

Ueber die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers
mit der Temperatur und die Bestimmung des absoluten Wertes
des mechanischen Aequivalentes der Wärmeeinheit.

Von
Johann Pernet.

In sehr verdankenswerter Weise hat das Mitglied der Royal Society, Herr E. H. Griffiths, Professor in Cambridge, in der letzten Jahresversammlung der britischen Naturforscher zu Ipswich darauf hingewiesen, auf welcher unbefriedigenden Basis die kalorimetrischen Messungen zur Zeit noch beruhen. Er liess dabei die Frage unentschieden, ob die Indifferenz der Physiker auf eine Unterschätzung der Wichtigkeit dieses Gegenstandes oder auf die Erkenntnis der grossen Schwierigkeiten, welche einer Einigung entgegenstünden, zurückzuführen sei. Seine klaren und durchaus richtigen Auseinandersetzungen hatten den Erfolg, dass von der Versammlung das „Komitee für elektrische Einheiten“ beauftragt wurde, eine allseitige Klarstellung der Sachlage und wenn möglich eine Einigung herbeizuführen, unter Prüfung und eventueller Erweiterung der von Herrn Prof. Griffiths¹⁾ gemachten Vorschläge.

Durch Cirkular aufgefordert, von jener Druckschrift Kenntnis zu nehmen und zu Handen des Komitees meinen persönlichen Ansichten Ausdruck zu geben, halte ich es der Wichtigkeit des Gegenstandes angemessen, durch eine öffentliche Erörterung andere Fachgenossen zu einer Meinungsäusserung zu veranlassen.

Ferner erachte ich es als meine Pflicht, auf eine in den unter meiner Leitung stehenden allgemeinen Uebungslaboratorien des Eidgenössischen Physikalischen Institutes von dem Assistenten

¹⁾ Vergl. Philosophical Magazine, V. Serie, Band 40, pag. 431—454.

Herrn Dr. E. Lüdin ausgeführte Untersuchung „über die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur“ aufmerksam zu machen. Dieselbe erschien im Juli 1895, also zu einer Zeit, in welcher die von der Wärme handelnden Bände der neuesten Auflage des Wüllner'schen Lehrbuches und des Handbuches der Physik von Winkelmann bereits im Drucke befindlich waren. Sie konnte daher in denselben nicht mehr besprochen werden. Da jedoch bei dieser Arbeit die thermometrischen Messungen nach denselben Principien und nahezu mit derselben Strenge wie bei den fundamentalen Arbeiten des internationalen Mass- und Gewichts-bureaus in Breteuil und der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg ausgeführt worden sind, so hat dieselbe Resultate geliefert, durch welche die Sachlage wesentlich verändert worden ist. Sie muss daher bei der Diskussion berücksichtigt werden.

I.

Die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur.

Seit den klassischen Untersuchungen von Regnault ist von verschiedenen Beobachtern versucht worden, den genauen Verlauf der wahren specifischen Wärme des Wassers in dem Intervall von 0° — 100° festzustellen. Der Erfolg entsprach jedoch keineswegs den Erwartungen, ja die Unsicherheit wuchs sogar mit der Zahl der Arbeiten, weil die mit dem Eiskalorimeter und nach der Mischungsmethode erhaltenen Resultate recht beträchtliche, zur Zeit noch unaufgeklärte Differenzen zeigen. Mehr und mehr bricht sich die Ueberzeugung Bahn, dass für diese feinsten Präcisionsarbeiten das Eiskalorimeter sich nicht eigne. Ausser der zur Zeit noch 2% betragenden Unsicherheit des absoluten Wertes der pro Grammkalorie in das Kalorimeter eintretenden Quecksilbermenge (15,44 Mgr.) sind die Resultate nach den Angaben kompetenter Beobachter noch von unkontrollierbaren Einflüssen abhängig, so dass noch weitere eingehendere Studien notwendig sein werden, um die Vorzüge dieses principiell vortrefflichen Instrumentes tatsächlich ausnützen zu können.¹⁾

¹⁾ Vergl. Dieterici, Wiedemanns Annalen, Bd. 33, pag. 443 und 444.

Andererseits ist infolge der grossen Fortschritte, welche die Thermometrie in den letzten Jahrzehnten gemacht hat, die Mischungsmethode in einer Weise verfeinert worden, dass bei Anwendung derselben sehr viel genauere Resultate erzielt werden können. Freilich ist hiezu stets eine mühsame Vorarbeit erforderlich, um mit der notwendigen Schärfe die sämtlichen Konstanten der Thermometer zu ermitteln.

Denn so vortrefflich die experimentellen Methoden und so richtig die Theorien auch sein mögen, auf welche die ersteren sich gründen, so sind dennoch die Resultate nutzlos, wenn der Beobachter der Messung der Temperatur nicht die grösste Aufmerksamkeit widmet.¹⁾

Die Richtigkeit dieser Bemerkung des Herrn Griffiths ist nicht zu bestreiten und damit reduzieren sich mit einem Schlage die zu diskutierenden Originalbeobachtungen auf diejenigen der Herren Rowland²⁾, Bartoli und Stracciati³⁾, Griffiths⁴⁾ und Lüdin⁵⁾.

Die Bestimmungen von Rowland.

Der wichtigste Fortschritt in der Erkenntnis des wahren Verlaufes der specifischen Wärme des Wassers erwuchs aus den ausserordentlich sorgfältigen Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärmeeinheit, welche Herr Rowland in Baltimore ausgeführt hat. Er zog aus denselben, sowie aus besonderen kalorimetrischen Versuchen den Schluss, dass entgegen den bisherigen Annahmen die wahre specifische Wärme des Wassers in dem Intervall von 0°—30° abnehme, wenn die Temperaturen auf das Luftthermometer bezogen würden, während dieselbe zunehme, wenn den Berechnungen die Temperaturskale der Quecksilberthermometer zu Grunde gelegt werde. Dieses Resultat ist von Herrn Stud.

¹⁾ Vergl. E. Griffiths Phil. Mag. (V) vol. 40, pag. 432.

²⁾ H. A. Rowland. On the mechanical equivalent of heat. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1879—80. (15.) Vol. 7, pag. 75—200.

³⁾ Bartoli und Stracciati. Rendic. del R. Ist. Lombardo. II. Serie. XXVI. Wiedemanns Beibl. XV, pag. 761 und XVII, pag. 1038. 1893.

⁴⁾ Griffiths Philosophical Transactions of the Roy. Soc. of London CLXXXIV A, pag. 361. 1893. Wiedemanns Beiblätter XVIII, pag. 508. 1894.

⁵⁾ E. Lüdin. Die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur. Inauguraldissertation. Zürich. 56 p. nebst Tafel. 1895.

Liebig¹⁾ in Baltimore 1883 mit denselben kalorimetrischen Apparaten, sowie später durch die oben genannten Arbeiten bestätigt worden und darf daher als sichergestellt betrachtet werden.

Der erstere hat es selbst nicht unternommen, aus dem in dem Intervall von 5° — 36° von Grad zu Grad ermittelten mechanischen Aequivalenten der entsprechenden Wärmeeinheiten den genauen Verlauf der wahren spezifischen Wärmen des Wassers abzuleiten. Er ist sich vielleicht bewusst gewesen, dass hiefür seine Beobachtungen nicht ausreichen dürften, während dieselben den zunächst angestrebten Zweck erfüllen, eine Vergleichung der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme zu ermöglichen.

Obschon er den grössten Teil seiner Untersuchungen der Thermometrie gewidmet hat und seine luftthermometrischen Arbeiten von grossem Werte waren, auch einen nicht unerheblichen Einfluss auf die seitherigen thermometrischen Arbeiten ausgeübt haben, so leiden doch sowohl die individuellen Untersuchungen der Thermometer, als die Vergleichungen derselben mit dem Luftthermometer u. a. an einem nachträglich nicht mehr vollständig zu beseitigenden Mangel. Dies ist mir seit einem Jahrzehnt bekannt²⁾, ich habe jedoch für richtig gehalten, eingedenk des Satzes: „La critique est aisée, l'art est difficile“, auf diesen Punkt erst dann aufmerksam zu machen, wenn eine neue, das ganze Intervall von 0° — 100° umfassende Arbeit über die wahren spezifischen Wärmen des Wassers vorliege.

Herr Rowland hat nämlich seinen Berechnungen die nicht deprimierten Eispunkte zu Grunde gelegt, obschon er nach einer Erwärmung des Thermometers 6163 von Baudin (also wohl auch bei den Thermometern 6165 und 6166) eine Eispunktserniedrigung von 0.35° bemerkt und aus dieser und anderen Beobachtungen ganz richtig gefolgert hatte, dass in dem Intervall zwischen 0° — 100°

¹⁾ G. A. Liebig. On the Variation of the specific heat of Water. Silliman, American Journal of Science (III) XXVI, p. 57—63. Newhaven 1883.

