II. *Prüfung der neuerlich gemachten Bestimmungen über die Volumsveränderungen des Wassers in verschiedener Wärme, und über die Wärme für die größte Dichtigkeit des Wassers; von Gustav Gabriel Hällström.*

(Kongl. Vetensk. Acad. Handling. f. 1833.)

Zehn Jahre sind bereits verflossen, seitdem ich die Ehre hatte, der Königlichen Academie von meinen damaligen Bemühungen zur näheren Bestimmung der Volumsveränderungen des Wassers in verschiedener Wärme und des der größten Dichtigkeit des Wassers entsprechenden Wärmegrads Rechenschaft abzulegen ¹⁾. Zu dieser Bestimmung bediente ich mich hauptsächlich der hydrostatischen Methode, indem ich Wasser von verschiedener Wärme in einer Glaskugel wogte, deren Ausdehnung durch Wärme ich besonders ausgemittelt hatte. Solchergehalt fand ich, nachdem die erforderlichen Berichtigungen, wie ich glaube, hinlänglich angebracht worden, daß die Dichtigkeit γ des Wassers bei t Graden Celsius zwischen $t=0$ und $t+32,5$ ausgedrückt werde durch die Gleichung:

$$\gamma = 1 + 0,000052939t - 0,0000065322t^2 + 0,00000001445t^3,$$

welche die größte Dichtigkeit des Wassers giebt bei der Temperatur $t = 4^{\circ},108 \pm 0,238$.

Dieses Resultat galt für zuverlässig, und wurde auch vom Professor Muncke in Heidelberg ²⁾ für am genauesten mit den directen Messungen übereinstimmend erklärt,

1) Annal. Bd. I S. 129.

2) Gehler's physikalisches Wörterbuch, neu bearbeitet, Bd. I Art. Ausdehnung, S. 614.

bis derselbe, verdienstvolle Naturforscher, durch eigene neue und mühsam angestellte Beobachtungen und Berechnungen, ein vom meinigen etwas abweichendes Resultat bekam, nämlich für das Wasservolum bei der Temperatur t° C.

$$v = 1 - 0,000059473t + 0,0000082100t^2$$

$$- 0,00000006214t^3 + 0,000000000289t^4,$$

welche Gleichung die grösste Dichtigkeit des Wassers auf $t^{\circ} = 3^{\circ},78$ verlegt ¹⁾). Diese seine Angabe hält er für genauer als alle früheren, weshalb er ihr auch nach unternommener Prüfung den Vorzug vor den älteren giebt ²⁾). Dabei äussert er, das von mir gefundene Resultat könne nicht auf den erforderlichen Grad von Genauigkeit Anspruch machen ³⁾), und führt zur Stütze dieses Urtheils folgende vermeintliche Gründe an: 1) dafs, wiewohl ich bei meinen Versuchen über die Ausdehnung des Glases die Vorsicht getroffen, von der Glasbütte Röhre und Kugel auf ein Mal, aus der Glasmasse desselben Schmelztiegels geblasen, zu verlangen, es sich doch fragen lasse, ob beide von dem nämlichen Glase gewesen seyen, da, wie bekannt, in einem und demselben Tiegel die schwere Masse zu Boden sinke; 2) dafs es unentschieden sey, ob ungleich dickes ⁴⁾), und ungleich abgekühltes Glas demselben Ausdehnungsgesetze folge; und hauptsächlich 3) dafs in einer veränderlichen warmen Wassermasse einzeln horizontale Schichten von ungleicher Dichtigkeit vorkommen, woraus dann folge, dafs das Wasser nicht sechs oder zehn Secunden lang ruhig stehe, während doch

1) Siehe dessen Abhandlung in den *Mémoires présentés à l'académie imp. des sciences de St. Petersbourg par divers savans*, T. I Livraisons 3. et 4. 1830, p. 249.

2) Gehler's Wörterb. Bd. IV S. 1491.

3) Angeführte Abhandlung, S. 251.

4) Dagegen sieht er es früher in Gehler's Wörterb. Bd. I S. 577 Zeile 9 als entschieden an, dafs in dieser Beziehung zwischen dickem und dünnem Glase keine Verschiedenheit stattfinde.

zur Wägung und zur Bestimmung der Gewichte eine weit längere Ruhe erforderlich sey.

So oberflächliche Einwürfe erfordern eine wenig umständlichere Widerlegung. Ich brauche nur zu bemerken: 1) daß kein Grund zu dem ersten Einwurf vorhanden ist, da ich ausdrücklich angegeben habe ¹⁾, daß ich bei meiner Untersuchung eine Kugel und eine Röhre anwandte, die zur selben Zeit aus demselben Schmelztiegel und derselben Masse, folglich nicht die eine von oben, und die andere von unten aus dem Tiegel genommen worden waren; und weshalb sollte man annehmen, daß sie ungleich abgekühlt worden, da alle Wahrscheinlichkeit vorhanden war, daß Stücke von derselben Blasung auch in demselben Ofen abgekühlt werden. — 2) Daß wenn dünnes und dickes Glas nicht denselben Ausdehnungsgesetze folgt, der Tadel nicht bloß meine, sondern in gleichem Maasse auch Muncke's eigene Beobachtungen rifft, da die dabei benutzten Kugeln und Röhren nicht von gleich dickem Glase waren; und 3) daß das Wasser sich nur in dem Fall in horizontalen Schichten von ungleicher Dichtigkeit ablagert, und dadurch in beständige Bewegung kommt, wenn die Temperatur außerhalb des Gefäßes verschieden ist von der des Wassers in demselben, daß aber alle solche Bewegung aufhört, sobald die ganze innere Wassermasse die Wärme des äußeren Elements erhält. Ich habe ausdrücklich gesagt, daß das von mir untersuchte Wasser sich in einem Gefäße befand, daß in einem anderen ebenfalls mit Wasser gefüllten stand, und daß dieß letztere Wasser durch Vermischen und Umrühren zu einer gleichförmigen und der erforderlichen Temperatur gebracht wurde, welche dadurch Zeit erhielt, sich dem inneren Wasser mitzutheilen, wodurch dieses zuletzt in Ruhe kommen, und zur Wägung der Glaskugel geschickt werden mußte, so lange das äußere sich bei unveränderter Temperatur erhielt.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. I S. 149.

Meinerseits könnte ich ebenfalls diese und jene Bedenklichkeit bei Muncke's Beobachtungen auffinden; allein ich sehe zugleich ein, daß die Wahrheit und die Wissenschaft durch Aufwerfung bloßer Zweifel wenig gewinnt. Gern bediene ich mich daher jener verdienstvollen Arbeit, so wie sie ist, zu einer Prüfung, welcher die Wissenschaft für jetzt um so mehr bedarf, als auch ein dritter Mitarbeiter über diesen Gegenstand, Professor Stampfer in Wien, neuerlich Resultate gefunden und bekannt gemacht hat, welche von denen seiner Vorgänger abweichen. Er gebrauchte ganz dasselbe Verfahren, welches ich anwandte, nur nahm er zur Wägung einen hohlen Cylinder von Messing, dessen Ausdehnung berücksichtigt wurde. So fand er die Dichte γ des Wassers bei t° C.

$$\gamma = 1 + 0,000060939t - 0,0000084246t^2 \\ + 0,00000005801t^3 - 0,000000001217t^4,$$

wornach die größte Dichtigkeit des Wassers bei $t=3^{\circ},75$ C. eintritt ¹⁾).

