

# Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des festen Antimons und des festen Wismuts von der Temperatur.

Von

HANS JOHN.

## Einleitung.

Die Erscheinungen der spezifischen Wärme haben Veranlassung zu vielen Versuchen und Aufstellung verschiedener Theorien gegeben. So wies im Jahre 1875 Herr Professor H. F. Weber nach, dass die spezifische Wärme bei Kohlenstoff, Bor und Silicium, alles Elemente mit ausnahmsweise kleinem Atomgewicht, stark mit der Temperatur zunimmt. Eine Reihe von Untersuchungen bei einer Anzahl von Elementen bestätigte die Weberschen Ansichten, ohne dass ein allgemeines Gesetz für diese Abhängigkeit aufgestellt werden konnte. (So zeigte z. B. Herr Pionchon, dass beim *Fe*, *Ni* und *Co* die spezifische Wärme mit der Temperatur beständig steigt, ohne sich einem Grenzwert zu nähern.) Nur durch Untersuchung einer möglichst grossen Anzahl von Elementen kann es uns gelingen, einen wahren Einblick in das Wesen der spezifischen Wärme zu gewinnen.

Über das Antimon und Wismut, deren spezifische Wärme zu untersuchen Aufgabe der folgenden Abhandlung ist, liegen uns folgende Literaturausgaben vor:

### A. Über die mittlere spezifische Wärme des Antimons.

I. Bède, *Mém. couronnés et Mém. des savants étrangers publ. par l'Acad. Roy. de Belgique*, 27 (a. 1855/56)

von 13 bis 16°  $c_m = 0,04861$

„ 15° „ 175° 0,04989

„ 12° „ 209° 0,05073

II. Bunsen. *Pop. An.* 141, p. 1 (a. 1870)

von 0 bis 100°  $c_m = 0,0495$

- III. L. Lorenz. Wied. An. 13, pag. 422, 582 (a. 1881)  
 bei 0°  $c_m = 0,05162$  bei 50°  $c_m = 0,05174$   
 bei 75°  $c_m = 0,05070$
- IV. L. Pebal und H. Jahn. Wied. An. 27, pag. 584 (a. 1886)  
 von -75° bis -20°  $c_m = 0,0499$   
 „ -20° „ + 0° 0,0486  
 „ 0° „ +33° 0,0495
- V. Naccari, Atti di Torino 23, pag. 107 (a. 1887/88): Über die  
 spezifische Wärme einiger Metalle zwischen gewöhnlichen Tempe-  
 raturen und 320°  
 bei 15°  $c_m = 0,04890$  bei 200°  $c_m = 0,05098$   
 „ 100° 0,05031 „ 300° 0,05366

B. Über die mittlere spezifische Wärme des Wismuts.

- I. Person. Popp. An. 76, pag. 426, 586 (a. 1849)  
 von 280° bis 380°  $c_m = 0,03630$
- II. Bède, Mém. couronnés et Mém. des Savants étrangers publ. par  
 l'Acad. Roy, de Belgique, 27, (a. 1855/56)  
 von 9° bis 102°  $c_m = 0,02979$
- III. Kopp. Lib. An. Suppl. III, Band 1 pag. 289 (a. 1864/65)  
 von 20° bis 84°  $c_m = 0,0305$
- IV. Lorenz Wied. An. 13, pag. 422, 582 (a. 1881)  
 bei 0°  $c_m = 0,03013$  bei 50°  $c_m = 0,03066$   
 bei 75°  $c_m = 0,03090$

Die zum Teil erheblich von einander abweichenden Resultate liessen es wünschenswert erscheinen, die Abhängigkeit der spezifischen Wärme beider Metalle von der Temperatur nochmals einer Untersuchung zu unterziehen, zumal da die Behauptung aufgestellt worden war, in gewissen Intervallen ergebe sich bei beiden trotz Steigerung der Temperatur eine Abnahme der spezifischen Wärme<sup>1)</sup>. Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Kleiner, der mir während ihrem ganzen Verlaufe wohlwollende Unterstützung zu Teil werden liess.

Die Mischungsmethode.

Die Anwendung der eiskalorimetrischen Methode erschien mir trotz der damit erreichbaren Präzision für meine Versuche infolge verschiedener schwer zu beseitigender Hindernisse nicht ratsam. Ich stellte deswegen meine Versuche mit der Mischungsmethode an.

<sup>1)</sup> Vgl. Wüllner, Lehre von der Wärme, § 66, pag. 583. — Lorenz, W. A. 13, p. 446. — Schütz, W. A. 46, p. 177.

Die Messungen wurden in *Cu* Kalorimetern ausgeführt. Als Einheit der Wärmemenge wurde die mittlere spezifische Wärme des Wassers innerhalb des Temperaturintervalles, bei welchen die Versuche ausgeführt wurden, gewählt. Eine Reduktion auf Normaltemperaturen wurde nicht vorgenommen, da die bisherigen Angaben über die spezifische Wärme des Wassers zu sehr von einander abweichen. Um ein Herausspritzen des Wassers beim Einführen des Körpers, sowie einen eventuellen Wärmeverlust durch Verdampfung zu hindern, musste für eine möglichst sorgfältige, fast automatische Schliessung des Kalorimeters gesorgt werden. Die Temperaturen der Körper vor Einführung in das Kalorimeter wurden einmal bei 100° durch ein Dampfbad, die anderen Male bis zu 150° durch Ölbäder erzielt. Von 200° an verwendete ich einen elektrischen Heizapparat, bei Temperaturen unter Null Kältemischungen und zwar bei -20° Schnee und Kochsalz, bei -70° feste Kohlensäure.

Da ich bei meinen Versuchen mich durchbohrter Körper bediente und infolgedessen die Mischungstemperatur in äusserst kurzer Zeit, ca. 7 Sekunden, sich ablesen liess, war eine Beobachtung und Korrektur der durch Strahlung eintretenden Verluste ausgeschlossen. Um den hierdurch eintretenden Fehler vernachlässigen zu dürfen, verfuhr ich derart, dass ich jeweils eine solche Anfangstemperatur wählte, dass die Umgebungstemperatur das arithmetische Mittel zwischen Anfangstemperatur und Mischtemperatur wurde.

Bei den höheren Temperaturen, bei welchen Ungenauigkeiten infolge Eintretens leichter Oxydation des Antimons zu befürchten waren, sah ich mich genötigt, die Körper einzuschliessen. Die ersten Versuche nach dieser Art stellte ich so an, dass ich das Antimon galvanisch versilberte. Doch erwies sich diese Versuchsanordnung als ungünstig und zwar, da wegen der zu grossen Verschiedenheit im Ausdehnungskoeffizienten von Antimon und Silber die Silberumhüllung beim Erhitzen absplitterte.

Schliesslich schloss ich das Antimon in schwer schmelzbares Jenenser Kaliglas ein, welches, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich, den Vorteil hat, innerhalb der angewandten Temperaturen eine nur ganz wenig ansteigende spezifische Wärme aufzuweisen.

$C_m$  des Jenenser Kaliglasses bei 500°.

<i>M.</i>	<i>W. W.</i>	<i>t<sub>u</sub></i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>m<sub>c</sub></sub></i>	<i>T.</i>	<i>c.</i>
8,920	58,154	19,5	18,70	20,10	500	0,19020
8,920	54,271	19,5	18,40	19,90	500	0,19010
8,920	59,683	19,5	18,95	20,32	500	0,19011

$$c_m = 0,19013$$

Bei der Temperatur von 600° ergab sich, wie aus umstehenden Versuchen sichtbar, nur eine ganz geringe Steigerung der mittleren spezifischen Wärme des Glases.

