**IX. Ueber die Abkühlung der Kohlensäure
bei ihrer Ausdehnung;
von Eduard Natanson.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 7–10.)

Ueberall, wo von der kinetischen Theorie der Gase die Rede ist, wird der Beweis, dass zwischen den Gasmoleculen nur schwache Kräfte wirken, aus den Versuchen von W. Thomson und Joule über die Ausdehnung der Gase geführt. Wenn also in qualitativer Hinsicht diese Untersuchungen Würdigung gefunden haben, blieben hingegen ihre quantitativen Resultate, die doch ein Maass für die von inneren Kräften geleistete Arbeit abgeben, ohne wichtigen Einfluss auf die kinetische Theorie.¹⁾ Nun ist die Frage über die Wirkungsweise der Gasmoleculen aufeinander als grundlegende in dieser Theorie zu bezeichnen, und keiner der Versuche, gewisse Ansichten darüber auszubilden, hat zu einem allgemein anerkannten Resultate geführt.

Ich denke, dass neue Messungen der inneren Arbeit in verschiedenen Gasen die Kenntniss der Molecularkräfte bedeutend fördern könnten; gleichzeitig würden sie möglicherweise dazu beitragen, eine rationelle Zustandsgleichung aufzustellen. — Ich selbst habe mit der Kohlensäure, und zwar zwischen einer und 25 Atmosphären Druck derartige Messungen ausgeführt, über welche ich unten berichten will. Zuvor sei es mir erlaubt, Hrn. Prof. A. Kundt, dem ich die Möglichkeit, die Versuche anzustellen, verdanke, für seine schätzbaren Rathschläge meine aufrichtige Dankbarkeit an dieser Stelle zu äussern.

§ 1. Die Methode, die Sir W. Thomson ersonnen und in Gemeinschaft mit Joule experimentell ausgeführt hat²⁾, gibt zwar nicht direct den Werth der inneren Arbeit, erlaubt

1) Aus dem Standpunkte der kinetischen Theorie wurde der Thomson'sche Erkältungseffect, so viel ich weiss, von van der Waals (Continuität, deutsche Ausgabe. p. 114 u. f.) und kürzlich, nachdem schon diese Abhandlung geschrieben war, von Sutherland (Phil. Mag. 22. p. 81. 1886) behandelt. Die Versuche selbst blieben unwiederholt.

2) W. Thomson u. J. P. Joule, Phil. Trans. 143. p. 357. 1853; 144. p. 321. 1854 u. 152. p. 579. 1862.

aber, bei kleinen Werthen der äusseren Arbeit die Summe beider zu messen; alsdann kann die erste mit genügender Genauigkeit ermittelt werden. Die äussere Arbeit, die in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess die innere begleitet, beträgt beispielsweise beim Kohlensäuregas für 0°C . und 760 mm Druck etwa 9 Proc. dieser letzteren; sollte sich dagegen das Gas unter Ueberwindung des atmosphärischen Druckes ausdehnen, so würde die äussere Arbeit etwa 10000 Proc. der inneren ausmachen. Aus diesen Zahlen ersieht man sofort die Wichtigkeit dieses sinnreichen Verfahrens. Doch scheinen die von Thomson und Joule erhaltenen Zahlenresultate nicht einwurfsfrei zu sein.

Die Gase, die zu den Versuchen dienten, waren nicht rein. In den Versuchen von 1854 wurde z. B. die Kohlensäure direct aus einem Fass entnommen, in welchem Bier gährte. Der Procentgehalt an Kohlensäure in der Mischung war während des Versuches veränderlich infolge des Zuflusses äusserer Luft in das Fass. Er betrug in vier Versuchen: in dem ersten 94,89 bis 65,72 Proc.; in dem zweiten 95,51 bis 70,68 Proc.; in dem dritten 95,51 bis 85,92 Proc. — Nur in dem vierten, welcher kurze Zeit gedauert hat, war er beständig. Im Jahre 1862 wurden die Versuche wiederholt. Der Procentgehalt während eines Versuches war constant, jedoch war er sehr verschieden in verschiedenen Experimenten und grösstentheils ziemlich gering: 31, 10, 96, 37, 11, 2, 98, 43, 22, 99, 32, 12, 98, 98. Das übrige bildete Luft und in drei Fällen Luft und Wasserstoff. Deshalb können nur wenige dieser Versuche zur Berechnung der Abkühlung der reinen Kohlensäure herangezogen werden, und in diesen waren noch merkliche Mengen fremder Gase vorhanden, deren Einfluss unbekannt ist. Die übrigen Versuche waren, wie es scheint, zur Untersuchung von Gasgemischen speciell angestellt.

Nun sind die Erscheinungen, die in Gasmischungen zu Stande kommen, weit complicirter Natur, als die in homogenen Körpern, und können bis jetzt aus den letzteren nicht hergeleitet werden. Als feststehend kann sogar betrachtet werden, dass die resultirenden Erscheinungen in Mischun-

gen keineswegs der Summe derselben Erscheinungen in den Bestandtheilen gleichkommen. Es soll hier nur an die Untersuchungen von Andrews¹⁾ über die kritische Temperatur von Kohlensäure und Luftmischungen erinnert werden: diese Temperatur wurde bei sehr kleinen Beimengungen von Luft bedeutend erniedrigt gefunden. Daraus folgt, dass die moleculare Anziehung in der Mischung stark mit der Vergrößerung des Procentgehaltes eines fremden Gases sinkt; diese Kräfte sind es aber, welche in den Joule-Thomson'schen Versuchen Arbeit leisten. Die Reinheit des zu untersuchenden Gases ist demnach für unseren Zweck eine Hauptbedingung.

Die letzterwähnten Umstände treten deutlich aus den Resultaten der englischen Forscher hervor und wurden auch von ihnen selbst hervorgehoben. Die Abkühlung des Stickstoffes unter ihren Versuchsbedingungen ist kleiner als die des Sauerstoffes, allein die der Luft ist kleiner als die des Stickstoffes.