Da wir alle drei bei Anstellung der Versuche so bedachtsam verfahren, als es nur möglich war und die Umstände zu erfordern schienen, wir daher einander nicht unbewiesene, bloß vermuthete Mängel vorwerfen dürfen, so fragt es sich bloß im Interesse der Wissenschaft, wo liegt die Wahrheit, so weit unsere Beobachtungen sie ausmitteln können. Wenn also die größte Dichtigkeit des Wassers gefunden ist

durch meine Versuche bei $t=4^{\circ},108$ C.

- Muncke's - - $t=3,78$ -

- Stampfer's - - $t=3,75$ -

was ist die richtige Temperatur für diesen Fall? woher kann die Verschiedenheit unserer Beobachtungen entstanden seyn? Dieß ist's, worüber ich beabsichtige eine genaue und unpartheiische Prüfung vorzunehmen. Und da

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXI S. 75.

kein Grund vorhanden ist, im Voraus die Versuche und Beobachtungen des Einen für weniger zuverlässig als die des Andern zu halten, so kommt es nur darauf an, nachzuforschen, ob gegen die Berechnung etwas zu erinnern sey. Zum Glück für die Wissenschaft sind auch die Rechnungsmethoden bereits so vervollkommen, daß man durch sie allein den relativen Werth einer jeden Beobachtungsreihe zu bestimmen vermag.

Was zunächst die Berechnung meiner Beobachtungen, als der ältesten der in Frage stehenden, betrifft, so habe ich sie umgearbeitet, nicht wegen des Urtheils, welches Muncke ¹⁾ und Stampfer ²⁾ über meine Bestimmung der Ausdehnung des von mir gebrauchten Glases gefällt haben, oder weil die Berechnung unrichtig wäre, sondern nur, um auf eine directere Weise, als es in den *K. Vetensk. Acad. Handl. f. 1823, p. 226* ³⁾, geschehen ist, die wahrscheinliche Unsicherheit der Versuche zu bestimmen. Durch directe und mit der von mir angewandten Glasart eigends angestellte Messungen und Berechnungen, worin nicht im Mindesten etwas anderes, als was die Natur mir gezeigt hat, vorkommt, und woran ich deshalb nicht das Geringste zu widerrufen oder zu ändern finde ⁴⁾, habe ich gefunden, daß die Glaslänge

1) Gehler's Wörterbuch, Bd. I. S. 577.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXI S. 117.

3) Poggendorff's Annalen, Bd. I S. 167.

4) Das ganze Detail dieser Untersuchung findet sich an der zuletzt citirten Stelle umständlich angegeben. Die, welche darauf bestehen, darin eine vorsätzliche Unrichtigkeit oder eine unerlaubte Willkühr zu finden, verrathen eine Denkweise, welche für ihre eignen Angaben wenig Vertrauen erweckt. Nicht einmal jetzt sehe ich darin einen Umstand, der mein Urtheil hätte irre leiten können. Zu versuchen, durch neue Beobachtungen auszumitteln, wie weit dieß damals der Fall gewesen wäre, ist jetzt unmöglich, da das untersuchte Glas bei dem Brande von Åbo zerstört wurde. Glücklicherweise halte ich dieß auch

länge G für t° C. ausgedrückt wird durch die Gleichung:

$$G = 1 + 0,00000196t + 0,000000105t^2.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung hat man bezweifeln wollen, aus dem Grunde, weil sie nicht mit den Angaben Anderer übereinstimmt, wobei man aber vergessen hat, daß Andere nicht mein Glas-Individuum untersucht haben. Das Verhalten desselben verlangt keine Aenderung in dem, was Andere bei ihren Gläser gefunden haben. Zum fernerweitigem, wiewohl indirectem, aber doch überzeugendem Beweise der Richtigkeit dieser Behauptung diene die Bemerkung, daß, während ich mit Anwendung obiger Gleichung die größte Dichtigkeit des Wassers bei $t = 4^{\circ},108$ C. fand, was sich nur um $\frac{1}{4}$ Grad von der Angabe Muncke's entfernt, der von mir gefundene Werth für die größte Dichtigkeit des Wassers *ohne* Glas correction, nämlich:

$\gamma' = 1 + 0,0000588t - 0,00000622t^2 + 0,0000000144t^3.$
das Maximum *nach* dieser Correction, zufolge der Bestimmung von

Lavoisier (französisches Glas)	gibt bei $t = 2^{\circ},6$ C.
- - (englisches Glas)	- - $t = 2,8$
Roy	- - $t = 2,8$
Dulong und Petit	- - $t = 2,7$
Horner	- - $t = 2,5$
Muncke	- - $t = 2,6$

Diese Resultate weichen, wie man allgemein zugeben wird, so stark von dem richtigen Werthe ab, daß deutlich daraus hervorgeht, sowohl, daß das an andern Orten bestimmte Gesetz der Ausdehnung des Glases durch-

nicht für nöthig, wenn man das weiterhin Angeführte erwägt, und zugleich weiß, daß das in Finnland verfertigte Glas so un-
gemein schwer schmelzbar ist, daß es zur Bearbeitung vor der Glasblaselampe nicht gebraucht werden kann, wodurch es auch seine Verschiedenheit von den Glassorten von anderen Orten an den Tag legt.

aus nicht auf die von mir gebrauchte Glaskugel angewandt werden kann und darf, als auch, daß die, welche darauf dringen, daß dieß dennoch geschehen, oder die Ausdehnung meines Glases mit den Resultaten Anderer übereinstimmen müsse, gar nicht recht bedacht haben, worauf sie in der Eile bestanden.

Der Natur der Sache nach konnte ich das genannte Gesetz entweder so gebrauchen, daß ich erst nach den uncorrigirten Angaben für die Ausdehnung des Wassers den Werth y' berechnete und diesen auf ein Mal mit dem gefundenen Werthe G corrigirte, oder auch so, daß ich den aus jedem einzelnen Versuch hervorgehenden Werth für die Dichtigkeit oder das Volum des Wassers für sich mit dem entsprechenden Werth von G corrigirte und nach diesen so erhaltenen Bestimmungen die Formel berechnete. Den ersten Weg schlug ich früher ein, den letzteren will ich jetzt einschlagen, theils der Controle halber, theils, und hauptsächlich aber, um dadurch die wahrscheinliche Unsicherheit in den Coëfficiënten, welche das Maximum der Dichtigkeit des Wassers bestimmen, mit geringerem Umwege zu finden. Ich habe mich dadurch versichert, daß die Wahrheit dabei gewonnen werde.

Durch Berichtigung der aus den einzelnen Versuchen gefundenen Werthen mit G entstehen folgende Bestimmungen.

Wärme Celsius.	Berichtigtes Volum des Wassers.	Wärme Celsius.	Berichtigtes Volum des Wassers.	Wärme Celsius.	Berichtigtes Volum des Wassers.
0°	1,000000	10°,0	1,000088	21°,0	1,002308
0,8	0,999984	10,5	1,000156	25,1	1,002510
1,0	0,999973	11,0	1,000224	25,5	1,002649
1,1	0,999968	15,2	1,000653	25,7	1,002691
1,3	0,999944	15,4	1,000681	26,5	1,002894
1,4	0,999957	16,0	1,000810	27,0	1,003029
1,8	0,999929	16,3	1,000818	27,2	1,003080
2,0	0,999912	16,8	1,000918	27,6	1,003223
2,2	0,999907	17,0	1,000977	27,9	1,003273
2,5	0,999890	17,5	1,000999	28,2	1,003353
3,0	0,999877	17,8	1,001053	29,0	1,003584
3,7	0,999895	18,0	1,001129	29,4	1,003693
4,0	0,999879	18,7	1,001192	30,0	1,003944
4,8	0,999879	19,0	1,001296	30,4	1,004016
5,0	0,999881	20,0	1,001474	30,6	1,004083
5,7	0,999906	20,2	1,001495	31,0	1,004173
6,2	0,999918	20,4	1,001537	31,2	1,004259
6,7	0,999922	20,5	1,001546	32,0	1,004664
8,0	0,999979	21,0	1,001673	32,2	1,004608
8,6	1,000010	21,2	1,001658	32,3	1,004673
9,0	1,000027	22,0	1,001790	32,5	1,004764