²⁾ Durch Vergleichungen von Thermometern aus englischem Krystallglas haben Herr H. F. Wiebe und ich bereits 1886 festgestellt, dass die Korrektion solcher Thermometer positiv ausfalle. Eine Korrektur der Rowland'schen Berechnungen ergab mir, dass die absoluten Werte der negativen Korrektionen seiner Thermometer wesentlich zu gross sind.

die Depressionen bei diesem Thermometer nahezu proportional mit dem Quadrate der Temperatur sich ändern. Er glaubte trotzdem in dem Temperaturintervall von 0° — 40° die Schwankungen des Eispunktes vernachlässigen zu können, wenn er die Vorsicht gebrauchte, sowohl bei den Temperaturmessungen als bei den Vergleichen mit dem Luftthermometer die Thermometer erst eine Woche nach der letzten Erwärmung auf 40° zu benützen. Wäre es möglich, sowohl bei den Vergleichen als bei den Messungen die Temperatur genau in gleicher Weise variieren zu lassen, so würde in der That das Resultat von den durch die Schwankungen des Eispunktes bedingten Fehlern so ziemlich befreit.

In Wirklichkeit stieg aber bei den Bestimmungen des Wärmeäquivalentes die Temperatur pro Stunde um 30° bis 34° , also pro Minute um 0.5° . Eine Vergleichung mit dem Luftthermometer wäre aber bei diesen raschen Temperaturänderungen unmöglich durchzuführen gewesen. Es ist somit die Grundbedingung für eine Elimination des Einflusses der Schwankungen des Eispunktes nicht erfüllt worden.

Im internationalen Mass- und Gewichts-bureau zu Breteuil, in den Normal-Aichungs-Kommissionen zu Berlin und Wien, sowie in der Reichsanstalt und im Signal Office zu Washington werden bei der Berechnung der Angaben der Quecksilberthermometer stets die deprimierten Eispunkte zu Grunde gelegt.

Bei der früher in Deutschland allgemein üblichen und von Herrn Rowland befolgten Methode, von den nicht deprimierten Eispunkten auszugehen, fallen die relativen Gangunterschiede der Quecksilberthermometer, also auch die Reduktionen auf das Luftthermometer wesentlich anders aus, als bei der obigen strengeren Berechnungsweise¹⁾, und sie sind überdies Aenderungen unterworfen je nach der Behandlung der Thermometer. *Fehlen genaue Angaben hierüber, so können die Temperaturmessungen selbst durch eine nachträgliche Vergleichung der Thermometer nicht mehr in aller Strenge auf eine Normalskale, z. B. auf die des Wasserstoffthermometers des internationalen Mass- und Gewichts-bureaus reduziert werden.*

¹⁾ Vergl. J. Pernet: Ueber die Nullpunktsdepressionen der Normalthermometer in Carls Rep. für Experimentalphysik. XI, p. 257—309. München 1875. Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures. Vol. I. Part. II und Vol. IV. 1881 und 1884. Bulletin de la Soc. de physique. Paris 1881.

Bei dem hohen Werte, der den Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärmeeinheit durch Joule und Rowland zukommt, ist es von Interesse, zunächst wenigstens annähernd ihre Temperaturskalen auf diejenigen des internationalen Bureaus zu reduzieren. Zu diesem Zwecke untersuchte und verglich Herr Schuster¹⁾ mit grosser Sorgfalt die Thermometer, die Joule benützt und mit einem ihm von Herrn Rowland übersandten Thermometer verglichen hatte, neuerdings mit einem Thermometer von Tonnelot und einem Thermometer von Baudin, von denen das eine direkt, das andere indirekt an die Temperaturskala des internationalen Bureaus angeschlossen war.

Dem Zwecke entsprechend erfolgten die Vergleichen in der Weise, wie die Thermometer bei den kalorimetrischen Versuchen benützt wurden, und ebenso auch die Reduktionen der Angaben der Joule'schen Thermometer unter Annahme eines konstant bleibenden Eispunktes, während die Eispunktvariationen bei der Reduktion der Angaben des Thermometers von Tonnelot berücksichtigt wurden. Wäre letzteres auch bei den Ablesungen des Thermometers von Joule geschehen, so wäre, wie Herr Schuster mit Recht hervorhebt, der Gangunterschied etwas anders ausgefallen. Auch die im Maximum bis auf 0.02° ansteigenden Abweichungen zwischen den direkten Resultaten beider Vergleichsreihen sind wohl hierauf zurückzuführen.

Nachdem Herr Schuster mit Hilfe der von Herrn Chappuis für die Thermometer von Tonnelot gegebenen Reduktionstafel die Angaben dieser auf das Stickstoffthermometer reduziert hatte, fand er, dass die für die Thermometer von Joule sich ergebenden Korrekturen wesentlich von denjenigen abwichen, die Herr Rowland aus den Vergleichen von Joule abgeleitet hatte. Ist diese Gangdifferenz reell, so giebt die Rowland'sche Temperaturskala gegenüber der internationalen Stickstoffskala zu niedrige Werte und die Temperaturmessungen erfordern somit eine positive Korrektur, die bei $20^{\circ} + 0.05^{\circ}$, also 2.5 pro Mille beträgt.

Die Resultate der etwas ausgeglichenen Reihen der Vergleichen stimmen genügend untereinander, um zu einem Mittelwerte vereinigt zu werden. Darnach wären nach den Beobachtungen

¹⁾ Phil. mag. (V). Vol. 39, pag. 477—501.

des Herrn Schuster zu den Rowland'schen Temperaturen behufs Reduktion auf die internationale Stickstoffskale die nachfolgenden in Tausendstelsgraden ausgedrückten Korrekturen hinzuzufügen, die aus dem obgenannten Grunde mit einer Unsicherheit von einigen Tausendstelsgraden bis zu 0.01° behaftet sind.

bei 8°	9°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	23°
+0.014	+24	+38	+43	+46	+48	+50	+51	+52	+51	+48	+45	+45

Herr Schuster lässt die Frage offen, ob die von ihm abgeleiteten Korrekturen reell, oder irgend einem Fehler in den Vergleichen zuzuschreiben seien, und ist der Ansicht, dass diese wichtige Frage nur durch eine direkte Vergleichung eines Rowland'schen Thermometers mit einem in Breteuil verglichenen Thermometer gelöst werden könne.

Da dies meines Wissens noch nicht geschehen ist, es anderseits aber gerade darauf ankommt, zu entscheiden, ob diese Korrekturen anzubringen sind oder nicht, da, wie wir sehen werden, den Resultaten des Herrn Lüdin zufolge im Intervall von 0° — 100° die Aenderungen der specifischen Wärme nur wenige pro Mille betragen, so versuchte ich aus den von mir mit grösster Strenge im internationalen Bureau ausgeführten Vergleichen von Baudin'schen Thermometern ähnlicher Art (Nr. 6654 und 7605) die Gangdifferenz der Rowland'schen Thermometer abzuleiten, wobei nicht übersehen werden darf, dass Thermometer aus demselben Glase selbst nach sorgfältiger individueller Untersuchung stetig verlaufende Differenzen aufweisen können, die im Maximum sogar 0.01° erreichen können.

Das Thermometer von Baudin Nr. 6654, im Jahre 1877 konstruiert, war von mir als Hauptnormalthermometer betrachtet worden. Die Bestimmung seiner Konstanten geschah daher mit der grössten Sorgfalt. Die Maximaldepression des Eispunktes nach einer Erwärmung auf 100° betrug 0.45° . Es ist wohl anzunehmen, dass dieses Thermometer aus demselben Glase besteht wie die im Jahre 1876 angefertigten Thermometer von Baudin Nr. 6163, 6165 und 6166, die Herr Rowland benützt hat.

Das Thermometer von Baudin Nr. 7605 war im April 1880 konstruiert. Es ist wahrscheinlich aus dem gleichen Glase hergestellt wie Nr. 7316 und 7334, die Herr Holmann 1878 von

Baudin bezog und in Baltimore mit dem Thermometer Nr. 6163 und dem Luftthermometer von Rowland verglich. Nr. 7605 zeigte zwar wie Nr. 6654 eine Maximaldepression von 0.45° , wich aber in seinem Gange etwas von diesem, sowie von den Baudin'schen Thermometern Nr. 7554 und 7555 ab, obschon alle Konstanten: Eispunktvariationen, Fundamentalabstand, Druckkoeffizienten und Kaliberfehler¹⁾ sorgfältigst bestimmt worden waren.

Um daher alle Temperaturmessungen auf eine feste Skala zu beziehen, sind die von mir benützten Thermometer wiederholt untereinander und im Jahre 1883 mit Thermometern von Tonnelot und mit dem von mir konstruierten Wasserstoffthermometer (mit Glasgefäß) des internationalen Bureaus verglichen worden.

In nachfolgender Tabelle sind die relativen Korrekturen der Thermometer 7605 von Baudin, 4250 und 4262 von Tonnelot in Bezug auf 6654 von Baudin, wie dieselben im Jahre 1885 aus zwei unabhängigen Vergleichsreihen sich ergaben, zusammengestellt.

