

Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme des Rubidiums und der spezifischen Wärme des Cadmiums.¹⁾

Von

ELSA DEUSS.

Einleitung.

Im Jahre 1879 stellte R. Pictet²⁾ das Gesetz auf, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der Elemente ihrer Dichte direkt, ihrem Atomgewicht und ihrer Schmelztemperatur umgekehrt proportional ist. Von den Gliedern der Alkaligruppe sind diese physikalischen Grössen für Li, Na, Ka und Cs bereits bestimmt worden. Es war nun von Interesse, zu ermitteln, ob sich das Rb. mit seinen Eigenschaften ebenfalls dem Pictetschen Gesetz unterordnen lässt. Ausser Bunsen³⁾, der das Rb. 1860 auf spektralanalytischem Wege entdeckte und dann im selben Jahre seine Dichte (1,522 bei 15° C.) und seine Schmelztemperatur (38,5° C.) bestimmte, haben sich in späterer Zeit nur zwei Experimentatoren mit diesem Metall beschäftigt. Erdmann und Köthner⁴⁾ untersuchten mit grosser Sorgfalt ebenfalls seine Dichte und Schmelztemperatur; ihre Resultate stehen in völliger Übereinstimmung mit den Bunsenschen. Im Jahre 1900 erschien eine Arbeit von M. Eckardt⁵⁾ über den Volumensprung des Rb. bei der Schmelztemperatur, welche er bei 37,8° C. fand. Hiermit ist die über das Rb. bestehende Literatur schon erschöpft; kalorimetrische Untersuchungen dieses Metalles existieren bis jetzt noch keine. Ich stellte mir die Aufgabe, den Wärmeausdehnungskoeffi-

¹⁾ Die vorliegende Arbeit lag druckfertig als Promotionsschrift vor, als die Verfasserin einem tragischen Schicksal erlag; sie starb am 30. Januar 1911. Die Untersuchung bildet ein schönes Denkmal des arbeitsfreudigen Sinnes, der Gewissenhaftigkeit und des wissenschaftlichen Interesses der Verstorbenen. A. Kleiner.

²⁾ C. R. 1879 T. 88, p. 855. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist etwa von der Art derjenigen des Dulong-Petitschen Gesetzes.

³⁾ Liebigs Annalen, Bd. 125, p. 368.

⁴⁾ Liebigs Annalen, Bd. 294, p. 55.

⁵⁾ Annalen der Physik, Bd. I, p. 790.

zienten und die spezifische Wärme dieses Metalles zu ermitteln und verband hiermit wegen der soeben erwähnten Diskrepanz der Schmelztemperatur eine Revision des Schmelzpunktes. Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. A. Kleiner.

I. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Rubidiums.

Der Weg, den ich bei der Untersuchung des Rb. einzuschlagen hatte, war mir zum Teil durch die chemischen Eigenschaften des Elementes gegeben, vor allem durch die ausserordentlich ausgeprägte Neigung des Metalles zur Oxydation und zwar nicht nur im Wasser, sondern schon in Luft, welche das Arbeiten mit diesem Körper wesentlich erschwert. Die Ermittlung des linearen Ausdehnungskoeffizienten war infolge dieser Eigenschaft von vornherein unmöglich. Von den beiden Methoden, der Dilatometer- und der hydrostatischen Methode, mittelst welcher der kubische Ausdehnungskoeffizient bestimmt wird, wählte ich die erste, als die für meinen Zweck geeignetere. Vor allen Dingen hatte ich das Rb. vor Sauerstoff aufs Peinlichste zu schützen. Um es von seiner ursprünglichen Glashülle, in die es vom Lieferanten eingeschmolzen war, zu befreien, musste es aus derselben herausgeschnitten und direkt in das Dilatometer gebracht werden, während sich alles, auch das Dilatometer unter Paraffinöl befand. Meine Aufgabe bestand nun darin, den Ausdehnungskoeffizienten des in Paraffinöl befindlichen Rb. zu bestimmen. Um dies zu ermöglichen, musste ich in erster Linie denjenigen des Öls kennen. Bekanntlich kann bei dem von mir angewandten Verfahren der wahre Ausdehnungskoeffizient einer Flüssigkeit nicht direkt ermittelt werden; vielmehr haben wir für ihn die Beziehung:

$$(1) \quad \alpha = \beta + \gamma,$$

worin α den wahren, β den scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten der Füllflüssigkeit, γ den Glasausdehnungskoeffizienten bedeuten. Zunächst hatte ich also die Glasausdehnung zu bestimmen.

Das mir zur Verfügung stehende Dilatometer war ein, mit Stopfen oben verschliessbares Glasgefäss mit daran angesetzter, nach oben umgebogener Kapillare¹⁾. Diese Kapillare war in 35 Centimeter-Skalenteile eingeteilt, diese wieder in Millimeter, so dass die Hundertstelskalenteile noch ziemlich genau geschätzt werden konnten. Vor dem Gebrauch hatte ich das Volumen der einzelnen Dilatometerteile durch Auswägen mit gut ausgekochtem Quecksilber bestimmt. Die Be-

¹⁾ Vide Dissertation von August Thum, 1906, pag. 65.

stimmung der Glasausdehnung erfolgte, indem ich das Dilatometer bei einer bestimmten Temperatur bis zu einem bestimmten Skalenteil mit Hg angefüllt, in einem Wasserbad erhitze und die Niveauänderung des Hg-Fadens bei der neu erreichten Temperatur feststellte. Die Temperaturen wurden an einem Hg-Thermometer bestimmt, das die zehntel Grade genau abzulesen, die hundertstel Grade noch zu schätzen gestattete. Mittelst eines Rührers sorgte ich dafür, dass Thermometer- und Dilatometergefäß, die sich dicht neben einander befanden, von Wasser gleicher Temperatur umgeben waren. Die Berechnung ergab sich nach folgender Formel:

$$(2) \quad V_{t_1} (1 + \alpha(t_2 - t_1)) = (V_{t_1} + \Delta V) (1 + \gamma(t_2 - t_1)).$$

Dabei bedeutet:

V_{t_1} das Volumen des Hg bei der Temperatur t_1 .

α den wahren Ausdehnungskoeffizienten des Hg.

$t_2 - t_1$ die Temperaturdifferenz des Erhitzungsintervalls.

ΔV die scheinbare Volumenzunahme des Hg im Erhitzungsintervall.

γ den wahren Glasausdehnungskoeffizienten.

Die numerische Berechnung ergab sich aus dem Mittel zweier Versuche zwischen $0^\circ - 20,11^\circ$ und $0^\circ - 40,83^\circ$ C.; die hierfür notwendigen Daten waren:

Bei 0°	zeigte der Hg-Meniskus auf	10,70
" $20,11^\circ$	" " "	14,95
" $40,83^\circ$	" " "	19,37.

α setzte ich nach Wüllner $0,00018140^1)$ von $0^\circ - 20^\circ$, $0,00018166$ von $0^\circ - 40^\circ$. Das Volumen eines Centimeter-Skalenteils hatte ich zu $0,0106$ cm³, das Volumen des Dilatometers bis zum Nullpunkt der Teilung zu $14,393$ cm³ bei zirka 18° C. bestimmt. Ich fand für γ $0,00002656$.

Zur Bestimmung des wahren Ausdehnungskoeffizienten des Paraffinöls ging ich aus von der Gleichung:

$$(3) \quad (V_{t_1} + \Delta V) (1 + \gamma(t_2 - t_1)) = V_{t_1} (1 + \alpha(t_2 - t_1)).$$

Hier haben die Grössen dieselbe Bedeutung, wie in Gleichung (2), nur bezieht sich α in diesem Falle auf Paraffinöl als Füllflüssigkeit. Auch Vorgehen, Einrichtung und Berechnung waren bei dieser Untersuchung genau dieselben wie oben. Für den Ausdehnungskoeffizienten des Öls erhielt ich $0,000761$.

¹⁾ Winkelmann: Handbuch der Physik, pag. 88, 1906.

Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten des in Öl befindlichen Rb. wurde das Dilatometer, welches das Rb. samt der Flüssigkeit enthielt, in einem Paraffinölbad einer Temperaturänderung ausgesetzt. Bei der Berechnung des wahren Ausdehnungskoeffizienten des Rb. hielt ich mich an die Formel:

$$(4) (V_{t_1} + \Delta V)(1 + \gamma(t_2 - t_1)) = V_{t_1 Rb}(1 + \alpha(t_2 - t_1)) + V_{t_1 P}(1 + \alpha_P(t_2 - t_1)),$$

wobei bedeuten:

V_{t_1} das Volumen von Rb. + Öl bei der Temperatur t_1 .

ΔV die scheinbare Volumenzunahme des Rb. + Öl im Erhitzungsintervall.

γ den Glasausdehnungskoeffizienten.

$V_{t_1 Rb}$ das Volumen des Rb. bei der Temperatur t_1 .

α den wahren Ausdehnungskoeffizienten des Rb.

$V_{t_1 P}$ das Volumen des Paraffinöls bei der Temperatur t_1 .

α_P den wahren Ausdehnungskoeffizienten des Öls.

Die Grössen V_{t_1} , ΔV , t_2 und t_1 wurden an Dilatometer und Thermometer direkt abgelesen; α_P und γ hatte ich schon bestimmt.

