©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Versuche zur Bestimmung des calorischen Äquivalentes der Elektricität.

(Aus dem physikal. Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Von **Franz Kiechl.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt von Prof. Dr. Pfaundler in der Sitzung am 13. Mai 1869.)

Das calorische Äquivalent der Elektricität ist eine zu wichtige Zahl, als daß es nicht wünschenswerth erschiene, den bisherigen Bestimmungen derselben neue hinzuzufügen.

Im Auftrage des Herrn Professors Dr. Leop. Pfaundler habe ich daher diese Versuche im Laufe des Sommersemesters 1868 unter seiner Leitung im physikalischen Laboratorium der Universität Innsbruck ausgeführt.

Bezeichnen wir als Elektricitätseinheit oder Elektrie jene Menge von Elektricität, welche im Stande ist 1 Gramm Wasserstoff von 0° C. und 760 Mm. Druck aus Wasser von 0° C. zu entbinden, so ist die Anzahl von Wärmeeinheiten, die durch den Aufwand einer solchen Elektrie erzeugt werden kann, die von uns gesuchte Zahl. Sie ist identisch mit der Verbrennungswärme von ein Grm. Wasserstoff (von 0° und 760 Mm.) mit Sauerstoff unter der Bedingung, daß man sich den resultirenden Wasserdampf in Wasser von 0° C. verwandelt denkt.

Beide Definitionen deuten die Wege an, welche man zur Ermittelung der Größe des besprochenen Äquivalentes einzuschlagen hat. Der letztere Weg wurde von Andrews, Favre und Silbermann, der erstere von Joule zuerst betreten.

Wenn ich es unternahm, die Bestimmungen eines so ausgezeichneten Experimentators zu wiederholen, so hat mich dabei außer der bereits angeführten auf der Wichtigkeit des Gegenstandes beruhenden Erwägung, insbesondere noch der Gedanke geleitet, daß die in neuerer Zeit gewonnenen Fortschritte in der Genauigkeit calorischer Messungen nicht ohne günstigen Einfluß auf die genaue Ermittelung der in Rede stehenden physikalischen Constanten sein können.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Princip der im Nachfolgenden mitgetheilten Versuche ist also Folgendes:

Ein Calorimeter umschließt zu gleicher Zeit ein Voltameter und einen Rheostaten, deren Wasserwerth genau bestimmt wird und fortwährend derselbe bleibt. Ein elektrischer Strom von constanter Stärke durchfließt nach einander gleich lange Zeiten hindurch zuerst das Voltameter dann den Rheostaten.

Bei gleicher Stromstärke sind sich die innerhalb des Calorimeters erzeugten Wirkungen äquivalent. Die Wirkung bei Einschaltung des Voltameters ist: Entwicklung von N Grammen Knallgas und einer gewissen Menge von Wärme Q. Die Wirkung bei Einschaltung des Rheostaten ist allein Erzeugung einer andern Wärmemenge Q'. Die Differenz $Q'-Q$ ist daher äquivalent der Zersetzung von N Grammen Wasser oder dem Freimachen von $^1/_9$ N Wasserstoff.

Die Einfachheit des Princips wird gestört durch folgende Umstände:

1. Neben der Zersetzung und Erwärmung tritt als Wirkung des elektrischen Stromes auch eine Polarisation der Elektroden auf.

2. Das entwickelte Knallgas verläßt das Calorimeter im günstigen Falle mit der von 0° C. jedenfalls abweichenden Temperatur des letztern, und unter einem von 760 Mm. abweichenden Drucke.

Aus der näheren Beschreibung der Versuche und der Berechnungsmethode wird man ersehen, auf welche Weise ich diese beiden Fehlerquellen zu eliminiren gesucht habe.

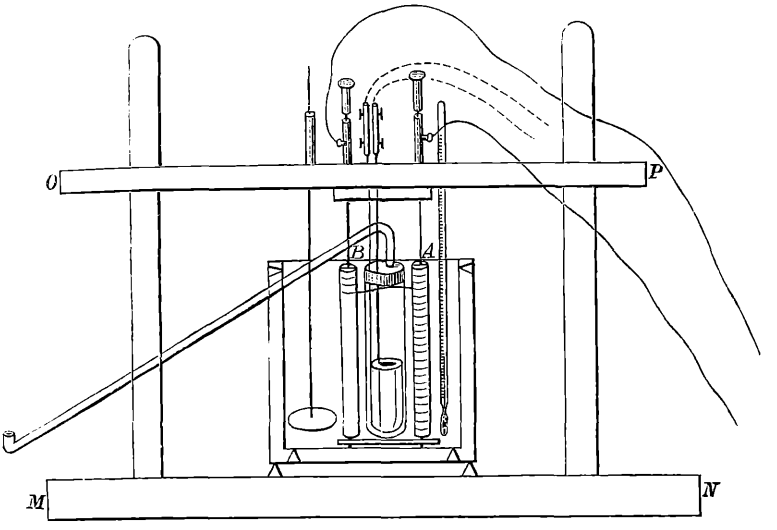
Beschreibung des Apparates.

Die nachstehende Zeichnung gibt die Umrisse des zu meinen Versuchen benützten Apparates.

Auf einem Brettchen *MN*, welches 2 hölzerne Säulchen trug, ruhte ein Calorimeter gewöhnlicher Construction aus sehr dünnem Messingbleche. Die Dimensionen des inneren Cylinders waren: Durchmesser = 41 Mm.; Höhe = 70 Mm. Das äußere Gefäß war entsprechend weiter und tiefer, und durch Korkschneiden von dem inneren geschieden. Die beiden Säulchen trugen ein zweites Brettchen *OP*, welches man über dieselben mit einiger Reibung auf- und abschieben konnte. In der Mitte dieses Brettchens waren 2 Korke be-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

festigt, von denen jeder mit Bohrungen versehen war, so daß man durch dieselben die Zuleitungsdrähte des in das Calorimeter tauchenden Rheostates und Voltameters schieben konnte.