Bei den Vergleichen vom Sommer 1885 wurden die Thermometer unter sich und mit anderen zu je zwei in allen Kombinationen verglichen. Die Ausgleichung geschah für jede Temperatur analog der Kalibrierungsmethode des Herrn Prof. Thiesen²⁾. Die Ueber-

¹⁾ Bei den unter meiner Leitung untersuchten Baudin'schen Thermometern sind auch die Teilungsfehler von Strich zu Strich bestimmt und bei Aufstellung der Korrektionsstafeln berücksichtigt worden. Hierauf ist wohl die grosse Uebereinstimmung der Vergleichen zurückzuführen. Bei den nicht von mir untersuchten Thermometern von Tonnelot Nr. 4250 und 4262 glaubte man infolge der gleichförmigen Teilung von einer Bestimmung der Teilungsfehler Abstand nehmen zu können. Durch die Untersuchungen der Reichsanstalt (Vergl. Bd. I der wissenschaftl. Abhandlungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, p. 38 und Tabellen 396—397) wurde jedoch später nachgewiesen, dass auch bei diesen Thermometern die Teilungsfehler zu berücksichtigen seien, wenn der höchste Grad der Präcision erreicht werden solle.

Um Missverständnissen vorzubeugen bemerke ich, dass bei Ermittlung der Kaliberfehler die Fäden stets successive vom untern Ende bis zum obern Ende und dann in der umgekehrten Richtung verschoben und immer nur Mittelwerte solcher Doppelreihen verwertet wurden, wie dies Prof. F. E. Neumann in Königsberg empfohlen hatte (vergl. Bd. I der wissenschaftl. Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt pag. 45).

Bei Nichtbeachtung dieser elementaren Vorschrift können erhebliche systematische Fehler infolge der unvermeidlichen Temperaturänderungen entstehen. (Vergl. Bd. II, pag. 6, sowie die Tafeln der Kaliberfehler für Thermometer Tonnelot Bd. I Tabellen pag. 437 und Bd. II, pag. 47).

²⁾ Thiesen, Carls Rep. XV 295 und 677.

einstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten war so gut, dass z. B. in den Reihen bei 2.5° und 35° der grösste übrig bleibende Fehler gerade 0.001° erreichte.

Bei der zweiten Reihe, die im Herbst 1885 unternommen wurde, um die Thermometer der kaiserlichen Normal-Aichungskommission zu Berlin an diejenigen des internationalen Bureaus anzuschliessen, wurden die zu vergleichenden Thermometer nicht paarweise, sondern alle gleichzeitig verglichen. Ist auch die Genauigkeit dieser Reihe infolge dessen etwas geringer, so bürgt doch die ausserordentlich gute Uebereinstimmung für die Zuverlässigkeit auch dieser Vergleichen. Es sind die Maximaldifferenzen der direkten Resultate für Thermometer Nr. 7605 nur 0.004°, für Nr. 4250: 0.007°, für Nr. 6262: 0.006°, so dass die Mittel auf wenige Tausendstelsgrade sicher gestellt sein dürften.

Die Mittelwerte dieser beiden Reihen ergaben folgende Korrekturen:

Nr. 6654 bei	2.5°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
7605	+0.005	+12	+18	+22	+28	+41	+43	+41
4250	+0.005	+10	+9	+13	+15	+25	+26	+24
6262	+0.004	+6	+8	+11	+15	+16	+26	+26

Auf den Mittelwert M der beiden Tonnelot'schen Thermometer bezogen folgt:

Tonnelot (M) bei	2.5°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
6654	-0.004	-8	-9	-12	-15	-21	-26	-25
7605	+0.001	+4	+9	+10	+13	+20	+17	+16

Unter Benützung der von Herrn Chappuis ermittelten Korrekturen des Tonnelot'schen Thermometers zur Reduktion auf das Stickstoffthermometer ergeben die Mittelwerte der direkten Beobachtungsergebnisse:

N bei	2.5°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
6654	-0.017	-33	-54	-74	-90	-105	-117	-120
7605	-0.012	-21	-36	-52	-62	-64	-74	-79

Aus den von Herrn Rowland mitgetheilten gut übereinstimmenden Differenzen, welche die Thermometer 6163, 6165 und 6166 nach Anschluss an das Normalthermometer 6167, dessen Eis- und Siedepunkt bestimmt war, unter Berücksichtigung der Kaliberfehler gegenüber dem Luftthermometer zeigten, ergaben sich die

folgenden Korrekturen für die Mittelwerte (M') der Angaben der drei Thermometer:

N bei	2.5°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
M'	-0.032	-64	-123	-166	-207	-238	-266	-280	-290

Diese Korrekturen sind wie bereits bemerkt nicht ohne weiteres mit den obigen vergleichbar. Setzen wir der Einfachheit wegen voraus, dass die Lesungen e , l_t und s bei den Temperaturen 0° , t° und 100° bereits in Graden der hundertteiligen Skala ausgedrückt seien, und unterscheiden wir die Eispunkte nach langer Ruhe (e_0) von denjenigen nach längeren Erwärmungen auf t und 100° (e_t , e_{100}) durch die beigefügten Indices.

Nach der von mir vorgeschlagenen und nunmehr fast allgemein angenommenen Berechnungsweise folgt:

$$t_1 = \frac{l_t - e_t}{s_{100} - e_{100}},$$

während bei Festhaltung des Eispunktes nach langer Ruhe die Temperatur abgeleitet wird, indem man setzt:

$$t_2 = \frac{l_t - e_0}{s - e_0}.$$

Der Unterschied zwischen diesen beiden Berechnungsweisen hängt ab von dem Betrage der sogenannten Maximaldepression ($\Delta_{100} = e_0 - e_{100}$), die bei Erwärmungen auf 100° eintritt. Die Depressionen ($e_0 - e_t$) sind für die zwischenliegenden Temperaturen jener Differenz proportional, und je nachdem diese klein oder gross ist, nahezu proportional der Temperatur selbst oder proportional dem Quadrate derselben.

Für die Thermometer von Baudin trifft der letztere Fall zu, wie auch Heir Rowland bei Mitteilung der von ihm nach kürzern Erwärmungen beobachteten Depressionen bemerkt hat. Bezogen auf den Eispunkt bei 22.5° waren dieselben beim Thermometer No. 6163:

bei	22.5°	30°	40.5°	60°	70°	81°	90°	100°	100°
Depression:	0°	-0.016°	-0.039°	-0.105°	-0.115°	-0.170°	-0.231°	-0.313°	-0.347°

Die Depression bei 22.5° beträgt aber selbst schon 0.018° , somit ist die nach kurzer Erwärmung auf 100° beobachtete Maximaldepression zu vergrössern auf 0.365° . Dieselbe würde nach einer direkten Erwärmung wohl noch auf 0.368° gestiegen sein. Nehmen

wir $e_0 - e_{100}$ zu 0.368° an, so werden wir der Wahrheit ziemlich nahe kommen.

Da es nun nicht auf die absolute, sondern auf die relative Lage von s_{100} , e_0 und e_{100} ankommt und Baudin in Paris für die vertikale Stellung der Thermometer den Fundamentalabstand der deprimierten Fixpunkte ($s_{100} - e_{100}$) meist auf 0.01° richtig bestimmt, so setzen wir $s_{100} = 100$, $e_{100} = 0$, $e_0 = 0.368$ und $e_{22.5} = 0.350$. Da zwischen den Beobachtungen das Thermometer meist auf Zimmertemperatur gewesen sein wird, und Herr Rowland bei seinen Depressionsversuchen von 22.5° ausging, so können wir unter Vernachlässigung des kleinen Unterschiedes $s_0 - s_{100}$ zwischen dem deprimierten und nicht deprimierten Siedepunkte mit genügender Annäherung setzen:

$$t_2 = \frac{l_t - e_{22.5}}{s_{100} - e_{22.5}} = \frac{l_t - 0.350}{(100 - 0.350)} = (l_t - 0.350) (1 + 0.0035).$$

Der für t° deprimierte Eispunkt e_t erreicht nach Erwärmungen auf höhere Temperaturen eher seinen Endwert ¹⁾ als nach Abkühlungen. Nehmen wir daher an, dass im letzteren Falle der Mittelwert zwischen dem für 22.5° deprimierten und dem für die betreffende Temperatur deprimierten Werte eintritt, so ergeben sich für die Lesungen $(l_t - 0.350) = 2,5^\circ$; 5° , u. s. w. die untenstehenden Reduktionsdifferenzen $t_2 - t_1$.