Wenn diese Werthe unter Benutzung der Gleichungsform:

$$v - 1 = at + bt^2 + ct^3,$$

wo v das Wasservolum bei der Wärme t ist, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden, findet sich:

$$\begin{aligned} 1) &= -2,629822 + 24599,34 \cdot a + 639442,9 \cdot b \\ &\quad + 17499371 \cdot c \\ 2) &= -73,534005 + 639442,9 \cdot a + 17499371 \cdot b \\ &\quad + 494845620 \cdot c \\ 3) &= -2106,02324 + 1749937,1 \cdot a + 494845620 \cdot b \\ &\quad + 14317580568 \cdot c \end{aligned}$$

und:

$$\Sigma(v-1)^2 = 0,000311708023.$$

Daraus wird erhalten:

$$a = -0,000049976 \quad ; \quad \log a = 0,6987652 - 5n$$

$$b = +0,0000062453 \quad ; \quad \log b = 0,7955520 - 6$$

$$c = -0,0000000076445 \quad ; \quad \log c = 0,8833507 - 9n$$

oder:

$$1) \quad v = 1 - 0,000049976t + 0,0000062453t^2 \\ - 0,000000007645t^3,$$

so wie die Summe der Quadrate der rückständigen Fehler:

$$S = 0,00000005806$$

und die wahrscheinliche Unsicherheit in v , a , b , c :

$$\varepsilon'' v = 0,00002098 \quad ; \quad \varepsilon'' a = 0,00000122$$

$$\varepsilon'' b = 0,000000138 \quad ; \quad \varepsilon'' c = 0,000000003.$$

Folglich giebt die Gleichung:

$$\frac{dv}{dt} = 0 = -0,000049976 + 0,0000124906t \\ - 0,00000002292t^2$$

den Werth von t für das kleinste Volum oder die größte Dichtigkeit des Wassers, nämlich $t = 4^{\circ},031 \text{ C.}$

Wenn man, um den wahrscheinlichen Fehler für t zu finden, in der letzten Gleichung $0 = a + 2bt + 3ct^2$ macht $t = 4 + z$, so findet man approximativ, aber hinlänglich genau:

$$z = -\frac{1}{2} \frac{a + 8b + 48c}{b + 12c} \quad \text{oder} \quad t = 4 - \frac{1}{2} \cdot \frac{a + 8b + 48c}{b + 12c}$$

und folglich den wahrscheinlichen Fehler:

$$\varepsilon'' t = \frac{1}{2} \varepsilon'' \left(\frac{a + 8b + 48c}{b + 12c} \right).$$

Aber nach den von Gauss entwickelten Gründen ist:

$$\varepsilon'' \left(\frac{a + 8b + 48c}{b + 12c} \right) = \left(\frac{a + 8b + 48c}{b + 12c} \right) \times \\ \sqrt{\left\{ \left(\frac{\varepsilon''(a + 8b + 48c)}{a + 8b + 48c} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''(b + 12c)}{b + 12c} \right)^2 \right\}}$$

und:

$$\varepsilon''(a + 8b + 48c) = \sqrt{(\varepsilon''a)^2 + 64(\varepsilon''b)^2 + 2304(\varepsilon''c)^2}$$

so wie:

$$\varepsilon''(b+12c) = \sqrt{(\varepsilon''b)^2 + 144(\varepsilon''c)^2},$$

veshalb:

$$t = \frac{1}{2} \left(\frac{a+8b+48c}{b+12c} \right) \times$$

$$\sqrt{\left\{ \frac{(\varepsilon''a)^2 + 64(\varepsilon''b)^2 + 2304(\varepsilon''c)^2}{(a+8b+48c)^2} + \frac{(\varepsilon''b)^2 + 144(\varepsilon''c)^2}{(b+12c)^2} \right\}}$$

oder mit Ausschluss der letzten Gröfse, die wegen ihrer Kleinheit hier keine so große Aenderung bewirkt, daß auf sie brauchte Rücksicht genommen zu werden:

$$\varepsilon''t = \frac{\sqrt{(\varepsilon''a)^2 + 64(\varepsilon''b)^2 + 2304(\varepsilon''c)^2}}{2b+24c}$$

$$= 0,031 \sqrt{18,793} = \pm 0,134,$$

mithin die größte Dichtigkeit des Wassers bei $t = 4,031 \pm 0,134$ Celsius. Dieser Werth ist von dem früheren nur um $0,077$ verschieden, scheint ihm aber vorgezogen werden zu müssen, weil er sich zwischen engeren Grenzen hält.

Muncke giebt drei von ihm gefundene Beobachtungsreihen an, welche, wie er an mehr als einer Stelle berichtet, einen ausgezeichneten Grad von Zuverlässigkeit besitzen, und welche also für weit vorzüglicher als meine von ihm verworfene angesehen werden müßten. Der unpartheiische, bloß die Sache, nicht die Person berücksichtigende Calcül mag entscheiden, ob und wie weit dieses Urtheil mit der Wirklichkeit übereinstimme. Er benutzte die von De Luc angewandte Methode, beobachtete nämlich den Stand des in zwei thermometerähnliche, mit Glasröhren versehene Kugeln eingeschlossenen Wassers bei verschiedenen Temperaturen. Die eine *A*, von 0,75 Par. Zoll Durchmesser, enthielt 0,22, die andere *B*, von 1,25 Par. Zoll Durchmesser, 1,02 Par. Kubikzoll Raum. Durch eingefülltes Quecksilber von verschiedener Wärme bestimmte er die Ausdehnung beider Gläser, und gebrauchte dann die größere Kugel *B* zur Erhaltung der Reihe No. 1 und die kleinere *A* zu der Reihe No. 2. Ueberdies füllte derselbe, zum Behufe

besonderer Versuche, die Kugel *A* mit Wasser und so viel Quecksilber, als, der Berechnung nach, die Ausdehnung des Glases compensiren mußte, wodurch also dieß beobachtete Wasservolum bedeutend vermindert wurde; damit erhielt er die Beobachtungsreihe No. 3.

Wiewohl diese Reihen nach dem ungleichen Betrag der kleinen Wassermengen nothwendig von ungleichem Gewichte seyn müssen, besonders da Muncke selbst angiebt, daß die Reihe No. 1, zuletzt erhalten, nachdem er durch anhaltende Uebung die mannigfaltigen, hier in Betracht kommenden Nebenumstände kennen, und die daraus leicht entspringenden Fehler vermeiden gelernt, den übrigen vorzuziehen sey; hat er sie doch alle in gleichem Maasse angewandt, und in den Fällen, wo mehre Angaben für dieselbe Wärme gefunden wurden, das arithmetische Mittel, dagegen für solche Temperaturen, bei denen nur in einer Reihe beobachtet wurde, einzelne Werthe als Grundlage zu seiner Rechnung genommen. Und wiewohl in allen Reihen Beobachtungen für die Wärme von 1° bis 7° angestellt wurden, hat er diese doch, zur Vermeidung negativer Größen, von der Berechnung ausgeschlossen, und folglich die Angaben außer Acht gelassen, die bei der Frage über die größte Dichtigkeit des Wassers gerade die wichtigsten sind und den größten Einfluß ausüben müssen. Ohne sie muß folglich diese Bestimmung nothwendig weniger richtig seyn, als im Fall sie mit den übrigen zu dem Resultat hinzugezogen worden wären. Solchergestalt kommt er zu Bedingungsungleichungen, deren Form beweist, daß wenn er auch die Methode der kleinsten Quadrate anwandte, er doch wenigstens die Vorschriften der Gauß'schen Eliminationsmethode nicht benutzte zur Auffindung der oben angegebenen Endgleichung, deren Coëfficienten bis zur dritten Decimale berechnet sind, wiewohl sich aus dem Vergleich der Beobachtungs- und Berechnungsergebnisse ergibt, daß der wahrscheinliche Fehler, wel-