Diese Drähte waren ungefähr 120 Millim. lang und 1 Millimeter dick.

Der Rheostat selbst bestand aus 2 hohlen Messing-Cylindern (*A* und *B*), wovon aber der eine Cylinder *A* an dessen Oberfläche mit feinen Schraubengängen versehen und mit einer dünnen Firnißschichte überzogen war. Der zweite Cylinder *B* war blank geschliffen.

An die beiden Enden löthete ich mittelst Zinn kleine Querstäbe und an die obern die früher erwähnten 2 Zuleitungsdrähte, welche somit auch die Axen der beiden Rheostatcylinder bildeten. An die beiden untern Querstängelchen löthete ich 2 kleine aber dicke Messingstifte, die nur dazu dienten, um ein kleines Verbindungsstück aus Bein aufzunehmen, welches verhinderte, daß die beiden unteren Enden der Cylinder sich näherten oder entfernten, sobald man an den über den Kork des Brettchens *OP* hervorragenden Enden der Rheostataxen eine Drehung ausübte. Der Draht, den ich auf den Cylinder *A* aufwickelte, war ein sehr feiner Neusilberdraht und die Aufwickelung desselben auf den Rheostat dieselbe, wie sie bei allen andern Rheostaten mit 2 Walzen zu geschehen pflegt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die hervorstehenden Enden der beiden Rheostatcylinder wurden zwei Hülsen aus Kupfer geschoben, welche mittelst seitwärts angebrachten Röhren die Schließungsdrähte der Kette aufnahmen und es ermöglichten, die Drehung des einen oder andern Cylinders auch während des Durchganges des elektrischen Stromes zu bewerkstelligen.

Das Voltameter, welches neben dem Rheostate sich in dem Calorimeter befand, bestand aus 2 Platinplättchen von gleicher Höhe (nämlich 39 Mm.) aber verschiedener Breite, welche so zusammen gebogen waren, daß sie einen weiteren und einen engeren Cylinder bildeten und daher leicht übereinander geschoben, und durch kleine Korkstücke von einander getrennt gehalten werden konnten. In dieser Form wurden sie in eine Eprouvette von dünnem Glase gestellt, welche 70 Mm. Höhe und 12 Mm. im Durchmesser hatte, und welche oben durch einen Kork, durch welche die aus Platin bestehenden Zuleitungsdrähte luftdicht gezogen waren, gut geschlossen wurde. Die Eprouvette wurde bei meinen Versuchen bei stärkerer Stromstärke mit reinem Wasser, bei schwächerer Stromstärke aber mit etwas angesäuertem Wasser gefüllt. Außer diesen beiden Bohrungen, welche zur Durchziehung der eben genannten Zuleitungsdrähte dienten, war der Kork, durch den die Eprouvette geschlossen wurde, noch mit einer dritten größeren Bohrung versehen, um das Glasrohr einzufügen, welches das entwickelte Gas in ein mit Wasser gefülltes Gefäß leitete, über welches eine genau calibrirte oben verschlossene Glasröhre tauchte, um das Gas aufzunehmen.

Außer dem beschriebenen Rheostate und Voltameter ragen von dem Brettchen *OP* noch ein Thermometer und ein Rührer in das Calorimeter hinein. Ersteres war ein ausgezeichnetes von Geißler in Bonn angefertigtes Instrument, dessen Eintheilung in zehntel Grade noch Hundertel genau mit dem Auge abzulesen gestattete. Der Rührer hatte die Form einer dünnen Messingscheibe. Er wurde mittelst eines Seidenfadens, welcher um eine an einem Stative befestigte Rolle gelegt wurde, mit der Hand in Bewegung gesetzt.

Art und Weise der Ausführung der Versuche.

Nachdem der Wasserwerth des Calorimeters und aller der sich in demselben befindlichen Theile so genau als nur möglich bestimmt worden war, füllte ich das Calorimeter mit Wasser, welches ich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zuerst entweder mittelst einer geprüften Bürette gemessen oder auf der Wage abgewogen hatte, und schob dann das Brettchen *OP* so weit über die beiden Säulchen herunter, bis sowohl der Rheostat als das Voltameter vollständig unter Wasser standen, aber doch den Boden des Calorimeters nicht berührten.

Hernach senkte ich das Thermometer in das Calorimeter und setzte das Wasser mittelst des Rührers in Bewegung. Dann beobachtete ich einige Zeit hindurch das Ansteigen der Temperatur oder das Fallen derselben in dem Calorimeter. Eine Uhr signalisirte mir die Zeitintervalle von ungefähr je 20 Secunden.

Ich notirte mir die Temperatur des Calorimeters vor dem Versuche und am Ende desselben von 5, 10 oder 15 Drittelminuten, je nachdem eine kürzere oder längere Beobachtung der Temperaturs-veränderung in Folge der äußeren Einflüsse erfordert wurde.

Einige Secunden vor Ende der 5, 10 oder 15 Drittelminuten schaltete ich das Voltameter in den Schließungskreis der Kette ein, schloß beim letzten Signale mittelst eines Stromschließers den Strom, und die Wasserzersetzung ging vor sich. Von nun an notirte ich bei jedem Signale, d. h. von 20″ zu 20″ den Stand des Thermometers, während ein Gehilfe bei jedem Signale auch die Ablenkung der Tangentenbussole notirte, welche ich früher schon in den Schließungskreis der Batterie auf geeignete Weise eingeschaltet hatte. Nachdem eine gewisse Menge Knallgas entwickelt war, öffnete ich wieder bei einem Signale den Stromschließer, notirte und beobachtet aber immer noch von Signal zu Signal den Stand des Thermometers so lange, bis die Zu- oder Abnahme der Temperatur ganz oder doch nahezu constant wurde, von wo an das Notiren nur mehr von 5 zu 5 Zeitintervallen geschah.

