

**11. Experimentelle Bestimmung  
des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0°  
und höheren Temperaturen;  
von Martin Knudsen.**

1. Einleitung.

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die Gewichtsmenge  $G$  eines Gases, die in der Zeit  $\tau$  unter rein molekularer und stationärer Strömung durch eine Röhre strömt, worin eine Platte mit einer Öffnung eingesetzt ist, ausgedrückt werden kann durch

$$(1) \quad G = \sqrt{\rho_1} \frac{p' - p''}{W_1 + W_2} \tau,$$

wo  $\rho_1$  das spezifische Gewicht des Gases beim Druck 1 Dyn/cm<sup>2</sup> und bei der Temperatur der Röhrenwand bezeichnet, und wo  $p' - p''$  den Druckunterschied zwischen zwei Stellen der Röhre bezeichnet, zwischen welchen der Widerstand  $W_2$  in der Röhre selbst und der Widerstand  $W_1$  in der Öffnung der Platte besteht. Der Widerstand der Öffnung war bestimmt durch

$$W_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{A},$$

wo  $A$  das Areal der Öffnung bezeichnet, und der Widerstand der Röhre war bestimmt durch

$$W_2 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}} \int_0^L \frac{o_1}{A_1^2} dl,$$

wo  $L$  die Länge der Röhre zwischen den beiden Stellen, wo die Drucke  $p'$  und  $p''$  sind,  $o_1$  den Umkreis und  $A_1$  das Querschnittsareal eines Längenelementes  $dl$  der Röhre bezeichnet.

Die angeführte Formel kann angewendet werden zur Bestimmung des Unterschiedes zwischen den Drucken gesättigter

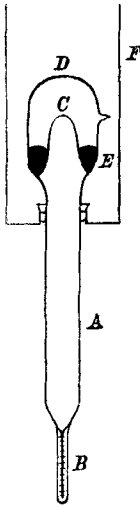
1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28. p. 1002. 1909.

Dämpfe bei zwei verschiedenen Temperaturen, indem man  $G$  und die Dimensionen des Strömungsapparates mißt und die Gültigkeit des Mariotteschen Gesetzes voraussetzt.

Da kein Grund vorliegt, an der Gültigkeit des Mariotteschen Gesetzes für Quecksilberdämpfe bei niedrigen Temperaturen zu zweifeln, so eignet sich die molekulare Strömung speziell zur Bestimmung des Druckes von Quecksilberdämpfen bei solchen Temperaturen.

## 2. Die Meßapparate und ihre Anwendung.

Bei den Messungen wurden gläserne Apparate der in der Figur veranschaulichten Gestalt benutzt.  $A$  ist eine 20—30 cm lange, 2—3 cm weite gläserne Röhre, an der eine mit Teilstrichen versehene enge Meßröhre  $B$  angebracht ist. Diese Meßröhre hatte eine Länge von ca.



7 cm und konnte vom unteren geschlossenen Ende bis an den obersten Teilstrich ca. 1,5 g Quecksilber fassen. Bevor die Meßröhre angeblasen wurde, wurde durch Kalibrierung und Wägen bestimmt, welche Gewichtsmenge Quecksilber erforderlich war, um die Röhre vom geschlossenen Ende bis an jeden Teilstrich zu füllen. Auch der Durchmesser der Röhre  $A$  wurde bestimmt, bevor der Apparat zusammengesetzt wurde. Das obere Ende von  $A$  wurde geschlossen und ausgeblasen, so daß die gläserne Wand ganz dünn wurde, 0,2 mm. In dieser dünnen Ausbauschung wurde ein kleines Loch  $C$  ausgeblasen, dessen Kanten in der Flamme schwach abgerundet wurden, und dessen Areal sodann in der früher beschriebenen Weise mittels

eines Mikroskops mit Objektmikrometer, Abbes Zeichenapparat und Planimeter gemessen wurde. Darauf wurde das obere Ende der Röhre  $A$  in einen weiteren gläsernen Behälter  $D$  eingeleitet, in dem etwas durch Salpetersäurebehandlung und Destillation gereinigtes Quecksilber  $E$  angebracht wurde. Der Apparat wurde mit Gaedes Quecksilberpumpe ausgepumpt und von der Pumpe abgeschmolzen. Während des Auspumpens wurde die Röhre zu wiederholten Malen mit Wasserstoff gefüllt und das Queck-

silber im Apparat zu wiederholten Malen erhitzt, so daß es eine Zeitlang stark kochte, da dies sich als notwendig herausgestellt hatte, um das zwischen dem Quecksilber und dem Glase befindliche Wasser zu entfernen.