cher durch den Gebrauch der Formel begangen wird, schon die vierte Decimale afficirt. Dieser Vergleich giebt nämlich die Summe der Quadrate der Fehler

$$S=0,000001196$$

und den wahrscheinlichen Fehler 0,00012; wenn aber schon die vierte und fünfte Decimale unsicher sind, müssen die übrigen 25 als ziemlich unnütz erscheinen. Daneben liefern auch die von Muncke selbst (S. 300 bis 302) gegebenen Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen einen unwidersprechlichen Beweis davon, daß entweder die Beobachtungen oder die Berechnung, oder beide einigem Einwurf ausgesetzt sind. Diese Unterschiede müßten nämlich, wenn kein constanter Fehler auf die ersten einwirkte, und wenn zugleich die letztere gehörig ausgeführt wurde, über die ganze Reihe einigermassen gleichmäfsig vertheilt seyn; allein dieß ist nicht der Fall, sondern sie nehmen deutlich mit der Wärme zu. Er fand sie so, wie es folgende Tafel zeigt:

Wärme.	Unterschiede.	Wärme.	Unterschiede.
5°	+0,0000040	55°	+0,0001851
10	—0,0000082	60	+0,0001965
15	+0,0000057	65	+0,0002701
20	—0,0000429	70	—0,0000794
25	—0,0000118	75	+0,0002748
30	—0,0000048	80	+0,0002384
35	—0,0000691	85	+0,0001737
40	—0,0000372	90	—0,0000202
45	—0,0000276	95	—0,0003956
50	+0,0000367	100	—0,0008433

Man sieht deutlich, daß diese Zahlen stärker zunehmen als im einfachen Verhältniß der Wärme, und daß sie bei vollständiger Berechnung die Gleichung für eine Curve geben würden. Um Weitläufigkeit zu vermeiden, mögen sie hier nur nach der einfacheren, aber für

den Zweck hinreichend genauen Functionsform $x=\alpha+\beta t$ berechnet werden. Die Quadrat-Methode giebt dann:

$$0,0029251 = 20\alpha + 1050\beta$$

$$0,2318076 = 1050\alpha + 71750\beta,$$

woraus:

$$\alpha = -0,0001008 \text{ und } \beta = 0,000004706$$

oder:

$$x = -0,0001008 + 0,000004706 t.$$

Daraus findet man, dafs zwischen $t=0$ und $t=100$, x variirt von $-0,0001008$ bis $+0,0003698$, was unwiderleglich beweist, dafs sich ein mit der Wärme zunehmender constanter Fehler, der durch die Berechnung nicht eliminirt werden kann, eingeschlichen, und nothwendig eine Unrichtigkeit in dem Hauptresultat herbeigeführt hat.

In der Vermuthung, dafs ein zuverlässigeres Resultat erhalten werden möchte, wenn Muncke's beste Reihe allein, und nicht alle dessen 48 Angaben ¹⁾ benutzt würden, unternahm ich eine Berechnung derselben nach der Methode der kleinsten Quadrate, wandte aber nur die drei ersten Potenzen des Wärme-Ausdrucks an, weil ich deutlich sah, dafs durch Einführung mehrer Glieder nichts gewonnen werde. Ich fand dann Folgendes:

Reihe No. 1.

$$25,147173 = 82004 a \quad + 5772096 b$$

$$+ 458676392 c$$

$$1987,6063 = 5772096 a \quad + 458676392 b$$

$$+ 38738740776 c$$

$$167100,41 = 458676392 a + 38738740776 b$$

$$+ 3387826129064 c$$

welche mit dem ausserdem gefundenen Werth:

$$\Sigma(\nu-1)^2 = 0,00862061$$

geben:

$$a = -0,000025424 \quad ; \text{ Log. } a = 0,4052419 - 5n$$

$$b = +0,0000057457 \quad ; \text{ Log. } b = 0,7593425 - 6;$$

$$c = -0,000000012954 \quad ; \text{ Log. } c = 0,1123994 - 8n$$

1) Siehe S. 282 und 283 in den oft citirten *Mém. pres.*

und das Wasservolum v für die Temperatur t° C. also:
 II) $v = 1 - 0,000025424t + 0,0000057457t^2$

$$- 0,000000012954t^3,$$

so wie die Summe der Quadrate der Fehler $S = 0,0000011$ und den wahrscheinlichen Fehler $\varepsilon'' v = 0,00011$, welcher folglich mehr denn fünf Mal größer ist, als der, mit welchem meine Beobachtungsreihe behaftet ist. Diese Endgleichung giebt die Temperatur für die größte Dichtigkeit des Wassers $t = 2^\circ,23$ C., ein unerwartetes Resultat, welches, wenn man sich erinnert, was auch Muncke selbst angiebt (a. a. O. S. 304), daß diese Temperatur nicht unter $3^\circ,5$ C. liegen könne, sehr von der Wahrheit abweichen und folglich beweisen muß, daß die Beobachtungsreihe nicht so zuverlässig seyn kann als sie nach seiner Angabe seyn soll.

Dieses unerwartete Resultat erregte die Vermuthung, es möchten die übrigen beiden Reihen, oder wenigstens eine derselben, ein nach entgegengesetzter Seite hin abweichendes Resultat ergeben, so daß doch Muncke durch Benutzung der Mittelzahl aus allen den von ihm gefundenen Werth erhalten haben könnte. Um hierüber zu entscheiden, war es nöthig, auch diese abermals zu berechnen. Solchergestalt fand ich

für die Reihe No. 2:

$$\begin{aligned} 24,10398 &= 72640a & + 5522400b & + 451823312c \\ 1962,0898 &= 5522400a & + 451823312b & \\ & & & + 38542999200c \\ 166615,52 &= 451823312a & + 38542999200b & \\ & & & + 3382140107920c \end{aligned}$$

so wie:

$$\Sigma(v - 1)^2 = 0,0085289149$$

und:

$$a = -0,000027744 \quad ; \quad \text{Log. } a = 0,4431650 - 5n;$$

$$b = +0,0000058552 \quad ; \quad \text{Log. } b = 0,7675435 - 6;$$

$$c = -0,000000013772 \quad ; \quad \text{Log. } c = 0,1389926 - 8n;$$

oder:

$$\text{III) } \nu = 1 - 0,000027744t + 0,0000058552t^2 \\ - 0,000000013772t^3,$$

so wie:

$S = 0,00000125$ und $\varepsilon'' \nu = 0,00014$,
woraus die Temperatur für die größte Dichtigkeit wird
 $t = 2^\circ,39$ C.

für die Reihe No. 3:

$$\begin{aligned} 24,02568 &= 72640a + 5522400b + 451823312c \\ 1954,6175 &= 5522400a + 451823312b \\ &\quad + 38542999200c \\ 165945,62 &= 451823312a + 38542999200b \\ &\quad + 3382140107920c \end{aligned}$$

so wie:

$$\Sigma(\nu - 1)^2 = 0,0084645286$$

und:

$$\begin{aligned} a &= -0,000022135 & ; \text{Log. } a &= 0,3509292 - 5n; \\ b &= +0,0000057105 & ; \text{Log. } b &= 0,7566799 - 6; \\ c &= -0,000000013026 & ; \text{Log. } c &= 0,1148145 - 8n; \end{aligned}$$

oder:

$$\text{IV) } \nu = 1 - 0,000022435t + 0,0000057105t^2 \\ - 0,000000013026t^3$$

und:

$S = 0,00000143$ und $\varepsilon'' \nu = 0,00015$,
woraus die Temperatur für die größte Dichtigkeit
 $t = 1^\circ,98$ C.