Hierauf schaltete ich das Voltameter wieder aus und brachte statt dessen den Rheostat in den Schließungskreis der Kette und beobachtete ebenso wie früher das Ansteigen oder Sinken der Temperatur im Calorimeter, während das Wasser wieder fortwährend mittelst des Rührers in Bewegung erhalten wurde. Nach dem 5., 10. oder 15. Signale schloß ich sodann den Strom und notirte abermals den Stand des Thermometers von Signal zu Signal, während ein Gehilfe mir durch das Auf- oder Abwickeln des Neusilberdrahtes am Rheostate eine nahezu gleiche Ablenkung der Nadel an dem Tangentenbussole, wie sie früher während der Einschaltung des Voltameters

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

stattgefunden hatte, herstellte, und dann von da an ebenfalls von Signal zu Signal die herrschende Ablenkung der Nadel notirte.

Damit die Herstellung der gleichen Stromintensität während des Versuches schneller vor sich ging, stellte ich schon vor Beginn des eigentlichen Versuches den Rheostat so, daß er ziemlich gleichen Widerstand mit dem Voltameter zeigte. Auf diese Weise war es daher möglich während des Versuches eine kleine Veränderung des Widerstandes durch geeignetes Drehen des Rheostates wieder gleich auszugleichen.

Nachdem dann eine gewisse Anzahl von Zeitintervallen (gewöhnlich ebenso viele als zur Erzeugung der obigen Gasmenge erforderlich wurden) vorüber waren, unterbrach ich wieder den Strom, beobachtete und notirte abermals von Signal zu Signal den Stand des Thermometers, bis sich wieder eine constante Zu- oder Abnahme zeigte; und erst von da an geschah das Notiren des Thermometerstandes nur mehr von 5 zu 5 Intervallen.

Nach dem Versuche überließ ich den ganzen Apparat einige Zeit hindurch (etwa 15 Minuten) sich selbst, las mittlerweile an einem neben dem Apparate aufgehängten Thermometer die Temperatur und an einem Barometer den eben herrschenden Luftdruck, und erst nachdem dies geschehen, ging ich daran, an der genau calibrirten Glasröhre das entwickelte Gasvolum abzulesen und die in derselben befindliche Wassersäule zu messen.

Da schon vor dem Versuche manchmal etwas Gas entwickelt werden mußte, um, wie schon bemerkt wurde, einen annähernd gleichen Widerstand am Rheostate hervorzubringen, so mußten natürlich dieselben Messungen und Ablesungen auch vor dem eigentlichen Versuche vorgenommen werden, um das richtige Gasquantum zu ermitteln.

Art und Weise der Berechnung der Versuche.

Da es bei diesen Versuchen darauf ankommt, die Wärmezufuhr im Calorimeter, während der Zersetzung des Wassers und während des Durchganges des Stromes durch die Rheostatwindungen, sehr genau zu messen, so konnte ich nicht bloß einfach die Differenz der Anfangstemperatur θ_0 und der Endtemperatur θ des Versuches nehmen, um diese Wärmemenge zu berechnen, sondern ich mußte auch noch auf die durch die äußeren Einflüsse, während der Zeit des Versuches etwa stattgefundene Zunahme oder stattgehabten Verlust

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Temperatur-Rücksicht nehmen. Diesen Verlust oder diese Zunahme der Temperatur vermöge der Einflüsse der Umgebung des Calorimeters berechnete ich nach jener Methode, deren sich bei ähnlichen Versuchen Régnault bedient, und welche Pfaundler[1]) ausführlich beschrieben hat.

Da sich diese Correction aus den Temperaturänderungen vor und nach dem Versuche berechnet, so erklärt sich, warum ich auch bei diesem Versuche den Thermometerstand vor und nach dem eigentlichen Versuche beobachten mußte. Ich will nur der Kürze halber immer die Beobachtung der Temperatur vor dem Versuche die I. oder Anfangs-Periode nennen, dann die Zeit von der Schließung des Stromes bis zu jenem Momente von wo die Temperaturänderungen constant zu werden anfangen, die II. oder Versuchsperiode, und endlich die Zeitintervalle von diesem Momente angefangen bis zum Schlusse des Versuches die III. oder Endperiode. Dies vorausgeschickt, berechnet sich also die Correction C nach der bekannten Formel

$$C = nv - \frac{v'-v}{t'-t}\left\{\sum_1^{n-1}\Theta + \frac{\Theta_o+\Theta_n}{2} - nt\right\}$$

wobei n die Zeitintervalle (Signale) bedeutet, welche die II. Periode umfaßt, v und v' die Temperatursänderungen während jedes Zeitintervalles resp. der I. und III. Periode, t die mittlere Temperatur zwischen der Anfangs- und Endtemperatur in der I. Periode; A' das gleiche in der III. Periode; $\Sigma_1^{n-1}\Theta$ die Summe aller Temperaturen in der II. Periode mit Ausnahme der Anfangstemperatur Θ_o und der Schlußtemperatur Θ_n. Ferner ist noch zu bemerken, daß anstatt v und v' auch bei diesen Versuchen $-v$ oder v' oder o in der Formel einzusetzen ist, je nachdem eine Zunahme statt des Verlustes oder gar keine Änderung der Temperatur während der Anfangs- und Endperiode sich zeigte. War die Correction C ermittelt, so nahm ich die Differenz $\Theta_n - \Theta_o$ und addirte dazu mit Rücksicht auf das Vorzeichen diese Correction; die Summe nun:

$$\Theta_n - \Theta_o \pm C = \Delta\Theta$$

ist die ganze Temperaturerhöhung, die während der Wasserzersetzung im Calorimeter hervorgebracht worden wäre, wenn keine Störungen von Außen stattgefunden hätten.