Um nun $V_{t_1 Rb}$ und damit die Masse des in Paraffinöl befindlichen Rb's, deren Kenntnis mir auch für meine späteren kalorimetrischen Untersuchungen notwendig war, zu erhalten, ging ich auf folgende Weise vor: Ich wog einmal das Dilatometer bis zu einem bestimmten Teilstrich mit Öl (P), ein zweites Mal bei derselben Temperatur bis zum selben Teilstrich mit Rb. + Öl (P') gefüllt. Es bestehen dann im vorliegenden Fall die Beziehungen:

$$(5) \quad V_{t_1 Rb} + V_{t_1 P} = V_{t_1},$$

$$(6) \quad V_{t_1 Rb} = \frac{P' - P}{d_{t Rb} - d_{t P}}.$$

In Gleichung (6) bedeuten:

P' das Gewicht von Öl + Rb.

P " " " " allein.

d_{Rb} die Dichte des Rb. bei t° C.

d_P " " " Öls " " "

P und P' hatte ich durch Wägung zu 12,862 gr resp. 17,292 gr gefunden. Die Dichte des Öls bestimmte ich nach der Auftriebsmethode, wobei die hierbei nötigen Reduktionen auf den leeren Raum und auf Wasser von 4° C. angebracht wurden. Ich fand sie zu 0,878 bei 18° C., während A. Thum ¹⁾ hierfür 0,875 fand. Die Dichte

¹⁾ Inaugural-Dissertation, 1906, Zürich.

des Rb. wurde von Bunsen zu 1,522 bei 15° C. gefunden. Durch Einsetzung des Ausdehnungskoeffizienten des Rb., dessen ungefähren Wert ich vorläufig aus den Angaben der Arbeit von Eckardt zu 0,0002837 berechnet hatte, fand ich die Dichte des Rb. bei 17,5° C. zu 1,521 nach der Gleichung:

$$d_{t,Rb} = \frac{d_{0,Rb}}{1 + \alpha(t_2 - t_1)}$$

Dabei ist die Annahme gemacht, dass es sich in allen Fällen um chemisch reines Rb. handelt.

Somit waren mir alle Grössen für (6) gegeben; für $V_{t_1,Rb}$ erhielt ich 6,930 cm³. Dabei hatte ich allerdings den Wert der Dichte des Öls bei 18° C. eingesetzt, doch liegt der Fehler unterhalb der Beobachtungsfehlergrenze. $V_{t_1,Rb} \cdot d_{t_1,Rb}$ ergibt für die Masse des Rb's den Wert 10,480 gr, welche Grösse ich bei meinen späteren kalorimetrischen Untersuchungen verwandte. Aus Gleichung (5) erhielt ich $V_{t_1,P}$, womit mir alle notwendigen Grössen zur Berechnung von α nach Gleichung (4) gegeben waren. Die numerische Berechnung geschah beispielsweise nach folgenden Angaben:

Bei 1,62° zeigt der Meniskus des Öls auf 3,40
 „ 17,5° „ „ „ „ „ 14,30.

$$V_{t_1} = 14,545; \quad V_{t_1,Rb} = 6,930; \quad V_P = 7,615; \quad \Delta V = -0,11554;$$

$$t_1 = 17,5^\circ; \quad t_2 = 1,62; \quad t_2 - t_1 = -15,88; \quad \alpha = 0,000270.$$

Als Mittelwert aus vier Versuchen, deren Resultate die maximale Differenz von 4% zeigten, fand ich für den Ausdehnungskoeffizienten des Rb. 0,0002686. Dieses Ergebnis stimmt angenähert überein mit demjenigen, das ich für die Reduktion der Dichte von 15° auf 17,5° vorläufig aus der schon erwähnten Arbeit von Eckardt über die Bestimmung des Volumensprungs bei der Schmelztemperatur zu 0,0002837 berechnete; doch ist hierbei die Glasausdehnung nicht berücksichtigt.

Mit dem von mir ermittelten Wert des Ausdehnungskoeffizienten steht das Rb. in der Reihe der Alkalimetalle zwischen Ka und Cs, also an dem Platze, der den im Eingang erwähnten Beziehungen entspricht.

Im Folgenden stelle ich die für die Glieder der Alkaligruppe bekannten Grössen: absolute Schmelztemperatur T , Ausdehnungskoeffizient α , spez. Gewicht s und Atomgewicht a zusammen:

	α	a	s	T
Li	0,0001801	7,03	0,59	180 + 273 = 453
Na	0,0002163	23,05	0,9735	97,6 + 273 = 370,6
K	0,0002498	39,15	0,875	62,8 + 273 = 335,8
Rb	0,0002686	85,4	1,522	38,5 + 273 = 311,5
Cs	0,0003948	133,0	2,4	26,5 + 273 = 299,5

Die Form, in die R. Pictet sein Gesetz fasste, ist: $\frac{T \cdot \alpha}{\sqrt{\frac{s}{a}}} = c$,

wobei er für die Konstante c den Wert 3,5 erhielt. Berechnet man diese Konstante mittelst den in obiger Tabelle angegebenen Grössen, so erhält man folgende Reihe:

c für Li	= 4,015
c „ Na	= 4,959
c „ K	= 6,416
c „ Rb	= 6,901
c „ Cs	= 9,712

aus welcher sich die Gesetzmässigkeit ergibt, dass der Pictetsche Quotient für die Alkaligruppe mit zunehmendem Atomgewicht zunimmt, also keineswegs eine Konstante ist.

H. F. Wiebe¹⁾ weist darauf hin, dass in den natürlichen Gruppen oft die Werte des Quotienten $\frac{\alpha \cdot a}{s}$, d. i. Ausdehnungskoeffizient mal Atomvolumen nahezu einfache Verhältnisse zeigen. Das ist auch für die Alkaligruppe der Fall: Es verhält sich $\frac{\alpha a}{s}$ für Li : Na : K : Rb : Cs wie 1 : 3 : 5 : 7 : 10 (9).

II. Bestimmung der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme des Rubidiums.

Die ausserordentlich leichte Oxydierbarkeit des Rubidiums lässt es begreiflich erscheinen, dass über spezifische Wärme und Schmelzwärme dieses Elementes bisher keine Angaben vorliegen. Die Stellung, welche dem Körper im periodischen System zukommt (5^{tes} Maximum des Atomvolumens), liess es aber wünschenswert erscheinen, diese Grössen zu ermitteln, um die bekannten Gesetze betreffend spezifische Wärme und Schmelzwärme auf ihre Anwendbarkeit auch auf das Rb. zu prüfen und dies war für mich der Grund, diese etwas schwierigen und weitläufigen Messungen durchzuführen.

Versuchsmethode.

Für alle auszuführenden kalorimetrischen Messungen kam die Mischungsmethode in Anwendung, wobei mir Paraffinöl als Kalorimeterflüssigkeit dienen musste. Das Temperaturintervall meiner Untersuchung musste eingeschränkt bleiben zwischen 20°—50°, was durch die Eigenschaften des Paraffinöls bedingt ist, in welchem die Substanz stets verbleiben musste.

¹⁾ Bericht der chem. Gesellschaft, Band 11, pg. 610, 1878.

Um Schmelzwärmen zu messen, wird man im allgemeinen von folgender Gleichung ausgehen müssen:

$$(1) \quad M \cdot c_e (T - T_0) + M \cdot \varrho + M c_f (T_0 - \tau) = \Sigma w (\tau - t_1).$$

In dieser Gleichung bedeutet:

- M die Masse des Körpers.
 c_e „ spezifische Wärme des liquiden Körpers.
 T „ Erhitzungstemperatur.
 T_0 „ Schmelztemperatur (für Rb. $38,5^\circ$).
 ϱ „ Schmelzwärme.
 c_f „ spezifische Wärme des festen Körpers.
 τ „ korrigierte Mischungstemperatur im Kalorimeter.
 Σw „ Summe der Wasserwerte des Kalorimeters.
 t_1 „ Anfangstemperatur im Kalorimeter.

Die linke Seite der Gleichung (1) gibt erstens die von dem flüssigen Körper bis zur Schmelztemperatur, zweitens die während des Erstarrens und zuletzt die vom Schmelzpunkt bis zur Mischungstemperatur von der Substanz abgegebene Wärmemenge, deren Summe ja gleich der vom Kalorimeter aufgenommenen sein muss. Gleichung (1) nach ϱ aufgelöst, gibt dann die Schmelzwärme.

Unbekannte Grössen in der Gleichung sind aber auch c_e und c_f und im Wasserwert des Kalorimeters auf der rechten Seite der Gleichung steckt als weitere zu bestimmende Grösse die spezifische Wärme des Paraffinöls, welches als Kalorimeterflüssigkeit verwendet werden musste; dies erforderte des Weiteren die Bestimmung der spezifischen Wärme eines Silberstücks in dem verwendeten Temperaturintervall. Da das untersuchte Rubidium beständig in einem Gefäss mit Öl verbleiben musste, so war endlich noch durch besondere Versuche die spezifische Wärme des Gefässmaterials — es war Glas — zu ermitteln. Es waren also durch Versuche zu messen:

1. Die spezifische Wärme des Öls für verschiedene Temperaturen.
2. „ „ „ „ Silbers „ „ „
3. „ „ „ „ Glases „ „ „

Dann erst konnte an die Versuche mit dem Rubidium gegangen werden.