Diese sind zu den von Herrn Rowland beobachteten mittleren Korrekturen G_R der Thermometer 6163, 6165 und 6166 bzw. zu deren Mittel M' hinzuzufügen, um den Gangunterschied G_I nach der seitherigen internationalen Berechnungsweise zu erhalten. Der Unterschied gegenüber demjenigen, den No. 6654 in Bezug auf die Stickstoffskala des internationalen Bureaus zeigte, gibt die Korrektur des Luftthermometers von Rowland $N_I - L_R$ und nach Hinzufügung der von Herrn Rowland behufs Reduktion auf die absolute Temperaturskala benützten Grössen endlich die Korrektur der Rowland'schen Temperaturskala auf die internationale Stickstoffskala $N_I - L_{R\text{ abs}}$. Mit Hülfe der Resultate des Herrn Chappuis erhält man hieraus endlich die Reduktion auf die internationale Wasserstoffskala.

¹⁾ Die anzubringenden Eispunkt-Korrekturen sind von $e_{22.5}$ aus berechnet worden, indem man die Depressions-Korrektion bei $22.5^\circ = 0$ setzte, unter 22.5° bis 0 die Hälfte des Unterschiedes $e_t - e_{22.5}$ und oberhalb 22.5 den vollen Betrag berücksichtigte.

	2.5°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
$G_R =$	-0.032	-64	-123	-166	-207	-238	-266	-280
$t_2 - t_1 =$	+0.018	+26	+42	+58	+71	+83	+90	+95
$G_I =$	-0.014	-38	-81	-108	-136	-155	-176	-185
$N_I - 6654 =$	-0.017	-33	-54	-74	-90	-105	-117	-120
$N_I - L_R =$	-0.003	+5	+27	+34	+46	+50	+59	+65
$N_I - L_{Rabs.} =$	-0.003	+6	+30	+38	+51	+55	+65	+71
nach H. Schuster	= +0.002	+4	+29	+48	+48 (+45?)	—	—	—
$H_I - R_{abs} =$	-0.004	+3	+24	+30	+41	+44	+54	+60
etwas ausgeglichen	= -0.001	+5	+22	+33	+42	+50	+54	+57

Die Reduktion des Rowland'schen Luftthermometers auf das internationale Stickstoffthermometer stimmt mit der von Herrn Schuster gefundenen überraschend gut überein, wenn man bedenkt, dass bei Berücksichtigung der Eispunktvariationen der Joule'schen Thermometer die Angaben derselben bei höheren Temperaturen etwas grösser ausgefallen wären.

Während die Korrekturen der Rowland'schen Thermometer 6163, 6165 und 6166 auf einer grösseren Zahl von Vergleichen beruhen und überdies ausgeglichen sind, so liegt für die Thermometer No. 7334 und 7316 des Herrn Holman nur je eine Vergleichsreihe vor. Der Gangunterschied von 7334 bietet zu grosse Unregelmässigkeiten dar, als dass er benützt werden könnte, selbst wenn die Angaben des Luftthermometers bei 25° um 0.03° erniedrigt würden, wozu die Uebereinstimmung der Lesungen an den gleichzeitig verglichenen anderen Thermometern berechtigen würde.

Die Vergleichsreihe für No. 7316 ist wesentlich besser, auch die Unsicherheit in betreff der Eispunktsdepressionen geringer, da die Korrektur des Fundamentalabstandes nur 0.07° beträgt, das Thermometer also entweder noch neu gewesen oder stark erwärmt worden war. Herr Rowland hat den Berechnungen für das Luftthermometer einen anderen Wert für die Ausdehnung des Glases zu Grunde gelegt als bei den frühern Vergleichen; dennoch hielten wir es für zweckmässig, an den von ihm gegebenen Zahlen gar keine Aenderungen anzubringen und denselben Modus der Berechnung anzuwenden. Unter Berücksichtigung der oben für $N_I - 7605$ gegebenen Werte folgen für die Reduktion des auf absolute Temperaturen reduzierten Rowland'schen Luftthermometers die nachstehenden Korrekturen:

$$N_I - L_{R\text{ abs}} = \begin{matrix} \text{bei} & 11.5^\circ & 21^\circ & 32^\circ & 40^\circ \\ + 0.046 & + 49 & + 64 & + 67, \end{matrix}$$

wenn den Eispunktvariationen in üblicher Weise Rechnung getragen wird. Bei diesen Thermometern wurde keine Kalibrierung ausgeführt, sondern nur geprüft, ob Baudin die Teilung dem Kaliber hinreichend genau angepasst habe, woraus sich die Abweichungen von 7334 erklären. Aus diesen und den oben angeführten Gründen haben wir den aus den Angaben der Thermometer Nr. 6163, 6165 und 6166 abgeleiteten Korrekturen den Vorzug gegeben und etwas ausgeglichen.

Es darf nicht befremden, dass die luftthermometrischen Messungen Rowlands einer relativ so grossen Korrektur bedürfen. Die zu jener Zeit von Grummach und mir in der Normal-Aichungskommission zu Berlin sorgfältig ausgeführten Vergleichen mit dem Luftthermometer sind über 50⁰ um einige Hundertstel unsicher geblieben, obschon dabei zum ersten Male die Eispunktvariationen der Thermometer streng berücksichtigt wurden. Trotz der bei diesen und früheren Untersuchungen gemachten Erfahrungen war noch ein längeres Studium notwendig, bis es mir gelang, den Einfluss aller Fehlerquellen zu beseitigen und so die Grundlage zu einwurfsfreien Messungen mit dem Gasthermometer zu liefern.¹⁾ Herr Chappuis, der bereits an diesen Arbeiten Teil genommen²⁾, bedurfte noch mehrerer Jahre, um die Gangdifferenzen der Thermometer aus französischem Hartglas und der Gasthermometer auf Tausendstelsgrade genau festzustellen.

Die Herren Wiebe und Böttcher³⁾ ermittelten seither für Thermometer aus Jenaer Normalglas 16₃ die Korrekturen gegenüber dem Luftthermometer.

Berücksichtigt man den von Herrn Chappuis nachgewiesenen Gangunterschied zwischen dem Stickstoff- und dem Wasserstoffthermometer, so folgt aus den obgenannten Vergleichen für die Differenz zwischen den Thermometern aus französischem Hartglase

¹⁾ Die Resultate sind nur auszugsweise veröffentlicht in den Procès-Verbaux du Comité international des poids et mesures. Séances de 1885. Paris 1886, pag. 161 und 162.

²⁾ Chappuis. Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome VI. Paris 1888, pag. 4.

³⁾ Zeitschrift für Instrumentenkunde, Bd. X, pag. 233 und 283. 1890.

(Tonnelot) und Jenaerglas 16₃ in Uebereinstimmung mit den durch direkte Vergleichen der Herren Prof. Thiesen, Dr. Scheel und Dr. Sell gefundenen Werten in Tausendstelsgraden:

<i>T-J</i> bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
W. u. B.	-3	-8	-12	-14	-13	-11	-7	-3	+1
Th., Sch. u. S.	-5	-8	-11	-12	-13	-12	-11	-8	-5.

Es gehören unstreitig ein viel grösserer Zeitaufwand und beträchtlichere Mittel dazu, um eine Vergleichung zwischen Quecksilber- und Gasthermometern durchzuführen, als sie in der Regel einem physikalischen Institute zu Gebote stehen.

Aus diesem Grunde sind die Mehrzahl der direkt mit Gasthermometern gemessenen Temperaturen für Präzisionszwecke unbrauchbar¹⁾, während bei Anwendung von Quecksilberthermometern selbst bei Vernachlässigung der Eispunktsvariationen, wie hier gezeigt wurde, eine nachträgliche Reduktion, allerdings mit nicht geringer Mühe und Unsicherheit, durchführbar ist.

Da anderseits individuell genau untersuchte Thermometer viel leichter und schärfer unter sich als mit dem Gasthermometer verglichen werden können, so ist es zweckmässig, die Angaben derselben durch Vergleichung indirekt an eine bestimmte Temperaturskala anzuschliessen.

Durch die Untersuchungen von Herrn P. Chappuis im internationalen Bureau für Mass und Gewicht ist zunächst für das Intervall von -30° bis 100° eine solche Temperaturskala auf die Spannungsänderungen des Wasserstoffes in einem Platiniridiumgefäss gegründet und von dem leitenden Komitee sanktioniert worden. Da ferner die Abweichungen dieser Temperaturskala von derjenigen eines Stickstoffthermometers streng festgestellt sind, so fehlt jeder Vorwand, um nicht wenigstens die eine oder die andere dieser Temperaturskalen zu benützen, bis die Reduktion auf die absolute Temperaturskala hinreichend genau festgelegt ist.

Den Anschluss an diese internationalen Temperaturskalen vermitteln u. a. ausser dem Bureau international in Breteuil die Reichsanstalt zu Charlottenburg, sowie die Normal-Aichungs-Kom-

¹⁾ Sind die Thermometer nicht individuell untersucht, so führt die direkte Vergleichung mit dem Luftthermometer schon deshalb nicht zum Ziele, weil infolge der Unstetigkeit der scheinbaren Korrekturen die Interpolation zu unrichtigen Zwischenwerten führt.

missionen zu Berlin und Wien mit jeder nur wünschbaren Genauigkeit.