Nimmt man an, dass jeder der Bestandtheile sich so abkühlt, wie wenn der andere nicht vorhanden wäre, und dass dann eine Ausgleichung der Temperaturen der Bestandtheile erfolgt, und berechnet man unter diesen Annahmen aus den Versuchen über Gasgemische die Abkühlung der Kohlensäure allein, so müsste man unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung stets dieselben Resultate erhalten. Indessen sind die Resultate um über 100 Proc. verschieden, so betragen die ausgerechneten Abkühlungen in Graden Celsius: 3,156; 2,99; 4,367; 3,052; 2,648; 4,215; 1,94 u. s. f. Um diese Zahlen in besseren Einklang zu bringen, versuchten Thomson und Joule anstatt des wirklichen Verhältnisses der specifischen Wärmen der Luft und der Kohlensäure ($1/1,39$) verschiedene andere Grössen einzuführen; alsdann aber wäre man genöthigt, der Kohlensäure eine 0,7 mal grössere specifische Wärme, als der Luft zuzuschreiben, während sie in der That 1,39 mal grösser ist.

Diese Umstände haben mich bewogen, die Thomson'schen Versuche zu wiederholen und sie so weit auszudehnen,

1) Andrews, Proc. Roy. Soc. 23. p. 514—522. 1876.

wie es die Mittel erlaubten, über welche ich verfügte. Die angewandte Methode war die schon erwähnte sinnreiche Methode von Thomson; nur habe ich mich bemüht, durch passende Einrichtungen gewisse Fehlerquellen zu beseitigen.

§ 2. Die Versuche wurden mit Kohlensäure ausgeführt. Dieses Gas wurde gewählt, da erstens darin moleculare Kräfte ziemlich deutlich wirken, und deshalb die innere Arbeit der Messung leichter zugänglich ist, andererseits aber, da die Kohlensäure in vielen Hinsichten eingehender als andere Gase erforscht ist, und demnach Daten zur Berechnung der Versuche vorliegen. Schliesslich kann man sich Kohlensäure leicht in grossen Mengen und ausreichender Reinheit verschaffen. Es wurde die jetzt im Handel befindliche, in eisernen Flaschen condensirte Kohlensäure benutzt.

Der benutzte Apparat ist auf Fig. 7 abgebildet. — *A* ist die Kohlensäure haltende eiserne Flasche, 250 Atmosphären aushaltend, 1 m hoch und 10 cm im inneren Durchmesser. Sie enthält etwa 8 kg flüssige Kohlensäure, was ungefähr 4000 l gasförmige Kohlensäure repräsentirt, eine Quantität, die für vier bis zehn meiner Versuche ausreichte. Der Druck des Kohlensäuregases bei Zimmertemperatur beträgt ungefähr 55 Atmosphären; eine solche Flasche ist also ein ausgezeichnete Generator sowohl in Betreff des Druckes, als auch der Menge des Gases, die sie enthält. Ohne Pumpwerke kann damit bei grossen Drucken gearbeitet werden, was der Einfachheit, sowie der Stetigkeit des Druckes halber von Wichtigkeit ist.

Die Hähne (*B*), die an solchen Flaschen angebracht sind, haben die Eigenschaft, auf kleine Aenderungen der Temperatur empfindlich zu sein; kleine Temperaturerhöhungen genügen, um den engen Kanal, durch welchen das Gas durchströmt, um eine gegen seinen eigenen Durchmesser merkliche Grösse zu verkleinern, so dass der Strom schwächer wird und sogar ganz aufhört. Zur Vermeidung dieser Erscheinung wurde der Blechcylinder *C* angebracht, in welchem sich Wasser befand.

Mit der Zeit sinkt die Stärke des Gasstromes noch aus einem zweiten Grunde. — Die flüssige Kohlensäure kühlt sich

beträchtlich bei ihrer Verflüchtigung ab, der Sättigungsdruck wird kleiner, und der Strom des Gases bei gleichem Gegen-
drucke schwächer. Die Umgebung der Flasche mit einem grossen mit Wasser gefüllten Gefässe half nur theilweise ab, d. h. der stationäre Zustand, bei welchem die vom Wasserbad zufließende Wärmemenge der verbrauchten gleich wäre, war bei dem Versuche nicht abzuwarten. Nach vielen unfruchtbaren Versuchen wurde das Kugelgefäss *D* eingeschaltet, welches mit dem Hahne *E* und einem Manometer *F* versehen ist.

Der Schraubhahn *E* war dank der Feinheit der Nadel, die den Verschluss bildet, und der Kleinheit seines Schraubenganges so ausserordentlich empfindlich, dass bei Schwankungen des Druckes in *D*, die bis zehn Atmosphären gingen, der Druck in den weiteren Theilen des Apparates bei einiger Uebung mittelst Handregulirung beinahe völlig beständig erhalten werden konnte. — Die Construction des Kugelgefässes, welchem man ein ziemlich grosses Volumen geben wollte, um starke Druckänderungen in ihm während der Manipulation mit dem Hahne *B* zu vermeiden, musste wegen der Grösse der auf dasselbe wirkenden Kräfte stark sein. In der That bei einem Drucke von 55 Atmosphären betrug die Kraft, welche die beiden Halbkugeln voneinander loszureissen suchte, 34650 kg. Es musste also jeder der zehn Bolzen, welche die Halbkugeln verbanden, einen Zug von etwa 3,5 Tausend Kilogramm aushalten können. Die Schrauben waren aus Stahl mit tiefem Gewinde gefertigt und hatten 10 mm im Durchmesser. Aus *D* ging das Gas in den Trockenapparat *G*, welcher aus zwei je 1 m langen Röhren bestand, welche mit Chlorcalcium gefüllt waren. Von hier aus führte das Rohr *H* in das Bad *I*. Das kupferne Rohr *H* war dazu bestimmt, das Gas mittelst einer Lampe ungefähr auf die Temperatur des Bades zu bringen. Das Thermometer *K* sollte die Temperatur des Gases beim Eintritt in das Bad angeben. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Gas, nachdem es auf seinem Wege bedeutende Massen von grosser Wärmecapacität getroffen hatte, in *K* nahezu auf die Zimmertemperatur gekommen war.