$C_m$  des Jenenser Kaliglasses bei 600°.

$M.$	$W. W.$	$tu$	$tu'$	$tm_e$	$T.$	$c.$
8,92	46,105	20,3	19,04	21,17	600	0,19021
8,92	57,653	20,3	19,20	20,90	600	0,19018
8,92	53,832	20,3	19,15	20,97	600	0,19013

$$c_m = 0,19017$$

Bei der verhältnismässig geringen Masse des zur Einschliessung verwandten Glases wurde seine m. spezifische Wärme mit 0,190 in Rechnung gebracht.

Es musste aus leicht ersichtlichen Gründen dafür Sorge getragen werden, dass der Körper und die Luft in seiner Glasumhüllung möglichst trocken sei. Zu diesem Zwecke wurde vor dem Zuschmelzen der Glasspitze das Ganze mehrmals erwärmt und darauf die Luft ausgepumpt. Der Körper wurde nach der Erwärmung im elektrischen Ofen in ein Doppelkalorimeter eingeführt. Diese Art von Kalorimetern wurde zuerst von den Herren Stierlin und Brunner nach Angaben des Herrn Prof. Dr. Kleiner ausgeführt. Bei meiner Anordnung war das innere Kalorimeter rings bis an seine Oberfläche von Wasser umgeben und konnte im gegebenen Falle ganz in dasselbe versenkt werden. Es diente dazu, den Körper in Luft auf eine Temperatur, die ein Springen des Glases beim Eintauchen in das Wasser nicht befürchten liess, zu bringen. Bei diesen Versuchen mussten Korrekturen wegen der Ausstrahlung angebracht werden. Besondere Sorgfalt musste ich auf das Rühren verwenden. Dies geschah vor Einführung des Körpers mit einem Aluminiumrührer und nach der Einführung mit dem Körper selbst, der, resp. dessen Glasumhüllung, an einem Platindraht von 0,1 mm Dicke befestigt war. Das Rühren musste selbstverständlich sofort nach dem Einwerfen des Körpers erfolgen und bis nach der Ablesung am Thermometer ohne Aussetzen durchgeführt werden. Erhebliche Schwierigkeiten ergaben sich auch bei den niederen Temperaturen. Der stark abgekühlte Körper umgab sich nämlich im Wasser des Kalorimeters sofort mit einer Eishülle, Rühren konnte dieses verhindern. Es ergab sich, dass die bei diesen Versuchen zu berücksichtigende Joulesche Wärme bei der Kürze der Versuchsdauer von sehr geringem Betrage war und ohne Schaden für die Genauigkeit der Resultate praktisch vollkommen vernachlässigt werden konnte. Die Ablesung der erreichten Tempera-

turen wurde in den Intervallen von  $-20^{\circ}$  bis  $-70^{\circ}$  mit Toluolthermometern, von  $50^{\circ}$  bis  $450^{\circ}$  mit Quecksilberthermometern ausgeführt. Bei den Temperaturen von  $500^{\circ}$  an wurden die Temperaturen mit Thermoelementen bestimmt.

### Die Apparate.

#### a) Das Kalorimeter.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich selbstverfertigter Kalorimeter aus 0,1 mm Kupferblech, die derart gewählt wurden, dass die Mischtemperatur im Maximum um  $6^{\circ}$  die Anfangstemperatur überstieg. Durch dieses Verfahren konnte die Korrektur wegen Trägheit des Quecksilberfadens vollkommen vernachlässigt werden. Das Löten führte ich mit Zinn aus und brachte die Verschiedenheit des  $S_n$  mit dem Wasserwerte des Kupfers in Rechnung. Für die Versuche bei den Temperaturen von  $500^{\circ}$  ab, bei welchen ich den Körper in Glas eingeschlossen hatte, benutzte ich ein Doppelkalorimeter. Es hatte, wie schon erwähnt, die Einrichtung, dass das innere Kalorimeter, in welches der Körper mit der Glasumhüllung direkt eingeführt wurde, durch Auslösen einer Klammer in das dasselbe umgebende mit Wasser gefüllte grosse versenkt werden konnte. Sowohl an dem kleinen inneren als auch an dem grossen äusseren Gefässe waren Deckel angebracht, die sich infolge eines kleinen Winkelhebels sofort nach dem Einführen des Körpers, resp. nach dem Eintauchen über die Öffnungen der Kalorimeter legten und so eine Ausstrahlung möglichst verhinderten. Für das Doppelkalorimeter hatte ich einen besonderen Rührer konstruiert, der auch gleichzeitig als Führung für das kleine innen befindliche Kalorimeter diente.

#### b) Der Kühlapparat.

Zur Herstellung von Temperaturen um  $-20^{\circ}$  verwandte ich ein zylindrisches Blechgefäss, in dessen Mitte mit zwei Ringklammern ein Glasrohr von 3 cm Durchmesser zur Aufnahme des Körpers und Thermometers angebracht war. Dieses Rohr war mit einem Gummi-Stopfen, der nur eine eng schliessende Durchbohrung für das Thermometer trug, dicht verschlossen und so eine Reifbildung im Inneren desselben verhütet. Der Körper war an einem so dünnen Platindraht befestigt, dass seine Wärmeeinflüsse ein für allemal vernachlässigt werden konnten. Es wurde besondere Sorgfalt darauf verwandt, dass der Körper von dem Kühlapparat direkt in das Kalorimeter geführt wurde, um jeden Verlust infolge Wärmeaustausches mit der umgebenden Luft zu verhüten. Für die Erzielung der Temperaturen um  $-70^{\circ}$  benutzte ich eine Glaseprouvette, die ringsum mit flüssiger

Kohlensäure umgeben werden konnte. Der Körper sowohl wie die Glasumhüllung wurden vor jedem Versuch stets sehr sorgfältig getrocknet. Das Toluolthermometer und der Körper wurden gleichfalls durch einen Stöpsel luftdicht abgeschlossen. Die Einführung der Körper in das Kalorimeter geschah gleichfalls dadurch, dass man ihn an dem Platinfaden aus dem Kühlapparat entfernte und sofort unter gleichzeitigem Rühren in das Kalorimeter einführte.

### c) Der Heizapparat.

Die Temperatur von ca.  $100^{\circ}$  stellte ich für Wismut in einem Wasserverdampfungsgefäß dar. Dieses bestand aus einem abgeschlossenen, in einem Gestell drehbar angebrachten Kupferbehälter, der mit Wasser angefüllt wurde. Von aussen war ein Kupferrohr in das Gefäß eingelötet, dessen Boden sich in der Mitte des dasselbe umgebenden Wassers befand. Der Körper wurde in dieses Rohr eingeführt und dasselbe durch einen Kork verschlossen. Durch eine Gasflamme konnte das Wasser zum Sieden gebracht werden und dadurch eine konstante Temperatur erzielt werden. Hatte der Körper die Temperatur des ihn umgebenden Wasserdampfes erreicht, so wurde er nach Entfernung des Korkes und Drehung des Gefäßes nach unten in das Kalorimeter fallen gelassen. Bei dieser Versuchsanordnung hatte man besonders darauf Obacht zu geben, dass der sich bildende Wasserdampf ungehindert entweichen konnte, damit kein Siedeverzug eintrat und die in Rechnung gezogene Temperatur der wirklichen gegenüber zu niedrig genommen wurde. Diese Art von Erwärmung wurde nur bei Wismut zu  $100^{\circ}$  angewandt. Bei den anderen mittleren Temperaturen wurden die betreffenden Körper vermittelst Ölbad es erwärmt. Nachdem ich den Ölbehälter mit einer starken Asbestschicht umgeben und mir eine gut regulierbare Heizflamme hergestellt hatte, gelang es mir bei fleissigem Rühren des erhitzten Öles gut konstante Temperaturen herzustellen. Der Körper war wieder mit einem Platindraht in ein bis in die Mitte des zylindrischen Ölgefäßes reichendes Gasrohr gehängt. Das Thermometer war unmittelbar neben ihm an einem besonderen Halter, dessen Höhenstellung beliebig zu regulieren war, befestigt. Die Anwendung des Ölerhitzungsapparates war aber nur in dem Temperaturintervall von  $50$  bis  $150^{\circ}$  für meine Zwecke günstig. Ihn für noch höhere Temperaturen in Anwendung zu bringen, war wegen Feuersgefahr und aus Gesundheitsrücksicht nicht durchführbar. Deswegen bediente ich mich für alle Temperaturen von  $200^{\circ}$  an eines Heracusofens. Die ganze Heizanlage befindet sich fest auf einem Brett, das durch einen Schnappverschluss aus seiner horizontalen Lage in die vertikale ge-

