der offenbar vorhandene Fehler dem Gesamtwerte der äußeren Verdampfung proportional ist, da ja die Interpolationskurven der beiden Reihen gleicher Art sind.

Es sei für zwei in den übrigen Größen gleiche Versuche der beiden Reihen

$$r' = \frac{A}{M'} \qquad r'' = \frac{A}{M''},$$

wo A die zugeführte Energie, M' und M'' die (ungenau) berechneten verdampften Mengen bedeuten; es sei ferner M die in Wahrheit verdampfte Menge, dann ist

$$M' = M + n\delta, \qquad M'' = M + \delta,$$

wenn δ der der zweiten Reihe noch anhaftende Fehler und n das Verhältnis der äußeren Verdampfung im 1. und 2. Falle ist. Dieses Verhältnis ist zwar selbst nicht unabhängig vom Druck; es ändert sich vor allem auch sprungweise deshalb, weil bei der ersten Reihe stets nur mit normal siedender Luft gekühlt wurde, bei den zweiten Reihen dagegen an bestimmten Punkten von der Sauerstoffkühlung zur Kühlung mit normal siedender Luft, oder von dieser zu einer solchen mit unter vermindertem Druck siedender Luft übergegangen wurde. Es kann aber mit vollständig ausreichender Genauigkeit n = konstant gesetzt werden, und zwar für

Sauerstoff n (Mittel) = 3.79

Stickstoff n (Mittel) = 3.82

Unter diesen Voraussetzungen ist dann der wahre Wert der Verdampfungswärme

$$r = \frac{A}{M} = \frac{A}{M' - n\delta} = \frac{A}{M'' - \delta}. \tag{1}$$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Durch Gleichsetzen von

$$M' - n\delta = M'' - \delta$$

und Einsetzen von

$$\delta = \frac{M' - M''}{n-1} \tag{2}$$

in eine der Gleichungen (1) gelangt man zu

$$r = \frac{(n-1)\, r' r''}{n r' - r''}. \tag{3}$$

Diese Formel endlich geht mit erlaubten Vernachlässigungen über in

$$r = r'' - \frac{r' - r''}{n-1}. \tag{4}$$

Da für jede Abszisse die Werte für r' und r'' bekannt sind, ließen sich hieraus die einzelnen Werte für r berechnen. Man erhält aber sofort die ganze Kurve, auf der die r liegen, wenn man

$$r' = r'_1 - \alpha' t \qquad r'' = r''_1 - \alpha'' t$$

in Gleichung (4) einführt.

Durch Ordnen kommt man dann zu der Schlußformel

$$r = r''_1 - \frac{r'_1 - r''_1}{n-1} - \left(\alpha'' - \frac{\alpha' - \alpha''}{n-1}\right) t.$$

Setzt man hier die auf S. 557 und 558 angegebenen Werte $r'\, r''$ und $\alpha'\, \alpha''$ ein, so gelangt man zu den definitiven Gleichungen

für Sauerstoff $r = \quad 12.88 - 0.2080\, t$
für Stickstoff $r = - \quad 5.85 - 0.2736\, t$
(t Celsiusgrade)

oder wenn man absolute, mit dem Wasserstoffthermometer gemessene Temperaturen einführt

Sauerstoff $r = 69.67 - 0.2080\, T$
Stickstoff $r = 68.85 - 0.2736\, T$
$(T = t + 273.04)$

Unter Annahme des normalen Siedepunktes für Sauerstoff zu -182.93^0 C., für Stickstoff zu -195.55^0 C. berechnet sich aus diesen Formeln für atmosphärischen Druck

Sauerstoff $r_{760} = 50.92 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$
Stickstoff $r_{760} = 47.65 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Als Änderungsgröße der Verdampfungswärme mit der Temperatur ergibt sich hieraus für beide Komponenten der flüssigen Luft eine Konstante, und zwar

$$\text{für Sauerstoff } \frac{dr}{dT} = -0.2080$$

$$\text{für Stickstoff } \frac{dr}{dT} = -0.2736$$

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit denen der auf S. 529 aufgezählten früheren Arbeiten, so findet man eine Übereinstimmung nur mit den Werten der ersten Arbeit von Shearer, die aber selbst in starkem Widerspruch mit den späteren Bestimmungen desselben Verfassers stehen, sowie mit den Resultaten von Behn. Alle anderen Werte liegen zum Teil ganz außerordentlich viel höher, als die von mir erhaltenen. Ein solches Verhalten war nach den Ausführungen auf S. 544 auch zu erwarten. Die Übereinstimmung mit Behn scheint mir deshalb bemerkenswert, weil zwar die von ihm verwandte Methode des Verdampfens durch ein warmes Metallstück weniger zuverlässig sein dürfte, als die Verdampfung durch elektrische Heizung, andrerseits aber bei seiner Anordnung die äußere Verdampfung auf den sehr geringen Wert von $\frac{1}{200}$ der gesamten Verdampfung herabgebracht wurde, und weil bei der Vermeidung von Zuleitungsdrähten die Annahme einer vor, während und nach dem Versuch konstanten Wärmezufuhr durch die Glaswände des Verdampfungsgefäßes, die selbst auf niedere Temperatur gebracht sind, berechtigt erscheint. Berechnet man aus den oben mitgeteilten Werten und der von Behn angegebenen Zahl den Prozentgehalt der von ihm verarbeiteten Luft unter der Annahme, daß die Verdampfungswärme eine additive Größe ist, so erhält man

$$O = \frac{50.8 - 47.65}{50.92 - 47.65} \times 100 = 96\%$$

Behn selbst schätzt den Gehalt der anscheinend sehr alten Luftprobe auf 93% O_2. —