Es wurden zwei Apparate benutzt, Nr. 1 und Nr. 2. Im Apparat Nr. 1 hatte die Öffnung  $C$  ein Areal von  $0,0468 \text{ cm}^2$  und die Röhre  $A$  war  $3 \text{ cm}$  weit. Der Widerstand  $W_1$  in der Öffnung ist somit  $53,56$ ;  $W_2$  wurde zu  $1,60$  bestimmt; also ist  $W_1 + W_2 = 55,16$ . Im Apparat Nr. 2 war das Areal der Öffnung  $0,00616 \text{ cm}^2$  und die Röhre  $A$   $2 \text{ cm}$  weit. Der Widerstand  $W_1$  in der Öffnung ist somit  $406,9$ ;  $W_2$  wurde zu  $8,4$  bestimmt; also ist  $W_1 + W_2 = 415,3$ . Die eigentliche Messungsreihe wurde mit der Röhre Nr. 1 ausgeführt, während mit der Röhre Nr. 2 nur ein paar Kontrollmessungen ausgeführt wurden. Es war besonders wichtig, sich dagegen zu sichern, daß nicht in der Röhre Nr. 1 so viel fremdes Gas vorhanden war, daß dasselbe einen merkbaren Widerstand gegen die Strömung zu leisten vermöchte.

Der obere Teil der Röhre  $A$  samt Behälter  $D$  konnte in einem metallenen Gefäß  $F$  zur Aufnahme des Flüssigkeitsbades angebracht werden. Der untere Teil der Röhre  $A$  mit der Meßröhre wurde in ein Bad mit niedrigerer Temperatur als der des oberen Bades getaucht.

Zur Bestimmung der Spannung der Quecksilberdämpfe bei  $0^\circ$  war das Gefäß  $F$  stets mit einem Gemisch von Eis und Wasser gefüllt. Der untere Teil des Apparates wurde in einem Gemisch von Kohlensäureschnee und Benzol in einem Dewarschen Gefäß angebracht. Der Apparat wurde zur Winterzeit in einem Zimmer aufgestellt, dessen Temperatur nur ein wenig über  $0^\circ$  war, so daß das Eis sehr langsam schmolz. Es wurde morgens und abends Kohlensäure in das Kältegemisch getan. Nach ca. 13 Tagen war  $0,4588 \text{ g}$  Quecksilber durch die Öffnung an den kalten Seiten der Röhre  $A$  hinabdestilliert; der gläserne Apparat wurde aus den Bädern herausgenommen; der Quecksilberbeschlag löste sich in kleine, dicht aneinander sitzende Tropfen auf. Wenn man den Apparat senkrecht hielt und einige Male gegen den Tisch schlug, konnte man einige der Quecksilbertropfen zu einem größeren Tropfen sammeln, der, indem er über die Wände der Röhre dahin-

bewegt wurde, die ganze hinüberdestillierte Quecksilbermenge aufsammlte; diese konnte sodann in die Meßröhre hinabgeführt werden, wo sich das Gewicht  $G$  derselben sehr genau bestimmen ließ. Nach dem Versuch bei  $0^{\circ}$ , der zuletzt ausgeführt wurde, wurde die Meßröhre abgeschnitten und die Quecksilbermenge direkt durch Wägung bestimmt.

In ähnlicher Weise wie die Bestimmung bei  $0^{\circ}$  wurde eine Bestimmung mit Wasser ohne Eis in dem obersten Bade ausgeführt. Der ganze Apparat war in einem Zimmer angebracht, dessen Temperatur durch automatische Regulierung konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Wasserbades erhielt dadurch auch eine einigermaßen konstante Temperatur, deren mittlerer Wert zu  $7,1^{\circ}$  bestimmt wurde. Die Destillation dauerte drei Tage.

Bei allen übrigen Bestimmungen wurde der unterste Teil des Apparates in einem Gemisch von Eis und Wasser gehalten. Das oberste Bad wurde durch einen elektrischen Strom erwärmt, und seine Temperatur wurde von einem Thermoregistrator mit Bourdonscher Röhre und mit einem mit Spiritus gefüllten Thermometerbehälter registriert. Der Zeiger des Registrators besorgte die Öffnung und Schließung des Heizstromes. Ein Dewarsches Gefäß wurde über das Wasserbad gestellt, so daß die Wärmeabgabe eine sehr langsame wurde, und indem man dem elektrischen Strom eine angemessene Stärke gab, konnte man auch für eine langsame Wärmezufuhr sorgen, so daß das Spiritusthermometer nahezu dem Gang der Temperatur des Bades folgen konnte. Aus der von der Feder des Registrators beschriebenen Kurve und aus häufigen direkten Temperaturmessungen ergab es sich, daß man in dieser Weise die Temperatur so konstant halten konnte, daß sie bei einem fünf Tage dauernden Versuch nicht mehr als ca.  $\frac{1}{2}^{\circ}$  schwankte. Zu den Temperaturbestimmungen wurden Quecksilberthermometer benutzt, deren Angaben nach Normalthermometern korrigiert und auf das Wasserstoffthermometer reduziert wurden.