Was ich vermuthete ist also eingetroffen; die eben gefundenen Resultate zwingen mich unwiderruflich zu nachstehenden Schlüssen:

1) Dafs die von Muncke gegebenen Beobachtungsreihen, bei denen der wahrscheinliche Fehler, überhaupt genommen, sechs Mal gröfser ist als bei meinen Beobachtungen, in ihrer Gesamtheit durchaus nicht angewandt werden können, und deshalb auch nicht dürfen, um über das zwischen den Wärmegraden 0° und 9° stattfindende Verhalten etwas Specielles zu bestimmen; dafs aber, wenn man auch hierauf bestände, man leicht finden würde:

2) Dafs er seine Berechnung nicht nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt, sondern ohne Zweifel nach einer anderen für gut gehaltenen, welche nicht das wahrscheinlichste Resultat liefert.

3) Dafs sich in alle drei Reihen ein wahrscheinlich von der Beobachtungsmethode herrührender constanter Fehler eingeschlichen hat, welcher durch die Rechnung nicht eliminirt werden konnte.

Zur Rechtfertigung des ersten dieser Urtheile brauche ich nur zu bemerken, dafs es ungezwungen aus dem Vergleich der Volumsveränderungen innerhalb der angeführten Temperaturgrade mit dem durch Berechnung nachgewiesenen wahrscheinlichen Fehler hervorgeht. Wie eben gefunden, sind diese in der Bestimmung von $\nu - 1$, oder, was dasselbe ist, von ν zurückbleibende Fehler

bei der Reihe No. 1 = 0,00011

- - - No. 2 = 0,00014

- - - No. 3 = 0,00015

und in Muncke's, alle Reihen

umfassende Berechnung = 0,00012.

Dagegen sind die durch den Versuch bestimmten Volume $\nu - 1$ folgende:

t .	Aus der Reihe No. 1.	Aus der Reihe No. 2.	Aus der Reihe No. 3.	Aus sämtlichen Reihen.
1 ^o	-0,0000566	-0,0000356	-0,0000416	-0,0000446
2	-0,0000966	-0,0000713	-0,0000833	-0,0000837
3	-0,0001114	-0,0001158	-0,0000937	-0,0000070
4	-0,0001179	-0,0001248	-0,0001041	-0,0001156
5	-0,0001161	-0,0000983	-0,0000729	-0,0000957
6	-0,0000808	-0,0000895	0,0000520	-0,0000741
7	-0,0000445	-0,0000363	0	-0,0000272
8	0,0000149	-0,0000009	0,0000208	-0,0000116
9	0,0000753	0,0000435	0,0001145	-0,0000777

Folglich ist, mit Ausnahme von drei Fällen unter sechs und dreissig, der Werth von $\nu - 1$ innerhalb dieser Gränzen kleiner als der wahrscheinliche Fehler, und

daraus leuchtet ein, daß sich aus diesen Berechnungen kein Resultat über die Volume unterhalb 10^9 ziehen läßt, weil man, nach Addition des wahrscheinlichen Fehlers $\pm 0,00012$, für jeden Fall, z. B. für die von Muncke angewandte Reihe, Alles, was man wünscht, mit gleicher Wahrscheinlichkeit, und folglich Nichts mit Gewißheit erhalten kann.

Die Behauptung, daß Muncke die Methode der kleinsten Quadrate zu seinen Berechnungen nicht recht anwandte, wäre leicht dadurch zu verstärken, daß ich die ganze Berechnung mit den von ihm gebrauchten Beobachtungen abermals vornähme; allein ich kann mir diese Mühe ersparen, da ich schon jetzt deutlich sehe, daß sie zu keinem anwendbaren Resultat führen werde; ich bemerke nur, daß für diesen Fall, wo die Beobachtungen No. 1 bis 7 fortgelassen sind, die Coëfficienten für a , b , c , mit Benutzung des von mir bei der Reihe No. 1 Angegebenen, folgendergestalt gefunden werden:

aus d. ersten $\begin{cases} a=92004 & -\Sigma(1^2, 2^2, 3^2 \dots 7^2)=81864 \\ b=3772096 & -\Sigma(1^3, 2^3, 3^3 \dots 7^3)=5771312 \\ c=458676392 & -\Sigma(1^4, 2^4, 3^4 \dots 7^4)=458671716 \end{cases}$
 und eben so aus den folgenden:

$38738740776 - \Sigma(1^5, 2^5, 3^5 \dots 7^5)=38738711768$
 und:
 $3387826129064 - \Sigma(1^6, 2^6, 3^6 \dots 7^6)=3387825944244$
 so daß die letzten Glieder in den Bedingungsgleichungen seyn müssen:

$$\begin{aligned} & 81864a + 5771312b + 458671716c + \dots \\ & 5771312a + 458671716b + 38738711768c + \dots \\ & 458671716a + 38738711768b + 3387825944244c + \dots \end{aligned}$$

Dividirt man diese, die erste mit 654,912, die zweite mit 2565,03 und die dritte mit 1299353,3, um sie wenigstens im ersten Gliede zur Gleichheit mit Muncke's Angabe zu bringen, so werden sie verwandelt in:

$$\begin{aligned} & 125a + 8812,35.b + 700356,3.c + \dots \\ & 225a + 17891,74.b + 1510261,2.c + \dots \\ & 353a + 29813,89.b + 2607318.c + \dots \end{aligned}$$

wogegen Muncke folgende hat:

$$125a + 1645b + 22625c + \dots$$

$$225a + 5145b + 119475c + \dots$$

$$353a + 12949b + 494837c + \dots$$

woraus deutlich hervorgeht, daß er seine Berechnung nach ganz anderen Grundsätzen, als denen der größten Wahrscheinlichkeit angestellt hat.

Daß sich ein constanter Fehler in die Muncke'schen Beobachtungsreihen, und wahrscheinlich in alle drei von ihnen eingeschlichen hat, scheint aus der Beschaffenheit der Unterschiede hervorzugehen, welche entstehen, wenn man von dem nach den Formeln berechneten Werth von $\nu - 1$ die beobachteten abzieht. Diese Unterschiede findet man nämlich von 0° bis 20° und 25° ohne Ausnahme positiv, und darauf fangen sie an abwechselnd positiv und negativ zu werden. Daraus muß man schließen, daß die Zahlen für die Wärmegrade von 0° bis ungefähr 30° ein anderes System ausmachen als die zwischen 30° und 100° , und folglich, daß ein constanter Fehler diese Vertheilung in zwei Systeme bewirkt hat, was auch sichtbar wird, wenn man die in Rede stehenden Experimentalgrößen auf gewöhnliche Weise graphisch construirt. Die Curve erhält, die Wärmegrade als Abscissen genommen, bei 20° oder 30° eine Biegung, welche eine unterbrochene Continuität mit dem übrigen Theil der Linie andeutet.