Das Kühlrohr im Bade *I* besteht aus einer Reihe von kupfernen Röhren, welche 30 mm im Durchmesser und eine gemeinsame Länge von circa 7 m hatten. Um die Berührungsfläche des Metalles zu vergrössern, waren die Röhren mit Drehspähnen dicht gefüllt, ein Mittel, welches schon von E. Wiedemann angewendet wurde und sich als vortrefflich erwies. Das Kühlrohr befand sich in einem grossen, 120 cm hohen Gefässe, welches etwa 500 l Wasser fasste. Infolge dieser grossen Wassermenge wechselte die Temperatur des Bades während des Versuches nur sehr wenig. Am Ende des letzten Kühlrohres ist der Theil *L* aufgesetzt, welcher in Fig. 8 besonders gezeichnet ist. *a* ist ein poröser Pfropfen von Baumwolle oder von Schichten von Baumwolle und Filz, hinter welchem die Ausdehnung des Gases vor sich geht; er kann mittelst der Schraube *b* zwischen zwei durchbohrten Platten beliebig fest zusammengedrückt werden. Von der Wand des Rohres ist er mittelst eines dicken Kautschukstückes *k* isolirt. Mit dem Stück *L* (Fig. 7) ist mittelst conischer Verbindung das Stück *M* verbunden, in welches seinerseits das Glasrohr *N* eingesetzt ist, das mit dem Verschraubungshahne *O* versehen war. Endlich dienen die seitlichen Abzweigungen zur Messung des Druckes vor dem Pfropfen und der Druckdifferenz vor und hinter dem Pfropfen.

Zu diesem Ende ist die Oeffnung *g* mittelst eines Bleirohres mit dem Manometer *P* verbunden, die Oeffnung *e* mit dem Luftmanometer; im Punkte *a* verzweigt sich noch das Bleirohr und mündet in einen Schenkel eines U-förmigen Rohres *Q*, welches mit dem zweiten Ende mittelst eines dritten Bleirohres in Communication mit der Oeffnung *f* steht. Auf diese Weise messen die Manometer *P* und *Q* den Druck des Gases vor dem Pfropfen und das Manometer *R* die Differenz des Druckes vor und hinter dem Pfropfen, eine Grösse, die fast in allen Versuchen gleich war und nahezu 80 cm Quecksilberdruck betrug. Das Manometer *Q* wurde mit einem Kathetometer abgelesen, das Differentialmanometer mittelst zweier festen Fernrohre auf einer Scala, die auf dem Stativ befestigt war. Der Hahn *b* erlaubte, das Differentialmano-

meter auszuschalten. Die Construction des Manometers *Q* unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Luftmanometer dadurch, dass ausser der Erweiterung *cd* vor dem Messrohr *de* noch eine zweite Erweiterung *ef* hinter ihm angebracht ist, die dann in ein ganz enges Capillarrohr *fg* übergeht. Der Einfluss der kleinen Kugel *ef* ist klar; sie vergrössert die Empfindlichkeit des Instrumentes im Verhältniss $(v+w)/v$, wenn *v* das veränderliche Volumen der Luft im Rohr *de* bezeichnet und *w* dasjenige, welches in der Kugel *ef* enthalten ist. Die Verrückungen der Quecksilbersäule werden also nicht nur grösser durch das Vorhandensein der Kugel *ef*, sondern auch gleicher für gleiche Druckzuwächse. Ein solches Manometer kann aber augenscheinlich nur in den Grenzen der Volumina $v + w$ bis *w* gebraucht werden, d. h. in den Grenzen der Drucke $a/(v + w)$ bis a/w , wo *a* eine Constante bezeichnet, die von der ursprünglichen Luftmenge im Manometer abhängt. Um diese Constante ändern zu können, war das Capillarrohr *fg* angebracht. Das Ende *g* wurde vorsichtig abgebrochen (infolge der Capillarität des Rohres änderte sich dadurch das Volumen *w* nur um einen zu vernachlässigenden Betrag), das Ende *g* wurde durch das Rohr *h* mit dem Trockenapparat *i* verbunden, welcher von der anderen Seite mit der Atmosphäre communicirte, endlich der Hahn *k* mit einer Handluftpumpe in Verbindung gebracht.

Durch Zusammendrücken oder Ausdehnen der Luft in *kl* konnte man den Schenkel *de* mit Quecksilber füllen oder ihn davon freimachen (das Volumen des Schenkels *kl* ist grösser als dasjenige des Schenkels *cd*) und durch Wiederholung dieser Manipulation trockene Luft in das Manometer einführen; darauf wurde der Meniscus im linken Schenkel auf die erforderliche Höhe gebracht und das Ende *g* zugeschmolzen.

Bevor das Manometerrohr gebogen worden war, wurde ein Glashahn in *k* angeschmolzen und mittelst Quecksilberwägungen die einzelnen Theile des Rohres sorgfältig calibrirt. Zu einer vollen Druckbestimmung gehören folgende Elemente:

1. Bei geöffnetem Hahne *k*: a) der Barometerstand *b*, b) die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen $\pm h_0$

(das Zeichen +, wenn das Quecksilber im linken Schenkel höher steht als im rechten), c) die Entfernung des Meniscus im linken Schenkel von einem Fixpunkt, woraus sich das anfängliche Luftvolumen (v_0) ergibt, d) die Temperatur der Umgebung, welche an dem Thermometer τ abgelesen (τ_0) wird.