1. Untersuchung des Öls.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme dieses Öles ist erschwert einmal durch seine geringe Wärmeleitungsfähigkeit, sodann durch seine grosse Zähigkeit; bei -17° ist es fest, bei 15° noch dickflüssig, erst von 30° ab leichtflüssig. Diese beiden Eigenschaften erschweren eine rasche Ausglei- chung der Temperaturen im Kalorimeter,

und es wurde daher, um diesem Umstand Rechnung zu tragen, folgendes Verfahren eingeschlagen: Das zur Aufnahme des Öls verwendete Kalorimetergefäß war ein zirka 2 cm weites Rohr aus dünnwandigem Kupferblech mit seitlicher Erweiterung für das Thermometer. In dasselbe wurde ein Silberzylinder von bekannter Masse und Temperatur eingesenkt und unter ausgiebigem Rühren die Mischungstemperatur ermittelt; dabei diente der Vergleichskörper aus Silber selbst als Rührer, indem sein Durchmesser um weniges geringer war, als derjenige des Kalorimeters; durch ein aufgesetztes Blechscheibchen, das den Rand des Kalorimeterrohres fast berührte, konnte der Effekt des Rührens noch weiter verstärkt werden. Bei den tieferen Temperaturen musste die durch die Reibung erzeugte Wärme durch besondere Versuche bestimmt und in Rechnung gezogen werden; bei Temperaturen in der Nähe von 30° konnte von der Berücksichtigung dieser Korrektur Umgang genommen werden.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Öls zwischen 15° bis 20° wurde der Silberzylinder in doppelwandigem Wasserdampf-Heizapparat auf die momentane Siedetemperatur des Wasserdampfs erhitzt und sodann in das Kalorimeter von bekannter Anfangstemperatur eingebracht, und darauf die Mischungstemperatur und die zur Ermittlung der Strahlungs-Korrektur nötigen Abkühlungstemperaturen abgelesen.

Für die Bestimmung der spezifischen Wärme zwischen 25° — 30° wurde das Kalorimeter im Luftbad auf die Anfangstemperatur von 30° gebracht und das mit Eis auf 0° abgekühlte Silber eingeworfen, wobei wieder die nötigen Temperatur- und Massenbestimmungen auszuführen waren.

2. Untersuchung des Silbers.

Bei den soeben beschriebenen Bestimmungen hatte ich einstweilen für das Ag den von Bunsen gefundenen Wert der spezifischen Wärme 0,0559 eingesetzt. Da nun in der Literatur mehrere von einander abweichende Angaben (Pionchon fand 0,0581, Naccari 0,0556, Byström 0,0573 bei 50° C.) bestehen, sah ich mich veranlasst, das Ag bei den für mich in Betracht kommenden Temperaturen ebenfalls auf diese Grösse hin zu untersuchen.

Spezifische Wärme des Silbers zwischen 100 — 20° C. Der Silber-Zylinder, der mir bei obigen Versuchen als Vergleichskörper diente, wurde im Wasserdampf erhitzt und in ein Wasserkalorimeter gebracht. Bei der Berechnung setzte ich als Einheit die spezifische Wärme des Wassers bei 15° C.

Spezifische Wärme des Silbers zwischen $+20^{\circ}$ u. -20° C. Bei diesen Versuchen wurde das Silber auf -20° abgekühlt. Diese

Temperatur wurde mit fein geschabtem Eis und Kochsalz hergestellt. Ich nahm dabei auf drei Gewichtsteile Schnee einen Gewichtsteil Salz, wobei die Temperatur beliebig lang konstant gehalten werden konnte. Um das Innere der Röhre, welche das Silber aufnahm, vollkommen frei von Wasserdampf zu halten, steckte ich durch den untern Pfropfen eine Kapillare, die sich nach oben in ein becherartiges Gefäss erweiterte. Dieses füllte ich dann mit Ca Cl_2 als Trockenmittel. Ein ebensolches Gefäss durchsetzte den oberen Kork. Durch die Kapillare desselben führte ich einen Draht, der unten zu einem Haken leicht umgebogen war, an dem der Ag-Zylinder angehängt wurde. Ertheilte man dem Draht einen seitlichen Ruck, so glitt das Ag an dem Haken herunter und fiel in das untergestellte Kalorimeter. Um jeden Luftzutritt zur Röhre von oben zu verhindern, goss ich etwas Quecksilber in die oben befindliche, becherförmige Erweiterung der Kapillare. Ferner musste ich darauf achten, dass sich während des Transportes durch die Luft kein Eisbeschlag auf dem Ag niedersetzte, da dieser dem Kalorimeter Wärme entzogen hätte, die Resultate also zu gross ausgefallen wären. Diese Fehlerquelle vermied ich dadurch, dass ich für den Versuch das Kalorimeter dicht unter die Öffnung des Apparates brachte; das brachte freilich mit sich, dass beim Einwerfen des Körpers das Kalorimeterthermometer für einen kurzen Moment entfernt werden musste, was Anlass zum Anbringen einer kleinen Korrektion gab; dieselbe ist in der Tabelle mit k angegeben.

3. Untersuchung des Glases.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Glases wurden zirka 8 gr Glassplitter in einem Metallkörnchen in das Wasserkalorimeter gebracht nach Herstellung einer Anfangstemperatur einmal von zirka 100° durch Heizen im Wasserdampf und ferner einer Anfangstemperatur von zirka 140° in erhitztem Ölbad; es konnte so die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des verwendeten Glases von der Temperatur mit genügender Genauigkeit festgelegt werden.

4. Untersuchung des Rb.

Während aller Untersuchungen, die ich mit dem Rb. ausführte, befand sich dasselbe ganz in einer schützenden Schicht Paraffinöl. Bei den Versuchen für die Messung der spezifischen Wärme des Rb. zwischen $15-35^\circ$ war das Metall mit einer geringen Menge Öl aus dem Dilatometer, das ich zur Volumenbestimmung des Rb. gebraucht hatte, in eine Cu-Kapsel gebracht und eingelötet worden. Ein Al-Stiel war an dem vorstehenden Rande des Deckels befestigt. Die Erhitzungstemperatur 35°C. wurde in einem grossen Cu-Gefäss von

30 cm Höhe und 18 cm Durchmesser, das mit Paraffinöl gefüllt war, genügend lange Zeit konstant gehalten.

Bei den Versuchen mit der Anfangstemperatur 41° u. 51° C. (über der Schmelztemperatur) platzte die Kapsel, in die das Rb. eingelötet war, und es drang etwas von dem Metall heraus; es musste das Metall umgegossen, gereinigt und von neuem im Dilatometer nach dem oben angegebenen Verfahren seine Masse bestimmt werden. In der Folge wurde davon abgesehen, das Metall in eine Kupferkapsel einzuschliessen, auch u. a. aus dem Grunde, weil beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in geschlossener Kapsel infolge der starken Ausdehnung des Öls und daheriger Drucksteigerung in der Kapsel Schmelztemperatur und Schmelzwärme geändert worden wären. Das Rubidium wurde, nachdem einmal seine Masse bestimmt war, in ein offenes, dünnwandiges, ebenfalls gewogenes Glasgefäss mit etwas Paraffinöl gebracht und bei jedem Versuch das Gesamtgewicht bestimmt; variabel war also dabei nur das bei den Versuchen im Glasgefäss mitgenommene Ölgewicht. Um ein Zerspringen des Glasgefässes beim Schmelzen des Rubidiums zu vermeiden, wurde darauf geachtet, die Erwärmung und damit das Schmelzen von oben beginnen zu lassen.

Über die, bei diesen kalorimetrischen Messungen verwendeten Instrumente sei Folgendes erwähnt:

Die Thermometer.

Alle Temperaturen wurden mit Hg-Thermometern bestimmt. Für die Anfangstemperaturen des Versuchskörpers wurden folgende Thermometer benutzt: Für die Temperaturen 35° , 41° und 51° ein bis 52° zeigendes Baudin-Thermometer, das seit dem Jahre 1886 im Gebrauch steht; sein Eispunkt zeigte sich nach meiner eigenen Aichung fix. Für die Versuche bei 41° und 51° musste ich eine Korrektur wegen des herausragenden Hg-Fadens anbringen, die ich nach der im Beisein angegebenen Formel ausführte. Es war in zehntel Grade eingeteilt, die hundertstel Grade liessen sich ziemlich genau schätzen. Für 140° stand mir ein bis 300° gehendes Thermometer zur Verfügung, das nur ganze Grade zeigte. Zur Messung von -20° verwendete ich ein Toluol-Thermometer, das ganze Grade zeigte. Die zehntel Grade konnten noch genau geschätzt werden und Nullpunkt und Nullmarke stimmten miteinander überein. Zur Messung der Kalorimetertemperatur diente ein äusserst feines Hg-Thermometer von Baudin. Das Kapillarrohr hatte einen Durchmesser von 3 mm. Das Gefäss war zylindrisch und sehr dünnwandig. Die Skala reichte von 0 bis 31° C. Zwischen 0° und 10° C. war eine Erweiterung der Kapillare angebracht, wodurch es bedeutend verkürzt und eine

Korrektion für den herausragenden Hg-Faden vermieden wurde. Es war in zehntel Grade geteilt; die hundertstel Grade konnten mit genügender Genauigkeit abgelesen werden. Das Thermometer zeigte eine gegebene Temperatur schon nach 5 Sekunden an. Sein Nullpunkt erwies sich im Laufe meiner Untersuchungen als nicht konstant. Er sank um $0,09^{\circ}\text{C}$. Zur Messung der Aussentemperatur verwendete ich ein weniger feines Thermometer, das nur in fünftel Grade eingeteilt war und bis 40° zeigte.

Das Kalorimeter.