---

[1]) Diese Sitzungsberichte LIV. Bd. II. Abth. Juli-Heft. Jahrg. 1866.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Auf eine ganz ähnliche Weise suchte ich die Temperaturerhöhung, die während der Einschaltung des Rheostates in dem Schließungskreise der Kette hervorgerufen wurde, so daß ich der ersteren Temperaturerhöhung entsprechend diese bezeichnen kann durch die Formel:

$$\Theta'_n - \Theta'_o \pm C' = \Delta\Theta'$$

Wäre nun während der Wasserzersetzung und während der Einschaltung des Rheostatdrahtes der Widerstand absolut gleich gewesen, so hätte ich unmittelbar daran gehen können, die Wärmemenge zu bestimmen. Es ist wohl leicht einzusehen, daß eine ganz gleiche Stromstärke nie hergestellt werden kann, weil die unvermeidlichen Schwankungen der Nadel eine genaue Ablesung unmöglich machen.

Ich begnügte mich daher immer eine annähernd gleiche Stromstärke erzielt zu haben, und die kleinen Änderungen während des Versuches damit auszugleichen, daß ich aus allen Ablesungen das Mittel nahm.

Hierauf reducirte ich erst mittelst Rechnung die erhaltene Temperaturerhöhung auf diejenige, die sich ergeben hätte, falls während der Einschaltung des Rheostates gleiche Stromstärke geherrscht hätte, wie während der Wasserzersetzung. Diese reducirte Temperaturerhöhung bezeichne ich in Zukunft mit $\Delta\theta'_1$.

Ist dann sowohl $\Delta\theta$ als $\Delta\theta'_1$ gefunden, so gibt mir das Product:

$$(\Delta\Theta_1' - \Delta\Theta)\ W,$$

wobei W den gesammten Wasserwerth bedeutet, die Anzahl Wärmeeinheiten, die erforderlich waren, um die in der Glasröhre enthaltene Gasmenge zu erzeugen; woraus ich sofort auch die Anzahl Wärmeeinheiten berechnen konnte, welche zur Erzeugung von einem Äquivalent (9 Grammen) Knallgas nöthig sind. Das erhaltene Gasquantum reducirte ich auf 0° Cels. und 760 Mm. Druck nach der bekannten Formel:

$$V_{760 \cdot 0^0} = \frac{V_{tB}}{1+\alpha t} \quad \frac{B_o}{760}$$

Das Gewicht des Knallgases erhielt ich daraus, daß ich

$$1 \text{ CC. } H = 0 \cdot 089578 \text{ Milgr.}$$
$$1 \text{ CC. } O = 1 \cdot 4298 \text{ Milgr.}$$

setzte, und aus welchen Größen ich sodann für das Gewicht von 1 Kub. C. Knallgas die Größe 0·536325 Milligr. erhielt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da nun das Knallgas nicht bei der Temperatur 0° Cels. und unter dem Drucke von 760 Mm. erzeugt wurde, so mußte ich noch berechnen, wie viel Wärme erforderlich war, um dasselbe Gasvolum, das unter einem Drucke $= B_1$ und bei der Temperatur $= t_1$° Cels. entwickelt wurde auf einen Druck von 760 Mm. und auf die Temperatur von 0° Cels. zu bringen. Um diese Wärmemenge zu erhalten, suchte ich aus der bekannten Formel: [1])

$$t_2 = \frac{760}{B_1}(t_1 + 273) - 273$$

das t_2 d. h. die Temperatur, die erfordert wird, damit das gleiche Gasvolum anstatt unter dem Drucke B_1 unter dem Drucke von 760 Mm. stehen kann.

Endlich konnte ich sodann auch jene Wärmemenge Q berechnen, die nöthig ist, das erhaltene Gas auf den Druck 760 Mm. zu bringen, wenn ich ihm statt der Temperatur t_1 die Temperatur t_2 gebe; und zwar ist diese Wärmemenge Q gegeben durch die Formel: [2])

$$Q = pc\,(t_2 - t_1),$$

wobei p das Gewicht des Gases bedeutet und $c = 0{\cdot}16847$ genommen wurde. Außer dieser Wärmemenge Q, welche von der im Calorimeter entwickelten abgezogen werden muß, mußte ich noch die Wärmemenge Q_1 suchen, welche erfordert wird um das Gas unter dem gleichbleibenden Drucke 760 Mm. auf die Temperatur 0° Cels. zu bringen, welche Wärmemenge zu der im Calorimeter entwickelten zu addiren ist. Ich fand dieses Q_1 aus der ähnlichen Formel:

$$Q_1 = pc't_2,$$

wobei $c' = 0{\cdot}2377$ angenommen wurde.

Dieses vorausgeschickt, gehe ich nun über zur wirklichen Berechnung eines meiner Versuche.

Ich will früher nur noch bemerken, daß ich zu dem einen oder andern der Versuche, welche ich in dieser Art, wie ich sie so eben beschrieben habe, ein Calorimeter mit etwas größeren Dimensionen, als sie oben angegeben wurden, benützte, um auch mit starken Strömen eine kleinere Temperaturerhöhung des Calorimeters hervorzurufen, als es mit dem früher benannten Calorimeter bei der gleichen Stromstärke hätte sein können.