Der hier erwähnte Thermoregulator wurde bei allen Bestimmungen bis  $75^{\circ}$  benutzt. Bei höheren Temperaturen dauerten die Bestimmungen so kurz, daß die Wärmezufuhr sich bequem durch manuelle Einschaltung oder Ausschaltung

von Widerstand in dem elektrischen Kreislauf, durch den die Erhitzung stattfand, regulieren ließ.

### 3. Versuchsergebnisse.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Quecksilberdämpfe bei 0° wurde ihr spezifisches Gewicht gleich  $\frac{100}{16}$  mal dem des Sauerstoffs gesetzt, das wiederum gleich  $1409,2 \times 10^{-12}$  bei dem Druck 1 Dyn/cm<sup>2</sup> gesetzt wurde. Das spezifische Gewicht bei der Versuchstemperatur  $t^{\circ}$  und dem Druck 1 Dyn/cm<sup>2</sup> wird sodann hieraus berechnet unter der Annahme der Gültigkeit von Gay-Lussacs Gesetz und ergibt sich gleich

$$\frac{8807,5 \times 10^{-12}}{1 + 0,00367 t}$$

was in Gleichung (1) eingesetzt für den gesuchten Druckunterschied

$$(2) \quad p' - p'' = \sqrt{\frac{1 + 0,00367 t}{8807,5 \times 10^{-12}}} (W_1 + W_2) \frac{G}{\tau}$$

ergibt, wo alle Größen im (C.G.S.-)System ausgedrückt sind.

Mittels dieser Gleichung ist  $p' - p''$  aus den beobachteten Größen berechnet worden.

Bei den beiden Versuchen, bei denen der unterste Teil des Apparates in Kohlensäureschnee angebracht war, kann man den Druck  $p''$  der Quecksilberdämpfe im untersten Teil des Apparates als verschwindend klein betrachten, so daß  $p'$  direkt bestimmt wird. Bei 0° ergab sich  $p'$  gleich 0,0001846 und bei 7,1° ergab sich der Druck gleich 0,0003677. Bei den übrigen Versuchen, bei denen  $p' - p''$  bestimmt wurde, indem  $p''$  der 0° entsprechende Druck ist, fand man  $p'$ , indem man alle gefundenen Werte mit dem Drucke bei 0° vergrößerte.

Die in der Weise bestimmten Werte der Drucke sind in der folgenden Tabelle aufgeführt, die zugleich Angaben enthält über diejenige Temperatur des Bades, bei der die Strömung stattfindet, und über die Dauer  $\tau$  des Versuches, hier in Minuten ausgedrückt.

## Apparat Nr. 1.

Temp. $t^{\circ}$	Minuten $\tau$	Dampfdruck $p'$ beobachtet (mm Quecksilber)	Dampfdruck $p$ berechnet (mm Quecksilber)	$\frac{p' - p}{p}$
0,00	18310	0,0001846		0,000
7,1	5623	3677	0,0003691	- 4
19,6	4560	1138	1150	- 10
19,9	3951	1165	1181	- 14
30,2	1639	2806	2800	+ 2
35,5	2322	4285	4267	+ 4
39,8	1364	5966	5942	+ 4
46,2	881	9599	9566	+ 3

## Apparat Nr. 2.

39,7	7215	0,005834	5896	- 0,010
50,8	4197	1331	1331	0,000

Die in der Weise gefundenen Werte der Dampfdrucke stimmen sehr genau mit den von Hertz<sup>1)</sup> durch Extrapolation gefundenen Werten. Es wird u. a. deswegen natürlich sein, die von Hertz angeführte rationelle Formel

$$\log p = k_1 - k_2 \log T - \frac{k_3}{T}$$

zu verwenden, wo  $T$  die absolute Temperatur und  $p$  den entsprechenden Dampfdruck bezeichnet. Für  $k_2$  wird der von Hertz angewendete Wert 0,847 benutzt, während die Konstanten  $k_1$  und  $k_3$  aus den bei Apparat Nr. 1 aufgeführten Bestimmungen unter Benutzung der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden, indem man davon ausgeht, daß die Bestimmung bei  $0^{\circ}$  fehlerfrei ist, da man annehmen darf, daß diese Temperatur weit besser bestimmt ist als die übrigen. Man findet  $k_1 = 10,5724$  und  $k_2 = 3342,26$ , so daß der Dampfdruck durch die Gleichung

$$(3) \quad \log p = 10,5724 - 0,847 \log T - 3342,26/T$$

bestimmt wird, wo  $\log$  Briggische Logarithmen bezeichnet. Mittels dieser Gleichung sind die in obiger Tabelle aufgeführten Werte von  $p$  berechnet. Wie man sieht, ist die gegenseitige Übereinstimmung eine befriedigende, indem die größte Abweichung von einem Fehler der Temperaturbestimmung allein von  $0,15^{\circ}$  verursacht werden kann.