2. Während des Versuches dieselben Grössen, b ausgenommen, d. h. v , h , τ .

Daraus ergibt sich p :

$$p = \frac{a + \tau_1}{a + \tau_0} \frac{v_0}{v_1} (b \mp h_0) \pm h_1, \text{ wo } a \text{ 273 bedeutet.}$$

Die Dimensionen des Apparates waren so gewählt, dass er Messungen zwischen 1 und 30 Atmosphären gestattete. Mitteltst dieses Manometers wurde das Federmanometer calibriert, und in einigen Versuchen beschränkte man sich auf die Beobachtung nur dieses letzteren. Ausserdem diente dieses Federmanometer zur schnellen Orientirung während des Versuches.

Auf das Rohr L war ein Kork (S) aufgekittet und auf dem Kork ein aus Theilen bestehender Boden (V) angebracht, welcher zusammen mit dem Cylinder X ein Gefäss bildete, in welches Baumwolle gelegt oder Wasser gegossen werden konnte. Im Innern des Rohres N befand sich ein von einem Schutzrohr umgebenes Thermometer (T_g), das unten aus Kupfer, oben aus Glas angefertigt war. Das Schutzrohr war unten mit ein wenig Quecksilber zur besseren Leitung gefüllt. Zur Isolirung von den Wänden des Rohres war das Thermometer mit einem Korkcylinder umgeben, welcher weder das Thermometer, noch die Wände berührte und sich nicht direct auf die Platte c (Fig. 8), sondern auf eine Schicht Baumwolle stützte, die lose auf die Platte c aufgelegt war. Ein zweites Thermometer (T_a) befand sich in dem Gefässchen Y (Fig. 7), welches ein Ganzes mit der Fassung M bildete und ebenfalls mit Quecksilber gefüllt war, ein drittes endlich (T_b) tauchte in das Bad I .

Das Gas strömte noch, nachdem es den Hahn O verlassen hatte, durch die Gasuhr Z , mittelst welcher das Volumen des während einer Minute hindurchgegangenen Gases bestimmt

werden konnte. Von hier aus wurde das Gas ins Freie geleitet.

Das Thermometer K war in ganze Grade getheilt, das Thermometer τ in $\frac{1}{20}$ Grade, und die drei Thermometer T_g , T_a , T_b , welche von Müller in Bonn angefertigt waren, in $\frac{1}{50}$ Grade. Man konnte also bequem $0,002^\circ \text{C.}$ an ihnen ablesen. Die Theilung ging in allen von -1 bis $+1$ und von $+13$ bis $+26$. Diese Thermometer wurden sorgfältigst Grad für Grad in einem grossen Quecksilberbad verglichen und die Correction eines von ihnen gegen das Normalthermometer des Laboratoriums bestimmt. Die sich ergebenden Correctionen waren unbedeutend und für die ganze Scala fast dieselben. Indessen veränderten sie sich in gewissen Grenzen mit der Zeit, sodass der Vergleich der Thermometer öfters vorgenommen werden musste. Da die Capillaren eng waren, musste man sich überzeugen, ob der Stand des Quecksilberfadens nicht davon abhängig ist, wie er die Gleichgewichtslage — im Steigen oder im Sinken — erreicht. Mehrfache Proben haben jedoch in beiden Fällen identische Resultate ergeben.

§ 3. Ein Versuch umfasst folgende Manipulationen.

Das Manometer wird auf die oben besprochene Art mit der erforderlichen Menge trockener Luft gefüllt, die Temperatur des grossen Bades durch Zugiessen von Wasser von geeigneter Temperatur auf ca. 20°C. gebracht, der Barometerstand (b), die Differenz der Quecksilberniveaus im Luftmanometer (h_0), die Entfernung des Meniscus vom Fixpunkt im linken Schenkel (v_0), bestimmt und die Temperatur, welche die vier Thermometer τ , T_g , T_b , T_a zeigen, abgelesen. Nun werden die Hähne geöffnet.

Bei einer bestimmten Lage des Hahnes O wächst der Druck zwischen dem Hahn E und dem Pfropfen so lange, bis er dem atmosphärischen Drucke gleich wird, vermehrt um den Betrag der Widerstände des Pfropfens, des Hahnes, der Gasuhr und der übrigen Widerstände, die aber gegen die drei ersten zu vernachlässigen sind. Von diesen kann der eine, nämlich der des Hahnes O , beliebig gross gemacht werden (die anderen sind bei einer gegebenen Strömungs-

geschwindigkeit constant), sodass es für jede Lage des Hahnes E eine „correspondirende“ Lage des Hahnes O gibt, mit welcher man vor dem Pfropfen den gewünschten Druck (p_0) erzielt. Dann ist aber auch der Druck hinter dem Propfen (p_1) ein ganz bestimmter, und zwar kleiner, als p_0 um den Betrag des Widerstandes des Pfropfens. Dieser wächst mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit. Infolgedessen ist es immer möglich, ausser einem im voraus bestimmten Drucke p_0 eine gegebene Druckdifferenz $p_0 - p_1$ zu erzielen, und zwar dadurch, dass man die Einstellungen der beiden Hähne E und O gleichzeitig so ändert, dass sie nicht aufhören für den Druck p_0 „correspondirend“ zu sein, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit verkleinert oder vergrößert. So findet man für jeden Druck p_0 eine entsprechende Strömungsgeschwindigkeit, um die gewünschte Druckdifferenz $p_0 - p_1$ hervorzubringen.

Damit sind aber alle Bestimmungsstücke, die man in der Hand hat, gegeben. Um bei ungleichen anfänglichen Drucken gleiche Druckdifferenzen und gleichzeitig gleiche Mengen des in der Zeiteinheit durchfliessenden Gases zu haben, muss man die Beschaffenheit des Pfropfens ändern. In der Praxis ist eine solche Regulirung der Hähne E und O , dass sich beliebige, im voraus bestimmte Drucke und Druckdifferenzen herstellen, sehr leicht. Im Verlaufe einer Minute erreichten p_0 und p_1 einen stationären Werth, welchen sie bis zum Ende des Versuches beibehielten. Die einzige Bedingung dazu ist nur, dass die Strömungsgeschwindigkeit beständig bleibt. Da eine völlig exacte Erfüllung dieser Bedingung unmöglich ist, so erleiden p_0 und p_1 gewisse Schwankungen, und zwar die Differenz $p_0 - p_1$, auf die es hier ankommt, Schwankungen von im Maximum 5 mm, gewöhnlich aber weit weniger.