---

[1]) Zeuner. Mech. W. Theorie. S. 138. — [2]) A. a. O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Berechnung eines Versuches.

a) Ablesungen der Temperaturen in Celsiusgraden während der Einschaltung des Voltameters.

Signale	Temperatur	Signale	Temperatur
0	11·90°	15	13·52
5	11·91	16	13·63
10	11·93	17	13·74
15	11·95	18	13·84
1	12·00	19	13·93
2	12·11	20	14·05
3	12·21	21	14·15
4	12·32	22	14·17
5	12·43	23	14·19
6	12·53	24	14·21
7	12·65	25	14·21
8	12·78	26	14·21
9	12·89	27	14·21
10	13·00	28	14·21
11	13·11	29	14·21
12	13·22	30	14·21
13	13·32	30—35	14·19
14	13·42	35—40	14·18

Der Strom wurde beim 21. Signale unterbrochen.
Dauer der 1. Periode von dem Signale . 0—15
Dauer der 2. Periode 1—30
„ „ 3. . 30—40
Die mittlere Ablenkung der Tangentenbussole betrug 13° 32′.
Knallgas vor dem Versuche 7·6 Cub. C.
Knallgas nach dem Versuche 107·3 CC.
Höhe der Wassersäule vor dem Versuche 500 Mm.
Höhe der Wassers. nach dem Versuche 13·6 Mm.
Barometerstand in Temperatur der Luft vor und nach dem Versuche 714 MM. 14·5° C.

b) Ablesungen während der Einschaltung des Rheostats.

Signale	Temperatur	Signale	Temperatur
0	14·15	18	16·60
5	14·14	19	16·72
1	14·24	20	16·83
2	14·34	21	16·98
3	14·50	22	17·01
4	14·65	23	17·00
5	14·78	24	17·00
6	14·95	25	16·99
7	15·05	26	16·98
8	15·22	27	16·97
9	15·33	28	16·96
10	15·50	29	16·94
11	15·63	30	16·92
12	15·75	31	16·90
13	15·89	32	16·89
14	16·02	33	16·88
15	16·20	34	16·87
16	16·33	34—39	16·82
17	16·45	39—44	16·74

Die Unterbrechung des Stromes geschah beim 21. Signale.
Die 1. Periode wurde gerechnet vom Signale 0 bis 5.
Die 2. Periode umfaßte die Intervalle 1—34 (incl.);
Die 3. Periode von 34—44
Die mittlere Ablenkung der Tangentenbussole betrug 13° 25′.
Knallgas vor dem Versuche 7·6 CC.
Knallgas nach dem Versuche 107·3.
Die Wassersäule vor dem Versuche 500 M.
Die Wassers. n. d. Versuche 13·6 M.
Barom. 714 M. Temp. 14·5° C. vor und nach dem Versuche.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Berechnung der Correction C für das Ansteigen der Temperatur des Calorimeters, während der Einschaltung des Wasserzersetzungsapparates:

$$C = nv - \frac{v'-v}{t'-t}\left\{\sum_1^{n-1}\Theta + \frac{\Theta_o+\Theta_n}{2} - nt\right\}$$

$$t = \frac{11\cdot 90 + 11\cdot 95}{2} = 11\cdot 925$$

$$t' = \frac{14\cdot 21 + 14\cdot 18}{2} = 14\cdot 195$$

$$v = \frac{11\cdot 90 - 11\cdot 95}{15} = -0\cdot 00333$$

$$v' = \frac{14\cdot 21 - 14\cdot 18}{10} = 0\cdot 003$$

$$\sum_1^{29}\Theta = 388\cdot 47$$

$$\frac{\Theta_n + \Theta_o}{2} = \frac{14\cdot 21 + 11\cdot 95}{2} = 13\cdot 08,$$

daher

$$\sum_1^{29}\Theta + \frac{\Theta_n + \Theta_o}{2} = 401\cdot 55$$

$n = 30$ also

$$nt = \frac{357\cdot 75}{43\cdot 8}$$

daher Differenz multiplicirt mit $v'-v$ oder $0\cdot 00633$ gibt das

Product $= 0\cdot 277254$,

dividirt durch $t'-t$ oder $2\cdot 27$ gibt den

Quotient $= 0\cdot 12213$

$nv = -0\cdot 1$,

daher ist

$$C = 0\cdot 02213.$$

Berechnung der Correction C' für das Ansteigen der Temperatur des Calorimeters während der Einschaltung des Rheostats:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$t = \frac{14 \cdot 15 + 14 \cdot 14}{2} = 14 \cdot 145$$

$$t' = \frac{16 \cdot 87 + 16 \cdot 74}{2} = 16 \cdot 805$$

$$v = \frac{14 \cdot 15 - 14 \cdot 14}{5} = 0 \cdot 002$$

$$v' = \frac{16 \cdot 87 - 16 \cdot 74}{10} = 0 \cdot 013$$

$$\sum_{1}^{33} \Theta = 531 \cdot 40$$

$$\frac{\Theta_n + \Theta_o}{2} = \frac{16 \cdot 87 + 14 \cdot 14}{2} = 15 \cdot 505$$

$$\sum_{1}^{33} \Theta + \frac{\Theta_n + \Theta_o}{2} = 546 \cdot 905$$

$n = 34$, daher $nt = 480 \cdot 93$

Differenz $65 \cdot 975$

multiplicirt mit $v' - v$ oder $0 \cdot 011$ gibt das

Product $= 0 \cdot 725725$

dividirt durch $t' - t$ oder $2 \cdot 66$ gibt den

Quotient $= 0 \cdot 2728$

$nv = 0 \cdot 068$

daher die Correction $C' = 0 \cdot 3408$

Es ist demnach die Temperaturerhöhung des Calorimeters, wie sie durch die Wasserzersetzung bewirkt wurde, gegeben durch den Ausdruck