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 199. 1882.

Man sieht, daß die Messung mit Apparat Nr. 2 sich gut in das System einpaßt, was zur Kontrolle der Richtigkeit der ausgeführten Bestimmungen der Konstanten des Apparates dient: des Widerstandes und der Dimensionen der Meßapparate. Daß der Widerstand richtig bestimmt ist, dessen müßte man sich in dieser Weise durchaus versichern, denn man kann nicht a priori davon ausgehen, daß sich nicht so viel Luft oder Wasserdampf im Apparat findet, daß ihr Widerstand verschwindend ist im Vergleich mit dem Widerstand in der Öffnung und an den Wänden der Röhre. Der gemessene Widerstand im Apparat Nr. 2 ist ca. 8 mal so groß wie im Apparat Nr. 1, und wenn er merkbare Mengen eines Gases enthielte, müßte er ca. 8 mal soviel enthalten wie Nr. 1, damit die beiden Apparate gegenseitig übereinstimmende Resultate ergeben können. Da die beiden Apparate in derselben Weise ausgepumpt wurden, ist es nicht wahrscheinlich, daß die Luftmengen, die sie enthalten, in besonderem Grade verschieden sind, und die Wahrscheinlichkeit, daß der Luftwiderstand in dem einen Apparat eben 8 mal so groß sein sollte wie der Luftwiderstand in dem anderen, ist äußerst gering. Wir können somit davon ausgehen, daß der Luftwiderstand in beiden Apparaten verschwindend klein war im Vergleich mit dem Widerstand in den Öffnungen, und daß der Widerstand also mit einer Genauigkeit bekannt ist, die der bei der Bestimmung der Arealen der Öffnungen erreichten fast gleich kommt. Diese Arealbestimmungen schienen die größten Fehler verursacht zu haben, indem wiederholte Bestimmungen eine mittlere Abweichung der Einzelbestimmung von ca. 2 Proz. des Wertes ergaben. Die benutzten Werte sind die mittleren Zahlen von ca. 20 wiederholten Arealbestimmungen.

Wie in einer früheren Abhandlung nachgewiesen, gilt das Gesetz der molekularen Strömung durch eine Öffnung nur, wenn die mittlere Weglänge der Moleküle bei mittlerem Druck mehr als 10 mal so groß ist wie der Querschnitt der Öffnung. Im Apparat Nr. 1 ist der Querschnitt der Öffnung ca. 2,4 mm. Hieraus folgt, daß die mittlere Weglänge aller in der Tabelle für Apparat Nr. 1 aufgeführten Versuche größer sein soll als 2,4 cm. Bei der Temperatur 46,2° ergab sich ein Dampf-

druck von 0,009599; der mittlere Druck war somit 0,0048 mm Quecksilberdruck, und man muß also erwarten, daß die mittlere Weglänge bei 760 mm Quecksilberdruck größer ist als  $2,4 \frac{0,0048}{760}$  oder größer als  $10^{-8} \times 1500$  cm, was ein wenigstens 3—4 mal so großer Wert ist, als man nach den von Synesius Koch<sup>1)</sup> ausgeführten Versuchen über die Reibung von Quecksilberdämpfen erwarten könnte. Es liegt in der Natur der Sache, daß die oben angegebene niedrigere Grenze der mittleren Weglänge sehr ungenau bestimmt ist, aber es wäre doch zu erwarten, daß man, falls die mittlere Weglänge der Quecksilbermoleküle tatsächlich so klein wäre wie nach den Versuchen S. Kochs zu erwarten, bereits bei 39,8° und 46,2° eine merkbare Abweichung von der molekularen Strömung hätte wahrnehmen müssen, was die Versuche nicht andeuten.

Einige bei höheren Temperaturen ausgeführte Versuche zeigen dagegen eine merkbare Abweichung von der molekularen Strömung, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die in ganz derselben Weise wie die vorige aufgestellt ist. Der Dampfdruck  $p'$  beobachtet ist gefunden unter Benutzung des Gesetzes der molekularen Strömung. Daß dieses Gesetz bei den die höheren Temperaturen begleitenden höheren Drucken nicht gilt, geht aus dem Unterschied zwischen  $p'$  beobachtet und  $p$  berechnet hervor. Die Größe der Abweichung erhellt aus der letzten Kolumne.