Solche Schwankungen haben keinen Einfluss auf das Resultat, weil sie sehr klein sind und sofort durch entgegengesetzte Aenderungen gedeckt werden. Vor uncompensirten Variationen des Druckes muss man sich hüten, weil mit ihnen beträchtliche äussere Arbeiten verbunden sind.

Wenn der gewünschte Druck und die gewünschte Druck-

differenz sich hergestellt hatten, notirte von Minute zu Minute folgende Elemente:

Ein Beobachter die Temperaturen, welche von T_a , T_g und T_b angezeigt wurden bei sorgfältigem Mischen des grossen Bades I und des kleinen X in den Fällen, wo dieses letztere mit Wasser gefüllt war;

Ein zweiter die Quecksilberhöhe im Luftmanometer in Bezug auf einen Fixpunkt (v_1), die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen im Differentialmanometer ($H = 760 \cdot \Delta p$), die Temperatur des Thermometers τ und die Angaben der Gasuhr (n).

Ein dritter war ausschliesslich mit der Regulirung des Hahnes E beschäftigt.

Wenn das Thermometer T_g 7—10 Minuten dieselbe Temperatur unverändert angab, brach man dem Versuch ab.

Die Dauer eines Versuches betrug 20—30 Minuten.

Ein vollständiger Versuch schliesst demnach die Ermittlung folgender Grössen in sich ein:

$$b, h_0, \tau_0, v_0, T_g, T_b, T_a;$$

$$h, \tau, v, T_g, T_b, T_a, n \text{ und } H,$$

gemessen jede Minute während der Dauer des Versuches.

§ 4. Es wurden 53 definitive Versuche ausgeführt, welche in drei Reihen zerfallen.

In die erste Reihe gehören 30 Versuche, bei welchen der Druck p_0 von 2 bis 18 Atmosphären betragen hat. In dem Gefäss X befand sich Baumwolle. Der Pfropfen wurde zweimal gewechselt; bei dem einen hat man zwischen 2 und 9, bei dem anderen zwischen 5,5 und 18 Atmosphären gearbeitet, wobei die Quantität Gas, welche in der Minute durchströmt, von 13 bis 37, resp. von 18 bis 44 l sich änderte.

Bei der zweiten Reihe der Versuche hatte man in das Bad X Wasser gegossen, dessen Temperatur (durch Zugiessen von wärmerem oder kälterem Wasser) möglichst gleich der des Thermometers T_g gehalten wurde.

Diese Reihe zerfällt in drei Gruppen, deren Grenzen 2,08 bis 2,83; 8,7 bis 19,1 und 23,7 bis 25 Atmosphären betragen.

In diesen beiden Reihen war die Quantität Gas pro Minute in verschiedenen Versuchen verschieden, und die Druckdifferenz constant; in der dritten Reihe war umgekehrt die Strömungsgeschwindigkeit nahezu dieselbe in allen vier Versuchen, und der ursprüngliche Druck und die Druckdifferenz veränderlich.

In der Tab. I sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Als T_g , T_b und T_a ist die Endtemperatur angegeben; für p_0 (in Atmosphären) und $H = \Delta p \cdot 760$ (in Millimetern, also Δp in Atmosphären) — die Mittelwerthe für die Zeit, während welcher T_g constant war.

Tabelle I.

Reihe I.

Nr.	n	T_g	T_b	T_a	$H = \Delta p \cdot 760$	p_0	ΔT
4	13	18,680	19,840	19,080	798	2,07	1,160
5	13	19,170	20,390	19,450	798	2,08	1,220
2	14	19,840	20,030	20,260	800	2,18	1,190
1	14	19,650	20,820	20,050	799	2,21	1,170
3	14	18,900	20,140	19,250	801	2,39	1,240
6	19	19,200	20,460	19,490	798	3,07	1,260
7	27	19,295	20,545	19,780	803	5,15	1,250
8	27	19,760	21,000	19,280	801	5,30	1,270
13	30	20,180	21,430	20,730	799	6,08	1,250
14	31	20,220	21,470	20,700	798	7,18	1,250
9	32	18,840	20,110	19,310	800	7,53	1,270
11	34	19,700	20,935	20,325	801	8,30	1,235
12	34	19,700	20,970	20,300	800	8,42	1,270
10	37	19,275	20,560	19,720	802	9,06	1,285
28	18	19,080	20,300	19,470	799	5,48	1,220
26	19	19,480	20,630	20,280	800	5,97	1,150
29	21	19,770	21,020	20,190	798	7,00	1,250
22	25	19,640	20,890	20,060	800	8,73	1,250
15	25	17,780	19,025	18,380	797	9,48	1,245
24	28	19,610	20,855	20,280	798	10,25	1,245
21	30	18,940	20,240	19,490	799	11,5	1,300
16	33	18,390	19,700	19,000	797	13,4	1,310
18	36	20,410	21,710	20,960	800	14,1	1,300
27	34	19,010	20,370	19,340	801	14,3	1,360
19	39	20,600	21,930	21,280	801	15,9	1,330
30	39	19,840	21,230	20,260	800	16,4	1,390
17	41	19,280	20,640	19,930	798	17,1	1,360
20	43	18,100	19,495	18,750	801	17,8	1,395
25	42	19,720	21,110	22,420	801	17,9	1,390
23	44	18,105	19,550	18,555	801	18,1	1,445

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Reihe II.