Herrn Professor Ebert, der mir in der bereitwilligsten Weise aus den Mitteln des von ihm geleiteten Institutes die sehr beträchtlichen Hilfsmittel, die die Durchführung der vorliegenden Arbeit in großem Maßstabe erforderte, zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle hiefür der ergebenste Dank ausgesprochen.

München, physikalisches Institut d. techn. Hochschule, Mai 1905.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

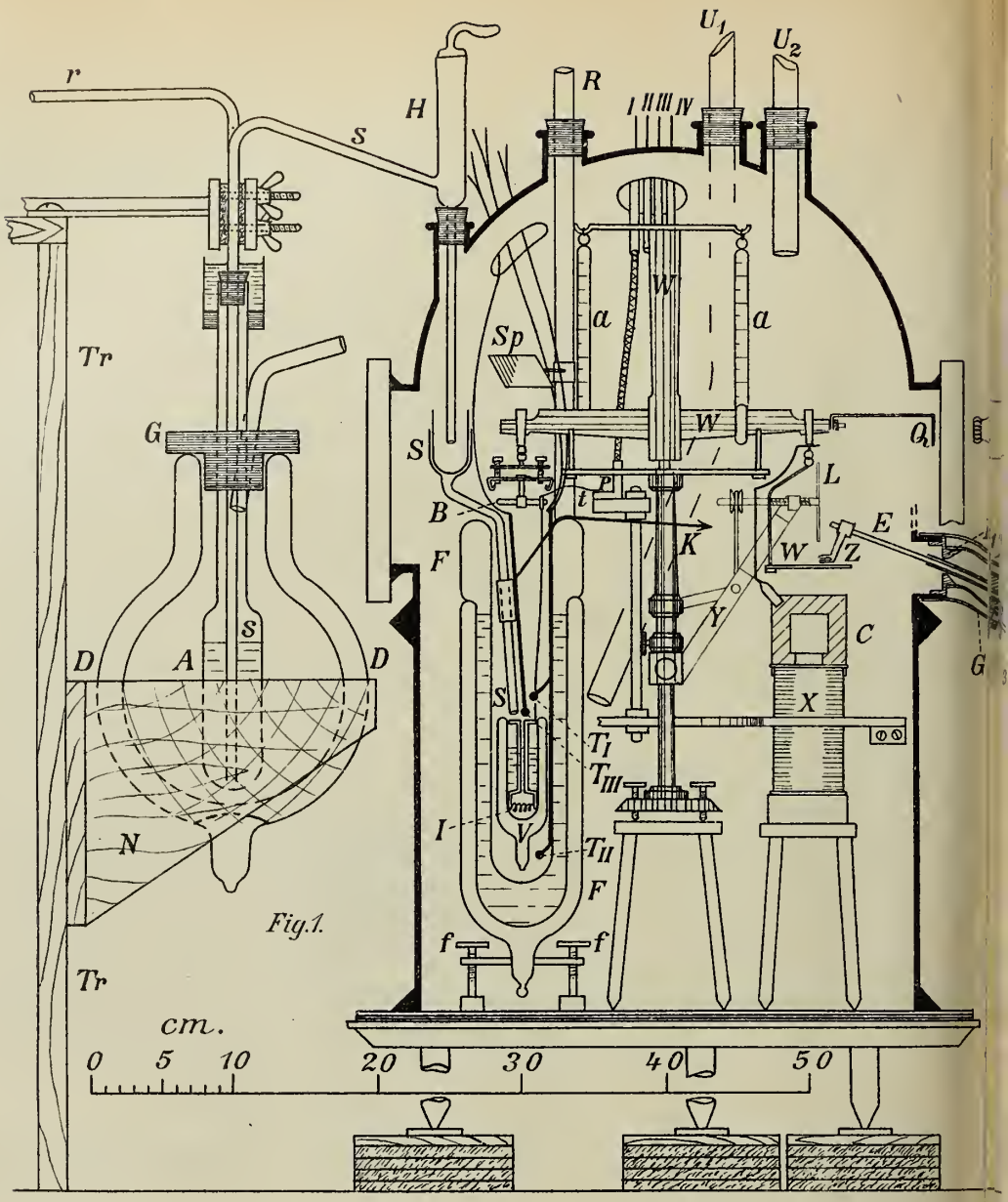


Fig. 1.