Am zweckmässigsten ist es, bei den Versuchen im Kalorimeter eine Temperaturdifferenz von nicht unter 5° und nicht über 10° herzustellen. Bei kleineren Temperaturdifferenzen wird deren Messung zu unsicher, bei grossen machen sich die unsicheren Korrekturen wegen des herausragenden Hg-Fadens des Thermometers und der Strahlungswärme zu stark geltend.

Ich musste zwei Kalorimeter von verschiedenen Volumina verwenden: dasjenige bei den Versuchen bei $35\text{--}20^{\circ}$ für Rb. und bei $30\text{--}25^{\circ}$ für das Öl war von bedeutend kleinerem Durchmesser, als dasjenige für die übrigen Versuche, da ich mit dem grösseren Kalorimeter keine genügende Temperatursteigerung erreicht hätte. Sie waren aus dünnem Kupferblech gefertigt und zylindrisch geformt. Eine seitliche Ausbuchtung mit zwei kleinen Ösen nahm das Thermometer auf. Auf diese Weise konnte der erhitzte Körper während des Rührens nicht an das Thermometer gelangen, was natürlich unrichtige Temperaturangaben zur Folge gehabt hätte. Der Wasserwert des Kalorimeters wurde bestimmt als die Summe der Wasserwerte aus verwendetem Kupfer und Lötzinn.

5. Ausführung der Versuche und ihre Berechnung.

Für die spezifische Wärme eines Körpers, der seinen Aggregatzustand nicht ändert, besteht die Beziehung:

$$(2) \quad (c \cdot m + \Sigma k)(\tau - t) = (C \cdot M + \Sigma w)(T - \tau).$$

Hierin bedeutet: M die Masse des erhitzten Körpers (Silber, Glas oder Rb.), C die mittlere spezifische Wärme desselben zwischen t° und τ° , c die mittlere spezifische Wärme der Mischungsflüssigkeit zwischen t und τ , Σk den Wasserwert des Kalorimeters und seiner Bestandteile; derselbe besteht aus dem des Kupfers und Zinns des Kalorimeters und dem des Öls und des Thermometers. Letzteren bestimmte ich nach der Formel $0,46 \cdot v$, wo v das Volumen des gebrauchten Teils des Thermometers bedeutet; v wird aus der Zunahme

des Gewichtes eines Gläschens mit Wasser bestimmt, welches so auf eine Wagschale gesetzt wird, dass sich der gebrauchte Teil des Thermometers im Wasser befindet; m bedeutet das Gewicht der Flüssigkeit im Kalorimeter, das zweckmässig nach dem Versuch bestimmt wird, um einen etwaigen Fehler infolge Ausspritzens der Flüssigkeit beim Fallen des Körpers zu vermeiden.

T ist die Erhitzungstemperatur des Versuchskörpers,

Σw der Wasserwert der Kapsel, des Öls und event. des Rührdrahtes, wo dieser nicht infolge zu geringen Wasserwertes vernachlässigt werden kann,

t die Anfangstemperatur im Calorimeter. Ich fand sie durch Beobachtung des Ganges des Thermometers eine Zeitlang vor dem Eintauchen des Körpers. Es ist t gleich $t_n + v$, wenn sich die Temperatur pro Ablesungsintervall um v Grad ändert, wo v der Mittelwert der einzelnen Ablesungen ist. t_n ist die letzte Ablesung vor dem Eintauchen.

Hatte ich t festgestellt, so wurde der Rührer beiseite gelegt, die erhitzte Substanz aus möglichst geringer Entfernung rasch durch die Luft ins Kalorimeter gebracht und nun mit dem an dem Körper angebrachten Draht weiter gerührt. Die Ablesungen am Kalorimeter-Thermometer wurden alle 15 Sekunden gemacht.

τ ist die korrigierte Mischungstemperatur; diese bedurfte zweier Korrekturen. Erstens strahlt das Kalorimeter während des Versuches nach aussen Wärme aus, die für die Mischung verloren geht. Im allgemeinen suchte ich durch Anwendung des Rumfordschen Kunstgriffes die Strahlungskorrektur möglichst klein zu halten. Ihre Berechnung geschah nach der im Lehrbuch der Physik von Chwolson Bd. III, p. 202 angegebenen Methode. Ich begnüge mich damit, hier nur die Schlussformel anzugeben:

$$\Delta \tau = \left(\frac{\Theta_0 + \Theta_1}{2} - \tau_1 + \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} - \tau_2 + \dots + \frac{\Theta_{n-1} + \Theta_n}{2} - \tau_n \right) \frac{\eta}{\vartheta - \tau}.$$

Hier bedeuten: $\frac{\Theta_0 + \Theta_1}{2} - \tau_1$, $\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} - \tau_2$ den mittleren „Temperaturüberschuss“ der Aussentemperatur über die Temperatur des Kalorimeters für die einzelnen Ablesungs-Intervalle in der ersten Periode; $\frac{\eta}{\vartheta - \tau}$ die Erniedrigung der Kalorimeter-Temperatur in der zweiten Periode für einen „Temperaturüberschuss“ von 1° pro Ablesungsintervall. Die zweite Korrektur bestand darin, dass ich die Reibungswärme, die ich infolge des Rührens dem Öle zuführte, wieder zu subtrahieren hatte. Bei der experimentellen Bestimmung dieser Reibungswärme ging ich folgendermassen vor: Ich liess das Kalori-

meter mit dem Körper und der beim Versuch gebrauchten Ölmasse viele Stunden ruhig im Wärmemantel stehen und wartete einen Zeitpunkt ab, bei dem die Zimmertemperatur mit der vom Kalorimeter-angegebenen Temperatur möglichst genau übereinstimmte. Dann rührte ich mit der beim Versuch angewandten Rührgeschwindigkeit solange, wie der Versuch bis zur Erreichung der Mischungstemperatur gedauert hatte. Ich erhielt dann beispielsweise folgende Ablesungsreihe:

18,74 Der erste rasche Temperaturanstieg ist darauf zurück-
 18,78 zuführen, dass die Teilchen einer Flüssigkeit sich bei völliger
 78 Ruhe derselben so anordnen, dass sich die spezifischen leichteren,
 78 d. h. die wärmeren an der obersten Schicht ansammeln. Durch
 79 Reibung sind also nur $18,81 - 18,78^\circ = 0,03^\circ \text{C.}$ erzeugt, die
 79 ich von der Mischungstemperatur zu subtrahieren hatte.
 79 Die spezifische Wärme des flüssigen Rb. berechnete ich
 80 auf folgende Weise: Die Wärmemenge, die das Metall ab-
 80 gibt von T_1 resp. T_2 bis τ , wenn T_1 und T_2 grösser als die
 81 Schmelztemperatur T_0 , ist:

$$(3) M \cdot C_e (T_1 - T_0) + M \cdot \rho + M \cdot c_f (T_0 - \tau) + \Sigma k (T_1 - \tau) = \Sigma w (\tau - t)$$

$$(4) M \cdot C_e (T_2 - T_0) + M \cdot \rho + M \cdot c_f (T_0 - \tau) + \Sigma k' (T_2 - \tau) = \Sigma w' (\tau - t')$$

Der Sinn der einzelnen Buchstaben ergibt sich aus Gleichung (1). Durch Subtraktion der Gleichung (4) von (3) erhielt ich:

$$M \cdot c_e (T_1 - T_2) + \Sigma k (T_1 - \tau) - \Sigma k' (T_2 - \tau) = \Sigma w (\tau - t) - \Sigma w' (\tau - t').$$

Wie ersichtlich, ergibt sich so die spezifische Wärme des flüssigen Metalls sowohl unabhängig von der Schmelzwärme, als auch von der spezifischen Wärme des festen Metalles. Zur numerischen Berechnung verwendete ich die Tabellen VIII und IX, indem ich die Wärmemengen von Tabelle IX so verschob, dass die Mischungstemperatur mit derjenigen von VIII zusammenfiel. Die spezifische Wärme des flüssigen Metalls ergab sich zu 0,1240. Die Schmelzwärme kann man nach Gleichung (3) aus den Angaben der Tabellen VIII oder IX finden. Ich verwendete zu ihrer Berechnung die Versuchsreihe IX, da hier T der Schmelztemperatur näher liegt, als bei VIII und somit der Einfluss der spezifischen Wärme des flüssigen Metalles auf die Schmelzwärme ein geringerer ist, als bei VIII. Für ρ fand ich im Mittel aus vier Versuchen 6,1 gr. cal.

Um eine Kontrolle über die Übereinstimmung der einzelnen Versuche innerhalb einer Gruppe zu haben, setzte ich zunächst in den Tabellen VIII und IX $c_e = c_f$ und berechnete dann die Schmelzwärme ρ . Da diese so berechneten Schmelzwärmen nicht den endgültig gefundenen Wert angeben, setzte ich sie in den Tabellen in Klammern.

Versuchsreihe für die spezifische Wärme des Rb. zwischen 20–35° C.

	Σw	Σk	τ	t	T	$\tau - t$	r	s	$c \cdot m$	M	C
VII	1,059	1,1896	19,98	17,73	34,38	2,25	2,09 ‰	9,62 ‰	11,943	10,480	0,07993
"	"	"	19,95	17,71	34,41	2,24	2,04 "	9,80 "	11,993	"	0,07945
"	"	"	19,85	17,60	34,38	2,25	2,42 "	7,77 "	11,957	"	0,07881
"	"	"	19,83	17,54	34,38	2,29	2,00 "	8,34 "	11,729	"	0,07854
"	"	"	19,88	17,63	34,38	2,25	2,04 "	9,81 "	11,963	"	0,07928
"	"	"	19,89	17,61	34,38	2,28	2,36 "	7,55 "	11,793	"	0,07942
											0,07923

Versuchsreihe für Rb. zwischen 41,5–18,5° C. und zwischen 51,56–20,5° C.