Nr.	n	T_g	T_b	T_a	$H = \Delta p \cdot 760$	p_0	ΔT
33	25	19,325	20,605	$= T_g$	761	8,7	1,280
34	26	19,675	20,935		760	9,0	1,260
37	25	19,550	20,830		761	9,8	1,280
31	30	19,600	20,915		761	12,6	1,315
32	30	19,400	20,700		761	12,6	1,300
38	35	19,220	20,575		759	16,5	1,355
39	35	19,215	20,570		761	16,5	1,355
40	35	19,420	20,785		760	16,7	1,365
41	37	19,420	20,800		760	17,0	1,380
42	38	19,660	21,030		761	18,0	1,370
43	38	19,620	21,010		761	19,0	1,390
36	39	19,600	21,020		761	19,1	1,420
44	35	19,640	20,870		760	2,08	1,230
45	35	19,560	20,800		759	2,70	1,240
46	35	19,280	20,570		760	2,78	1,220
47	35	19,285	20,535		761	2,83	1,250
48	35	19,390	20,630		760	2,83	1,240
54	45	19,430	20,900		762	23,7	1,470
53	45	19,500	20,990		760	25,0	1,490

Reihe III.

49	30	19,280	20,920		1000	2,45	1,540
50	30	19,035	19,685		395	5,0	0,650
51	30	20,560	20,745		100	16,8	0,185
52	30	20,800	20,930		66	19,2	0,130

§ 5. An den Grössen ΔT ist eine Reihe von Correctionen anzubringen, da die Versuchsbedingungen den theoretischen nicht ganz entsprechen. Diese letzteren fordern, dass von dem Momente an, in welchem das Gas in den Pfropfen gelangt, kein Wärmeaustausch zwischen dem Gase und der Umgebung stattfindet, und ferner dass das Thermometer, welches die Temperatur des Gases angeben soll, nicht unter dem Einflusse fremder Wärmequellen sich befinde.

Besondere Controlversuche zeigten, dass diese Forderungen nicht exact erfüllt waren; dieselben gaben aber gleichzeitig die Mittel an die Hand, geeignete Correctionen anzubringen.

Diese Controlversuche wurden so ausgeführt, wie die eigentlichen Messungsreihen, nur wurde der Pfropfen fortgelassen. Es musste also, falls die Isolation des Thermometers T_g eine

vollkommene wäre, die von ihm angegebene Temperatur stets dieselbe sein, wie die des Thermometers T_b , unabhängig 1) von der Temperatur der Fassung (T_a), 2) von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Aus den 13 Versuchen, die unter diesen Bedingungen ausgeführt worden sind, lässt sich schliessen, dass der Einfluss beider Umstände auf das Thermometer T_g nicht verschwindet, und zwar ist:

1) die Differenz zwischen der scheinbaren (T_g) und wirklichen Temperatur (T_b) des Gases, solange sie auf kleine Werthe beschränkt bleibt, proportional der Differenz der Temperaturen $T_b - T_a$, also auch proportional der Differenz $T_a - T_g$ bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit.

2) Diese Differenz wird mit dem Wachsen der Strömungsgeschwindigkeit kleiner, jedoch um so weniger, je grösser die Strömungsgeschwindigkeit ist. Folgende empirische Formel gibt die Versuche mit genügender Genauigkeit wieder:

$$T_g - T_b = 5 \frac{T_a - T_g}{n + 5},$$

wo n in Litern pro Minute ausgedrückt ist. Daraus ergibt sich noch ein wichtiges Resultat, und zwar, dass das Gas genau die Temperatur des Bades annimmt. Dies folgt sowohl aus den Versuchen, in welchen die Differenz der beiden Bäder verschwindend klein war, als auch indirect aus denjenigen, in welchen sie ziemlich bedeutende Werthe erreichte, da bei gleichen, aber entgegengesetzten Differenzen zwischen T_a und T_b gleichfalls gleiche und entgegengesetzte Unterschiede zwischen T_b und T_g oder T_a und T_g beobachtet wurden. Ausser der Correction $5(T_a - T_g)/(n + 5)$ müssen die Werthe von $\Delta T / \Delta p$ auf eine gemeinsame mittlere Temperatur, für welche 20°C . gewählt wurde, zurückgeführt werden. Dies wird nach Thomson ausgeführt, welcher zwischen 0° und 100° gearbeitet hat. Wenn man bedenkt, dass die Correction höchstens $0,013^\circ \text{C}$. beträgt, gewöhnlich aber viel weniger, wird man wohl gegen dieses Verfahren keine Bedenken haben. Endlich werden diese Wärmetönungen auf eine constante Druckdifferenz von einer Atmosphäre zurückgeführt, d. h. durch $760 / \Delta p$ multiplicirt. — Die auf diese Weise erhaltenen

Grössen von $\Delta T/\Delta p$ finden sich in der Tab. II; graphisch sind sie in der Fig. 9 aufgetragen.

Die zweite oben erwähnte Bedingung (die Adiabacität des Processes) kann direct nicht geprüft werden; dass sie jedoch nahezu erfüllt ist, kann man sich aus der Zusammenstellung von Versuchen überzeugen, welche bei demselben

Drucke, derselben Druckdifferenz und verschiedenen $T_g - T_a$ ausgeführt wurden. Von dieser Differenz muss der begangene Fehler abhängig sein. In der That bei $T_a - T_g = 0$ ist das Gefälle der Temperatur auf dem Elemente der Länge der Fassung ebenso gross, wie das Temperaturgefälle auf einem Elemente der Länge des Pfropfens. Infolge dessen begegnet das Gas auf

seinem Wege durch den Pfropfen nur Körpern von derselben Temperatur, und demnach nimmt es weder Wärme an, noch gibt es welche ab. Unterscheidet sich hingegen T_a von T_g um eine merkliche Grösse, so kommt ein Wärmeaustausch ins Spiel, und er wird desto grösser sein, je mehr die Differenz $T_a - T_g$ beträgt. Wenn man nun Versuche zusammenstellt, in welchen $T_a - T_g$ ungewöhnlich grosse Werthe (Nr. 11, 26, 25) oder ungewöhnlich kleine (Nr. 5, 6, 28, 30) erreicht hatte, so lässt sich keine Abhängigkeit zwischen der Grösse der Abkühlung (im Vergleiche mit der mittleren Abkühlung, welche dem gegebenen Drucke entspricht) und dem Werthe der entsprechenden Differenz $T_a - T_g$ bemerken. — Dieses ist auch a priori wahrscheinlich. In der That hat das Gas eine wenig von der Fassung verschiedene Temperatur und ist von ihr durch einen dicken Kautschukring getrennt; die Strömungsgeschwindigkeit ist bedeutend, und die Richtung des Stromes der Wand parallel.