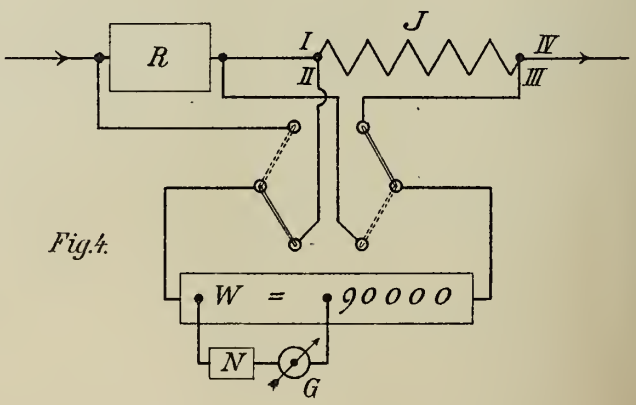


Fig. 4.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

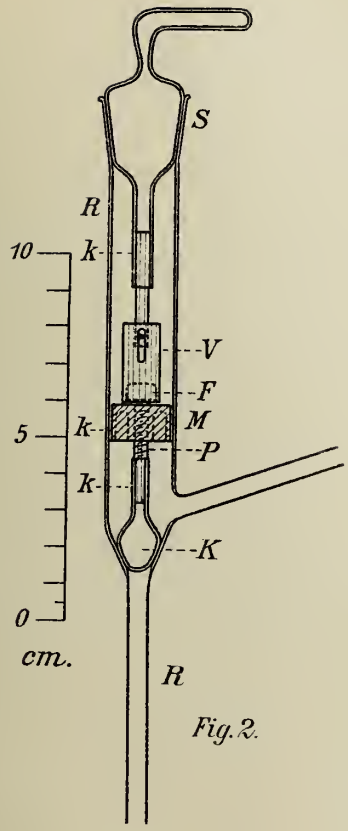


Fig. 2.