bracht werden kann. Die Temperatur von  $200^{\circ}$  wurde mit einem Stromaufwand von 8 Ampère erreicht, bei  $600^{\circ}$  steigerte sich der Stromverbrauch auf 18 Ampère. Der Körper wurde an dem Platindraht in die Mitte des Porzellanrohres gebracht und dort bis auf die gewünschte konstante Temperatur erhitzt. Hatte er diese erreicht, so wurde der Verschluss gelöst und der Körper nach vorheriger Entfernung der das Rohr verschliessenden Asbestpfropfen infolge der Neigung des Apparates zur Horizontalen ins Gleiten gebracht und mit dem Kalorimeter aufgefangen. Dabei war zu beobachten, dass der Körper möglichst schnell von der Mitte des Porzellanrohres, seiner anfänglichen Lage, in das Kalorimeter übergeführt wurde, da die Temperaturverteilung wohl in der Mitte des Rohres eine gleichmässige war, an den Enden jedoch erheblich variierte und bei langsamem Durchlaufen desselben eine Temperaturabnahme stattgefunden hätte.

#### d) Temperaturmessung mit Thermoelementen.

Sämtliche Thermometer, die ich zur Messung der tiefen und mittleren Temperaturen benutzte, waren von der deutschen Reichsprüfungsanstalt mit Normalthermometern verglichen und ich verwandte sie nur in den Graden, für welche eine spezielle Genauigkeit garantiert war. Trotzdem liess die Zuverlässigkeit des zuletzt gebrauchten Jenenser Borsilikat-Thermometers wegen seiner häufigen Nullpunktverschiebung zu wünschen übrig. Ich sah mich genötigt, die Temperaturen von  $500^{\circ}$  an mit Thermoelementen zu messen und zwar verwendete ich ein von der technisch-physikalischen Reichsanstalt in Berlin hergestelltes Element, das aus *Pt* und einer Legierung von 90% *Pt* und 10% *Rh* besteht. Ihm war folgende Umrechnungstabelle beigegeben:

Temperatur	500	$e = 4145$	Mikrovolt
	550	4638	
	600	5139	
	650	5649	

Hiernach wurden die mir zur Verfügung stehenden Elemente geeicht. Beim Arbeiten mit Thermoelementen sind folgende Schwierigkeiten zu beobachten: 1. Die Kompliziertheit der Beziehungen zwischen Temperatur und elektromotorischer Kraft. 2. Die Schwierigkeit, diesen elektromotorischen Kräften entsprechende Stromstärken mittelst Galvanometer zu messen und 3. die Temperatur der einen Lötstelle des Thermoelementes konstant zu erhalten. Für die Ausführung der Messung mit Thermoelementen existieren zwei Methoden. 1. Die Eichung für ein gegebenes Thermoelement. Diese beruht

darauf, dass man die Abhängigkeit seiner elektromotorischen Kraft von der Temperatur im absoluten Masse darstellt, um dann bei späteren Messungen die elektromotorischen Kräfte im absoluten Masse zu bestimmen und daraus auf die Temperatur zu schliessen. 2. Eichung für einen gegebenen Stromkreis. Hierbei braucht man weder den absoluten Wert der elektromotorischen Kraft, noch den des Widerstandes im Stromkreise, noch auch die Empfindlichkeit des Galvanometers zu kennen. Dagegen muss man im letzten Falle bei jeder Änderung in der Anordnung des Stromkreises die Eichung neu vornehmen. Ich entschloss mich zur Anwendung der zweiten Methode. Sie wird in der Praxis oft angewandt, besonders, wenn es sich um Messungen hoher Temperaturen handelt. Die Firma Kayser & Schmidt hat zu diesem Zwecke ein Galvanometer konstruiert, an dem man die Temperatur direkt ablesen kann. Doch ist dessen Anwendung in meinem Falle wegen zu sehr eingeschränkten Messbereiches nicht zu empfehlen. Ich leitete mir empirisch eine Tabelle ab, in der ich die Ausschläge an einem Drehspulen-Galvanometer mit festem Magnet-system beobachtete. Aus ihnen interpolierte ich mit Zuhilfenahme oben angegebener Werte durch Rechnung und auf graphischem Wege eine Tabelle zum Gebrauch. Im übrigen verfuhr ich hierbei im allgemeinen wie Herr Adler bei seiner thermoelektrischen Bestimmung der Temperaturen des Chroms, nur mit dem Unterschiede, dass ich es für meine Zwecke für ausreichend hielt, die Temperaturbestimmung im Kalorimeter mit Thermometern beizubehalten, da bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des von mir benutzten Thermometers eine grössere Präzision in der Temperaturbestimmung kaum noch erreicht werden konnte.

#### Versuchsordnung.

Nach genauer Bestimmung des Gewichtes des Körpers (und ev. seiner Glasumhüllung) wurde er in den betreffenden Heiz- oder Kühlapparat eingeführt. Um eine Temperatur zu erreichen, die mit der angegebenen genau übereinstimmte, wurde das Thermometer bezw. Thermoelement in seine Aushöhlung direkt eingeführt. Nach durchschnittlich 30 Minuten hatte der Körper die für den jeweiligen Versuch gewünschte konstante Temperatur angenommen. Während seiner Erwärmung wurde der Kalorimeterapparat für den Versuch bereit gemacht. Dazu gehörte, dass zuerst das Gewicht des in ihm befindlichen Wassers und die jeweiligen Wasserwerte des Kalorimeters, Rührers und Thermometers bestimmt wurden. Darauf wurde der Rührer in Tätigkeit gesetzt und der Körper, wenn die gewünschte Anfangstemperatur erreicht war, schnell in das Kalorimeter einge-



führt und das Röhren augenblicklich bis zur Konstatierung der höchsten Mischtemperatur fortgesetzt. Bei denjenigen Versuchen, bei welchen das Antimon in Glas eingeschlossen war, wurde das Steigen der Temperatur im Kalorimeter vor, während und nach der Einführung genau beobachtet und daraus die Strahlenkorrektion berechnet. Die nötige Geschicklichkeit, den Körper in verschwindend geringer Zeit in die verhältnismässig enge Öffnung des Kalorimeters zu bringen, erforderte viel Übung. Die Ablesung wurde mit einer Lupe von starker Vergrößerung ausgeführt und zwar wurde das Kalorimeter dem Tageslicht entgegengestellt, event. beleuchtete ich die Skala des Thermometers mit einer Gasflamme, wobei ich dafür Sorge trug, dass ihre Wärmestrahlung nach dem Kalorimeter hin verhindert wurde und dadurch keine Fehlerquelle entstand.

Im folgenden führe ich eine Beobachtung mit in der Glashülle befindlichen Antimon bei 600 Grad vor, um eine Zusammenstellung der nötigen Wägungen und Messungen während eines Versuches zu geben.