Es wird daher hoffentlich die Einigung in betreff der Temperaturmessung¹⁾ nicht mehr lange auf sich warten lassen, und damit die notwendige Grundlage auch zu einer Vereinbarung in betreff der kalorimetrischen Einheiten geschaffen werden.

Behufs Prüfung der Frage, ob den oben angegebenen Korrekturen der absoluten Temperaturskala von Herrn Rowland Realität zukomme, benützte ich sie zur Reduktion der von Herrn Rowland und von Herrn Liebig publizierten Resultate über die spezifische Wärme des Wassers auf Grund direkter kalorimetrischer Versuche.

Die Kontrolle der Resultate ergab in der Mehrzahl der Fälle Abweichungen von den publizierten Endwerten, die jedoch nur vereinzelt von Druckfehlern herrühren. Die Mitteilungen sind zu unvollständig, um den Grund der Abweichungen mit Sicherheit feststellen zu können. Da jedoch Herr Liebig die Resultate von Herrn Rowland weiter benützte, so musste ich annehmen, dass dieselben richtig sind. Um die infolge der Aenderung der Temperaturskala notwendigen Korrekturen festzustellen, berechnete ich die Resultate auf Grund der vorliegenden Daten sowohl mit den ursprünglichen, als mit den verbesserten Temperaturen und fügte die Differenz zu den von den Herren Rowland und Liebig publizierten Resultaten. Wo offenbare Druckfehler vorlagen, ist der korrigierte Wert in Klammer gesetzt.

Die Versuche bei denen Wasser von 0° in das Kalorimeter einfluss und daher die Temperatur sank, bedürfen noch einer Korrektion wegen des toten Ganges der Thermometer. Obschon

¹⁾ Durch die Vergleichung von Toluolthermometern mit dem Wasserstoffthermometer in Breteuil, durch die Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer bei hohen Temperaturen durch die Herren Prof. H. F. Wiebe und A. Böttcher, durch die genaue Ermittlung der Schmelztemperaturen verschiedener rein darstellbarer Metalle durch Dr. Barus in Washington und Dr. Holborn und Dr. Wien in Charlottenburg, und ferner durch die thermoelektrischen Messungen von Dr. Barus und von Prof. Le Châtelier in Paris ist eine Basis zu einer internationalen Verständigung in betreff einer vorläufig zu adoptierenden Temperaturskala von den niedrigsten bis zu den höchsten Temperaturen vorhanden. Es wäre daher sehr zu wünschen, dass für eine internationale Zusammenkunft von Fachmännern bestimmte, motivierte Vorschläge vorbereitet würden.

Herr Rowland selbst darauf aufmerksam gemacht hatte, dass bei steigenden und sinkenden Temperaturen der Druck im Innern des Thermometers und dadurch auch sein Stand sich ändere, so bemerkte er nur, dass behufs Vermeidung solcher Unsicherheiten die Querschnitte der Kapillarröhren nicht zu enge gewählt worden seien. Die Versuche des Herrn Liebig lassen jedoch erkennen, dass das eigentliche Kalorimeter-Thermometer gegenüber dem mit dem kalten Wasser zugleich eingeführten Thermometer meist um 0.01° höher zeigte ¹⁾. Ich erniedrigte daher bei den Versuchen mit sinkender Temperatur das Mittel der Thermometerangaben um 0.005° ²⁾, wenn nur das eine Thermometer der höheren Temperatur ausgesetzt war, dagegen um 0.010° , wenn dies bei beiden der Fall war. Aus den folgenden Zahlenwerten lässt sich erkennen, dass im grossen Ganzen die korrigierten Resultate der Herren Rowland und Liebig mit den aus den Versuchen von Herrn Lüdin etwas besser übereinstimmen, als die unkorrigierten Werte. Dasselbe gilt, wie wir später sehen werden, auch für die Zahlen, die aus den Rowland'schen Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme sich ergeben.

Die korrigierten und die unkorrigierten Mittelwerte des Verhältnisses der mittleren spezifischen Wärmen in den Intervallen zwischen (0° und 13°) bis zu (0° und 25°) zu denjenigen zwischen (13° und 17°) bis zu (24° und 30°) differieren nur wenig, weil die Korrekturen für die Temperaturen und für den toten Gang sich nahezu aufhoben.

nach Rowland direkt	nach Rowland korrigiert	nach Lüdin berechnet
1.0038	1.0038	1.0035
nach Liebig direkt	nach Liebig korrigiert	nach Lüdin berechnet
1.0039	1.0029	1.0032
Mittel: 1.0038 ₅	1.0033 ₅	1.0033 ₅

¹⁾ Bei den Versuchen von Herrn Spencer Pickering betrug der tote Gang 0.06° . Vergl. J. Pernet: Ueber den Einfluss der Kapillarität auf die Messung von absoluten Drucken und Temperaturen. Zeitschrift für Instrumentenkunde VI. 1886, pag. 377. Herr Pickering beseitigte den Einfluss, indem er bei sinkenden Temperaturen das Thermometer erschütterte, ein Verfahren, das seither wiederholt angewendet worden ist.

²⁾ Bei den Versuchen des Herrn Rowland stand bei steigenden Temperaturen das Thermometer 6166 um 0.02° , bei sinkenden nur um 0.01° tiefer als No. 6163.

Erheblicher sind die Verbesserungen bei den Verhältniszahlen der specifischen Wärmen zwischen (20° und 24°) bis (25° und 30°) zu denjenigen zwischen (24° und 29°) bis (29° und 36°).

nach Rowland direkt (0.9968)	nach Rowland korrigiert 1.0001	nach Lüdin berechnet 0.9998 ₅
nach Liebig direkt 0.9994	nach Liebig korrigiert 0.9999	nach Lüdin berechnet 1.0000
Mittel: (0.9981)	1.0000	0.9999.

Leider ist die Vergleichung des Verhältnisses der specifischen Wärme des Wassers zwischen 18° und 28° zu derjenigen zwischen 28° und 100° , die Herr Rowland ausgeführt hat, von Herrn Liebig nicht wiederholt worden. Herr Rowland fand dafür den Wert 1.0033; korrigiert wird derselbe 1.0051, während nach den Zahlen von Herrn Lüdin das Verhältnis 1.0075 sein würde.

Die in den Annales de Chimie et de Physique 2. Serie LXXIII, p. 35 von Regnault mitgetheilten Werte für das Verhältnis der specifischen Wärme des Wassers zwischen 15° und 100° zu derjenigen zwischen 10° und 15° ergeben im Mittel 1.0080, während nach Herrn Lüdin dasselbe 1.0047 betragen würde.

Jedenfalls sind nach der Korrektur die Rowland'schen Werte auch hier in besserer Uebereinstimmung mit denjenigen des Herrn Lüdin, und die Abweichung der Regnault'schen Zahlen liegt nach der entgegengesetzten Seite.

Da nach den vorstehenden Ergebnissen die Berechtigung der Korrektur der Rowland'schen Temperaturskala kaum mehr in Zweifel gezogen werden kann, so benützen wir dieselbe auch zur Reduktion der Zahlenwerte, welche Herr Rowland aus je zehn Grade umfassenden Gruppen von Beobachtungen für das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit bei verschiedenen Temperaturen erhalten hat. Die ursprünglichen Endergebnisse der Rowland'schen Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tafel zusammengefasst.

Wie durch die blosse Hervorhebung der Minima durch fetten Druck leicht ersichtlich wird, zeigt jede längere Reihe ein Minimum, welches im Mittel auf die zehnte Beobachtung fällt, gleichgültig mit welcher Temperatur die Reihe auch begonnen habe. Abgesehen von der Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur werden daher die Resultate noch

Mechanisches Aequivalent der Wärmeinheit in Kilogramm-Metern zu Baltimore.
 Jeder Wert berechnet aus einem Anstieg von 10° C. nach Rowland.