	Σw	Σk	τ	t	$\tau - t$	T	r	s	$c \cdot m$	M	Schmelzwärme
VIII	1,183	0,8894	18,40	13,18	5,22	41,52	0,39	0,39 ‰	17,962	9,845	[6,211]
"	"	"	18,60	13,37	5,23	"	0,39	0,19 "	17,952	"	[6,259]
"	"	"	18,68	13,41	5,27	"	0,39	0,20 "	17,605	"	[6,184]
"	"	"	18,74	13,54	5,20	"	0,39	1,76 "	17,899	"	[6,197]
"	"	"	18,65	13,39	5,26	"	0,39	0,98 "	17,856	"	[6,293]
"	"	"	18,52	13,29	5,23	"	0,38	0,98 "	17,902	"	[6,219]
IX	1,212	0,904	20,73	15,41	5,32	51,56	0,37 ‰	0,60 ‰	20,688	9,845	[6,501]
"	"	"	20,65	15,31	5,34	"	0,38 "	0,57 "	20,607	"	[6,542]
"	"	"	20,64	15,31	5,33	"	0,39 "	0,08 "	20,763	"	[6,608]
"	"	"	21,04	15,71	5,33	"	0,39 "	0,75 "	20,644	"	[6,611]
"	"	"	20,57	15,21	5,36	"	0,39 "	0,19 "	20,652	"	[6,566]

Für die Revision des Schmelzpunktes wäre es das Einfachste gewesen, an einem auf Temperatur geachteten Galvanometer mittelst Thermoelement die Temperatur zu bestimmen, bei welcher unter kontinuierlicher Wärmezuführung keine Temperatursteigerung der Metallmasse hervorgerufen wird, ehe diese nicht völlig flüssig geworden ist. Doch hätte ich dabei riskiert, dass das Glasgefäß infolge des Erhitzens von unten bei der starken Volumenvergrößerung beim Schmelzpunkt zerbrochen und ein Teil des Rb. verloren gegangen wäre. Ich ging deshalb auf folgende Weise vor: Ich brachte das schon in flüssigem Zustand befindliche Rb. in ein zweites weiteres Glasrohr und hielt dann die Temperatur eine Stunde auf 38,5° konstant, wobei ich mich an den offen stehenden glänzenden Rissen, die die Aussenfläche des Rb. überzogen und durch teilweises Einstecken des Thermometers in die Metallmasse von dem flüssigen Zustand derselben überzeugte. Sodann hielt ich die Temperatur eine Stunde auf 38,4° C. konstant und fand, dass bei dieser Temperatur das Metall äusserst weich, nicht aber flüssig war. Die genannten Temperaturen sind an einem in

fünftel Grade geteilten Hg-Thermometer, dessen Gefäss sich ganz in der das Metall bedeckenden Ölschicht befand, abgelesen und mit einem hundertgradigen Thermometer verglichen. Die so zu $38,5^{\circ}$ C. bestimmte Schmelztemperatur, die in Übereinstimmung mit der von Bunsen und von Erdmann und Köthner gefundenen steht, verwandte ich bei meinen Rechnungen.

Schlussfolgerung.

Im Jahre 1818 stellten Dulong und Petit ihr Gesetz der Atomwärmern auf, wonach dieselben für alle Elemente gleich 6,4 sein sollen. Seither haben Erfahrung und Überlegung daran gearbeitet, die Unzulänglichkeit desselben nachzuweisen. Die Arbeiten von Regnault¹⁾, Weber²⁾, Pionchon³⁾, Violle⁴⁾ u. v. a. zeigten, dass ein so einfacher Zusammenhang zwischen Atomgewicht und spezifischer Wärme nicht bestehen kann, dass also das Gesetz einer Erweiterung bedürfe. Das Dulong-Petit-Gesetz, wie wir es heute kennen, lässt sich ungefähr folgendermassen formulieren: Für jedes Element existiert ein Temperaturintervall, innerhalb dessen seine Atomwärme angenähert den Wert 6,4 annimmt. Doch bleibt dennoch die Tatsache, von welcher Dulong-Petit bei der Aufstellung ihres Gesetzes ausgingen, bestehen, nämlich die Tatsache, dass auffallend viele Elemente gerade bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. zwischen 0 und 100° für das Produkt aus spez. Wärme und Atomgewicht ungefähr diese Konstante aufweisen. Seit den 70er Jahren beschäftigten sich unter vielen anderen Boltzmann⁵⁾ und F. Richarz⁶⁾ mit der theoretischen Begründung des Dulong-Petit-Gesetzes. Auf Grund ganz allgemeiner Annahmen über die Art der Atombewegung hat F. Richarz das Atomwärmegesetz und die Abweichungen interpretiert. Nach dieser Richarzschen Theorie müssen die Elemente mit kleinem Atomgewicht oder kleinem Atomvolumen, namentlich aber solche, bei denen beides zusammenfällt, erhebliche Abweichungen vom Dulong-Petit-Gesetz aufweisen, die spez. Wärme muss um so abhängiger von der Temperatur sein, je kleiner das Atomgewicht ist. Die Erfahrung hat diese Theorie aufs Schönste bestätigt, wobei ich ausser auf die schon erwähnten Elemente B, Be, C und Si auch auf die Alkalimetalle hinweisen möchte. Bei den drei ersten Gliedern dieser Gruppe Li, Na und K

¹⁾ Annales chim. et phys., Bd. 73, pag. 35; Bd. 26, pag. 268.

²⁾ Poggendorfs Annalen, Bd. 154, pag. 367 im Jahre 1875.

³⁾ C. R. Bd. 115, pag. 162.

⁴⁾ C. R. Bd. 85, pag. 543; Bd. 87, pag. 981; Bd. 89, pag. 702.

⁵⁾ Sitzungsbericht der k. Akademie d. Wissenschaft zu Wien, Bd. 63, p. 731. 1871.

⁶⁾ Wiedemann Annalen, Bd. 48, pag. 708. 1893.

ist von A. Thum und Bernini eine mit der Temperatur stark veränderliche spezifische Wärme nachgewiesen worden. Aus der Richarz'schen Theorie ergibt sich ferner, dass Elemente mit grossem Atomvolumen dem Dulong-Petit-Gesetz folgen. Mit dem von mir gefundenen Wert für die spez. Wärme 0,07923 bei 27°, dem eine Atomwärme 6,7 entspricht, bestätigt das Rb., das ja das grösste Atomvolumen aller bis jetzt entdeckten Elemente zeigt, aufs Schönste die Richarz'sche Theorie.

Von grösstem Interesse wäre nun noch die Vergleichung des Verhaltens der Atomwärme mit den Forderungen der Einsteinschen Theorie der spezifischen Wärme.¹⁾ Doch ist das Temperaturintervall, über welches vorliegende Untersuchung sich erstrecken könnte, zu eingeschränkt, um gerade den charakteristischen Teil der Temperaturkurve, nämlich den Anstieg bei ganz tiefen Temperaturen zu einer solchen Vergleichung herbeiziehen zu können.

Für die Schmelzwärmen der Alkalimetalle gilt die Regel, dass dem höheren Schmelzpunkt die grössere Schmelzwärme entspricht. Es ist nämlich:

	Schmelzwärme:	Schmelztemperatur:
Li	32,81	180°
Na	17,75	97,6°
K	13,61	62,8°
Rb	6,1	38,5°
Cs	—	26,5°

Regnault²⁾ war der erste, welcher konstatierte, dass die spezifische Wärme einer Substanz im flüssigen Zustand grösser ist, als im festen. Für die bis jetzt daraufhin untersuchten Substanzen hat sich dieses Resultat allgemein bestätigt gefunden. Vergleicht man die spezifischen Wärmen im festen und im flüssigen Zustand der drei bis jetzt daraufhin untersuchten Alkalimetalle Na³⁾, K³⁾ Rb, so findet man eine mit dem Atomgewicht steigende Zunahme in der Differenz der beiden spezifischen Wärmen. Für Na beträgt die prozentuale Zunahme 16, für K 28, für Rb sogar 46%.

III. Spezifische Wärme des Cadmiums.

Die spezifische Wärme des Cd. wurde schon von mehreren Forschern bestimmt. So findet sich unter den kalorimetrischen Arbeiten

¹⁾ Einstein: „Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme“. Ann. der Physik 22, pag. 180.

²⁾ l. c.

³⁾ Bernini: Phys. Zeitschrift, Bd. 7, pag. 168. 1906.

Regnaults¹⁾ eine Untersuchung derselben und zwar fand er für diese nach der Mischungsmethode zwischen 100 und 18° den Wert 0,05669.

Aus dem Jahre 1887 datiert eine Untersuchung über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Cd. von der Temperatur von 0 bis 300° C. von A. Naccari²⁾. Nach ihm ist die wahre spezifische Wärme c des Cd. durch die Formel gegeben: $c = a + b(t - 21)$, wo $a = 0,055107$, $b = 23,78 \cdot 10^{-6}$ bedeutet. Auf Tafel I befindet sich die graphische Darstellung von c als Funktion der Temperatur nach Naccari.