Temp. $t^{\circ}$	Min. $\tau$	Gewicht- menge $G$	Dampfdruck $p'$ beobachtet (mm Quecksilber)	Dampfdruck $p$ berechnet (mm Quecksilber)	$\frac{p' - p}{p}$
59,8°	258	0,844	0,0268	0,0247	0,09
68,9	92	0,578	520	448	16
74,5	91	0,820	751	634	19
74,6	134	1,220	759	638	19
86,2	38?	0,750	167	1268	32
99,3	35?	1,484	365	2704	35
154,4	10?	5,275	4,9	3,34	47

Man sieht aus den in der letzten Kolumne angeführten Abweichungen, daß die Strömung, wie zu erwarten war, sich

1) Synesius Koch, Wied. Ann. 19. p. 857. 1883.



bei zunehmendem Druck von der molekularen Strömung entfernt. Wie ich früher nachgewiesen habe, soll bei wachsendem Drucke die wirklich durchströmende Menge bis auf  $\sqrt{2\pi/e} = 1,521$  mal den nach der molekularen Strömungsformel gefundenen Wert wachsen, woraus folgt, daß  $p' - p/p$  in obiger Tabelle bei wachsender Temperatur gegen 0,521 konvergieren und diese Größe erreichen sollte, wenn die mittlere Weglänge bis auf ca.  $1/10$  mal vom Durchmesser der Öffnung geschwunden ist, also bei Drucken zwischen 1 und 4 mm Quecksilberdruck. Daß die in der letzten Kolumne aufgeführten Werte den angeführten Grenzwert nicht erreichen, erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß die Beobachtungen bei den höheren Temperaturen wegen der kurzen Dauer der Versuche sehr ungenau sind. Besonders gilt dies von dem zuletzt angeführten Versuchen bei  $154,4^{\circ}$ .

Da die zuletzt aufgeführte Tabelle tatsächlich eine direkte Fortsetzung der früher aufgestellten bildet, könnte man darüber im Zweifel sein, bis zu wie hohen Temperaturen man für die Formel der molekularen Strömung mit hinlänglicher Genauigkeit eine Gültigkeit beanspruchen darf, so daß man die gefundenen Werte von  $p'$  als den Dampfdruck direkt angehend anwenden kann. Dies habe ich entschieden durch einen Vergleich meiner Beobachtungen mit den Werten des Druckes, die sich aus Hertz' Formel ergeben mit neuen Konstanten, die durch die beiden Gleichungen bestimmt sind, die man erhält, wenn man davon ausgeht, daß Hertz' Formel bei  $200^{\circ}$  einen exakten Wert ergibt, sowie daß meine Bestimmung bei  $0^{\circ}$  auch exakt ist. Durch diesen Vergleich zeigte es sich, daß die Abweichung zwischen meinen beobachteten Druckbestimmungen und den in der Weise berechneten für Temperaturen unter  $59,8^{\circ}$  keine merkbare Zunahme bei zunehmender Temperatur ergab. Ich habe deshalb bei der Berechnung der Konstanten in der endgültigen Formel für den Druck die Beobachtung bei  $46,2^{\circ}$  mit herangezogen, und man wird aus der Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Werten sehen, daß eine Berücksichtigung oder eine Nichtberücksichtigung des Druckes bei dieser Temperatur das Resultat in keinem besonderen Grad geändert hätte.

Zum Vergleich der von mir gefundenen Dampfdrucke mit

früheren Bestimmungen bei niedrigeren Temperaturen mag eine Reihe verschiedener von Regnault<sup>1)</sup>, Hagen<sup>2)</sup>, van der Plaats<sup>3)</sup>, McLeod<sup>4)</sup>, Pfaundler<sup>5)</sup> und E. W. Morley<sup>6)</sup> ausgeführter Bestimmungen gelten.

Die von Pfaundler und Morley gefundenen Drucke stimmen recht gut zu meinen Resultaten, während sich nicht behaupten läßt, daß dies mit den Bestimmungen der übrigen Forscher der Fall wäre. Während dieser Vergleich keinen wertvollen Aufschluß gibt über die Genauigkeit meiner Methode und der ausgeführten Messungen, kann man einen solchen erhalten durch eine Extrapolation aus dem Gebiete meiner Messungen auf höhere Temperaturen, bei denen wir die Drucke einigermaßen genau kennen. Zur Extrapolation wird die Formel (3) verwendet, deren Konstanten ausschließlich auf meinen Versuchen beruhen, mit Ausnahme des Koeffizienten von  $\log T$ , der auf ganz anderem Wege von Hertz berechnet worden ist, und zwar durch die spezifische Wärme von flüssigem und gasförmigem Quecksilber.

Berechnet man mittels der genannten Formel die Drucke bei denjenigen Temperaturen, bei denen Pfaundler, Morley, Hertz, Ramsay und Young<sup>7)</sup>, sowie Cailletet, Collardeau und Rivière<sup>8)</sup> ihre Versuche anstellten, erhält man folgende Tabelle, in der bei  $p'$  beob. die von den genannten Forschern beobachteten Werte, bei  $p$  ber. die aus der Formel berechneten Werte und die Abweichungen als  $p' - p/p$  aufgeführt sind.