Temp. C.	Januar 16.	März 7.	März 12.	März 24.		Mai 14.	Mai 15.	Mai 23.	Mai 27.	Juni 8.	Juni 19.	Dez. 17.	Dez. 19.	Dez. 20.	Generalmittel	definitive Werte
				1. Serie	2. Serie											
5																9.8
6								420 +								9.5
7												9.6	9.2	9.2	9.1	9.3
8												9.3	9.1	8.7	8.8	9.0
9												9.0	8.8	8.4	8.5	8.8
10												8.7	8.6	8.0	8.2	8.5
11												8.1	8.6	7.8	8.0	8.3
12												7.6	8.1	8.1	7.7	8.1
13					7.5	7.4						7.7	7.9	7.9	7.7	7.9
14					7.4	7.0	7.9	7.9				7.4	7.7	8.0	7.6	7.7
15	7.1				7.5	6.8	7.4	7.8				7.2	7.8	7.8	7.4	7.4
16	7.3				7.2	6.5	7.2	6.8				7.5	7.8	7.7	7.2	7.2
17	7.0				7.0	6.4	6.9	7.0				7.3	7.6	7.9	7.1	7.0
18	7.0	6.9			6.9	6.5	6.7	6.6				7.0	7.1	8.4	7.0	6.8
19	7.0	6.7			6.8	6.8	6.4	5.9				7.0	7.4	7.9	6.9	6.6
20	6.9	6.6	5.7		6.8	7.0	6.2	5.8				7.1	7.5	7.5	6.7	6.4
21	6.8	6.4	5.5	6.4	6.9	5.8	5.8	5.8						7.1	6.4	6.2
22		5.9	5.6		6.7	5.7	6.0	6.0	6.8	6.1					6.1	6.1
23		6.0	5.5		6.5	5.7	5.5	6.4	5.8	6.3					6.0	6.0
24		5.6	5.1			5.8	5.1	6.0	5.8	5.6					5.6	5.9
25		5.2	5.2			6.2	5.1	5.9	5.6	5.4					5.4	5.8
26		5.2	5.0			6.6	5.8	5.6	5.5	5.4	5.5				5.6	5.7
27		5.3				5.8	5.5		5.4		5.3				5.5	5.6
28		5.5				5.0			5.5		5.1				5.4	5.6
29		5.7							5.7		5.0				5.5	5.5
30		5.9							5.5		4.9				5.4	5.6
31		6.0							5.3		4.8				5.4	5.6
32		6.2							5.4		4.9				5.5	5.6
33									5.5		5.1				5.3	5.7
4									5.8		5.1				5.5	5.7
35									5.8		5.3				5.6	5.8
36									5.6		5.4				5.5	5.8

durch andere Umstände beeinflusst, die daher durch die Reduktion der Temperaturen allein nicht beseitigt werden können.

Da naturgemäss alle Reihen mit niedrigen Temperaturen beginnen, und mit hohen endigen, so fallen die Werte für das me-

chanische Aequivalent bei den niedrigen Temperaturen relativ zu hoch aus, ebenso die letzten Werte, diese jedoch um einen wesentlich geringeren Betrag. Es entsteht dadurch ein fehlerhafter Gang, welcher anfänglich die Abnahme der Werte verstärkt und ferner das Minimum in der Richtung der höheren Temperaturen verschiebt.

Dividiert man die Aequivalente durch dasjenige bei 15° , setzt also die wahre specifische Wärme bei 15° gleich 1, so erhalten wir die folgenden Reihen, denen wir die aus dem Mischungsverfahren mit Wasser seitens der Herren Bartoli und Stracciati und des Herrn Lüdin gefundenen und auf die Wasserstoffskala bezogenen Werte gegenüberstellen.

Während die Resultate der Herren Bartoli und Stracciati mit denjenigen des Herrn Lüdin in bester Uebereinstimmung sich befinden, weichen die aus den ursprünglichen Rowland'schen Zahlen berechneten Werte nicht unwesentlich davon ab. Das Minimum würde nach Herrn Rowland bei 29° liegen, während dasselbe nach den Beobachtungen der Herren Bartoli und Stracciati bei 23° und nach denjenigen des Herrn Lüdin bei 25° eintritt.

Aus den oben auseinandergesetzten Gründen ist selbst in den reduzierten und dadurch entschieden verbesserten Werten die Abnahme der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur bei den niedrigen Temperaturen noch zu rasch, das Minimum relativ zu tief und erscheint, weil bei 28° , noch zu sehr nach den hohen Temperaturen verschoben.

Selbstverständlich kann nur Herr Rowland selbst Aufschluss über den Grund dieses störenden systematischen Fehlers ¹⁾, der meines Wissens noch nicht diskutiert worden ist, geben und vielleicht sogar nachträglich die Korrektur ermitteln. Bei der grossen innern Uebereinstimmung der Arbeitswerte würde dies wohl der Mühe lohnen.

Bevor jedoch die noch anzubringenden Verbesserungen numerisch berechnet sind, scheinen im direkten Gegensatz zu den bisherigen Ansichten die Rowland'schen Beobachtungen über das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit nicht geeignet, die

¹⁾ Meiner unmassgeblichen Ansicht nach dürfte derselbe mit dem enorm raschen Temperaturanstieg (bis 34 Grad pro Stunde) im Zusammenhange stehen.

	Rowland's definitive Werte für Baltimore.	Spezifische Wärme des Wassers nach Rowland.	Rowland's Wärme-Äquivalent korrigiert und auf 45° bezogen.	Spezifische Wärme nach Rowland korrigiert.	Spezifische Wärme nach Bartoli und Stacciatelli.	Spezifische Wärme des Wassers nach Lüdin.
0°					1.0080	1.0075
1					1.0072	1.0068
2					1.0065	1.0061
3					1.0059	1.0054
4	Kgm.		Kgm.		1.0052	1.0048
5	429.8	1.0056	428.6	1.0054	1.0046	1.0042
6	429.5	1.0049	428.3	1.0047	1.0040	1.0036
7	429.3	1.0044	428.0	1.0040	1.0034	1.0031
8	429.0	1.0037	427.7	1.0033	1.0028	1.0026
9	428.8	1.0033	427.4	1.0026	1.0023	1.0021
10	428.5	1.0026	427.1	1.0019	1.0018	1.0017
11	428.3	1.0021	426.9	1.0014	1.0013	1.0013
12	428.1	1.0016	426.8	1.0012	1.0009	1.0009
13	427.9	1.0012	426.7	1.0009	1.0005	1.0006
14	427.7	1.0007	426.5	1.0005	1.0002	1.0003
15	427.4	1.0000	426.3	1.0000	1.0000	1.0000
16	427.2	0.9995	426.1	0.9995	0.9998	0.9998
17	427.0	0.9991	426.0	0.9993	0.9997	0.9996
18	426.8	0.9986	425.8	0.9988	0.9996	0.9994
19	426.6	0.9981	425.6	0.9984	0.9995	0.9992
20	426.4	0.9977	425.4	0.9979	0.9994	0.9991
21	426.2	0.9972	425.3	0.9977	0.9993	0.9991
22	426.1	0.9970	425.2	0.9974	0.9993	0.9990
23	426.0	0.9967	425.2	0.9974	0.9994	0.9990
24	425.9	0.9965	425.1	0.9972	0.9995	0.9989
25	425.8	0.9963	425.1	0.9972	0.9997	0.9989
26	425.7	0.9960	425.0	0.9969	0.9998	0.9989
27	425.6	0.9958	424.9	0.9967	1.0000	0.9989
28	[425.6] ¹⁾	0.9958	424.9	0.9967	1.0002	0.9990
29	425.5	0.9956	424.9	0.9967	1.0005	0.9990
30	[425.6]	0.9958	425.0	0.9969		0.9990
31	425.6	0.9958	425.1	0.9972	1.0011	0.9991
32	425.6	0.9958	425.2	0.9974	[1.0014] ²⁾	0.9992
33	425.7	0.9960	425.3	0.9977	[1.0017]	0.9993
34	425.7	0.9960	425.4	0.9979		0.9995
35	426.8	0.9963	425.5	0.9981		0.9997
36	425.8	0.9963	425.5	0.9981		0.9999

¹⁾ In den korrigierten Werten sind die eingeklammerten Werte um 0.05 erniedrigt worden.

²⁾ Linear extrapoliert.

Variation der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur in aller Schärfe abzuleiten.

Trotzdem bleibt Herrn Rowland das grosse Verdienst die Abnahme der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur in dem Intervall 0° bis 36° unzweifelhaft nachgewiesen, die Vergleichbarkeit der bei verschiedenen Temperaturen angestellten Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalentes ermöglicht und selbst ausserordentlich sorgfältige Werte für dasselbe geliefert zu haben.

Die Versuche von Bartoli und Stracciati und von Lüdin.¹⁾

Die Herren Bartoli und Stracciati haben durch über 2000 Versuche die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur in dem Intervall zwischen 0° und 30° mit grösster Genauigkeit bestimmt und dabei die Fortschritte der Thermometrie sich in vollem Masse zu Nutzen gemacht. Da mir die Arbeiten nur im Auszuge vorlagen, so musste ich mich darauf beschränken, die von mir auf die Wasserstoffskala umgerechneten Werte, die durch Mischen von Wasser von verschiedener Temperatur erhalten wurden, denjenigen gegenüberzustellen, die nach derselben Methode von Herrn Lüdin ermittelt worden sind.

Die Mischungsversuche mit Wasser sind nicht nur die zahlreichsten, sondern wohl auch die genauesten, die bis dahin angestellt worden sind. Sie sind, soweit sich aus den Auszügen erkennen lässt, einwandfrei, während bereits von Herrn Wüllner²⁾ darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass dies bei den Versuchen, die auf der Erwärmung des Wassers durch auf 100° erhitze Metalle beruhen, nicht in demselben Masse der Fall sei. Hier tritt allerdings die Unsicherheit der Bestimmung der specifischen Wärme des Metalles in die Beobachtung ein. Nach dieser Methode fallen die specifischen Wärmen des Wassers bei 0° um 2,2 pro mille niedriger aus, bei 30° dagegen um 2,5 pro mille höher, sodass eine stetige Gangdifferenz auftritt.