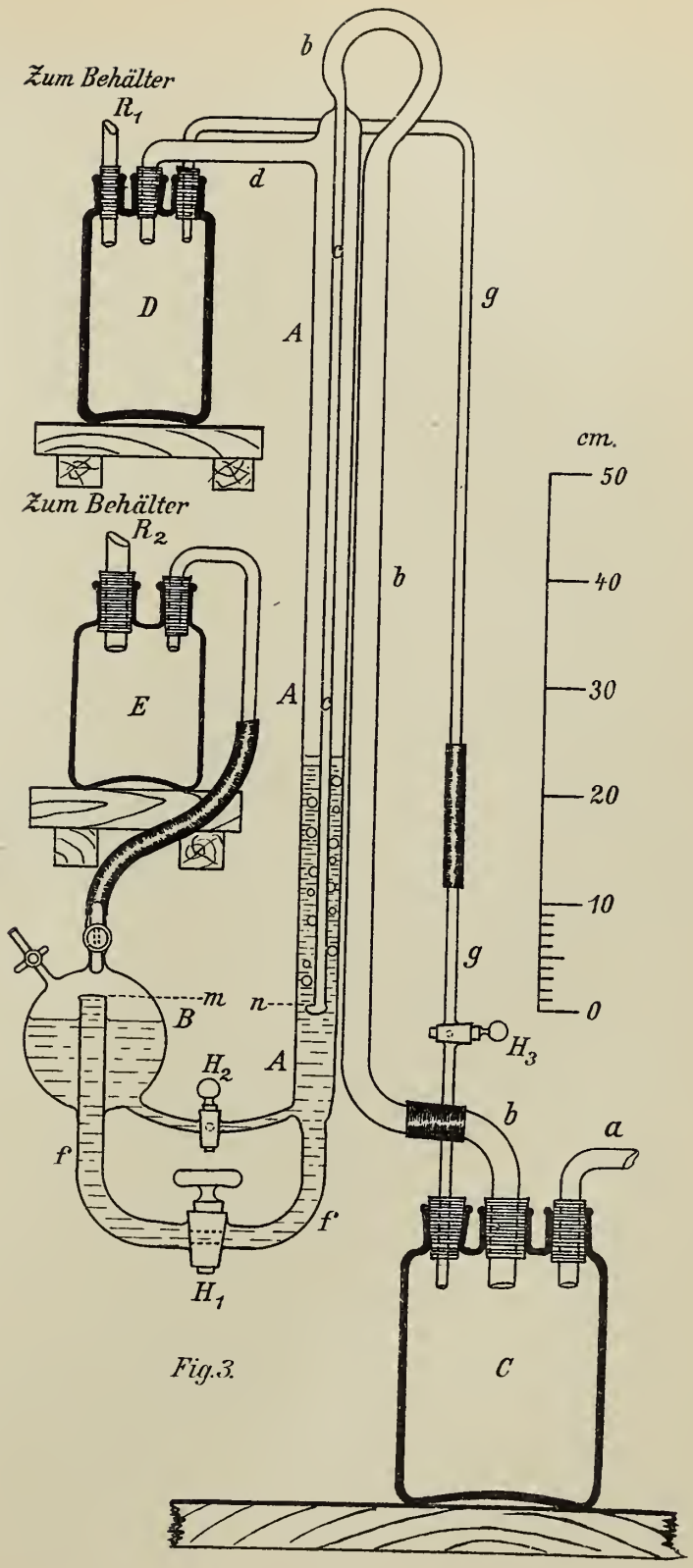


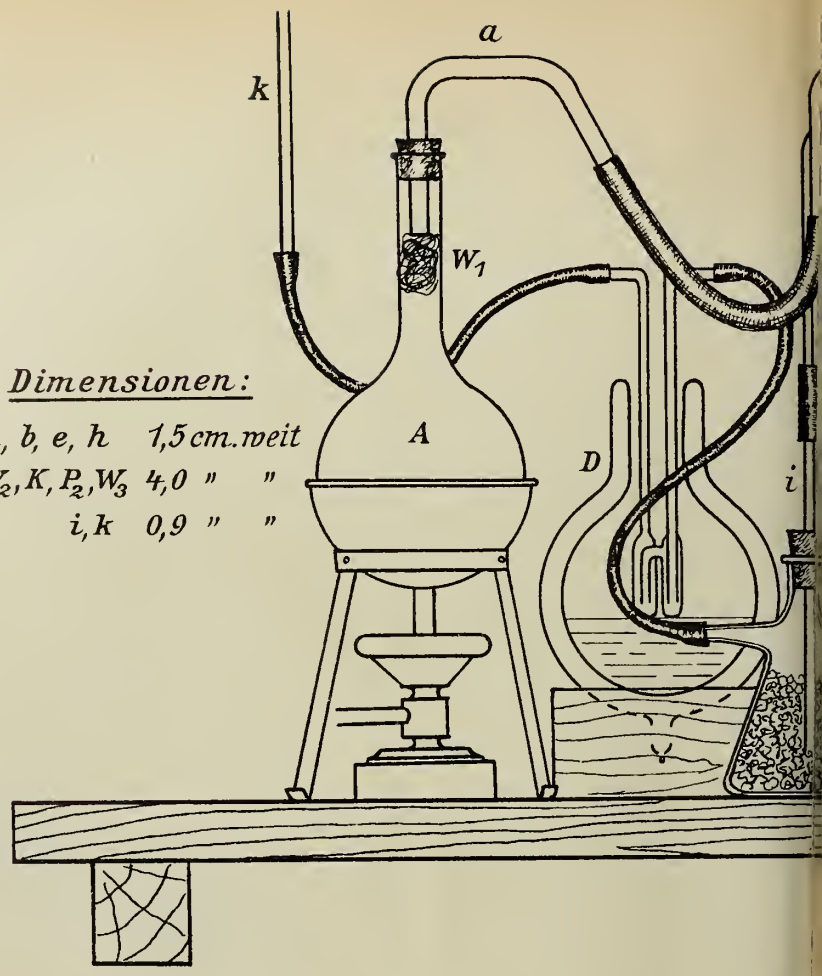
Fig. 3.