Auch der Umstand bestärkt die Vermuthung von der Gegenwart eines constanten Fehlers, daß alle Experimental-Größen von 0° bis 15° , oder gerade in der Region, die das gesuchte Minimum enthält, in der Reihe No. 3 größer sind als No. 1, was wahrscheinlich nicht der Fall seyn würde, wenn die Verschiedenheiten in diesen Reihen bloß auf unvermeidlichen Beobachtungsfehlern beruhten. Und wenn späterhin ein so gleichmäÙig fortfahrendes Uebergewicht nicht vorkommt, so scheint auch dieß eine vorangegangene Systemsänderung anzudeuten.

Alles diels mufs bewirken, dafs das eine System nicht zur Bestimmung eines Verhältnisses in dem andern angewandt werden kann, und dafs, wenn es dennoch geschieht, das dadurch gefundene Resultat keinen Anspruch auf volle Zuverlässigkeit hat. Die Nutzenanwendung von Allem diesen auf Muncke's Beobachtungen und Berechnungen ergibt sich von selbst, und man mufs es daher als vollkommen ausgemacht ansehen, dafs seine Angabe, das Wasser habe seine grösste Dichtigkeit bei 3°,78 C., nicht fehlerfrei seyn könne.

Wiewohl man nun die drei Beobachtungsreihen desselben in ihrer Gesammtheit nicht zur Bestimmung einer so delicaten Bestimmung, wie die in Frage stehende, benutzen kann, so wird es doch ohne Zweifel ein Gewinn für die Wissenschaft seyn, diese Reihen, stückweise oder vertheilt in zwei Abtheilungen, einer Berechnung zu unterwerfen. Jedenfalls darf ich nicht unerforscht lassen, was sich solchergestalt ergibt.

Die Berechnung der ersten 33 Beobachtungen aus der Reihe No. 1, von $t=1$ bis $t=33$ eingeschlossen, führt zu folgenden Bedingungsgleichungen:

$$\begin{aligned} 1,387445 &= 12529a + 314721b + 8432017c \\ 37,994271 &= 314721a + 8432017b + 235306401c \\ 1072,58927 &= 8432017a + 235306401b + 6753644689c \end{aligned}$$

und

$$\Sigma(v-1)^2 = 0,0001724769,$$

woraus man findet:

$$\begin{aligned} a &= -0,000060835 & ; \text{Log. } a &= 0,7841526 - 5n; \\ b &= 0,0000081037 & ; \text{Log. } b &= 0,9096817 - 6; \\ c &= -0,000000048282 & ; \text{Log. } c &= 0,6837852 - 8n; \end{aligned}$$

so wie:

$$\begin{aligned} V) v &= 1 - 0,000060835t + 0,0000081037t^2 \\ &\quad - 0,000000048282t^3 \end{aligned}$$

und:

$$\begin{aligned} S &= 0,0000000041 & ; \epsilon''v &= 0,00000789 & ; \epsilon''a &= 0,00000071; \\ \epsilon''b &= 0,000000065 & ; \epsilon''c &= 0,0000000144, \end{aligned}$$

wornach das kleinste Volum des Wassers eintritt bei:
 $t = 3^{\circ},879 \pm 0^{\circ},058 \text{ C.}$

Die ersten 18 Beobachtungen der Reihe No. 2, oder von $t=1$ bis $t=30$ inclusive, geben folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0,2553477 &= 3165 a + 65025 b + 1538937 c \\ 6,5135787 &= 65025 a + 1538937 b + 39564825 c \\ 173,4756051 &= 1538937 a + 39564825 b + 1067623545 c \end{aligned}$$

und:

$$\Sigma(\nu - 1)^2 = 0,0000285322,$$

woraus:

$$a = -0,000059269 \quad ; \quad \text{Log. } a = 0,7728287 - 5n$$

$$b = 0,0000076816 \quad ; \quad \text{Log. } b = 0,8854532 - 6$$

$$c = -0,000000037159 \quad ; \quad \text{Log. } c = 0,5700696 - 8n$$

und:

$$\begin{aligned} \text{VI) } \nu &= 1 - 0,000059269 t + 0,0000076816 t^2 \\ &\quad - 0,000000037159 t^3 \end{aligned}$$

und:

$$\begin{aligned} S &= 0,00000000659 \quad ; \quad \epsilon'' \nu = 0,00001414 \quad ; \quad \zeta'' a = 0,000001714 \\ \epsilon'' b &= 0,0000001956 \quad ; \quad \epsilon'' c = 0,00000004938 \end{aligned}$$

und das kleinste Volum des Wassers bei:

$$t = 3^{\circ},972 \pm 0^{\circ},159.$$

Die ersten 18 Beobachtungen der Reihe No. 3, von $t=1^{\circ}$ bis $t=30^{\circ}$ inclusive, geben folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0,2638941 &= 3165 a + 65025 b + 1538937 c \\ 6,6132041 &= 65025 a + 1538937 b + 39564825 c \\ 174,6943525 &= 1538937 a + 39564825 b + 1067623545 c \end{aligned}$$

und:

$$\Sigma(\nu - 1)^2 = 0,0000290176,$$

$$a = -0,000047464 \quad ; \quad \text{Log. } a = 0,6763665 - 5n$$

$$b = 0,0000071327 \quad ; \quad \text{Log. } b = 0,8532551 - 6$$

$$c = -0,000000032629 \quad ; \quad \text{Log. } c = 0,5136114 - 8n$$

und:

$$\begin{aligned} \text{VII) } \nu &= 1 - 0,000047464 t + 0,0000071327 t^2 \\ &\quad - 0,000000032629 t^3 \end{aligned}$$

so wie:

$S=0,000000001249$; $\epsilon'' v=0,00001946$; $\epsilon'' a=0,000002360$
 $\epsilon'' b=0,0000002693$; $\epsilon'' c=0,000000006796$,
 woraus sich das kleinste Volum des Wassers ergibt bei:
 $t=3^{\circ},406 \pm 0^{\circ},206$.

Diese Berechnungen leiten ungezwungen zu folgenden Schlüssen:

1) Dafs die zuletzt geprüfte Reihe No. 3, welche in ihrem Resultat sehr stark von den übrigen abweicht, und welche für die grösste Dichtigkeit einen Werth von t giebt, welcher weit ausserhalb der Wahrscheinlichkeitsgränzen bei dieser Bestimmung zu liegen scheint, gar nicht dazu gebraucht werden kann und darf, im vorliegenden Fall den Werth von t finden zu wollen.

2) Dafs die übrigen beiden Reihen, so partiell gebraucht wie es hier geschehen, vollkommen das durch meine Beobachtungen gefundene Resultat bestätigen, weil die Resultate aus allen dreien ganz innerhalb der Wahrscheinlichkeitsgränzen einer jeden liegen.

Was die Berechnung von Stampfer betrifft, so mufs bemerkt werden, dafs er sie auf eine Weise durchgeführt hat, welche keine hinreichende und zufriedenstellende Auskunft über alle zur Auflösung dieses Problems erforderlichen Umstände liefert. Er giebt zwar an, die Rechnung nach der Quadrat-Methode sey eine äusserst mühsame und wenig lohnende Arbeit, und schützt vermeintliche Gründe vor, welche von dieser Arbeit abrathen; allein dagegen mufs erinnert werden, dafs man für diesen Fall die Arbeit nicht scheuen darf, denn was dadurch gewonnen wird, wird sogleich erbellen. Ich würde die von mir unternommene Prüfung für unvollständig halten müssen, wenn ich nicht die Arbeit dieser Berechnung übernehme, und darin seine sämtlichen Experimental-Angaben, 105 an der Zahl, zusammenfasste. Ich habe diese Arbeit vollendet, und dabei seine Ergebnisse so benutzt, dafs ich erst die Thermometer-Angaben auf Celsius'sche Grade reducirte, und dann, um die ihnen ent-

entsprechenden Wasservolumen zu finden, durch den Werth des Gewichts eines Wiener Kubikzolls, bei 0° alle übrigen Werthe dividirte.