Pfaundler (Druckangaben in mm Quecksilber).			
Temp.	15°	56,3°	98,8°
$p'$ (beob.)	0,00081	0,01801	0,26305
$p$ (ber.)	0,00077	0,0195	0,255
$\frac{p' - p}{p}$	+0,05	-0,08	+0,03

1) V. Regnault, *Rél. d. Expér.* **2**. p. 506. 1862.

2) E. Hagen, *Wied. Ann.* **16**. p. 610. 1882.

3) J. D. van der Plaats, *Rec. trav. chim.* **5**. p. 49. 1886.

4) McLeod, *Rep. Brit. Ass.* 1883.

5) L. Pfaundler, *Wied. Ann.* **63**. p. 36. 1897.

6) E. W. Morley, *Phil. Mag.* (6) **7**. p. 662. 1904.

7) W. Ramsay and S. Young, *Journ. Chem. Soc.* **49**. p. 37. 1886.

8) L. Cailletet, E. Colardeau u. Ch. Rivière, *Compt. rend.*

Morley (Druckangaben in mm Quecksilber).

Temp.	16°	30°	40°	50°	60°	70°
$p'$ (beob.)	0,0010	0,0027	0,0052	0,0113	0,0214	0,0404
$p$ (ber.)	0,00084	0,00275	0,0060	0,0126	0,0251	0,0480
$\frac{p' - p}{p}$	+0,19	-0,02	-0,13	-0,10	-0,15	-0,15

Hertz (Druckangaben in mm Quecksilber).

Temp.	89,4°	117,0°	154,2°	165,8°	177,4°
$p'$ (beob.)	0,16	0,71	3,49	5,52	8,20
$p$ (ber.)	0,15	0,64	3,32	5,22	8,04
$\frac{p' - p}{p}$	+0,07	+0,11	+0,05	+0,06	+0,02

Temp.	184,7°	190,4°	203,0°	206,9°
$p'$ (beob.)	11,04	12,89	20,35	22,58
$p$ (ber.)	10,50	12,65	19,19	21,7 ± 0,3
$\frac{p' - p}{p}$	+0,05	+0,02	+0,06	+0,04

Ramsay und Young (Druckangaben in mm Quecksilber).

Temp.	222,15°	270,30°	280,20°	358,46°		357,48°	
$p'$ (beob.)	34,40	124,35	157,15	769,59	770,27	768,40	766,76
$p$ (ber.)	34,7	127,1	161,1	811	811	794	794
$\frac{p' - p}{p}$	-0,01	-0,02	-0,02	-0,05	-0,05	-0,03	-0,03

Temp.	359,27°		358,68°		447,0°	448,0°
$p'$ (beob.)	768,08	766,11	763,65	758,02	2896,9	2904,5
$p$ (ber.)	820	820	811	811	3240	3290
$\frac{p' - p}{p}$	-0,06	-0,07	-0,06	-0,07	-0,11	-0,12

Die in der Tabelle über Ramsay und Youngs Bestimmungen aufgeführten Werte bei ca. 358° rühren von Regnault her und sind hier so aufgeführt, wie sie von Ramsay und Young benutzt worden sind.

L. Cailletet, Colardeau, Rivière (Druckangaben in Atmosphären).

Die bei  $p'$  (beob.) angeführten Werte sind nicht die zahlenmäßigen Angaben dieser Forscher, sondern einer graphischen Darstellung ihrer Beobachtungen (Compt. rend. l. c.) entnommen. Die Bestimmungen bei Temperaturen unter 570° sind hier

nicht berücksichtigt, da sie sich nicht aus der graphischen Darstellung einigermaßen genau ablesen lassen.

Temp.	570°	570°	572°	634°	650°	700°	700°	720°
$p'$ (beob.)	Atm. 15	17	16	30,7	34	46	49	59
$p$ (ber.)	„ 17,7	17,7	18	31,7	36	53	53	61
$\frac{p' - p}{p}$	-0,15	-0,04	-0,11	-0,03	-0,06	-0,13	-0,08	-0,03
Temp.	736°	744°	770°	774°	830°	834°	840°	878°
$p'$ (beob.)	Atm. 67	69	80	86	124	118	128	161
$p$ (ber.)	„ 67	72	85	87	121	124	128	157 ± 4
$\frac{p' - p}{p}$	0,00	-0,04	-0,06	-0,01	+0,03	-0,05	0,00	+0,03

Aus diesen Tabellen geht hervor, daß die Abweichungen zwischen den verschiedenen beobachteten Drucken und den auf Grund meiner Versuche berechneten im ganzen klein sind. Die Abweichungen von Morleys Versuchen sind negativ von 30—70°, während die von Hertz' Versuchen von 89—206° positiv und die von Ramsay und Youngs Versuchen von 222—448° wieder negativ sind. Die Abweichungen von Cailletets Werten von 570—878° sind teils positiv, teils negativ. Man kann daraus schließen, daß der Dampfdruck des Quecksilbers sich durch die angegebene Formel mit der ganzen Genauigkeit darstellen läßt, mit der die Versuche der verschiedenen Experimentatoren ausgeführt wurden. Die Abweichungen betragen durchschnittlich ca. 5 Proz. des Wertes, was bei 200° ausschließlich auf einem Fehler der Temperaturbestimmung von 1,5° und bei 878° auf einem Temperaturfehler von 1,0° beruhen konnte, so daß die gefundenen Abweichungen leicht erklärlich sind.