$$\Delta\Theta = \Theta_{30} - \Theta_0 + C = 2 \cdot 282^\circ \text{ C.}$$

und die Temperaturerhöhung des Calorimeters, während des Durchganges des Stromes durch die Rheostatwindungen ist:

$$\Delta\Theta' = \Theta'_{34} - \Theta'_0 + C' = 3 \cdot 0708.$$

Aus den obigen Ablesungen ist ersichtlich, daß während der Einschaltung des Rheostates die Tangentenbussole nicht gleiche Ablenkung zeigte, wie während der Einschaltung des Voltameters; es muß daher die letztere Temperaturerhöhung $\Delta\Theta'$ auf jene reducirt werden, die man erhalten hätte, wenn gleiche Stromstärke geherrscht

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

hätte. Die Ablenkung der Nadel war während der Einschaltung des Rheostats im Mittel 13° 25′, wogegen sie während der Einschaltung des Wasserzersetzungsapparates 13° 32′ betrug; es ergibt sich also die richtige Temperaturerhöhung $\Delta\Theta'_1$ aus der Proportion:

$$x : \Delta\Theta' = \text{tang}\ ^2 13^\circ 32' : \text{tang}\ ^2 13^\circ 25'$$

$$x = \Delta\Theta_1' = \frac{\text{tang}\ ^2 13^\circ 32' . \Delta\Theta'}{\text{tang}\ ^2 13^\circ 25'} = \underline{3 \cdot 1116^\circ\ \text{C.}}$$

Als gesammter Wasserwerth W ergab sich bei diesem Versuche, da sich im Calorimeter 207·45 Gr. und im Voltameter 5·418 Gr. Wasser befanden und der Wasserwerth aller jener Theile, soweit sie in das Wasser tauchten, 7·232 Gr. betrug,

$$= 220 \cdot 1 \text{ Gr.}$$

Es ist daher die Wärmemenge, die zur Erzeugung des Knallgases nöthig war

$$(\Delta\Theta_1' - \Delta\Theta') W = (3 \cdot 1116 - 2 \cdot 282)\ 220 \cdot 1 = 182 \cdot 49496\ W.E.$$

Nach dem Versuche hatte ich im Ganzen 107·3 Kub. C. Knallgas in der Glasröhre, vor dem Versuche befanden sich 7·9 Kub. C. in der Röhre; reducirt man nun diese beiden Gasvolumina auf die Temperatur 0° Cels. und auf den Druck 760 Mm. und nimmt die Differenz, so ist diese das während des Versuches entwickelte Gas nämlich = 88·6477 Kub. C. oder in Grammen ausgedruckt = 0·047542.

Berechnet man weiter aus den gegebenen Daten die Wärmemenge für ein Äquivalent Knallgas, so erhält man

$$34547\ W.\ E,$$

und es sind nur noch die beiden Wärmemengen Q und Q_1 in Rechnung zu ziehen.

Ich fand für $Q = 2 \cdot 733$ und für $Q_1 = 7 \cdot 303$.

Es ist daher bei Weglassung der Decimalen die Erzeugungswärme pro Äquivalent Knallgas =

$$34550\ W.\ E$$

eine Zahl, welche mit der von Favre und Silbermann und Andrews gefundenen (34462 und 33808) gut stimmt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zweite Versuchsreihe.

Obwohl mir die eben beschriebene Methode ziemlich gute und genaue Resultate lieferte, so ist doch die Ausführung derselben manchen Mängeln unterworfen, welche die Genauigkeit der Resultate sehr oft beeinträchtigen können. Das ist besonders der Fall, wenn die Stromstärke nicht constant oder doch wenigstens nicht genug nahe constant erhalten werden kann, so daß das Reguliren des Rheostates oft geraume Zeit in Anspruch nimmt, wobei die Erwärmung des Calorimeters sehr unregelmäßig vor sich geht.

Ferners kann es sein, daß die Nadel der Tangentenbussole solche Schwankungen macht, daß die genaue Ablesung ihres Standes unmöglich wird. Ein dritter Mangel, mit dem diese Versuche behaftet sind, ist der, daß die Correction der Temperaturerhöhung, trotz der vorzüglichen angegebenen Methode zur Bestimmung derselben, doch nie ganz genau bestimmt werden kann, worauf bei der Berechnung sehr viel ankömmt; denn die Correction berechnet sich nur aus der Anfangs- und Endperiode und gibt nicht vollständig genaue Resultate, und die Einflüsse, welche die äußere Umgebung des Calorimeters auf das Ansteigen der Temperatur ausüben, sind so mannigfach, daß es oft rein unmöglich ist, auf eine genaue Correction rechnen zu können.

Diese Mängel nun, mit denen die Versuche behaftet sind und bei jedem derselben mehr oder weniger störend auftreten, werden bei der zweiten Reihe von Versuchen, die ich anstellte, und welche ich jetzt beschreiben will, entweder ganz beseitigt oder treten doch sehr in den Hintergrund, so daß ihr Einfluß auf das Resultat nicht mehr so bedeutend werden kann. Bevor ich aber zur Beschreibung der Versuche selbst übergehe, bemerke ich nur, daß sich dieselben nicht principiell von den früheren unterscheiden, sondern nur in ihrer Ausführung und Berechnung eine Abweichung zeigen.