Solchergestalt habe ich folgende Tafel erhalten, worin t die Wärme und v das Wasservolumen bezeichnet:

t .	$v - 1$.	t .	$v - 1$.
-0°,5	+0,0000187	7°,6	-0,0000015
0 ,	0	7 ,8	+0,0000069
+0 ,1	-0,0000110	8 ,3	0,0000410
1 ,0	0,0000608	8 ,4	0,0000415
1 ,5	0,0000723	8 ,5	0,0000465
1 ,6	0,0000795	8 ,6	0,0000595
2 ,0	0,0000875	8 ,8	0,0001500
2 ,1	0,0000975	9 ,2	0,0001050
2 ,3	0,0001008	9 ,5	0,0001225
2 ,8	0,0001093	9 ,7	0,0001582
2 ,9	0,0001083	10 ,4	0,0002120
2 ,9	0,0001115	10 ,6	0,0002320
3 ,1	0,0001068	10 ,7	0,0002432
3 ,2	0,0001098	11 ,0	0,0002677
3 ,3	0,0001138	11 ,1	0,0002910
3 ,4	0,0001160	11 ,2	0,0002840
3 ,4	0,0001165	11 ,8	0,0003467
3 ,9	0,0001133	12 ,1	0,0003925
4 ,1	0,0001138	12 ,2	0,0003965
4 ,2	0,0001193	13 ,0	0,0004937
4 ,4	0,0001088	13 ,0	0,0005132
4 ,7	0,0001093	13 ,2	0,0005339
4 ,8	0,0001055	13 ,5	0,0005750
5 ,4	0,0000970	13 ,8	0,0006217
5 ,9	0,0000830	14 ,1	0,0006462
5 ,9	0,0000790	14 ,8	0,0007475
6 ,1	0,0000762	14 ,8	0,0007505
6 ,1	0,0000715	14 ,8	0,0007575
6 ,1	0,0000805	14 ,9	0,0007767
7 ,0	0,0000301	15 ,0	0,0007812
7 ,1	0,0000388	15 ,0	0,0007867
7 ,1	0,0000298	15 ,6	0,0008807
7 ,1	0,0000315	15 ,7	0,0008815
7 ,2	0,0000193	16 ,0	0,0009450

$t.$	$v-1.$	$t.$	$v-1.$
16°,1	0,0009570	23°,0	0,0023950
16°,8	0,0010770	23°,8	0,0025710
17°,1	0,0011340	24°,6	0,0027790
17°,1	0,0011452	25°,1	0,0028992
17°,4	0,0011689	25°,4	0,0029719
17°,7	0,0012367	26°,6	0,0032995
17°,9	0,0012869	26°,8	0,0033550
17°,9	0,0012865	28°,3	0,0038000
18°,2	0,0013537	28°,9	0,0039837
18°,3	0,0013590	29°,8	0,0042650
18°,6	0,0014645	29°,9	0,0042822
19°,0	0,0015017	30°,8	0,0045585
20°,3	0,0017617	32°,1	0,0049530
21°,3	0,0019815	32°,3	0,0050197
21°,7	0,0020770	32°,7	0,0051637
21°,7	0,0020832	33°,3	0,0053257
21°,8	0,0021127	36°,1	0,0063400
22°,2	0,0022037	37°,5	0,0069389
22°,5	0,0022610		

Diese Werthe, gehörig behandelt, geben folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 3,0481656 &= 28499,78 a + 685876 b + 18460017 c \\
 85,2182460 &= 685876 a + 18460017 b + 534267832 c \\
 2514,8506563 &= 18460017 a + 534267832 b + 16249352321 c
 \end{aligned}$$

und:

$$\Sigma(v-1)^2 = 0,0003983946,$$

woraus man findet:

$$\begin{aligned}
 a &= -0,000058055 ; \text{Log. } a = 0,7638388 - 5n \\
 b &= 0,0000079603 ; \text{Log. } b = 0,9009284 - 6 \\
 c &= -0,000000041 ; \text{Log. } c = 0,6127922 - 8n
 \end{aligned}$$

oder:

$$\text{VIII) } v = 1 - 0,000058055 t + 0,0000079603 t^2 - 0,000000041 t^3$$

$$S = 0,000000127 ; \epsilon'' v = 0,0000238 ; \epsilon'' a = 0,0000010074$$

$$\epsilon'' b = 0,00000009246 ; \epsilon'' c = 0,00000000197$$

und das kleinste Volum des Wassers bei:

$$t = 3^\circ,755 \pm 0^\circ,073.$$

Dies Resultat kommt dem von Stampfer durch seine eigene Rechnung gefundenen sehr nahe gleich, aber es ist mit einem zurückgebliebenen wahrscheinlichen Fehler behaftet, fast doppelt so groß wie er ihn angiebt. Auch der hier bestimmte ist durch die große Menge von Beobachtungen so klein geworden, daß er seiner Experimental-Reihe eine große Zuverlässigkeit verleihen würde, wenn nicht andere Umstände dieselbe bedeutend verminderten. Die von Muncke gegen die Wägungs-Methode gemachte Bemerkung, daß das Wasser nicht 6 bis 10 Secunden in Ruhe seyn könne, trifft, wiewohl sie mit Unrecht auf meine Versuche angewandt worden ist, mit mehr Grund einen Theil der Stampfer'schen Beobachtungen. Zwar hat er sie dadurch zu vermeiden gesucht, daß er so viel wie möglich den Versuch in Luft anstellte, welche gleiche Temperatur mit dem Wasser hatte, worin der Versuch geschah; daß dies ihm aber nicht vollkommen glückte, beweist die Rechnung mit seinen Angaben, und er selbst bemerkt, daß es sehr schwer sey, die Versuche über 25° R. auszudehnen (a. a. O. S. 90).

Daß ein, wahrscheinlich aus dieser Quelle entsprungener constanter Fehler sich eingeschlichen habe, deuten hauptsächlich der Gang und das Verhältniß der Unterschiede zwischen den durch Versuch und Rechnung bestimmten Wasservolumen an. Sie sind anfangs zwischen 0° und 6° R. groß, vermindern sich dann bis ungefähr 17° und darauf wachsen sie bedeutend; sie sind also sichtlich veränderlich im Verhältniß zur Schwierigkeit, die umgebende Luft und das Wasser auf gleiche Temperatur zu halten; graphisch construirt, würden sie eine Curve ausmachen. Wenn man die genannten Unterschiede $= x$ auf die einfachste Weise, also mit Vernachlässigung jener Krümmung, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so findet man, daß sie nach der Temperatur $= t$ Cels. gemäß folgender Regel fortgehen:

$x = 0,0000035 + 0,00000048t$,
 und daß sie folglich von $t=0$, wo $x=0,0000035$, zu-
 nehmen bis $t=37$, wo $x=0,0000216$. Aber gerade
 diese Zunahme beweist unwiderleglich die Einwirkung
 eines constanten Fehlers, welcher wiederum nöthig macht,
 entweder, daß von der Bestimmung der Wärme für die
 größte Dichtigkeit des Wassers wenigstens alle die bei
 25° und darüber gefundenen Angaben ganz ausgeschlos-
 sen werden, oder daß man sie mit dem Gewicht an-
 wende, welches sie nach der Größe des rückständigen
 Fehlers besitzen.