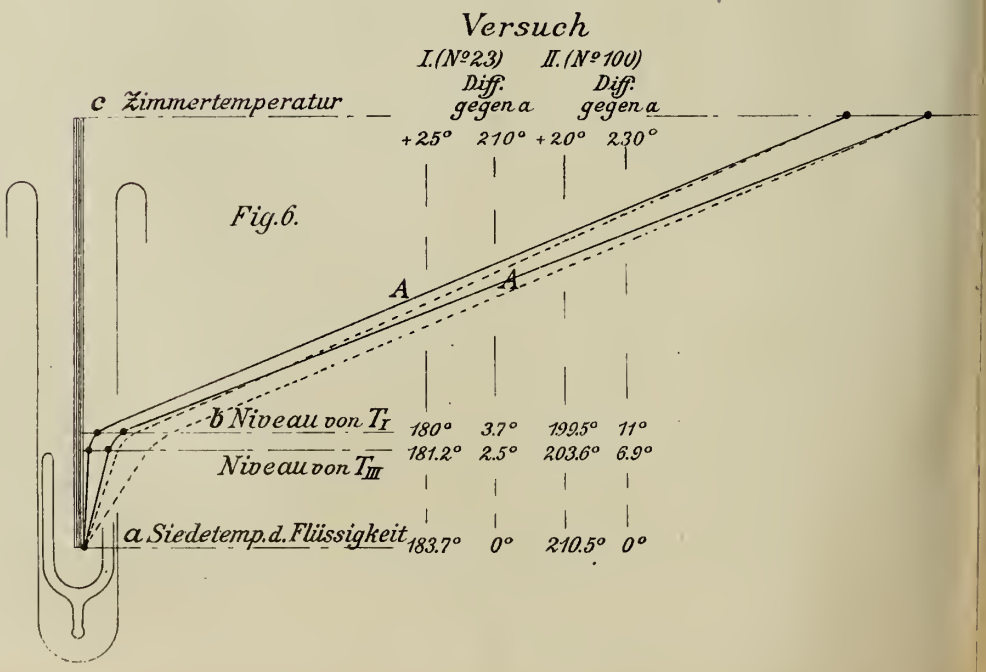
Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