Gewicht des Antimons $M$	32,067 g
der Glasumhüllung $G$	9,614 g
Summe aller für den Versuch in Berechnung zu ziehender Wasserwerte	129,510 g
Spezifische Wärme des Glases	0,190

Ablesung eines Ausschlages im Galvanometer durch das Fernrohr von 365 Skalenteilen, entsprechend einer Temperatur  $T$  von 600 Grad.

Ablesungen am Kalorimeter-Thermometer:

Umgebungs-Temperatur $t_u$	21,20°
Anfangs- " $t_a$	11,25°
Misch- " $t_m$	26,41°
Korrektion wegen Strahlung	0,13°
korrigierte Mischtemperatur $t_{m_{cor}}$	26,54°

Die spezifische Wärme des Antimons für diesen Versuch berechnet sich sodann aus folgender Gleichung:

$$c^{T=600} = \frac{W}{M} \cdot \frac{W}{T - t_{m_{cor}}} \cdot \frac{t_{m_{cor}} - t_a - G \cdot cg(T - t_{m_{cor}})}{T - t_{m_{cor}}}$$

Es resultiert für die mittlere spezifische Wärme des Antimons bei 600° aus dieser Gleichung der Wert:

$$c^{T=600} = 0,050710.$$

Die Berechnung der Versuchsergebnisse.

Um die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur festzustellen, d. h. um die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur ausdrücken zu können, schlug ich folgendes Verfahren

ein. Aus der durch die Versuche ermittelten mittleren spezifischen Wärme zwischen gegebenen Temperaturen konnte ich eine Kurve konstruieren, die mir ein beiläufiges Bild über den Verlauf der wirklichen Kurve gab. Dieses Bild zeigte aber durch seinen unregelmäßigen Verlauf, dass eine direkte genaue Bestimmung von  $C_m^x$  unmöglich war. Es ist auch begreiflich, dass eine Bestimmung von  $C_m^x$  aus der mittleren spezifischen Wärme nur dann möglich ist, wenn die Kurve der mittleren spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur aufgefasst bis zu einem gewissen Grade gradlinig verläuft, dass dagegen bei stark gekrümmten Kurven die Kurve der mittleren spezifischen Wärme uns kein Bild der wirklichen geben kann. Das ist auch der Grund, weshalb eine Bestimmung unserer Kurven durch Division der Werte für die Gesamtwärme durch das dazugehörige Temperaturintervall unmöglich erschien. Deshalb musste das Regnaultsche Verfahren zur Berechnung der spezifischen Wärme zu Hilfe gezogen werden. Dazu bestimmte ich mehrere Werte in gleichen Temperaturintervallen der Wärmemenge, die angibt, wieviel Wärme ein g. festes Antimon braucht, damit seine Temperatur von  $T^0$  bis zu einer bestimmten Temperatur  $T$  erhöht wird, respektive wieviel Wärme es abgibt, wenn seine Wärme von  $T$  bis  $T^0$  sinkt. Diese Werte wurden aus den Beobachtungen nach der Formel

$$Q = \pm \frac{\sum W W}{M} (t - ta) \text{ berechnet.}$$

Hieraus wurde vermitteltst der Methode der kleinsten Quadrate die Abhängigkeit der Wärmemenge von der Temperatur  $F_t = g$  ermittelt. Diese Funktion nach  $T$  differenziert ergibt die wahre spezifische Wärme für jede beliebige Temperatur.

In erster Linie handelte es sich darum,  $g$  zu ermitteln. Hierzu bediente ich mich der Ausgleichsrechnung und der experimentell gefundenen Werte von  $K$ . In jeder Gruppe waren fünf Versuche ange stellt worden. Da aber bei den einzelnen Versuchen der verschiedenen Gruppen die Mischungstemperaturen variierten, sah ich mich genötigt, vor der Ausgleichung alle Werte von  $Q$  auf eine gemeinsame Mischtemperatur zu reduzieren und zwar wählte ich als solche  $22^\circ$ , da diese Temperatur der Mischungstemperatur der meisten Versuche am nächsten kam und infolgedessen die Reduzierung auf Grund der Proportionalität vorgenommen werden konnte. Nur für die Temperaturen  $-70^\circ$  und  $-20^\circ$  sowohl beim Wismut wie beim Antimon wäre eine solche Reduktion auf Grund der Proportionalität nicht einwandfrei gewesen. Es musste vielmehr durch vorherige Ausgleichsrechnung innerhalb der Gruppe die spezifische Wärme  $g' = F, T$  gesucht werden. Hierauf wurde nach dieser Formel die spezifische

Wärme zwischen  $22^{\circ}$  und der praktisch gefundenen Mischtemperatur berechnet, welche ihrerseits einer Temperatur von  $20,526$  entsprach. Diese so gefundene Temperatur benutzte ich zur Reduktion der Mischtemperatur auf  $22^{\circ}$ . Ich erhielt also nach der Reduktion statt der Werte  $Q$  mit den entsprechenden Temperaturdifferenzen, wie sie sich aus den Versuchen ergaben, die neuen Werte  $Q + (\Delta Q)_{t-22}$  mit den entsprechenden Temperaturdifferenzen  $(T - 22)$ . Aus diesen wurde für jede [Temperatur] Gruppe der Mittelwert berechnet nach der Formel:

$$\frac{\Sigma(Q + \Delta Q)}{5} \text{ und } \frac{\Sigma(T - 20)}{5}.$$

Die Grösse der Wärmemenge  $Q$ , welche einem Körper zugeführt werden muss, um seine Temperatur von  $22^{\circ}$  auf  $T^{\circ}$  zu erhöhen, kann durch eine Potenzreihe dargestellt werden. Es zeigte sich, dass eine genügende Genauigkeit erreicht wird, wenn man die Reihe bis zur vierten Potenz durchführt. Es ergibt sich folgende Gleichung.

$$Q = a_1 (T - 22) + a_2 (T - 22)^2 + a_3 (T - 22)^3 + a_4 (T - 22)^4 \dots$$

Durch das Einführen des Argumentes  $T - 22$  statt  $T$  erübrigt sich die Bestimmung der Konstanten  $a_0$ , die diejenige Wärmemenge darstellen würde, welche abgegeben werden müsste, um das Wismut resp. Antimon von  $22^{\circ}$  auf  $0^{\circ}$  abzukühlen. Gleichfalls ergibt sich der Vorteil, für die Ausgleichsrechnung die Gleichung für die mittlere spezifische Wärme  $C_{22}^T$  zwischen  $22^{\circ}$  und  $T^{\circ}$  benützen zu können, die nur dritten Grades ist.

Es ist nämlich  $Q = C_{22}^T (T - 22)$  und dies ergibt für:

$$C_{22}^T = a_1 + a_2 (T - 22) + a_3 (T - 22)^2 + a_4 (T - 22)^3.$$

Die wahre spezifische Wärme  $C_t$  ist die erste Derivierte  $\frac{dQ}{dT}$ , welche sich wie folgt ergibt

$$C_t = a_1 + 2a_2 (T - 22) + 3a_3 (T - 22)^2 + 4a_4 (T - 22)^3.$$

Es ist ersichtlich, dass man die Gleichung für  $Q$  gar nicht zu kennen braucht, um ihre Ableitung zu bilden, sondern nur diejenige für  $C_{22}^T$ , deren Konstanten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und  $a_4$  mit 1, resp. 2, 3 und 4 zu multiplizieren sind. Die Rechnungen wurden nach der Methode der Determinanten ausgeführt. Dabei empfiehlt es sich, ein Rechen-schema herzustellen, um überflüssige Rechnungen zu vermeiden. Aber auch dann noch ist die Ausrechnung sehr langwierig, da selbst mit siebenstelligen Logarithmen keine genügende Genauigkeit zu erreichen ist. Andererseits nimmt das Rechnen mit 13-stelligen Logarithmen, wie ich sie angewendet habe, beträchtlich viel Zeit in Anspruch und

es ist empfehlenswert, nur die Potenzierungen auf logarithmischem Wege auszurechnen, dagegen die Multiplikationen auf gewöhnlichem Wege auszuführen. Die 13-stellige Logarithmentafel war von dem Major und Professor der Mathematik beim kais. kgl. Bombardierkorps in Göttingen Georg Vega im Jahre 1794 herausgegeben. Herr Prof. Wolfer hatte die Güte, sie mir auf die Dauer meiner Berechnungen aus der astronomischen Bibliothek des hiesigen Polytechnikums zur Verfügung zu stellen.