Aus den obigen Gründen, sowie um der strengen Vergleichbarkeit willen habe ich den Resultaten der ersteren Reihen den Vorzug gegeben, dieselben auf das Wasserstoffthermometer bezogen und so die oben mitgetheilten Werte erhalten.

¹⁾ Die Versuche des Herrn Griffiths umfassen nur etwa 10 Grade.

²⁾ Vergl. Wüllner's Lehrbuch. Wärme. 5. Auflage. pag. 500. 1896.

Die Untersuchungen des Herrn Lüdin wurden veranlasst durch den Wunsch, eine Uebersicht über den Verlauf der specifischen Wärme des Wassers im ganzen Bereich der Temperaturen zwischen 0° und 100° zu gewinnen. Die Versuche wurden mit peinlichster Sorgfalt angestellt und dabei der tote Gang der Thermometer vollständig vermieden, weil die Messungen stets nur bei langsam steigenden Temperaturen stattfanden.

Wie bereits oben nachgewiesen wurde, können bei feinen kalorimetrischen Thermometern die Messungen bei fallenden Temperaturen um 0.06° höher ausfallen als bei steigenden. Stieg das Thermometer vorher, so tritt der volle Betrag dieser Differenz als Fehler in die Messung ein, und diese wird selbst bei einer Temperaturdifferenz von 10° noch ein halbes Prozent zu klein, wenn nicht durch Klopfen des Thermometers der Einfluss grossentheils beseitigt wird. Die Messung fallender Temperaturen bleibt aber auch dann unsicherer als die bei steigenden Temperaturen, für welche der Fehler in der Differenz sich von selbst heraushebt.

Das kalorimetrische Thermometer ist in sich selbst kalibrierbar und gestattet überdies die Bestimmung des Fundamentalabstandes. Die Kaliberfehler und der Druckkoeffizient sind sorgfältig ermittelt, sodass zur Reduktion auf die Wasserstofftemperaturskala ohne weiteres die von Herrn Chappuis publizierten Korrekturen benützt werden konnten.

Das Thermometer, welches zur Messung der Temperatur des einflussenden Wassers diente, sowie die Hülftthermometer, sind aus demselben Jenaerglase No. 16₃ ¹⁾ gefertigt, aus dem die Hauptnormalthermometer der Reichsanstalt No. 3, 9 und VII hergestellt sind. ²⁾

Die letzteren sind inzwischen mit grösster Präcision durch die Herren Prof. Thiesen, Dr. Scheel und Dr. Sell mit Tonnelot'schen Thermometern verglichen worden, sodass der oben bei der Diskussion der Rowland'schen Temperaturmessungen mitgeteilte Gangunterschied nunmehr feststeht.

Diese Vergleichen sind in vollkommener Uebereinstimmung mit denjenigen, die aus den luftthermometrischen Versuchen der

¹⁾ Zeitschrift für Instrumentenkunde. Bd. X., p. 233 u. 283. 1890.

²⁾ Vergl. Wissenschaftliche Abhandlungen der Ph. T. R. A. Bd. I. u. II., p. 40.

Herren Prof. Wiebe und A. Böttcher sich ergeben, während die Resultate des Herrn Marek nicht unbeträchtlich und systematisch davon abweichen.

Zur Zeit der Berechnungen der Beobachtungen des Herrn Lüdin waren die von Herrn Prof. Thiesen seither mitgetheilten Resultate noch nicht publiziert. Es wurden daher mit Rücksicht auf die sich zum Teil widersprechenden Resultate der Vergleichen der Herren Wiebe und Marek zunächst die Angaben der Thermometer aus Jenaerglas als identisch mit denjenigen des Thermometers von Tonnelot angesehen und dementsprechend reduziert; sie bedürfen daher nachträglich noch einer kleinen systematischen Korrektur, die im Maximum 0.013° beträgt. Eine zweite Annäherung, die ich unter Berücksichtigung dieser Korrektur ausführte, ergab, dass in dem Intervall von 0° bis 40° die Verbesserung im Maximum nur 3 Einheiten der letzten Stelle ausmachte.

Da noch weitere Untersuchungen im Gange sind, deren Resultate die letzte Stelle zum Teil im entgegengesetzten Sinne beeinflussen können, so habe ich, um der definitiven zweiten Annäherungsrechnung seitens des Herrn Lüdin nicht vorzugreifen, die Resultate desselben zunächst unverändert beibehalten und zur Berechnung der oben mitgetheilten wahren specifischen Wärmen für die einzelnen Grade, bezogen auf diejenige bei 15° , benützt.

Die von Herrn Lüdin erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Stellt man die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Werte der wahren specifischen Wärmen graphisch dar, so sieht man auf den ersten Blick, dass die Werte von Herrn Lüdin bei Temperaturen über 30° den Beobachtungen Regnault's zwar am nächsten kommen, dass aber der Verlauf der Aenderung sehr nahe dem von Herrn Velten gefundenen entspricht, da von 40° ab die letzteren Werte ziemlich konstant um $2\frac{1}{2}\%$ tiefer liegen. Es ist bekannt, dass Herr Velten einen ungewöhnlich niedrigen Wert für die specifische Wärme des Wassers bei 100° erhalten hat, der Grund der Abweichung ist jedoch noch nicht klargelegt.

Wie aus den oben bereits mitgetheilten Werten hervorgeht, stimmen anderseits die von den Herren Regnault, Rowland und Lüdin gefundenen Werte so nahe zusammen, dass der Wert des Herrn Lüdin kaum wesentlich von der Wahrheit abweichen wird.

	$C_t =$ wahre spezifische Wärme.		$C_{0,t} =$ mittlere spezifische Wärme.	
	$C_0 = 1$	$C_{0,100} = 1$	$C_0 = 1$	$C_{0,100} = 1$
0°	1.0000	1.0021	1.0000	1.0021
5	0.9967	0.9988	0.9983	1.0004
10	0.9942	0.9963	0.9967	0.9988
15	0.9925	0.9946	0.9956	0.9978
20	0.9916	0.9937	0.9947	0.9968
25	0.9914	0.9935	0.9941	0.9962
30	0.9915	0.9936	0.9936	0.9957
35	0.9922	0.9943	0.9934	0.9955
40	0.9933	0.9954	0.9933	0.9954
45	0.9946	0.9967	0.9933	0.9954
50	0.9962	0.9983	0.9935	0.9956
55	0.9979	1.0000	0.9938	0.9959
60	0.9995	1.0016	0.9942	0.9963
65	1.0010	1.0031	0.9946	0.9967
70	1.0025	1.0046	0.9952	0.9973
75	1.0039	1.0060	0.9958	0.9979
80	1.0047	1.0068	0.9963	0.9984
85	1.0053	1.0074	0.9968	0.9989
90	1.0052	1.0073	0.9973	0.9994
95	1.0045	1.0066	0.9976	0.9997
100	1.0033	1.0054	0.9979	1.0000

In der nachstehenden Tafel sind die procentischen Gangunterschiede der specifischen Wärmen, nach Regnault und Velten gegenüber den von Herrn Lüdin erhaltenen Werten zusammengestellt:

Bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
R-L	+ 0.6	+ 1.0	+ 1.1	+ 1.0	+ 0.8	+ 0.6	+ 0.5	+ 0.4	+ 0.6	+ 1.0
L-V	+ 0.8	+ 1.2	+ 1.8	+ 2.1	+ 2.3	+ 2.5	+ 2.6	+ 2.6	+ 2.1	+ 1.9.

Die von Herrn Bosscha berechnete Verbesserung der Regnault'schen Werte, die letzterer nicht angenommen hat, würde die Abweichung der Resultate Regnault's stetig bis um ein Prozent vermehren.

Im grossen Ganzen dürften die Resultate Lüdins, die auf 10 durch das ganze Intervall von 0° bis 100° verteilten Beobachtungsreihen beruhen und dennoch in dem Intervall zwischen 0° und 30° in so vortrefflicher Uebereinstimmung mit den besten Werten stehen, auch bei den höheren Temperaturen der Wahrheit sehr nahe kommen, da die übrig bleibenden Fehler der ersten An-

näherung sich nur in der vierten Decimale bewegen, mit alleiniger Ausnahme eines einzigen, der überdies durch die Verbesserung der Temperaturreduktion ebenfalls auf diesen Betrag vermindert wird.

Aus dieser kritischen Untersuchung geht hervor, dass zwischen 0° und 30° die specifische Wärme des Wassers nunmehr als genügend genau ermittelt gelten darf, und dass für die meisten Zwecke für das Intervall von 30° bis 100° die von Herrn Lüdin gefundenen Werte ausreichen werden.

Immerhin dürfte es sich empfehlen, wie dies übrigens Herr Lüdin selbst hervorhebt, noch durch Beobachtungen mit Wasser von 100° das genaue Verhältniß der mittleren specifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° zu der wahren specifischen Wärme bei 15° festzustellen.