In der zweiten Reihe wurde direct mittelst Wasser die Temperatur der Fassung gleich der Temperatur des Thermometers T_g erhalten. Infolge dessen verschwinden die Correctionen von selbst. Dies wurde durch Zugiessen kleiner Mengen Wasser erzielt, das nur sehr wenig kälter oder

wärmer als T_a war. Auf beständiges Mischen des kleinen Bades war besonderes Gewicht gelegt. Auch aus der Zusammenstellung der Resultate der zweiten Reihe mit denjenigen der ersten ersieht man sofort, dass der Process praktisch adiabatisch vor sich ging; der begangene Fehler war nämlich in der zweiten Reihe wegen der Gleichheit von T_a und T_g jedenfalls fast gänzlich vermieden, und doch stimmen die Resultate der beiden Reihen nicht schlechter überein, als Beobachtungen einer und derselben Reihe.

In der dritten Reihe war Δp veränderlich. Der Zweck dieser Versuche war, kleine Differenzen ΔT zu erhalten. Wenn eine Fehlerquelle übersehen geblieben wäre, so würde sie das Resultat in dieser Reihe weit mehr beeinflussen. Das Resultat ist ein befriedigendes.

Schliesslich ist noch eine mögliche Fehlerquelle zu erwähnen.

In der ersten Periode des Versuches, in welcher der Druck von einer Atmosphäre bis auf p_0 wächst, wird Wärme erzeugt, und zwar bei grossen p_0 beträchtliche Wärmequantitäten. Da der Pfropfen aus schlechten Wärmeleitern besteht und dazu möglichst gut von der Fassung isolirt ist, so könnte es leicht geschehen, dass eine anfängliche Erwärmung des Pfropfens und der Thermometer nicht ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. Um sich zu überzeugen, ob dies der Fall war, wurden einige Versuche in der zweiten Reihe so ausgeführt, dass die Compression eine Stunde vor dem Versuche erfolgte, und auf diese Weise die Erwärmung beim Anfang des Versuchs gänzlich ausgeglichen war. Es ergab sich, dass dieser Umstand keinen Einfluss hat. Als Beispiel geben wir hier den vollen Gang der drei Thermometer während einiger Experimente in graphischer Form wieder. Die Linien mit dem Index (28) (Fig. 10) können als Typus der ersten Reihe betrachtet werden, die mit (34) als Typus der zweiten Reihe ohne Vorcompression, die mit (41) mit Vorcompression.

Endlich muss hervorgehoben werden, dass in manchen Versuchen die Gleichgewichtslage des Thermometers T_g im Steigen, in anderen im Sinken erreicht wurde. Mehrfache

Analysen des Gases, welches zu den Versuchen verwendet wurde, zeigten, dass es durch KOH unabsorbirbare Theile in so kleinem Maasse enthält, wie es kaum erwartet werden konnte. Als obere Grenze kann man wohl 0,07 Proc. angeben. Der Wassergehalt hat sich im Mittel auf 0,2 Proc. herausgestellt.

Die auf die oben erläuterte Weise corrigirten Werthe von $\Delta T/\Delta p$ sind in Tab. II mit den zugehörigen mittleren Drucken $p = (2p_0 + \Delta p)/2$ zusammengestellt und in Fig. 9 als Ordinaten aufgetragen, während die Abscissen den mittleren Drucken proportional sind.

Tabelle II.

Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	Nr.	p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
4	1,52	1,20	14	6,65	1,26	19	15,4	1,35
5	1,53	1,23	9	7,00	1,26	30	15,9	1,37
44	1,55	1,23	11	7,77	1,25	38	16,0	1,35
2	1,65	1,24	12	7,89	1,28	39	16,0	1,35
1	1,68	1,21	22	8,20	1,26	40	16,2	1,36
3	1,86	1,25	33	8,20	1,28	41	16,5	1,38
43	2,20	1,24	34	8,50	1,26	17	16,6	1,36
46	2,25	1,23	10	8,53	1,27	20	17,3	1,39
47	2,30	1,25	15	8,95	1,27	25	17,4	1,39
48	2,30	1,24	37	9,30	1,28	42	17,5	1,37
6	2,54	1,26	24	9,72	1,28	23	17,6	1,41
7	4,62	1,26	21	11,0	1,31	43	18,5	1,39
8	4,77	1,25	31	12,1	1,31	36	18,6	1,42
28	4,95	1,24	32	12,1	1,31	54	23,2	1,47
26	5,44	1,25	16	12,9	1,32	53	24,5	1,49
13	5,55	1,27	18	13,6	1,31			
29	6,47	1,27	27	13,8	1,33			

Aus den mitgetheilten Zahlen ist der nächste Schluss der, dass die Abkühlung, die die Kohlensäure erleidet, in dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess bei einer gegebenen Druckdifferenz von dem absoluten Werthe des mittleren Druckes nicht unabhängig ist, sondern mit wachsendem Drucke zunimmt. Dieser Zuwachs kann in erster Annäherung dem Drucke proportional gesetzt werden, sodass die Gleichung entsteht:

$$(1) \quad \frac{\Delta T}{\Delta p} = 1,18 + 0,0126 p,$$

wo ΔT in Graden Celsius, $(p = 2p_0 + \Delta p)/2$ in Atmosphären ausgedrückt sind.