Die entsprechenden Werte für  $C_{22}^T$  und  $T-22$  wurden in die oben gebrachte Gleichung  $C_{22}^T = \dots$  eingesetzt und zur Ausgleichung der Untersuchungen verwendet, die nach der Methode der Annäherungen vorgenommen wurde. Näheres enthält das, auch von Herrn Dr. Adler in seiner Dissertation verwendete Schema aus Weinsteins „Handbuch der physikalischen Massbestimmungen“ Teil 1, Seite 428. Für die vier Konstanten des Wismuts ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,029\,563\,27 \\ a_2 &= 0,000\,003\,045\,011\,24 \\ a_3 &= -0,000\,000\,115\,198\,98 \\ a_4 &= 0,000\,000\,000\,456\,07. \end{aligned}$$

Diese Werte in  $C_{20}^T = \dots$  eingesetzt ergaben für die mittlere spezifische Wärme folgende Gleichung:

$$C_{22}^T = 0,029\,563\,27 + 0,000\,003\,045\,011\,24(T-22) - 0,000\,000\,115\,198\,98(T-22)^2 + 0,000\,000\,000\,456\,07(T-22)^3.$$

Die wahre spezifische Wärme für Wismut ist die erste Ableitung von  $Q$  (erste Gleichung) also:

$$C^T = 0,029\,563\,27 + 0,000\,006\,0900(T-22) - 0,000\,000\,3456(T-22)^2 + 0,000\,000\,001\,8243(T-22)^3.$$

Bei Antimon ergaben sich analog folgende Werte für die vier Konstanten:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,049\,410\,78 \\ a_2 &= -0,000\,001\,3097 \\ a_3 &= -0,000\,000\,00\,517\,1207 \\ a_4 &= 0,000\,000\,00\,002\,457\,33. \end{aligned}$$

Für die mittlere spezifische Wärme resultiert mithin folgende Gleichung:

$$C_{22}^T = 0,049\,410\,78 - 0,000\,001\,3097(T-22) - 0,000\,000\,00\,517\,1207(T-22)^2 + 0,000\,000\,000\,0\,245\,733(T-22)^3$$

und für die wahre spezifische Wärme des Antimons:  $\frac{dQ}{dT} =$

$$C^T = 0,049\,410\,78 - 0,000\,00\,261\,94(T-22) - 0,000\,000\,0\,155\,136(T-22)^2 + 0,000\,000\,000\,0\,982\,932(T-22)^3.$$

## Die Tabellen.

Im folgenden bringe ich die Zusammenstellung meiner angestellten Versuche. Zum Zwecke einer grösseren Übersichtlichkeit bringe ich in den ersten beiden Tabellen nur die Temperaturen und die dabei erhaltenen spezifischen Wärmen, es sind dies immer die Mittelwerte aus je fünf Versuchen. Es soll bedeuten

$M$  = Masse des Antimons resp. Wismuts.

$WW$  = Wasserwerte.

$t_u$  = Umgebungstemperatur.

$t_a$  = Anfangstemperatur.

$t_m$  = Mischungstemperatur.

$C$  = spezifische Wärme.

$\Delta$  = Abweichung der spezifischen Wärme von dem während fünf Versuchen erzielten Mittelwert.

1. Versuche mit *Bi*.

Temperatur im Durchschnitt		Aus den Versuchen ermitteltes $C$ .	
1. — 72,76°			0,029349
2. — 20,818			0,029518
3. + 50,98			0,029430
4. + 98,70			0,029636
Durchschnitts- temperatur	Spez. Wärme im M.	Durchschnitts- temperatur	Spez. Wärme im M.
5. 150,00	0,029415	7. 250,64	0,029917
6. 203,40	0,029347	8. 261	0,030231

## 2. Versuche mit Antimon.

$T$	$C_m$	$T$	$C_m$
1. — 72,40	0,049315	9. 350,00	0,050220
2. — 20,9	0,049368	10. 404,00	0,050336
3. + 50,05	0,049517	11. 446,50	0,050388
4. + 99,53	0,049804	12 <sub>a</sub> . 512,40	0,050254
5. + 150,00	0,049580	13. 500,00	0,050496
6. 201,40	0,049940	14. 550,00	0,050617
7. 254,2	0,050161	15. 600,00	0,050724
8. 302,6	0,050205	16. 625,00	0,050834

Der für *Sb* gefundene Wert  $C_m = 0,050254$  (Versuch 12 bei 512°) wurde zur Ausgleichsrechnung nicht mitverwandt, da die eingetretene Oxydation der Oberfläche eine Fehlerquelle abgeben musste. Der andere Wert  $C_m$  von *Sb* bei 500 wurde, nachdem der Körper in Glas eingeschlossen worden war, erzielt.

Es folgen nun die sämtlichen Versuchstabellen. In den vier letzten sind noch die Werte für das Gewicht und die mittlere spezifische Wärme des Jenenser Kaliglasses eingeführt.

*Bi*

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
- 70°	1.	51,035	29,887	69	19,8	16,50	12,29	82,29	4,21	0,029278	0,000 - 071
	2.	51,035	36,827	75,8	19,8	16,90	13,28	89,08	3,62	0,029324	- 025
	3.	51,035	36,176	74	19,8	16,08	12,50	86,50	3,58	0,029335	- 014
	4.	51,035	33,024	72	19,8	15,50	12,01	84,01	3,49	0,029474	+ 125
	5.	51,035	35,647	73	19,8	17,30	13,66	86,66	3,64	0,029337	- 012
			72,76						0,029349		

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
- 20°	1.	51,035	25,879	21	19,2	20,80	17,58	38,58	2,22	0,029180	0,000 - 338
	2.	51,035	26,235	21,2	19,2	18,52	16,35	37,55	2,17	0,029707	+ 189
	3.	51,035	26,841	20,09	19,2	16,59	14,64	34,63	1,95	0,029626	+ 108
	4.	51,035	25,116	20,9	19,2	16,20	14,09	34,99	2,11	0,029682	+ 164
	5.	51,035	25,801	20,9	19,2	17,33	15,19	36,09	2,14	0,029396	- 122
			20,818						0,029518		

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
+ 50°	1.	51,030	18,425	51,00	21	20,27	22,60	28,40	2,33	0,029850	0,000 + 214
	2.	51,030	16,148	50,50	21	19,71	22,29	28,21	2,58	0,029620	- 016
	3.	51,030	19,914	51,00	21	19,51	21,73	29,27	2,22	0,029860	+ 224
	4.	51,030	20,081	51,40	21	19,81	22,02	29,38	2,21	0,029424	- 212
	5.	51,030	20,041	51,00	21	19,75	21,97	29,03	2,22	0,029430	- 206
			50,98						0,029430		