Eine weitere Bemerkung, welche ich noch anführen will, ist die, daß ich zu diesen Versuchen statt des mit Firniß überzogenen Messingcylinders, eine ziemlich dünne schraubenförmig geätzte Glasröhre verwendete, welche an beiden Enden mit einem Korke gut verschlossen wurde, und durch deren Mittelpunkt ich als Axe des Cylinders einen dickeren Messingdraht gesteckt hatte.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ausführung der Versuche.

Von dem Grundsatze ausgehend [1]), daß ein Körper, dem man mittelst einer Wärmequelle so viel Wärme zuführt, bis in Folge der steigenden Verluste nach Außen das Maximum der Temperaturerhöhung eingetreten ist, nach der Entfernung dieser Wärmequelle ebensoviel an Wärme verliert, als er in der nämlichen Zeit aufgenommen hatte, führte ich diese Versuche auf folgende Weise aus: Nachdem ich das Calorimeter sowie früher mit Wasser gefüllt und das Thermometer in dasselbe gesenkt hatte, schaltete ich das Voltameter in den Schließungskreis ein, schloß den Strom und ließ unter fortwährendem Rühren so lange Gas entwickeln, ohne dasselbe aufzufangen, bis die Temperatur des Calorimeters ihr Maximum erreicht hatte, d. h. bis kein Ansteigen der Temperatur während eines Zeitintervalles von 20″ mehr bemerkbar war. Sodann fing ich bei einem Signale das Gas in einer genau calibrirten Glasröhre auf und notirte mehrere Zeitintervalle nach einander den Stand des Thermometers. um ein etwa noch eintretendes schwaches Ansteigen oder Sinken der Temperatur zu bemerken; ebenso notirte ich die Ablenkung der Tangentenbussole. Bei einem bestimmten Signale unterbrach ich den Strom, notirte aber den Thermometerstand so lange, bis das Fallen desselben von Intervall zu Intervall ein regelmäßiges wurde. Darauf schaltete ich das Voltameter wieder aus dem Schliessungskreise der Kette aus und nahm den Rheostat in denselben auf; der Strom wurde geschlossen, und ich wartete abermals unter fortwährendem Rühren den Moment ab, wo die Temperatur wenigstens annähernd ihr Maximum erreicht hat. Mittlerweile konnte ich auch durch geeignetes Reguliren des Rheostates ziemlich genau die frühere Stromstärke wieder herstellen.

War das Maximum der Temperaturerhöhung eingetreten, so notirte ich in gleicher Weise wie vorher zuerst einige Zeitintervalle hindurch bei geschlossenem und dann bei unterbrochenem Strome den Thermometerstand.

Berechnungsweise der Versuche.

Hat die Temperatur des Calorimeters ihr Maximum erreicht, so muß nothwendiger Weise nach Unterbrechung des Stromes die Tem-

---

[1]) Es ist dies dasselbe Princip, welches bereits von de la Roche u. Berard bei der Bestimmung der Wärmecapacität der Gase angewendet wurde.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

peratur in einem Zeitintervalle um ebenso viele Grade sinken, als sie ohne die äußeren Einflüsse vor der Erreichung des Maximums in derselben Zeit gestiegen wäre. Ich beobachtete daher, um desto sicherer die Temperaturerhöhung während eines Zeitintervalles zu erhalten, mehrere Zeitintervalle nach einander den Stand des Thermometers, wie ich bereits oben bemerkte, nahm sodann aus den Differenzen der aufeinander folgenden Temperaturen das arithmetische Mittel und hieß es analog den frühern Versuchen $\Delta\Theta$ und $\Delta\Theta'$, je nachdem es sich um die Temperaturerhöhung während der Einschaltung des Voltameters oder des Rheostatdrahtes handelte.

Die Differenz $\Delta\Theta' - \Delta\Theta = \Delta$ gab mir sofort die Temperaturerhöhung, die mit dem gesammten Wasserwerth multiplicirt die Wärmemenge lieferte, welche zur Erzeugung des Knallgases während 20″ nöthig war.

Im übrigen ist die Berechnung eine ganz ähnliche, wie bei den früheren Versuchen.

Berechnung eines Versuches.

A			B		
Ablesungen der Temperatur während der Einschaltung des Voltameters			Ablesungen der Temperatur bei Einschaltung des Rheostates		
Z	*T*	*D*	*Z*	*T*	*D*
0	29·59	0	1	35·90	0
1	29·59	0	2	35·90	0
2	29·59	0	3	35·90	0
3	29·59	0	4	35·90	0
4	29·59	0	5	35·90	0
5	29·59	0	7	35·90	0
6	29·59	0	7	35·90	0
7	29·59	0	8	35·90	0
8	29·59	0	9	35·90	0
9	29·59	0	10	35·90	0
10	29·59		11	35·77	0·13
11	29·52	0·07	12	35·57	0·20
12	29·44	0·08	13	35·38	0·19
13	29·33	0·11	14	35·18	0·20
14	29·22	0·11	15	34·98	0·20
15	29·11	0·11	16	34·79	0·19
16	29·00	0·11	17	34·60	0·19
17	28·90	0·10	18	34·41	0.19
18	28·80	0·10	19	34·22	0.19
19	28·70	0·10	20	34·03	0.19
20	28·59	0·11	21	33·84	0.19
21	18·49	0·10			
		Mittel..0·10°			Mittel..2·06:11 =0·187°

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In der mit *A* überschriebenen Rubrik enthält die mit *Z* überschriebene Spalte die Signale, d. h. die Anzahl der Drittelminuten, die mit *T* überschriebene Columne die bei dem betreffenden Signale abgelesene Temperatur des Calorimeters und die mit *D* überschriebene Spalte die Temperaturunterschiede.