L. Schütz³⁾ veröffentlichte 1892 eine Arbeit „Über die spezifische Wärme von leicht schmelzbaren Legierungen und Amalgamen“, in welcher er für eine Anzahl Metalle, darunter auch für Cd., die spezifische Wärme von 100 bis 18° und 18 bis - 80° bestimmt. Er findet für die von ihm untersuchten Metalle durchwegs eine Abnahme der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur mit Ausnahme für Cd. Für dieses sind seine Resultate zwischen - 80° und + 20° grösser, als zwischen 100 und 20°. Bei Betrachtung seiner Werte der spezifischen Wärme für die beiden Versuchsreihen ist folgendes zu bemerken: Als Mittel aus sechs Versuchen, deren extremste Werte um 2½ % auseinander liegen, findet er für die spezifische Wärme zwischen 100 und 20° 0,05670. Die Werte seiner Versuchsreihe bei - 80° sind $\left\{ \begin{array}{l} 0,05581 \\ 0,05704 \\ 0,05805 \end{array} \right\}$; diese stimmen also nur auf 4 % mit einander überein. Das Mittel ist 0,05677. Er findet also aus Gruppen, deren einzelne Werte um 2½ % resp. 4 % differieren, eine Zunahme der spezifischen Wärme im untersuchten Intervall um ⅓ %. L. Schütz sucht dieses, von andern Metallen abweichende Verhalten durch Auftreten von allotropen Modifikationen zu erklären.

Im Jahre 1900 erschien eine Arbeit von U. Behn⁴⁾, in welcher die spezifische Wärme einer grösseren Anzahl von Metallen zwischen - 80 und 18° und zwischen - 190 und 18° angegeben ist. Und zwar findet er für Cd. eine starke Abnahme der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur in diesem Intervall.

Ich habe mir in Anbetracht des Mangels an Übereinstimmung der vorliegenden Angaben die Aufgabe gestellt, die spezifische Wärme des Cd. im Temperaturintervall - 80 bis 300° zu untersuchen.

Ich will hier nicht sämtliche Einzelheiten der Versuchsausführungen wiederholen, sondern möchte in dieser Beziehung auf

¹⁾ Annalen der Physik, Bd. 138, pag. 75.

²⁾ Acc. di Torino 1887, Bd. 23, pg. 107.

³⁾ Annalen der Physik, Bd. 46, pag. 177.

⁴⁾ Annalen der Physik 1900, Bd. I, pag. 257.

die vorhergehende ausführliche Schilderung der Bestimmung der spezifischen Wärme des Rubidiums verweisen und hier nur die von jener Arbeit abweichenden oder dort nicht in Anwendung gebrachten Anordnungen wiedergeben. Im Ganzen gestaltete sich die Untersuchung des Cd. infolge seiner verhältnismässig geringen Reaktionsfähigkeit weitaus einfacher. Da sich das Cd. von 150° an mit einer Oxydschicht überzog, hielt ich es für angebracht, dasselbe in eine Kupferkapsel einzuschliessen. Und zwar geschah dieses auf folgende Weise: Durch den einen Boden der Kapsel führte man den Aufhängehaken so hindurch, dass er zirka 2 cm tief in das Innere derselben drang. Dieser Boden war ohne weiteres auflöthbar. Beim Auflöten des zweiten Bodens bestand die Schwierigkeit darin, dass das Cd.-Stück nicht zu nahe an den erhitzten LötKolben kommen durfte. Deshalb kehrte man die Kapsel um, so dass das Metall während des Lötens mit Sn auf die Verlängerung des Aufhängehakens zu liegen kam, also eine Distanz von zirka 2 cm zwischen der zu löten- den Fläche und dem Metall lag. Auf diese Weise war es vor der Hitze des LötKolbens geschützt und seine Oxydation unmöglich. Bei 200° aber fiel der Boden heraus, wohl infolge des auf dem weichgewordenen Lötzinn lastenden Metallgewichtes. Ich stellte nun eine ebensolche, aber mit Blei gelötete Kapsel her, dessen Schmelzpunkt ja bei zirka 330° liegt. Der Erfolg war derselbe, der Boden fiel heraus. Nun verschaffte ich mir eine Kapsel, bei der alles, mit Ausnahme des zweiten Bodens, mit Silber hart gelötet war. Das offene Ende drückte ich in der Längsrichtung flach, bog es um und lötete es mit Zink luftdicht zu, indem ich länglich geschnittene, oxydfreie Zinkstückchen, die ich auf die Naht legte, mit dem Bunsen-Brenner schmolz. Dabei war ich nicht einmal genötigt, die Kupferkapsel länger wie bei 150° zu nehmen; denn ich steckte dieselbe einige Zeit vor dem Schmelzen des Zinks bis auf die zu schliessende Naht in Schnee, so dass die Temperatur des Cd. während des Schmelzens kaum erhöht gewesen sein dürfte. Für die Versuche bei 300° musste ich das Metall einige Male neu einschliessen, weil die Kapsel undicht wurde.

Kühl- und Heizapparate.

Bei den Temperaturen -80 und -20° C. verwendete ich ein Zinkgefäss, in dessen Boden eine Messingröhre eingelötet war. In diese wurde ein Glasrohr mittelst Gips eingekittet, da ein solches sich leichter trocken halten lässt als ein Metallrohr. Das Metallrohr schützte das Glas vor dem Zerspringen bei Einwirkung der tiefen Temperatur. Im Boden des Zinkgefässes war von aussen ein kurzes Rohr eingelötet, das mittelst eines Kautschukschlauches verlängert

wurde und zum Abfliessen des überflüssigen Äthers, resp. der geschmolzenen Kochsalzmischung diente. Das ganze Gefäss war in eine dicke Schicht Watte gehüllt, um die Wärmestrahlung von aussen möglichst zu verhindern. Bei diesen Versuchen war es von grösster Wichtigkeit, dafür zu sorgen, dass sich auf dem Körper, während des Abkühlens sowohl als auch beim Transport ins Kalorimeter, kein Eisbeschlag niedersetzte, weil die Schmelzwärme dieses Eises beim Kalorimetrieren dem Wasser entzogen wird, was die Resultate für die spezifische Wärme zu gross werden liesse. Um dieses zu verhindern, verschloss ich das Glasrohr oben und unten mit feinporösen, gut paraffinierten Pfropfen. Der untere Pfropfen wurde mit einem Kapillarrohr durchbohrt, das sich nach oben kelchartig erweiterte und mit CaCl_2 als Trockenmittel gefüllt wurde. Durch den oberen Pfropfen steckte ich ein ebensolches Glasgefäss und das Thermometer und dichtete dann die Berührungsflächen zwischen Pfropfen und Glas mittelst Paraffin ab. Durch das obere Kapillargefäss zog ich einen Seidenfaden, der sich seiner Dicke entsprechend leicht in der Kapillare verschieben liess und an dessen Ende der Körper befestigt wurde. In das Kapillargefäss goss ich Hg, um das Eindringen von feuchter Luft unmöglich zu machen. Etliche Hg-Tropfen, welche der Faden beim Fallenlassen des Versuchskörpers mitriss, wurden durch einen kleinen Becher aus Pappe aufgefangen, der mittelst Paraffin am Thermometer befestigt wurde. Um den Versuchskörper aus dem Kühlapparat ins Kalorimeter zu transportieren, wurde das Thermometer des letzteren herausgenommen, so dass das Kalorimeter dicht unter den Apparat gebracht werden konnte und der Körper höchstens $\frac{1}{4}$ Sekunde mit der Zimmerluft in Berührung war; es ist nicht anzunehmen, dass in dieser kurzen Zeit ein wesentlicher Wärmeaustausch zwischen Körper und Luft oder gar Reifbildung hätte stattfinden können. Durch das Herausnehmen des Thermometers entzog ich dem Kalorimeter Wärme, welchen Fehler ich durch Addition der Wärmemenge $w_n(t - t_n)$ auszugleichen suchte. Hierin bedeutet: w_n den Wasserwert des Thermometers, t die Anfangstemperatur im Kalorimeter vor dem Herausnehmen des Thermometers, t_n die Temperatur desselben, die direkt vor dem Einwerfen des Körpers abgelesen wurde. Diese Korrektion ist in den Tabellen unter C' angegeben.

Um die Temperaturen -80° herzustellen, füllte ich den Apparat zunächst mit schneefester CO_2 und Äther und zwar so, dass ich auf jede Schicht CO_2 von etwa $\frac{1}{2}$ cm Höhe eine entsprechende Menge Äther goss. Um die Temperatur konstant zu erhalten, füllte ich den Apparat mit dem fertigen Gemisch bis stets zur selben Höhe

nach. Bei -20° verwendete ich feingeschabtes Eis und Kochsalz im Verhältnis 3:1. Gemessen wurden die Temperaturen mit einem Toluolthermometer, das in ganze Grade eingeteilt war, und an dem man die Zehntelgrade mit der Lupe noch mit Sicherheit schätzen konnte.

Von 150 bis 300° C. verwendete ich einen elektrischen Ofen von Heräus. Das Heizrohr besteht aus Porzellan, ist 60 cm lang und von einem inneren Durchmesser von 2 cm; es ist mit Platinband umwickelt und von einer ungefähr 6 cm dicken Asbestschicht als Wärmeisolator umgeben. An beiden Enden ragt das Rohr zirka 7 cm aus dem Asbestmantel hervor. Der Ofen ist auf einem Brett aufgeschraubt, welches mit Hilfe von Scharnieren so an einem schweren Holzkasten befestigt ist, dass sich der Ofen in vertikaler Ebene kippen lässt.