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
+ 100°	1.	56,380	26,930	98,70	19,0	17,79	22,55	76,15	4,76	0,029850	0,000 + 214
	2.	56,380	26,585	98,70	19,0	17,60	22,38	76,32	4,78	0,029620	- 016
	3.	56,380	27,160	98,70	19,5	17,90	22,55	76,15	4,65	0,029860	+ 224
	4.	56,380	26,380	98,70	19,5	17,30	22,12	76,58	4,82	0,029424	- 212
	5.	56,380	26,982	98,70	19,5	17,40	22,10	76,60	4,70	0,029430	- 206
			98,70						0,029636		

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
150°	1.	56,380	25,925	150	22,2	19,30	27,10	122,90	7,80	0,029153	0,000 - 097
	2.	56,380	26,719	150	22,2	18,29	25,99	124,01	7,70	0,029424	- 026
	3.	56,380	27,152	150	22,2	18,70	26,20	123,80	7,50	0,029159	- 091
	4.	56,380	26,680	150	22,2	18,50	26,20	123,80	7,70	0,029428	+ 178
	5.	56,380	26,357	150	22,2	18,60	26,30	123,70	7,70	0,029909	+ 659
			150						0,029415		

*Bi*

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
200°	1.	51,300	36,411	202	19,7	15,55	23,00	179,00	7,45	0,029557	<sup>0,000</sup> + 210
	2.	51,300	35,796	200	19,7	17,70	25,02	174,98	7,32	0,029191	- 156
	3.	51,300	35,616	201	19,7	20,19	27,50	173,50	7,31	0,029210	- 137
	4.	51,300	36,966	206	19,7	15,48	23,00	183,00	7,52	0,029610	+ 263
	5.	51,300	37,146	208 203,4	19,7	14,82	22,30	185,7	7,48	0,029166 0,029347	- 181

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
250°	1.	51,300	35,873	251	19,1	11,35	21,20	229,80	9,85	0,029971	<sup>0,000</sup> + 054
	2.	51,300	37,001	251	19,1	12,95	22,80	228,20	9,85	0,029815	- 102
	3.	51,300	39,275	243,2	19,1	17,15	25,60	217,60	8,10	0,030137	+ 220
	4.	51,300	36,723	256	19,1	15,19	25,50	230,50	9,60	0,029813	- 104
	5.	51,300	38,688	252 250,64	19,1	15,65	24,65	227,35	9,00	0,029853 0,029917	- 064

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>T-tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
260°	1.	51,300	36,103	264	18,5	12,00	22,50	241,50	10,50	0,030599	<sup>0,000</sup> + 368
	2.	51,300	37,553	261	18,5	15,65	25,20	235,80	9,55	0,029648	- 583
	3.	51,300	39,033	259	18,5	13,8	23,10	235,90	9,30	0,030707	+ 476
	4.	51,300	38,333	261	18,5	12,8	22,30	239,70	9,50	0,029626	- 605
	5.	51,300	39,075	260 261	18,5	12,45	22,00	238,00	9,55	0,030575 0,030231	+ 344

*Sb*

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>Cm</i>	$\Delta$	
- 70°	1.	32,265	35,908	- 78	20	17,70	13,65	4,05	91,65	0,049180	<sup>0,000</sup> - 135
	2.	32,265	36,421	- 71	19,2	17,80	14,08	3,72	85,08	0,049354	+ 039
	3.	32,265	36,506	- 69	20	15,96	12,42	3,45	81,42	0,049192	- 123
	4.	32,265	36,631	- 73	19	15,80	12,08	3,72	85,08	0,049640	+ 325
	5.	32,265	36,405	- 71 - 72,40	19	16,10	12,46	3,64	83,46	0,049210 0,049315	- 105

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>Cm</i>	$\Delta$	
- 20°	1.	32,265	25,749	- 21	13,0	17,35	15,13	2,22	36,13	0,049161	<sup>0,000</sup> - 207
	2.	32,265	25,892	- 21,15	13,8	17,15	14,93	2,22	36,08	0,049377	+ 009
	3.	32,265	25,763	- 21	13,8	17,30	15,08	2,22	36,08	0,049119	- 249
	4.	32,265	25,209	- 20,9	13,8	17,67	15,38	2,29	36,28	0,049430	+ 062
	5.	32,265	24,720	- 20,9 - 20,9	13,8	16,95	14,65	2,30	35,55	0,049653 0,049368	+ 285

*Sb*

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>Cm</i>	$\Delta$	
+ 50°	1.	31,990	23,484	+ 49,3	22	20,50	22,32	1,82	26,98	0,049521	0,000 + 004
	2.	31,990	24,887	+ 50,20	22	20,62	22,39	1,77	27,81	0,049513	- 004
	3.	31,990	25,475	+ 50,30	22	19,40	21,21	1,81	29,69	0,049502	- 015
	4.	31,990	26,475	+ 50,25	22	19,26	21,01	1,75	29,24	0,049532	+ 015
	5.	31,990	25,10	+ 50,20 + 55,05	22	19,56	21,34	1,78	28,86	0,049520 0,049517	+ 003

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>Cm</i>	$\Delta$	
100°	1.	31,990	21,291	98,80	21,2	18,21	23,82	5,61	74,98	0,049791	0,000 - 013
	2.	31,990	21,261	99,7	21,2	18,36	24,03	5,67	75,67	0,049802	- 002
	3.	31,990	21,185	99,65	21,2	18,29	23,98	5,69	75,67	0,049798	- 006
	4.	31,990	20,946	99,7	21,2	18,79	24,51	5,72	75,19	0,049813	+ 009
	5.	31,990	21,06	99,80 99,53	21,2	18,63	24,34	5,71	75,46	0,049816 0,049804	+ 012

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
150°	1.	37,083	26,664	150	22	18,42	26,82	8,40	123,18	0,049420	0,000 - 160
	2.	37,083	26,400	150	22	17,70	26,60	7,90	123,40	0,049580	$\pm$ 0
	3.	37,083	27,165	150	22	19,32	27,60	8,28	122,40	0,049510	- 070
	4.	37,083	26,527	150	22	19,5	28,12	8,62	121,88	0,049590	+ 010
	5.	37,083	28,295	150 150	22	18,9	27,0	8,1	123,00	0,049820 0,049580	+ ?

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
200°	1.	32,945	33,400	200	21,3	13,68	22,50	8,82	177,50	0,049820	0,000 - 120
	2.	32,945	33,532	204	21,3	18,20	26,9	8,70	177,10	0,049520	- 420
	3.	32,945	32,903	193	22,4	17,00	25,35	8,35	167,65	0,049480	- 460
	4.	32,945	30,762	203	22,4	13,00	23,5	9,80	179,5	0,049420	+ 480
	5.	32,945	32,457	207 201,4	22,4	14,70	24,0	9,30	183,0	0,050490 0,049940	+ 550

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
250°	1.	32,866	37,622	258	21,3	15,55	26,5	10,95	246,5	0,050849	0,000 + 688
	2.	32,866	38,458	259	21,3	12,75	22,78	10,03	236,22	0,049682	- 479
	3.	32,789	39,139	248	20,6	14,55	23,90	9,35	224,1	0,050832	+ 771
	4.	32,789	39,068	252	20,6	13,8	23,4	9,6	229,6	0,049810	- 351
	5.	32,789	37,738	254,2 254,2	20,6	14,0	23,9	9,9	230,1	0,049633 0,050161	- 528