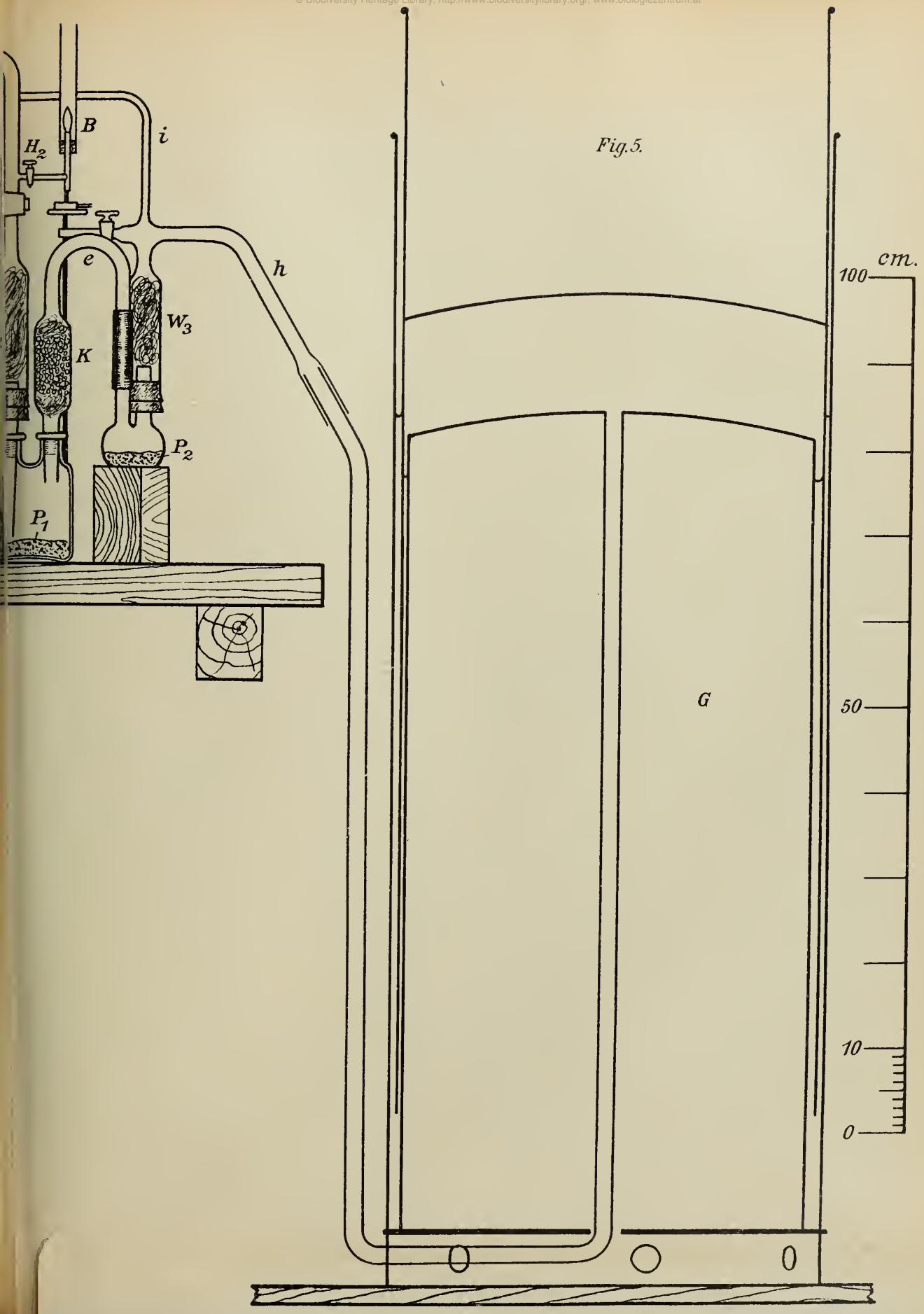
© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at





© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

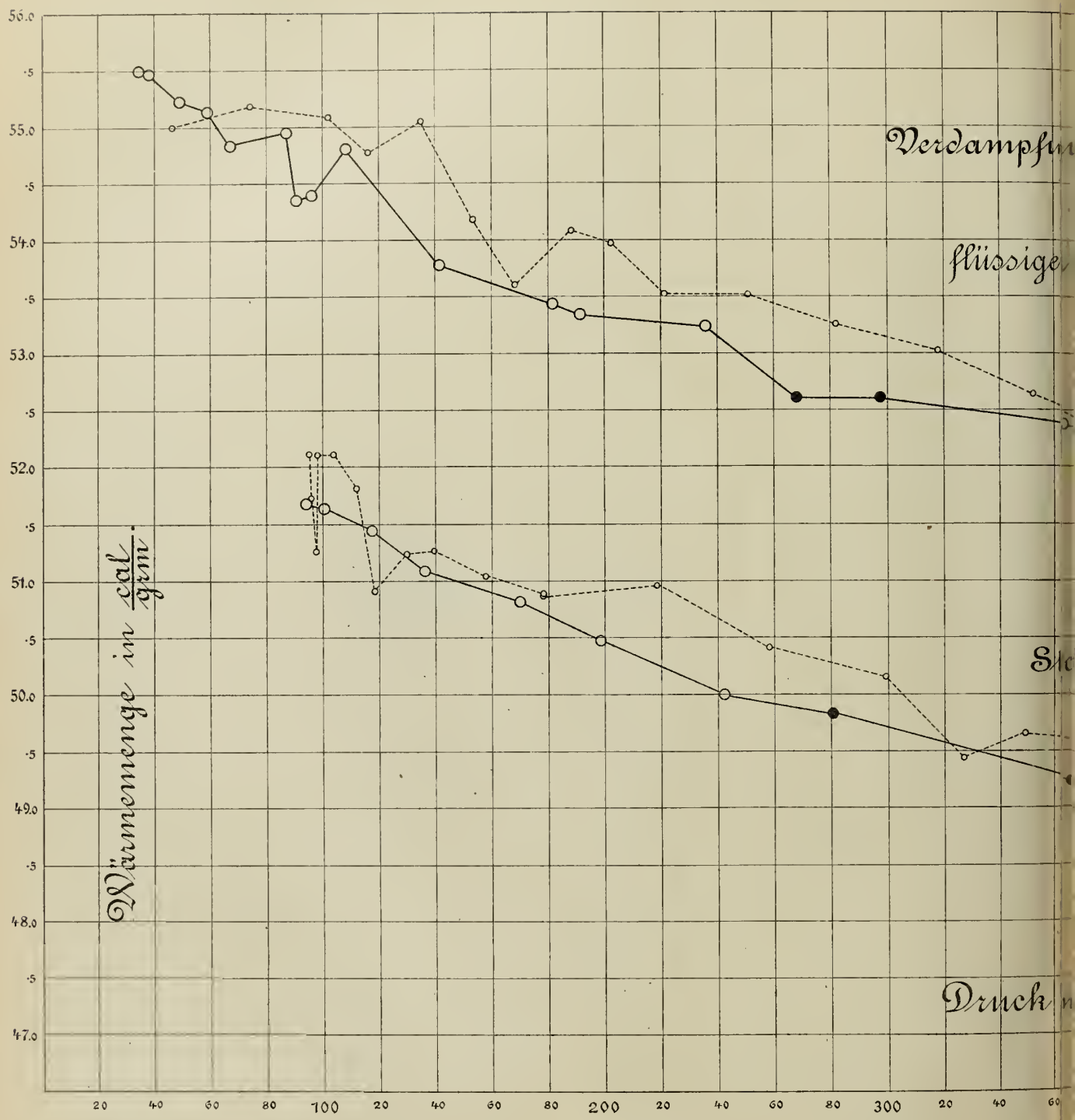


Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

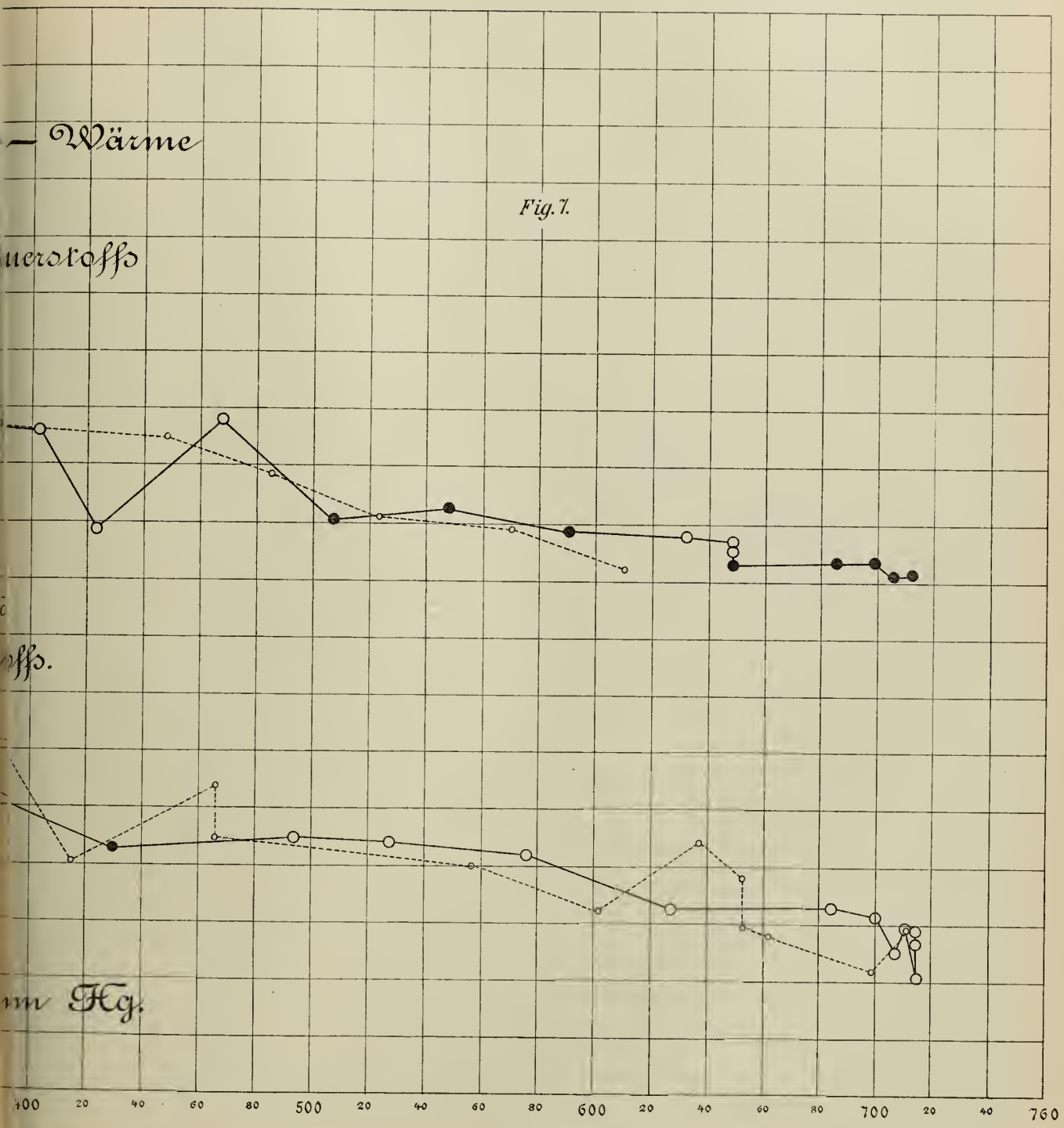
© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