Die Untersuchung der Temperaturverteilung in diesem Ofen geschah mittelst Thermoelement. Und zwar bediente ich mich dabei der Kombination Constantan-Fe in der Anordnung, dass die Verbindungsstellen der Constantan- und Eisendrähte mit den Zuleitungsdrähten zum Galvanometer in einem etwa 20 l H_2O fassenden Gefäß auf gleicher Temperatur gehalten würden. Die Potentialdifferenzen von Constantan und Fe gegen Kupfer an diesen Stellen eliminieren sich, so dass sich nur diejenige von Constantan gegen Fe geltend macht. Die Drähte waren zur besseren Isolation teils durch Gummischläuche, teils durch Glasröhren gezogen. Die zur messenden Lötstelle führenden Drähte waren zirka 40 cm weit durch Glasrohre gezogen, die ich durch Ätzen mit Diamanttinte in halbe Centimeter einteilte und zum Verschluss des Heizrohres durch einen Asbestpfropfen steckte. Zur Untersuchung der Temperaturverteilung wartete ich einen Zeitpunkt ab, in dem die Temperatur des Ofens gut konstant war, zog dann die Röhre von $\frac{1}{2}$ cm zu $\frac{1}{2}$ cm heraus und las am Galvanometer den Ausschlag ab. Zunächst zeigte es sich, dass der Ofen so nicht für meine Zwecke brauchbar sei, denn die Kurve der Temperaturverteilung zeigte einen sehr raschen Temperaturfall von der Mitte des Heizrohres gegen die Enden hin. Da mein Cd-Zylinder zirka 2 cm lang war, wäre es erwünscht gewesen, diesen an eine Stelle zu bringen, an der die Temperatur nicht über $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. differierte; eine solche liess sich aber nicht finden. Ich schob deshalb in die Mitte der Porzellanröhre, wo die Temperaturunterschiede die relativ geringsten waren, eine 20 cm lange und 1,7 cm weite Kupferröhre von 1 mm Wandstärke, die wegen ihres guten Wärmeleitungsvermögens die bestmögliche Temperaturverteilung in Aussicht stellte. Die erneute Untersuchung ergab mir das folgende Resultat:

ΔT mit kurzem Kupferrohr

bei 150° als Mittentemper.	bei 250° als Mittentemper.	
0,07°	0,4°	bei 5 cm Dist. v. d. Ofenmitte
0,35	6,2	" 10 " " " "
38,3	42,6	" 15 " " " "
53,9	122,9	" 20 " " " "

Die Erhitzungstemperatur wurde mit einem Richter-Hg Thermometer gemessen, das in ganze Grade eingeteilt war und die Fünftelgrade mit der Lupe mit Sicherheit schätzen liess; es war mit einem Eichungsschein der P. T. Reichsanstalt versehen und zeigte bis 360° C. Wegen der bestehenden Temperaturdifferenzen im Heizrohr musste eine Korrektur an der direkt abgelesenen Erhitzungstemperatur angebracht werden, welche nach der im Prüfungsschein angegebenen Formel abschnittsweise berechnet und als Summe der gefundenen Korrekturen zur abgelesenen Temperatur addiert wurde. Diese Korrektur überstieg nicht 1,8% des vom Versuchskörper durchgemachten Temperatursprunges. Das kurze Hg-Gefäss des Thermometers wurde dicht an das Metall im Heizrohr gebracht. Die Ablesestelle fiel bei dieser Anordnung noch ziemlich weit ins Innere des Ofens, so dass ich das Thermometer zur Ablesung herausziehen musste. Das Hg-Gefäss umwickelte ich mit einer dicken Schicht Asbestpapier, damit es sich während der möglichst rasch besorgten Ablesung nicht abkühle.

Da ich bei dieser Anordnung keine Kontrolle über die Temperatur im Innern des Ofens hatte, beobachtete ich mittelst Thermoelementes den Gang und die Konstanz derselben. Der Ofen wurde für 150 und 200° mit dem Akkumulatorenstrom, für die höheren Temperaturen mit dem städtischen Wechselstrom geheizt. Die dabei angewandten Stromstärken betragen 7—10 Ampères. Das Anheizen wurde dadurch beschleunigt, dass ich mit einem relativ starken Strom anfang, den ich, in der Nähe der gewünschten Temperatur angelangt, nach und nach auf die nötige Stärke reduzierte. Mittelst eines Rheochords konnte ich die Temperatur innerhalb $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ ° konstant halten. Der Versuchskörper war an einem langen, sehr dünnen Metalldraht befestigt. Um ihn in das Kalorimeter zu befördern, fasste ich den Draht sehr lang, kippte den Ofen um, entfernte rasch den unteren Pfropfen des Heizrohres, liess den Körper in einem Zuge in das Kalorimeter gleiten und schnitt dann schnell den Draht mit einer Schere entzwei. Der Wasserwert des Drahtendes war so gering, dass ich ihn vernachlässigen konnte.

Zusammenstellung der Versuchsdaten und ihre Berechnung.

In den folgenden Tabellen sind die bei den einzelnen Temperaturen erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen angegeben. Der Sinn der einzelnen Rubriken ergibt sich aus der vorhergehenden Arbeit über Rb.; ebenso die Berechnung der spezifischen Wärme. Um diese in einer Gleichung und durch eine Kurve wiedergeben zu können, müssen die Temperaturdifferenzen auf einen gemeinsamen Ausgangspunkt reduziert werden. Durch Umrechnung nach Proportionalität führte ich sämtliche Wärmemengen auf die Anfangstemperatur 20° zurück, da die Mischungstemperatur aller Versuchsreihen in ihrer Nähe liegt.

Die Wärmemenge Q , die einem Körper zugeführt werden muss, um seine Temperatur von 20 auf T° zu erhöhen, kann man durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$(1) \quad Q = a_1(T-20) + a_2(T-20)^2 + a_3(T-20)^3 + a_4(T-20)^4 + \dots$$

Versuchsreihe bei -80° C. und -20° C.

M	Σw	T	t	τ	$\tau-t$	C'	s	$T-\tau$	C_{τ}^T
59,612	41,274	-21,29	21,96	18,78	-3,18	0,536	0,3 %	40,07	0,05521
"	41,200	-21,29	21,97	18,77	-3,20	0,680	0,9 "	40,06	0,05549
"	41,211	-21,24	21,98	18,80	-3,18	0,432	1,5 "	40,04	0,05510
"	41,371	-21,29	21,96	18,80	-3,16	0,602	0,3 "	40,09	0,05515
		-21,28							0,05524
35,350	41,296	-79,43	23,14	18,54	-4,60	0,772	1,3 %	97,97	0,05477
"	41,196	-79,43	23,20	18,56	-4,64	0,807	1,3 "	97,99	0,05519
"	41,231	-79,18	23,29	18,68	-4,61	0,828	0,9 "	97,86	0,05487
"	41,230	-79,03	23,31	18,67	-4,64	0,719	0,9 "	97,70	0,05518
		-79,28		18,61					0,05500

Versuchsreihe bei 100° C. und bei 150° C.

M	Σw	T	t	τ	$\tau-t$	s	$T-\tau$	Σk	C_{τ}^T
28,810	41,236	98,28	17,51	20,56	3,05	1,3 %	77,72	0,00152	0,05606
"	41,305	98,28	17,49	20,53	3,04	1,9 "	77,75	"	0,05571
"	41,485	98,28	17,51	20,53	3,02	1,3 "	77,75	"	0,05577
"	41,335	98,65	17,24	20,29	3,05	-0,3 "	78,36	"	0,05579
		98,37		20,48					0,05588
28,810	49,741	151,6	16,61	21,16	4,55	3,8 %	130,14	0,1061	0,05654
"	49,820	152,7	16,57	21,16	4,59	2,9 "	131,54	"	0,05666
"	49,525	152,8	16,56	21,16	4,60	2,9 "	131,64	"	0,05640
"	49,573	152,5	16,59	21,19	4,69	2,9 "	131,31	"	0,05660
		152,5		21,17					0,05655

Versuchsreihe bei 200° C. und bei 250° C.

M	Σw	T	t	τ	$\tau - t$	s	$T - \tau$	Σk	C_r^T
28,780	60,104	201,65	16,56	21,87	5,31	1,8 ‰	179,93	0,1192	0,05749
"	60,091	201,8	16,73	22,04	5,31	2,3 "	179,76	"	0,05754
"	60,090	201,6	16,44	21,74	5,30	2,1 "	179,86	"	0,05738
"	60,175	201,65	16,49	21,79	5,30	1,3 "	179,86	"	0,05747
"	60,184	201,8	16,46	21,42	4,96	1,9 "	180,38	0,00152	0,05743
		201,7		21,77					0,05747
28,379	71,296	252,3	16,49	22,44	5,95	1,9 ‰	229,86	0,1542	0,05854
"	71,297	252,3	16,54	22,47	5,93	0,7 "	229,83	"	0,05833
"	71,191	252,3	16,41	22,36	5,95	0,8 "	229,94	"	0,05841
		252,3		22,42					0,05843

Versuchsreihe bei 280° C. und bei 300° C.