	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
300°	1.	32,789	39,246	302	21,6	10,5	22,25	11,75	279,75	0,050274	0,000 + 069
	2.	32,789	39,587	303	21,6	11,3	23,40	11,6	279,60	0,050090	+ 115
	3.	32,789	39,403	305	21,6	11,0	22,80	11,8	282,60	0,050177	- 028
	4.	32,789	39,833	305	21,2	11,0	22,66	11,66	282,34	0,050170	- 035
	5.	32,789	39,023	298 302,6	21,2	14,50	26,0	11,50	272,00	0,050318 0,050205	+ 113

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
350°	1.	32,789	39,443	352	20,8	11,3	24,8	13,5	327,2	0,049632	0,000 - 588
	2.	32,789	39,523	344	20,8	11,1	24,4	13,3	319,6	0,050160	- 060
	3.	32,740	38,768	351	21,2	13,2	27,0	13,8	324,0	0,050434	+ 214
	4.	32,740	38,903	353	21,2	13,3	27,05	13,75	325,95	0,050124	- 096
	5.	32,740	38,463	350 350	21,2	14,4	28,3	13,9	321,70	0,050760 0,050220	+ 540

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
400°	1.	32,740	77,567	404	21,2	12,2	20,25	8,05	383,75	0,049763	0,000 - 573
	2.	32,740	73,497	404	21,2	10,10	18,70	8,60	385,30	0,050106	- 230
	3.	32,740	71,712	404	21,2	16,75	25,57	8,82	378,93	0,050981	+ 645
	4.	32,740	72,682	404	21,2	17,70	26,30	8,60	377,70	0,050544	+ 208
	5.	32,740	73,570	404 404	21,2	10,25	18,90	8,65	385,10	0,050327 0,050336	- 009

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
450°	1.	32,740	75,860	440	19,1	12,0	21,15	9,15	418,85	0,050616	0,000 - 228
	2.	32,690	74,202	451	19,1	13,35	22,80	9,45	428,20	0,050093	- 295
	3.	32,690	76,442	451	19,1	14,85	24,05	9,20	426,95	0,050382	- 0,06
	4.	32,684	74,934	442,5	19,1	14,9	24,1	9,20	418,4	0,050076	- 312
	5.	32,684	74,670	448 446,5	19,1	12,80	22,20	9,40	425,80	0,049842 0,050388	- 546

	<i>M</i>	<i>W W</i>	<i>T</i>	<i>tu</i>	<i>ta</i>	<i>tm</i>	<i>tm-ta</i>	<i>T-tm</i>	<i>C</i>	$\Delta$	
500°	1.	32,675	76,822	509	19,4	15	25,4	10,4	483,6	0,050560	0,000 + 306
	2.	32,675	75,692	512	19,4	15,7	26,35	10,65	485,65	0,050886	+ 632
	3.	32,660	77,882	514	19,5	15,19	25,35	10,20	488,66	0,049777	- 477
	4.	32,635	75,912	515	19,5	14,2	24,7	10,50	490,3	0,049815	- 339
	5.	32,635	76,322	512 512,4	19,5	14,1	24,55	10,45	487,45	0,050235 0,050254	- 019

	<i>M. d. Sb.</i>	<i>M. d. Gl.</i>	<i>C. d. Gl.</i>	<i>W. W.</i>	<i>T.</i>	<i>t<sub>u</sub></i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>m</sub></i>	<i>t<sub>m</sub> cor.</i>	<i>t<sub>m</sub> t<sub>a</sub></i>	<i>T-t<sub>m</sub></i>	<i>C</i>	$\Delta$	
500°	1.	32,160	11,007	0,19	137,050	500	20,1	13,21	27,22	27,31	14,02	472,77	0,050100	<sup>0,000</sup> - 396
	2.	32,125	11,230	0,19	129,470	500	20,2	13,55	27,21	27,28	13,73	472,72	0,050630	+ 134
	3.	32,125	11,230	0,19	128,330	500	20,2	11,90	25,73	25,80	13,90	474,20	0,050680	+ 184
	4.	32,125	11,230	0,19	130,88	500	20,2	12,50	26,07	26,16	13,66	473,84	0,050530	+ 034
	5.	32,125	11,230	0,19	129,98	500	20,2	13,20	26,90	26,98	13,78	473,02	0,050540	+ 044
					500							0,050496		

	<i>M. d. Sb.</i>	<i>M. d. Gl.</i>	<i>C. d. Gl.</i>	<i>W. W.</i>	<i>T.</i>	<i>t<sub>u</sub></i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>m</sub></i>	<i>t<sub>m</sub> cor.</i>	<i>t<sub>m</sub> t<sub>a</sub></i>	<i>T-t<sub>m</sub></i>	<i>C</i>	$\Delta$	
550°	1.	32,125	11,230	0,19	133,70	550	23,2	10,80	25,44	25,55	14,75	524,45	0,050630	<sup>0,000</sup> + 013
	2.	32,125	11,230	0,19	134,393	550	23,2	13,50	27,88	28,10	14,60	521,90	0,050610	- 007
	3.	32,125	11,230	0,19	134,950	550	23,2	10,00	24,55	24,64	14,64	525,36	0,050642	+ 025
	4.	32,125	11,230	0,19	133,05	550	22,4	11,30	25,99	26,10	14,80	523,9	0,050580	- 037
	5.	32,125	11,230	0,19	130,96	550	22,4	11,46	26,37	26,49	15,03	523,51	0,050624	+ 007
					550							0,050617		

	<i>M. d. Sb.</i>	<i>M. d. Gl.</i>	<i>C. d. Gl.</i>	<i>W. W.</i>	<i>T.</i>	<i>t<sub>u</sub></i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>m</sub></i>	<i>t<sub>m</sub> cor.</i>	<i>t<sub>m</sub> t<sub>a</sub></i>	<i>T-t<sub>m</sub></i>	<i>C</i>	$\Delta$	
600°	1.	32,067	9,614	0,19	129,51	600	21,2	11,25	26,41	26,54	15,29	573,46	0,050710	<sup>0,000</sup> - 014
	2.	32,067	9,614	0,19	129,56	600	21,2	11,70	26,85	26,97	15,27	573,03	0,050693	- 031
	3.	32,067	9,614	0,19	136,206	600	21,2	10,80	25,93	26,07	15,27	573,93	0,050735	+ 011
	4.	32,052	10,35	0,19	126,49	600	21	11,20	27,35	27,46	16,26	572,54	0,050752	+ 028
	5.	32,052	10,35	0,19	130,53	600	21,3	11,32	26,95	27,08	15,76	572,92	0,050743	+ 019
					600							0,050724		

	<i>M. d. Sb.</i>	<i>M. d. Gl.</i>	<i>C. d. Gl.</i>	<i>W. W.</i>	<i>T.</i>	<i>t<sub>u</sub></i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>m</sub></i>	<i>t<sub>m</sub> cor.</i>	<i>t<sub>m</sub> t<sub>a</sub></i>	<i>T-t<sub>m</sub></i>	<i>C</i>	$\Delta$	
625°	1.	32,052	10,35	0,19	135,005	625	20,80	11,20	26,99	27,10	15,90	597,90	0,050821	<sup>0,000</sup> - 013
	2.	32,052	10,35	0,19	132,01	625	20,80	11,42	27,49	27,62	16,20	597,38	0,050794	- 040
	3.	31,990	9,52	0,19	128,86	625	20,20	11,23	26,99	27,12	15,89	597,88	0,050852	+ 018
	4.	31,990	9,52	0,19	120,85	625	20,40	11,32	28,32	28,43	17,11	596,57	0,050813	- 021
	5.	31,990	9,52	0,19	124,83	625	20,40	11,45	27,76	27,89	16,44	597,11	0,050890	+ 056
					625							0,050834		