In der mit *B* bezeichneten Rubrik haben die Buchstaben *Z*, *T* und *D* dieselbe Bedeutung.

Aus den beiden *D* Spalten ersieht man sogleich, daß die Temperatur des Calorimeters schon vor den 10 ersten Zeitintervallen ihr Maximum erreicht hatte.

Vom 3. (resp. 13.) Signal, nachdem der Strom unterbrochen wurde, angefangen, werden die Temperaturabnahmen schon ziemlich regelmäßig, nämlich im einen Falle 0·10° oder 0·11 Cels. das andere Mal 0·19° oder 0·20°

Als Mittel der Temperatursabnahmen ergibt sich das eine Mal 0·10° Cels., das andere Mal 0·1873° Es ist demnach der Unterschied der Temperaturerhöhung während eines Zeitintervalles:

$$\Delta = \Delta\theta' - \Delta\theta = 0{\cdot}187 - 0{\cdot}10 = 0{\cdot}0873^\circ \text{ Cels.}$$

Das Gewicht des Wassers im Calorimeter	92·90	Gr.
„ Voltameter	7·28	
Wasserwerth des Calorimeters und der andern Stücke	6·22	
Daher ist der gesammte Wasserwerth $n =$	106·4	„

Daraus ergeben sich für die Erzeugung des Knallgases in einem Zeitintervalle von 20″

$$106{\cdot}4 \times 0{\cdot}0873 = 9{\cdot}2887 \text{ Calorien (1 Gr. auf } 1^\circ \text{ C.)}$$

Da während 10 Drittelminuten 53 Cub. C. Knallgas entwickelt wurden, so ist die Menge für 1 Drittelminute 5·3 Cub. C. Reducirt man dieses Volum auf 760 Mm. und 0° Cels. nach bekannter Weise, so erhält man 4·60151 Cub. C. oder in Grammen ausgedrückt: 0·0024677 Gr.

Daher ist die Verbrennungswärme pro Gramm Wasserstoff

$$\frac{9{\cdot}2887 \times 9}{0{\cdot}0024677} = 33877 \text{ Calorien.}$$

Nimmt man endlich noch Rücksicht darauf, daß das Gas nicht bei 0° Cels. in 760 Mm. Druck erzeugt wurde, sondern bei 13° und 686·583 Mm., so erhält man, wenn nach der oben angeführten be-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

kannten Formel die Correction berechnet wird pro Gramm 33882 Calorien.

Die übrigen Versuche gaben nicht sehr abweichende Resultate, wie es aus der nachstehenden Tabelle, wo die wichtigsten Daten der Versuche zusammengestellt sind, ersichtlich ist:

Zusammenstellung der Resultate:

I. Versuchreihe.

Versuche	ΔΘ	ΔΘ reducirt	Differenz	Ablenkung der Tang. Bus.	Gasquantum reducirt	Wasserwerth	Wärmemenge	pro Gramm Wasserstoff
1	2·282°	3·1116°	0·8296°	13°32′	88·646 CC.	220·1 Gr.	182·4949	34550
2	2·337	3·6388	1·3018	18 22	72·396	110	143·198	33217
3	3·014	4·498	1·494	19 20	82·59	109·7	163·8918	33157
4	4·128	6·449	2·321	15 5	224·71	192·6	447·024	33384
5	2·825	3·966	1·141	14	62·8	109·9	125·39	33500
							Mittel..	33561

II. Versuchsreihe.

Versuche	ΔΘ	ΔΘ′ reducirt	Differenz	Ablenkung der Tang. Bus.	Gasquantum reducirt	Wasserwerth	Wärmemenge	pro Gramm Wasserstoff
1	0.152	0·2611	0·1091	14°35′	5·707	106·33	11·6006	34131
2	0·153	0·2558	0·1028	14 5	5·371	106·3	10·9276	34163
3	0·089	0·1603	0·0713	9 50	3·953	106·33	7·581	32203
4	0·0928	0·1794	0·0878	11 40	4·5884	106·33	9·3145	34018
							Mittel..	33629
							Mittel aller Versuche..	33591

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Berechnet man aus den Resultaten der ersten Versuchsreihe das arithmetische Mittel, so erhält man die Zahl 33561, welche mit den von Joule erhaltenen 33557 sehr nahe übereinstimmt. Nimmt man aber darauf Rücksicht, daß der erste Versuch ein sehr abweichendes Resultat gegeben, und berechnet das Mittel mit Ausschluß dieses ersten Versuches, so erhält man die Zahl 33315.

Die zweite Versuchsreihe lieferte mit Ausnahme des dritten Versuches etwas höhere Werthe. Das Mittel aller beträgt 33629, das mit Ausschluß des dritten Versuches berechnete 34104. Das Mittel aller Resultate aus beiden Versuchsreihen zusammen endlich 33591. Endlich dasjenige mit Ausschluß der beiden abweichendsten Resultate 33653.

Die von Andrews gefundene Verbrennungswärme für 1 Gramm Wasserstoff in Sauerstoff beträgt 33808. Die von Favre und Silbermann gefundene Zahl ist: 34462.

Wie man sieht, weichen diese Werthe untereinander noch immer viel mehr ab, als die uns heute zu Gebote stehenden Werthe für das mechanische Äquivalent der Wärme.

Es ist daher eine weitere Verfeinerung der Bestimmungsmethoden des calorischen Äquivalentes der Elektricität sehr wünschenswerth. Ich denke daher diese Versuche mit Benutzung der bisher gewonnenen Erfahrungen später fortzusetzen und auf einen höheren Grad der Genauigkeit zu bringen suchen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Kiechl Franz

Artikel/Article: Versuche zur Bestimmung des calorischen Äquivalentes der Elektricität. 121-139