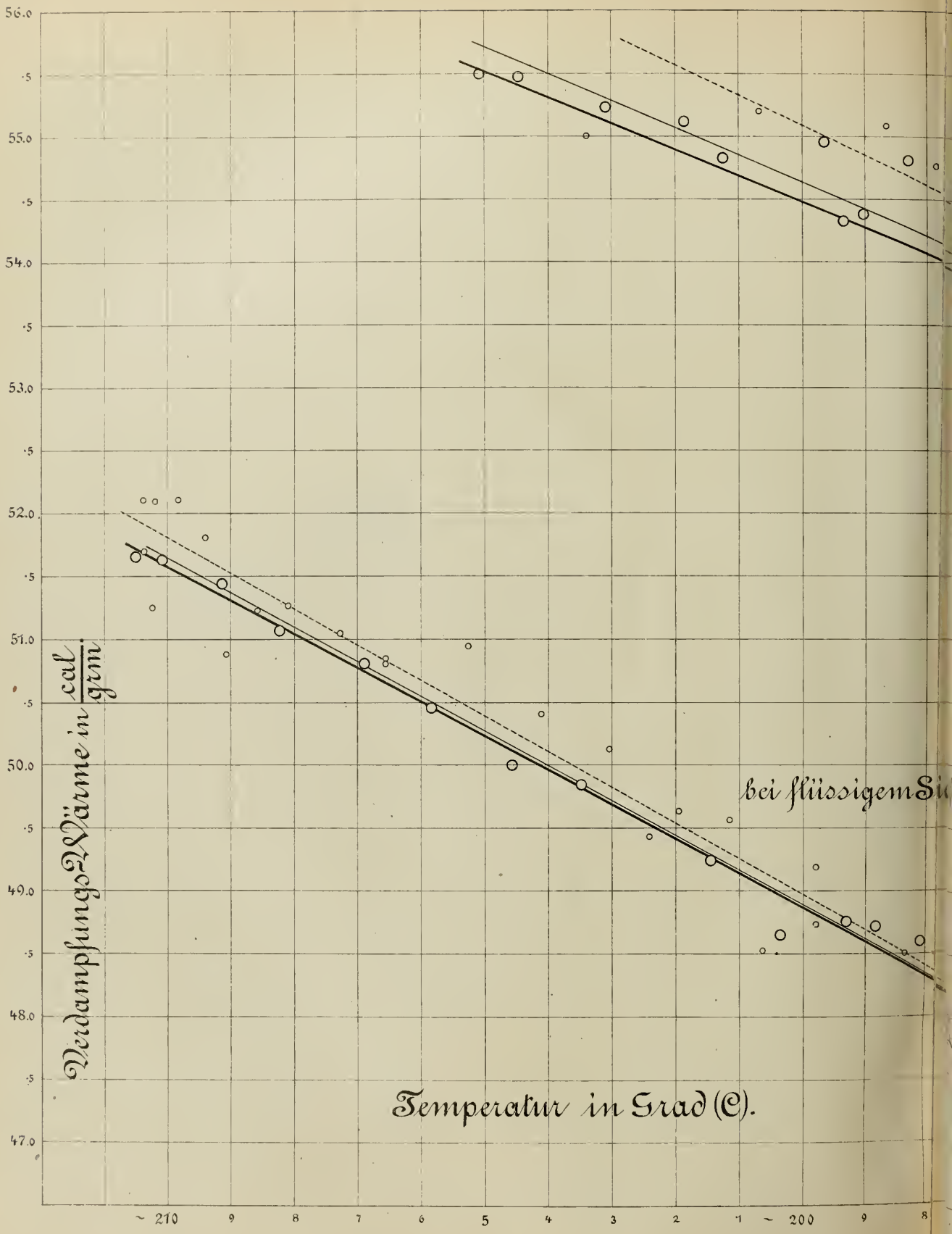


Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

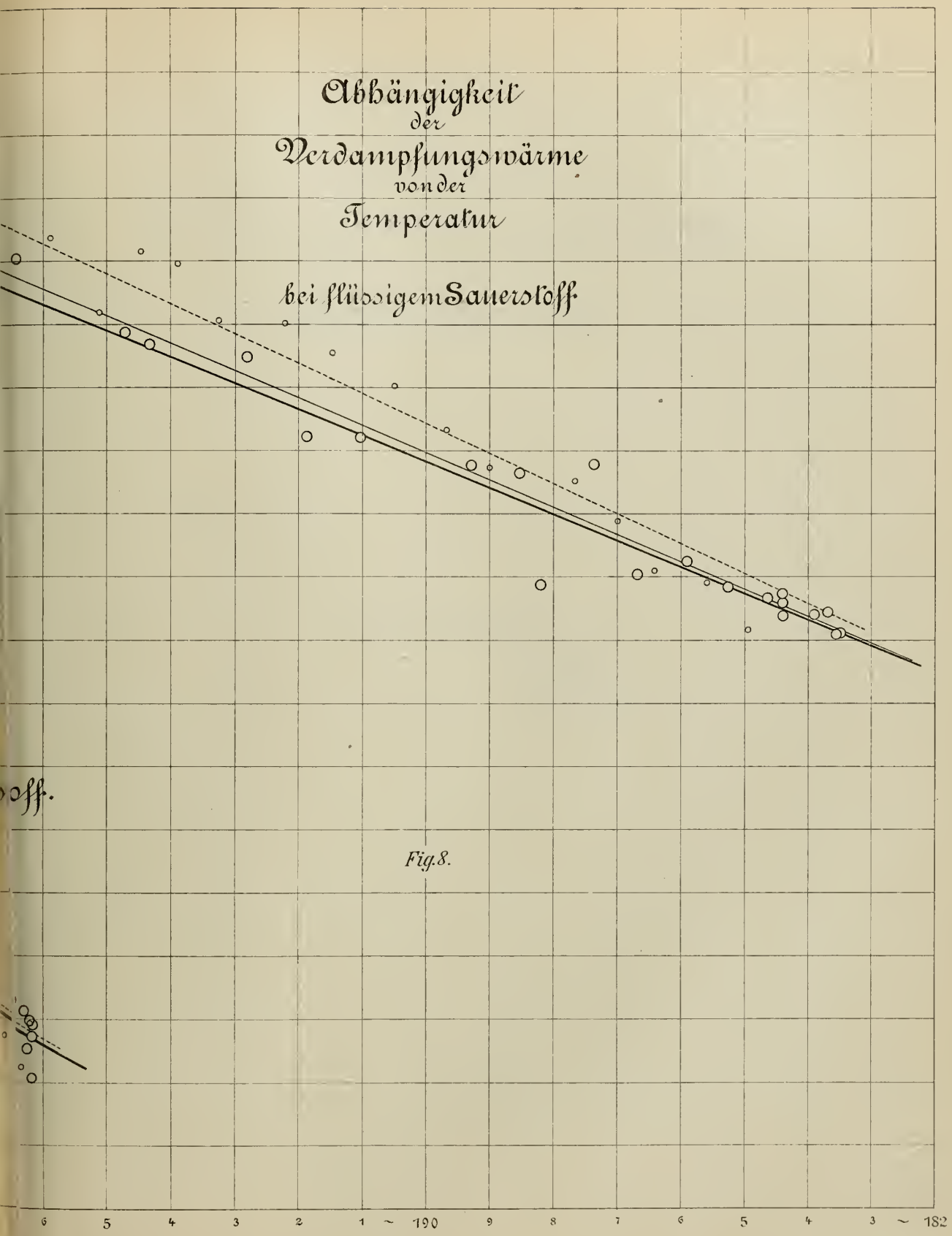


Fig. 8.

Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften - Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: 22

Autor(en)/Author(s): Alt Heinrich

Artikel/Article: Über die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs und deren Änderung mit der Temperatur. 527-560