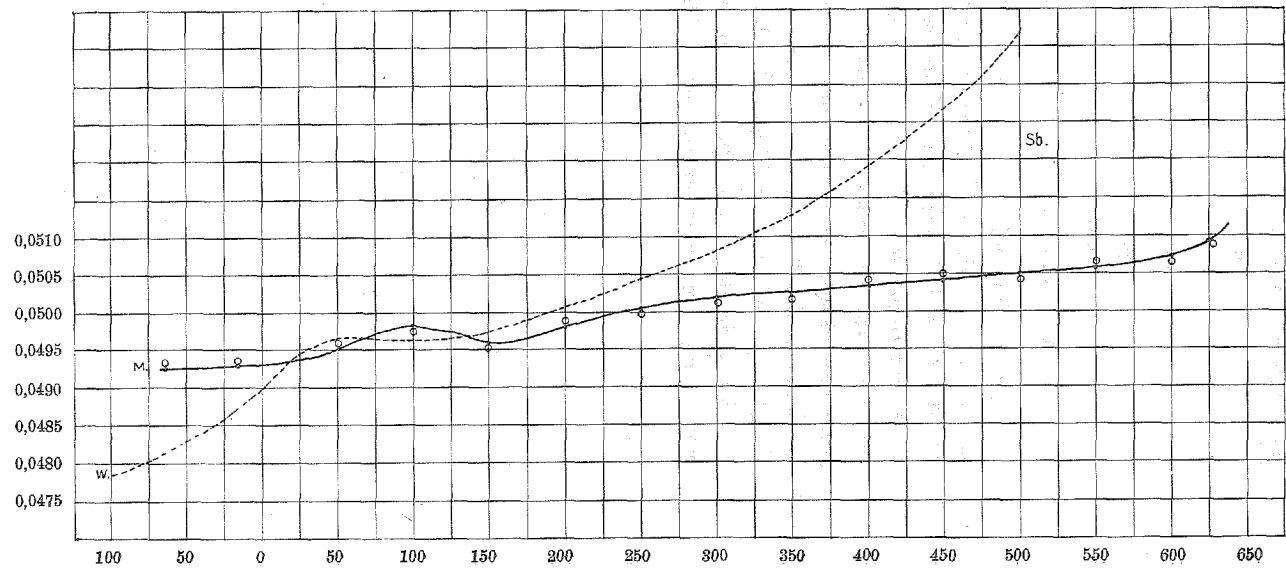
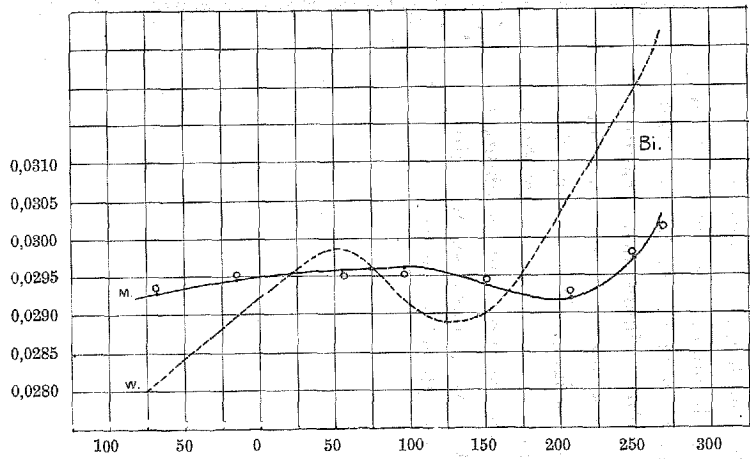
### Schlussfolgerung.

Die im Vorhergehenden gefundenen Gleichungen für die wahre spezifische Wärme des Antimons und Wismuts lassen sich durch die am Ende der Ausführung befindlichen Kurven veranschaulichen. Es enthalten die Abszissen die jeweiligen Temperaturen, auf den Ordinaten sind die spezifischen Wärmen abgetragen. Für beide Kurven ist derselbe Masstab gewählt worden. Die bezeichneten Punkte wurden durch Einsetzen der Werte für die Temperaturen in die Gleichung der wahren spezifischen Wärme erhalten, die  $\circ$  in dieser Art kenntlich gemachten sind durch die Versuche gefunden und zur Kontrolle in die Kurve der wahren spezifischen Wärme eingezeichnet.

Der Verlauf der Antimon-Kurve lässt sich folgendermassen charakterisieren. Von  $-70$  Grad bis  $100$  Grad steigt die Kurve fast gradlinig, um bei  $100$  Grad ein Maximum zu erreichen, was auch durch die Differentiation der oben angeführten Kurvengleichung sich ergibt. Von  $100$  bis  $150$  Grad sinkt sie und erreicht in  $150$  Grad einen Wendepunkt, um dann bis  $600$  Grad beständig zu steigen. Nach dem Schmelzpunkt hin ist ihre Krümmung bedeutend.

Was die Wismut-Kurve betrifft, so verläuft sie von  $-70$  bis  $+100$  Grad schwach aufsteigend. Sie erreicht kurz vor  $100$  Grad gleichfalls ein Maximum und bei  $150$  Grad (ein Minimum) wiederum einen Wendepunkt. Von zirka  $240$  Grad an ist die Kurve stark nach oben gekrümmt.

Zur Erklärung dieses Verlaufes und besonders des auffälligen Maximums bei  $100$  Grad könnte man bei beiden Körpern annehmen, dass es sich hier um einen Übergangspunkt von einer Modifikation zur andern handelt. Wenn man z. B. annimmt, dass das Antimon (resp. Wismut) in zwei Modifikationen existiert, etwa  $Sb A$  und  $Sb B$ , die eine gewisse Umwandlungstemperatur zeigen und ferner die sehr wahrscheinliche Annahme macht, dass die bei höheren Temperaturen stabile Modifikation  $Sb B$  sich unter Wärmeaufnahme aus der Modifikation  $A$  bildet, so ergibt sich folgendes Bild für die Kurve der spezifischen Wärme. Bei niederer Temperatur linearer Verlauf. Beim Umwandlungsintervall muss die zur Umwandlung nötige Energie geliefert werden, daher Anstieg der spezifischen Wärmekurve. Sowie die Hauptmenge umgewandelt ist, nimmt das System dann immer mehr die spezifische Wärme von  $Sb B$  an, die gleich jener von  $Sb A$  sein muss, nur für die höheren Temperaturen mit Berücksichtigung eines kleinen Temperaturkoeffizienten. Die Kurve muss dann also ähnliche Form haben, wie jene eines sich nicht umwandelnden Körpers und beim Umwandlungspunkt mit einer lokalen Erhöhung verbunden sein.



Einen ähnlichen Vorgang konstatierte Pionchon bei seinen Untersuchungen über die spezifische Wärme des Eisens. Er fand dabei nachstehende Werte:

Temperatur	$C =$ mittlere spezifische Wärme
500°	0,17645
700°	0,32431
720° — 1000°	0,21800
1000° — 1200°	0,198870

Das Maximum der Kurve liegt bei 700 Grad.

Vergleichen wir die von mir erhaltenen Kurven weiterhin mit solchen der spezifischen Wärmen anderer Elemente, so lassen sich bei ihnen zwei verschiedene Gruppen unterscheiden. 1. Kurven mit rasch aufsteigendem Verlauf. 2. Kurven, die anfangs fast gradlinig sind und erst bei höheren Temperaturen, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes, ein erhebliches Ansteigen zeigen. Wir sehen, dass die Kurven des Wismuts und Antimons zur zweiten Gruppe gehören. Vergleichen wir zum Schlusse die Resultate meiner Untersuchungen mit denen in der Einleitung, so bemerken wir, dass sie im allgemeinen mit dem dort angegebenen Material übereinstimmen.

---