Sodann kann man fragen, ob anzunehmen ist, daß es auf einem Zufall beruht, daß die gefundenen Konstanten zu einer so weiten Extrapolation benutzt werden können. Hierzu ist zu bemerken, daß, falls eine Formel der benutzten Form im ganzen Temperaturgebiete strenge Gültigkeit besitzt und man davon ausgeht, daß meine Bestimmung bei 0° vollkommen richtig war und daß meinen übrigen Beobachtungen nur zufällige Fehler anhafteten, daß sich dann bei verschiedenen Temperaturen die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werte der Mittelfehler berechnen lassen.

Temperatur . . . . .	15°	100°	200°	400°	600°	800°
Mittlerer Fehler des Druckes } dividiert durch den Druck }	0,002	0,007	0,012	0,018	0,021	0,023

Aus dieser Tabelle sieht man, daß man unter den genannten Voraussetzungen erwarten darf, daß die Extrapolation mit etwa der vorgefundenen Genauigkeit ausgeführt werden kann.

Wie früher angeführt, wurde die Bestimmung des Areal der bei den Versuchen benutzten Öffnungen nur mit einer solchen Genauigkeit ausgeführt, daß die mittlere Abweichung jeder Einzelbestimmung von der mittleren Zahl ca. 2 Proz. des Wertes beträgt, was einen mittleren Fehler des Mittelwertes von ca.  $\frac{1}{2}$  Proz. ergibt. Der möglicherweise der ungenauen Arealbestimmung wegen in die Drucke eingeführte Fehler hat indessen denselben prozentuellen Wert für alle Drucke und müßte, wenn er groß genug wäre, eine systematische Abweichung von den bei allen hohen Drucken gefundenen Werten verursachen. Wie man aus den angeführten Vergleichen ersieht, läßt eine solche Abweichung sich nicht nachweisen ohne eine kritische Untersuchung der von anderen Experimentatoren begangenen systematischen Fehler, und zu einer solchen Untersuchung gebricht es uns an den notwendigen Auskünften, und es ist also nicht möglich, die Konstanten der Formel, speziell  $k_1$  auf diesem Wege noch mehr zu verbessern, und aus ähnlichen Gründen kann man auch nicht auf andere Weise als durch neue Beobachtungen eine Verbesserung der beiden anderen Konstanten der Formel erzielen.

Da es sich also zeigt, daß die gefundene Formel bei allen observierten Drucken angewendet werden kann, deutet dies darauf, daß die Konstanten recht genau bestimmt sind, und da die Versuche, aus denen die Formel hergeleitet ist, bei so niedrigen Drucken ausgeführt worden sind, daß man den Quecksilberdampf als ein ideales Gas betrachten darf, wird es nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, ob die gefundenen Konstanten, und zwar besonders  $k_3$  mit der physikalischen Bedeutung übereinstimmt, die dieser Konstante infolge der theoretischen Begründung der Formel zukommt.

Indem wir annehmen, daß die Formel unter der Voraussetzung hergeleitet ist, daß die Verdampfungswärme  $q$  des

Quecksilbers eine lineare Funktion der Temperatur ist, so daß man  $q = \alpha - \beta T$  setzen kann, wo  $T$  die absolute Temperatur ist, sind die Koeffizienten  $k_2$  und  $k_3$  bestimmt durch

$$k_2 = \frac{\beta}{c_p - c_v} \quad \text{und} \quad \log \text{nat } 10 \times k_3 = \frac{\alpha}{c_p - c_v},$$

wo  $c_p$  und  $c_v$  die spezifische Wärme der Quecksilberdämpfe bei konstantem Druck und konstantem Volumen bezeichnen. Hieraus folgt

$$q = (c_p - c_v)(2,3026 k_3 - k_2 T).$$

Setzt man  $c_p - c_v = 0,00994$  nebst den gefundenen Werten von  $k_2$  und  $k_3$  in diese Gleichung ein, so erhält man bei der absoluten Temperatur  $T = 631,4^\circ$