Wenn auch die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100°, beziehungsweise der hundertste Teil derselben als theoretische Einheit festgehalten werden sollte, so liegt doch für die praktische Kalorimetrie das Bedürfnis vor, eine Einheit zu besitzen, die sich auf die specifische Wärme des Wassers bei Zimmertemperatur, speziell bei 15° C. bezieht, weil die meisten Messungen in der Nähe dieser Temperatur stattfinden, namentlich wenn bei stetig steigender Temperatur beobachtet werden soll.

Nach den oben mitgetheilten Beobachtungen des Herrn Lüdin ergibt sich das Verhältniß der wahren specifischen Wärme des Wassers bei 15° zu der mittleren zwischen 0° und 100° = 0.9946.

Die Beobachtungen von Bartoli und Stracciati geben für das Verhältniß der wahren specifischen Wärme des Wassers bei 15° zu dem Mittel der wahren specifischen Wärmen für jeden Grad von 0° bis und mit 30° den Wert 1 zu 1,0017, während aus denjenigen des Herrn Lüdin der Wert 1 zu 1,0013 folgen würde.

In Anbetracht dieser allerdings geringen Unsicherheit können wir ohne erheblichen Fehler setzen:

$$\frac{\text{wahre specifische Wärme bei } 15^{\circ}}{\text{mittlere specifische Wärme zwischen } 0^{\circ} \text{ und } 100^{\circ}} = 0.995$$

ein Wert, der zur Reduktion der auf die wahre specifische Wärme bei 15° bezogenen Zahlen auf die theoretische Einheit in den meisten Fällen als genügend genau angesehen werden dürfte, wenigstens so lange, bis genauere Resultate vorliegen.

Die relative Reduktion der spezifischen Wärmen des Wassers auf diejenige der wahren spezifischen Wärme bei 15° kann dagegen mit Hilfe des Mittelwertes der oben angeführten Ergebnisse der Untersuchungen von Bartoli, Stracciati und Lüdin sogar auf drei Zehntausendstel genau durchgeführt werden.

II.

Ueber den Arbeitswert der Wärmeeinheiten.

Die Bestimmungen des Arbeitswertes der Wärmeeinheiten, bei denen direkt die mechanische Energie in Wärme umgewandelt wurde, gelten mit Recht als die genauesten, und unter ihnen sind diejenigen nahezu einwurfsfrei, bei denen die Erwärmung des Wassers als Mass für die zugeführten Wärmemengen diente. Resultate dieser Versuche können nunmehr auf Grund der vorstehenden Untersuchungen auf eine und dieselbe Einheit bezogen und dadurch strenge vergleichbar gemacht werden.

Der Arbeitswert nach Joule.

Die letzten, von Joule selbst als die genauesten angesehenen Reibungsversuche sind von Herrn Rowland diskutiert und die Ergebnisse derselben mit den eigenen verglichen worden.

Die von Herrn Rowland berechnete kleine Korrektur des nicht ganz richtigen Wasserwertes des Kalorimeters von Joule ist als zutreffend anzuerkennen. Anders verhält es sich dagegen mit der Reduktion der Temperaturangaben von Joule auf die von Herrn Rowland benützte absolute Temperaturskala. Die gute Uebereinstimmung der von Herrn Schuster und von mir berechneten Korrekturen der letzteren spricht für die Annahme des von Herrn Schuster aus den Beobachtungen von Joule berechneten Endwertes ¹⁾.

Danach wäre, bezogen auf die Breite von Greenwich und auf das Meeresniveau, der Arbeitswert der englischen Kalorie bei $61.69^{\circ} F = 16.5^{\circ} C$:

nach den direkten Beobachtungen von Joule	772.65	engl. Fusspfund
bezogen auf die Temperaturskala der Thermo-		
meter aus französischem Hartglase	772.44	„ „

¹⁾ Phil. mag. V. Ser. Vol. 39, pag. 500.

nach der Skala des Stickstoffthermometers
 zu Breteuil 774.51 engl. Fusspfund
 und nach der Skala des Wasserstoffthermo-
 meters zu Breteuil 774.81 „ „

Hiezu ist die nach Herrn Rowland¹⁾ + 0.2 betragende Verbesserung des Wasserwertes des Joule'schen Kalorimeters hinzuzufügen; somit ist die auf einen Centesimalgrad des Wasserstoffthermometers bezogene Einheit bei 16.5°:

$$1 \text{ Kalorie} = 775,01 \cdot 0,3048 \cdot 1,8 = 425,19 \text{ Kgm.}$$

Die wahre spezifische Wärme bei 16.5° ist = 0.9997 Wärmeeinheiten bei 15°, und da für London $g = g_{45}$ (1.00058) = 9.8118, so erhalten wir unter der Annahme, dass die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100°, bezogen auf die wahre bei 15°, = 1.005 sei, als Endwerte für die Breite von 45°:

$$J_{15} = 425.55 \text{ kgm}$$

$$J_{0100} = 427.67 \text{ kgm.}$$

Setzen wir die Schwerkraft unter 45° Breite und im Meeresniveau = 9,80606, so sind die Resultate in Erg:

$$J_{15} = 4.1730 \cdot 10^7$$

$$J_{0100} = 4.1938 \cdot 10^7.$$

Der Arbeitswert nach Rowland.

Wie im ersten Teile dieser Arbeit hervorgehoben wurde, sind die von Herrn Rowland gefundenen Zahlenwerte noch mit einem fehlerhaften Gange behaftet, derart, dass namentlich die bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Ergebnisse nicht unwesentlich zu gross erscheinen. In der Nähe des Minimums der spezifischen Wärme des Wassers, und also auch des Arbeitswertes der Wärmeeinheiten werden die Resultate von dieser Fehlerquelle weniger beeinflusst, weil daselbst die Reihen übereinandergreifen. Benützen wir nur die 10 Werte von 24° bis und mit 33°, die das Minimum bei 28° in sich schliessen und dividieren dieselben je durch die korrespondierenden Werte der wahren spezifischen Wärmen erstens nach Lüdén und zweitens nach dem Mittel aus dessen Ergebnissen und denjenigen der Herren Bartoli und Stracciati, so erhalten wir für

¹⁾ Proceedings of the American Academy. March 1880. p. 44.

den auf 45° Breite bezogenen Arbeitswert einer Kalorie bei 15° C., wenn für Baltimore $g = 9.80076$ und $g_{45} = 9.80606$ gesetzt wird:

bei	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	Mittel
nach <i>L</i>	425,57	,57	,47	,37	,32	,32	,42	,48	,54	,60	425,47
n. <i>B, S</i> u. <i>L</i>	425,44	,40	,27	,13	,07	,01	,00	,10	,08	,09	425,16.

Die erste Reihe ergibt eine fast vollkommene Symmetrie, und es stimmt der Mittelwert vollständig mit demjenigen von Joule überein. Die zweite Reihe dagegen zeigt einen stetigen Gang, der noch stärker hervortreten würde, wenn nur die Beobachtungen der Herren Bartoli und Stracciati berücksichtigt würden.

In Erg ausgedrückt werden danach die wahrscheinlichsten Werte nach den Beobachtungen des Herrn Rowland:

$$J_{15} = 4.1722 \cdot 10^7 \text{ bzw. } 4.1691 \cdot 10^7$$

$$J_{0100} = 4.1930 \cdot 10^7 \text{ bzw. } 4.1899 \cdot 10^7.$$

Die Uebereinstimmung¹⁾ ist somit durch die strenge Reduktion auf dieselben Einheiten vollständig herbeigeführt und damit die Fruchtbarkeit der Ergebnisse der Untersuchungen sowohl der Herren Bartoli und Stracciati als auch des Herrn Lüdin nachgewiesen.

Will man nun einen Normalwert für das mechanische Aequivalent einführen und setzen

$$J = 4.200 \cdot 10^7,$$

so entspricht diese nach dem Vorschlage des Herrn Griffiths als „Rowland“ zu bezeichnende Einheit ziemlich genau dem Arbeitswerte der mittleren Kalorie zwischen 0 und 100° .

Schlussbemerkung.

Aus der vorstehenden Arbeit ergibt sich in Uebereinstimmung mit den Ansichten des Herrn Griffiths, dass eine internationale Einigung in Betreff der allgemein anzuwendenden Temperaturskala, der zu wählenden kalorimetrischen Einheiten und der Arbeitswerte derselben dringend notwendig und nach den hier besprochenen Untersuchungen auch möglich erscheint.

Zürich, 1896.

¹⁾ Dervon Miculescu in Paris erhaltene Wert $J_{11,5} = 426.84$ ergibt unter Benutzung des Wertes der Beschleunigung $g = 9.8086$ und des Mittels aus den Beobachtungen der genannten Herren $J_{15} = 423.37$ und $J_{16} = 4.1810 \cdot 10^7$; $J_{0,100} = 4.2018 \cdot 10^7$.