Geschieht das erstere, so geben die 90 solcherge-
 stalt übrigbleibenden Beobachtungen Stampfer's fol-
 gendes:

$$\begin{aligned} 0,9476145 &= 14470,68a + 217943,8b + 4604463c \\ 18,6316105 &= 217943,8a + 4604463b + 90119637c \\ 376,4357003 &= 4604463a + 90119637b + 1831223743c \end{aligned}$$

mit:

$$\Sigma(\nu - 1)^2 = 0,0000782785,$$

woraus:

$$\begin{aligned} a &= -0,00006028 & ; \text{Log. } a &= 0,7797991 - 5n \\ b &= 0,0000082138 & ; \text{Log. } b &= 0,9145452 - 6 \\ c &= -0,000000047313 & ; \text{Log. } c &= 0,6749807 - 8n \end{aligned}$$

oder:

$$\begin{aligned} \text{IX) } \nu &= 1 - 0,00006028t + 0,0000082138t^2 \\ &\quad - 0,000000047313t^3 \end{aligned}$$

so wie:

$$\begin{aligned} S &= 0,00000009046 & ; \epsilon''\nu &= 0,00002175 & ; \epsilon''a &= 0,000001523 \\ \epsilon''b &= 0,000000199 & ; \epsilon''c &= 0,00000000621 \end{aligned}$$

und das kleinste Volum des Wassers bei:

$$t = 3^{\circ},790 \pm 0^{\circ},140 \text{ C.},$$

welcher Werth nothwendig der Wahrheit näher kommen
 muß als der oben angeführte.

Die Bestimmungen über die Temperatur für die
 größte Dichtigkeit des Wassers, welche nach vorstehen-

der Prüfung als die zuverlässigsten angesehen werden müssen, sind demnach folgende:

$$\begin{array}{ll}
 \text{nach Hällström, } t=4^{\circ},031 \pm 0^{\circ},135 & \left\{ \begin{array}{l} 4^{\circ},165 \\ 3^{\circ},897 \end{array} \right. \\
 \text{Muncke, } t=3^{\circ},879 \pm 0^{\circ},058 & \left\{ \begin{array}{l} 3^{\circ},937 \\ 3^{\circ},821 \end{array} \right. \\
 - \text{ Muncke, } t=3^{\circ},972 \pm 0^{\circ},159 & \left\{ \begin{array}{l} 4^{\circ},131 \\ 3^{\circ},813 \end{array} \right. \\
 - \text{ Stampfer, } t=3^{\circ},790 \pm 0^{\circ},140 & \left\{ \begin{array}{l} 3^{\circ},930 \\ 3^{\circ},650 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Diese Werthe stimmen so nahe mit einander überein, daß sie alle innerhalb der Gränzen liegen, welche die Wahrscheinlichkeit für jeden derselben festsetzt, und sie bestätigen demnach einander vollkommen. Das arithmetische Mittel aus ihnen ist:

$$t=3^{\circ},92; \text{ Cels.}$$

Wenn man aber den Mittelwerth, mit Berücksichtigung des Gewichts, eines jeden sucht, so findet man:

$$t=3^{\circ},90 \pm 0^{\circ},04; \text{ Cels.}$$

und dieser Werth muß für so genau gehalten werden, als er beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft möglich ist.

Vorstehende Prüfung, welche bezweckte, den wahrscheinlichsten Werth der Temperatur für die größte Dichtigkeit des Wassers zu bestimmen, darf auch für die Frage nicht unbenutzt gelassen werden, welches Volum das Wasser nun nach den bisher gesammelten Erfahrungen am wahrscheinlichsten bei jedem Wärmegrad besitze. Wollte man zur Beantwortung dieser Frage nun eine, den ganzen Umfang der Liquidität des Wassers umfassende Gleichung anwenden, so wäre unläugbar eine nach Muncke's Beobachtungen berechnete dazu am paßlichsten, weil sie die einzige ist, welche sich über diesen ganzen Umfang erstreckt. Da eine solche indess doch nur empirisch ist, so scheint es, bei Berücksichtigung der

zuvor gemachten Bemerkungen, richtiger zu seyn, zu diesem Behufe zwei Formeln anzuwenden, eine für die Wärmegrade von 0° bis 30° C., und die andere für die Grade 30° bis 100° C. Und weil keine der zuvor für den ersten Fall gefundenen Gleichungen I, V, VI, IX verworfen werden darf, sie alle vielmehr eine gleiche Berücksichtigung zu verdienen scheinen, so ist es ohne Zweifel am zweckmäßigsten, das arithmetische Mittel aus ihnen anzuwenden.

So wird dann die von $t=0^\circ$ bis $t=30^\circ$ geltende Gleichung folgende:

$$\text{X) } \rho = 1 - 0,000057577t + 0,0000075601t^2 \\ - 0,000000035091t^3$$

welche auch darin mit dem zuvor Gefundenen übereinstimmt, daß sie die größte Dichtigkeit bei $t=3^\circ,92$ festsetzt.

Eben so habe ich zu dem anderen Behufe, von $t=30^\circ$ bis $t=100^\circ$, alle drei Reihen von Muncke berechnet und gefunden:

aus der ersten

$$\text{XI) } \rho = 1 - 0,0000056195t + 0,00000515927t^2 \\ - 0,0000000089138t^3$$

aus der zweiten

$$\text{XII) } \rho = 1 - 0,000012174t + 0,00000544666t^2 \\ - 0,000000011179t^3$$

und aus der dritten

$$\text{XIII) } \rho = 1 - 0,00001046t + 0,0000054039t^2 \\ - 0,000000011133t^3$$

Der Mittelwerth aus diesen wird:

$$\text{XIV) } \rho = 1 - 0,0000094178t + 0,00000533661t^2 \\ - 0,0000000104086t^3$$

In Uebereinstimmung mit allen Erfahrungen, welche bis jetzt als die zuverlässigsten angesehen werden müssen, entsteht dann, bei Anwendung der Gleichungen X und XIV folgende

Tafel über das Volum und die Dichtigkeit des destillirten Wassers.

Cels.	Volum.	Dichtigkeit	Cels.	Volum.	Dichtigkeit
0°	1,000000	1,000000	22°	1,002022	0,997982
1	0,999950	1,000050	23	1,002251	0,997754
2	0,999915	1,000080	24	1,002491	0,997515
3	0,999894	1,000106	25	1,002741	0,997267
3,9	0,999882	1,000118	26	1,003001	0,997008
4	0,999888	1,000112	27	1,003271	0,996740
5	0,999897	1,000103	28	1,003549	0,996463
6	0,999919	1,000081	29	1,003837	0,996178
7	0,999956	1,000044	30	1,004216	0,995802
8	0,000006	0,999994	35	1,005761	0,994272
9	1,000069	0,999931	40	1,007496	0,992560
10	1,000145	0,999855	45	1,009434	0,990654
11	1,000235	0,999765	50	1,011570	0,988563
12	1,000338	0,999662	55	1,013894	0,986297
13	1,000453	0,999547	60	1,016398	0,983867
14	1,000581	0,999419	65	1,019078	0,981280
15	1,000720	0,999280	70	1,021920	0,978550
16	1,000872	0,999128	75	1,024921	0,975685
17	1,001035	0,998966	80	1,028072	0,972695
18	1,001210	0,998791	85	1,031364	0,969590
19	1,001397	0,998605	90	1,034791	0,966379
20	1,001594	0,998408	95	1,038346	0,963070
21	1,001802	0,998201	100	1,042016	0,959678

III. Ueber die Elasticität der Seidenfäden: von Wilhelm Weber.

(Aus den Götting. gelehr. Anzeigen, 1835, St. 8.)

Eine Untersuchung über die Größe und Verschiedenheit der Elasticität der Seide schien schon aus dem Grunde wünschenswerth, weil seidene Fäden häufig zu Apparaten gebraucht werden, die zur Messung anderer Naturkräfte bestimmt sind. Zu vielen der feinsten elektrischen