$$q = 71.$$

Die Verdampfungswärme des Quecksilbers ist bei der absoluten Temperatur  $631,4^\circ$  von Kurbatoff<sup>1)</sup> als 67,8 bestimmt; die Übereinstimmung ist also so gut, wie man sie erwarten konnte, wenn man des Fehlers gedenkt, der dem Werte der spezifischen Wärme des Quecksilbers anhaften kann. Eine etwaige Ungenauigkeit dieser Größen hat nämlich nicht nur Einfluß auf den berechneten Wert von  $q$ , da  $c_p - c_v$  ein Faktor des Ausdruckes von  $q$  ist, sondern auch dadurch, daß eine kleine Änderung der spezifischen Wärme des Quecksilbers eine bedeutende Änderung im benutzten Wert von  $k_2$  erzeugt, was wiederum bei der Berechnung von  $k_3$  aus den Beobachtungen eine Änderung dieser Größe verursachen wird.

Bei einer Verbindung meiner Versuche mit den von Hertz, Ramsay und Young (Regnault) und Cailletet, Collardeau und Rivière ausgeführten Versuchen ließe sich an die Möglichkeit denken, die gefundene Formel mittels sämtlicher also vorliegender vier Gruppen von Beobachtungen zu verbessern. Ein Versuch, sowohl  $k_1$  und  $k_3$  als  $k_2$  durch die Methode der kleinsten Quadrate aus diesem Material zu berechnen, ergab keine nennenswert bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten als die im obigen angeführten, weshalb es nicht möglich scheint, die benutzte Formel mittels des vorhandenen Beobachtungsmaterials noch mehr zu verbessern.

1) W. Kurbatoff, Zeitschr. physik. Chem. 43. p. 104. 1903.

Der Vorzeichenwechsel der Abweichungen deutet darauf, daß die Formel wirklich den Druck der Quecksilberdämpfe im ganzen Untersuchungsgebiete mit einer so großen Genauigkeit wiedergibt wie diejenige, mit der die Beobachtungen ausgeführt worden sind, und da die Formel jedenfalls bei niedrigen Drucken eine theoretische Berechtigung hat und bei höheren Drucken ebensogut paßt, wie eine auf dem ganzen Beobachtungsmaterial beruhende Formel, habe ich in der nachfolgenden Tabelle die aus der Formel berechneten Briggischen Logarithmen des Dampfdruckes  $p$  des Quecksilbers, gemessen in mm Quecksilberdruck, für jeden zehnten Grad von  $-50^{\circ}$  bis  $+890^{\circ}$  aufgestellt. Daß die Logarithmen und nicht die Drucke selbst aufgeführt sind, beruht darauf, daß sich in der Tabelle über die Logarithmen viel bequemer interpolieren läßt als in einer Tabelle über die Drucke selbst, indem eine lineare Interpolation keine größeren Fehler veranlaßt, als die aus Ungenauigkeiten in den Konstanten der Formel zu erwartenden. Aus der Tabelle findet man den Siedepunkt des Quecksilbers bei 760 mm Druck  $355,1^{\circ}$ .

Tabelle über die Briggischen Logarithmen der Drucke gesättigter Quecksilberdämpfe in mm Quecksilberdruck bei Temperaturen zwischen  $-50^{\circ}$  und  $+890^{\circ}$ .

	$-100^{\circ}$	$0^{\circ}$	$100^{\circ}$	$200^{\circ}$	$300^{\circ}$	$400^{\circ}$	$500^{\circ}$	$600^{\circ}$	$700^{\circ}$	$800^{\circ}$
$0^{\circ}$		6,2662	9,4337	1,2407	2,4033	3,2109	3,8024	4,2529	4,6065	4,8906
10		6,6856	9,6579	1,3794	2,4969	3,2782	3,8529	4,2920	4,6377	4,9160
20		7,0759	9,8704	1,5122	2,5874	3,3434	3,9020	4,3303	4,6681	4,9408
30		7,4401	0,0723	1,6395	2,6748	3,4067	3,9499	4,3676	4,6980	4,9651
40		7,7805	0,2640	1,7618	2,7591	3,4682	3,9965	4,4042	4,7272	4,9891
50	3,5957	8,0995	0,4466	1,8794	2,8407	3,5279	4,0420	4,4398	4,7559	5,0125
60	4,2227	8,3991	0,6205	1,9923	2,9196	3,5860	4,0864	4,4746	4,7840	5,0356
70	4,7976	8,6808	0,7863	2,1009	2,9960	3,6424	4,1295	4,5087	4,8114	5,0581
80	5,3265	8,9462	0,9446	2,2054	3,0699	3,6972	4,1716	4,5420	4,8384	5,0802
90	5,8145	9,1969	1,0959	2,3062	3,1415	3,7505	4,2128	4,5746	4,8647	5,1021

Köbenhavn's Universitet, Marts 1909.

(Eingegangen 6. März 1909.)