M	Σw	T	t	τ	$\tau - t$	s	$T - \tau$	Σk	C_r^T
28,379	71,531	279,7	16,23	22,89	6,66	3,0 ‰	256,81	0,1542	0,05966
"	70,857	279,3	15,71	22,41	6,70	2,4 "	256,89	"	0,05968
"	71,443	279,5	15,44	21,59	6,15	2,3 "	257,91	0,0016	5,05986
		000,0		00,00					0,05973
28,379	71,533	300,2	15,60	23,0	7,40	1,0 ‰	277,2	0,1542	0,06183
"	71,549	300,2	15,62	23,01	7,39	1,2 "	277,09	"	0,06178
"	71,334	300,2	15,59	22,99	7,40	1,0 "	277,21	"	0,06170
		300,2		23,0					0,06177

Vergleich der berechneten mit den beobachteten Wärmemengen.

T beobachtet	$a_1 T + a_2 T^2$	$-a_3 T^3 + a_4 T^4 =$	Q berechnet	Q beobachtet	ΔQ	$\frac{\Delta Q \cdot 100}{Q}$
300,2 °	15,5969 + 0,06920	-0,4342 + 1,9664	17,1985	17,308	-0,109	-0,63
279,5	14,4447 + 0,05934	-0,3465 + 1,4467	15,6042	15,500	+0,104	+0,66
252,3	12,9306 + 0,04756	-0,2474 + 0,9290	13,6598	13,573	+0,077	+0,57
201,7	10,1140 + 0,02910	-0,1184 + 0,3477	10,4790	10,442	+0,037	+0,35
152,5	7,3754 + 0,01547	-0,04592 + 0,09833	7,4433	7,493	-0,050	-0,68
98,37	4,3624 + 0,005413	-0,009501 + 0,01203	4,3703	4,356	+0,014	+0,30
-21,28	-2,2978 + 0,001502	+0,001389 + 0,000926	-2,2940	-2,280	-0,014	-0,61
-79,28	-5,5263 + 0,008687	+0,01932 + 0,03099	-5,4673	-5,460	-0,007	-0,13

Dabei erzielt man hinreichende Genauigkeit, wenn man bei der 4. Potenz abbricht. Durch Einsetzung meiner beobachteten Werte erhielt ich acht Gleichungen, aus denen ich nach der Methode der

kleinsten Quadrate die unbekanntenen Koeffizienten $a_1, a_2 \dots$ bestimmte. Ich fand für:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,05566 \\ a_2 &= 0,068813 \\ a_3 &= -0,071974 \\ a_4 &= 0,083190. \end{aligned}$$

Durch Differentiation der Gleichung (1) nach T erhalten wir die Gleichung der wahren spezifischen Wärme C_T :

$$(2) \quad \frac{dQ}{dT} = C_T = a_1 + 2a_2(T-20) + 3a_3(T-20)^2 + 4a_4(T-20)^3.$$

Die Gleichung für die wahre spezifische Wärme des Cd. bei der Temperatur T heisst also:

$$\begin{aligned} C_T &= 0,05566 + 0,0517626(T-20) - 0,065922(T-20)^2 \\ &\quad + 0,0812760(T-20)^3. \end{aligned}$$

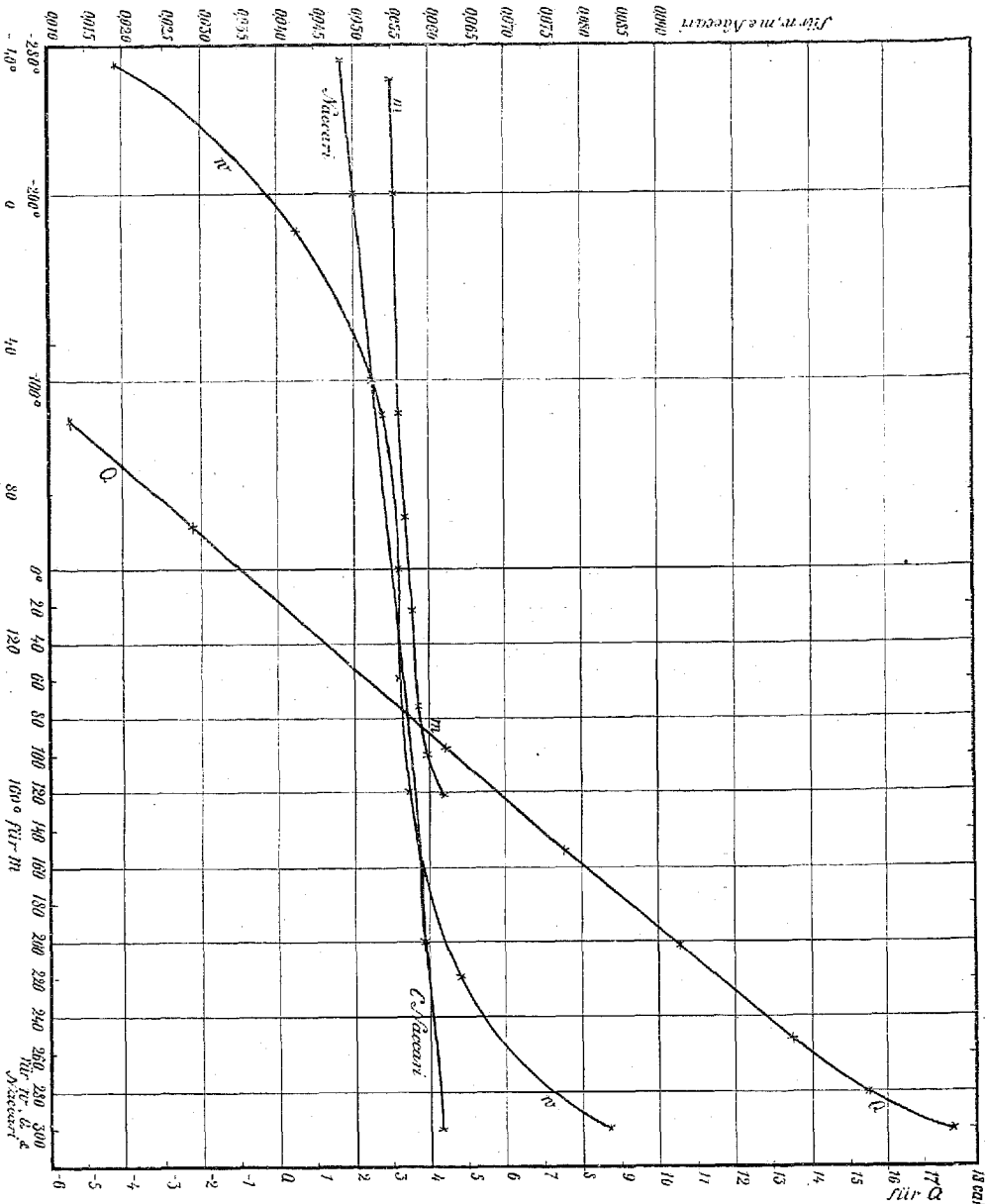
Die zweimalige Differentiation der Gleichung (2) ergab mir den Wendepunkt bei der Temperatur $35,5^\circ \text{C}$.

In der folgenden Tabelle sind die wahren spezifischen Wärmen und die Atomwärmen für verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Temperatur	Atomwärme	Spezifische Wärme
— 273° C.	2,016	0,0179
— 180 „	4,782	0,0427
— 80 „	5,992	0,0535
— 50 „	6,093	0,0544
0 „	6,194	0,0553
50 „	6,216	0,0555
100 „	6,272	0,0560
150 „	6,474	0,0578
200 „	6,832	0,0617
250 „	7,672	0,0685
300 „	9,426	0,0842

Schluss.

Bei Betrachten der Kurve m auf Tafel I sehen wir, dass die mittlere spezifische Wärme im tieferen Beobachtungsintervall eine geringe Abnahme aufweist, im Gegensatz zu den Resultaten des im Anfang dieser Arbeit erwähnten L. Schütz. Die Kurve w auf Tafel I zeigt, dass die wahre spezifische Wärme des Cd. von den unteren Temperaturen an zunächst rasch steigt, zwischen 0 und 80° nahezu



konstant bleibt und von da an gegen die Schmelztemperatur hin immer mehr zunimmt. Im Ganzen hat die Kurve denselben Charakter, wie die Kurven für Ca, Mg, Al, Cr, Sb, Bi etc.; es scheint dieses die für die festen Grundstoffe typische Kurvenform zu sein.

Auch in bezug auf die Lage des Wendepunktes steht meine Kurve in Übereinstimmung mit anderen. Bis jetzt hat man bei Ele-

menten, die bei gewöhnlicher Temperatur dem Dulong-Petit-Gesetz folgen, gefunden, dass der Wendepunkt zwischen 0 und 100° bei zirka 60° liegt. Der Wendepunkt für meine Cd.-Kurve liegt bei $35,5^{\circ}$ C.; bei dieser Temperatur ist die Atomwärme 6,24.

U. Behn zog aus den Resultaten seiner Arbeit den Schluss, dass „für die festen Elemente die spezifische Wärme bei -273° den gleichen, sehr kleinen (0?) Wert annehme“. Dass sie zu 0 werde, ist nach dem Begriff der spezifischen Wärme nicht möglich. Die bis jetzt bei -273° C. bekannten Atomwärmen sind tatsächlich klein, so wurde interpoliert für Al 3,60, für Mg 2,69, für Ca 3,88, für Cr 2,58, für Cd erhält man 2,0. Da diese Werte sämtlich durch weitgehende Extrapolation erhalten worden sind, eine solche aber nicht zulässig ist, steht die Beantwortung dieser Frage im Grunde noch dem Experiment offen.