Bei dem Thomson'schen Ausdehnungsprocess nimmt das Gas weder Wärme auf, noch gibt es welche ab. Da also die Summe der Aenderungen der inneren Energie und der geleisteten äusseren Arbeit gleich Null sein muss, so gestaltet sich die Gleichung des Processes nach einer bekannten thermodynamischen Formel¹⁾ folgendermassen:

$$(2) \quad 0 = c_v dt + \left(t \left(\frac{dp}{dt} \right)_v - p \right) dv + d(pv).$$

Nun können alle denkbaren Zustandsgleichungen in der Form gegeben werden:

$$(3) \quad p = \frac{Rt}{v-b} - f(v, t).$$

Wenn man diese Formel mit derjenigen zusammenstellt, welche die Anwendung des Satzes vom Virial in unserem Fall liefert²⁾, so ersieht man leicht, dass die Grösse der Function $f(v, t)$ den Werth des Druckes f (per Flächeneinheit) angibt, der von der Molecularwirkung herrührt. Die übrigen Bezeichnungen sind die allgemein gebräuchlichen. Aus (3) wird erhalten:

$$t \left(\frac{dp}{dt} \right)_v - p = f(v, t) - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v,$$

wodurch (2) in:

$$(4) \quad 0 = c_v dt + \left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) dv + d(pv)$$

übergeht.

Hätte man diese Gleichung in den Grenzen T_g und T_b , v_0 und v_1 integrirt, so könnte man einen Mittelwerth des Ausdrucks $f - t(df/dt)_v$ ausrechnen, der sich auf das mittlere Volumen und die mittlere Temperatur beziehen würde, wozu die Beobachtungen von Regnault, Amagat oder Andrews über das Verhalten der Kohlensäure dem Boyle'schen Gesetze gegenüber herangezogen werden müssten. Bequemer und auch genauer ist es, anstatt einzelne Versuchsdaten zu

1) Vgl. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 234.

2) Vgl. Van der Waals, Continuität u. s. w. p. 13. 56.

Hülfe zu nehmen, eine Interpolationsformel, die die Compressibilität der Kohlensäure gut wiedergibt, in die Formel einzuführen. In den engen Grenzen der Temperatur, um die es sich hierbei handelt, ist die van der Waals'sche Gleichung völlig ausreichend. Um Missverständnissen vorzubeugen, soll ausdrücklich hervorgehoben werden, dass dabei von dieser Gleichung nur als einer reinen Interpolationsformel Gebrauch gemacht wird, indem sie dazu dient, eine leichtere und schärfere Berechnung zu ermöglichen; über die Natur der Function f wird damit keineswegs eine Hypothese gemacht.

Schreibt man die Gleichung (4):

$$(5) \quad f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v = - \left(c_v \frac{dt}{dv} + v \right) \frac{dp}{dv} - p,$$

so ist nur der Differentialquotient dp/dv aus der van der Waals'schen Formel $p = Rt/(v-b) - a/v^2$ zu entnehmen.

Eine Differentiation gibt:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{R}{v-b} \cdot \frac{dt}{dv} - \frac{Rt}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

wo anstatt $dt/dv \dots dt/dp \cdot dp/dv$ geschrieben werden darf und daher:

$$(6) \quad \frac{dp}{dv} = - \frac{\frac{Rt}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}}{1 - \frac{R}{v-b} \frac{dt}{dp}}.$$

Indem man diesen Ausdruck in die Formel (5) einsetzt und einige Reductionen vornimmt, erhält man die Formel:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v \right) v^2 \\ = \frac{\frac{dt}{dp} \left\{ (c_v + R) \left(Rt \left(\frac{v}{v-b} \right)^2 - \frac{2a}{v} \right) + R \frac{a}{v} \frac{v-2b}{v-b} \right\} + a - Rtb \left(\frac{v}{v-b} \right)^2}{1 - R \frac{1}{v-b} \frac{dt}{dp}}, \end{array} \right.$$

welche wir in einer gleich zu besprechenden Weise benutzen wollen, um die linke Seite zu berechnen. Es sei nur inzwischens bemerkt, dass die Formel sich bei der Anwendung des Boyle'schen anstatt des van der Waals'schen Gesetzes auf:

$$\left(f - t \left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) v^2 = \frac{\frac{dt}{dp}(c_v + R) R t}{1 - \frac{R}{v} \frac{dt}{dp}}$$

reducirt. Diese Formel liefert Werthe, welche um 25% (bei kleinen Drucken) bis 45% (bei grossen Drucken) vermindert werden müssen, um mit denjenigen zu stimmen, zu welchen die Gleichung (7) führt, also quantitativ ändert sie, wie zu erwarten war, die Resultate. Nichtsdestoweniger ist daraus zu ersehen, dass in der Zuhülfenahme der van der Waals'schen Formel keineswegs eine „petitio principii“ lag.

Wenn man auf Grund der beschriebenen Versuche dt/dp als Function von v darstellen und in die Gleichung (7) einsetzen würde, so wäre man zu einem Ausdrucke für die Grösse $f - t(df/dt)_v$ gelangt, der nur v und Constante enthielte. Indessen wäre dieser Ausdruck eine sehr complicirte empirische Formel, die zwar der Grösse nach den Werth von $f - t(df/dt)_v$ richtig angeben würde, jedoch über die tatsächliche Form der Function f nichts aussagen würde. Deshalb wollen wir die Grösse $f - t(df/dt)_v$ für jeden experimentell gefundenen Werth von dp/dt einzeln ausrechnen und erst dann die erhaltenen Zahlen miteinander vergleichen.

Von den in der Formel (7) vorkommenden Constanten sind die Grössen R , a und b die van der Waals'schen Constanten:

$$R = 0,003\,686; \quad a = 0,00874; \quad b = 0,0023.$$

Der Werth von v wird aus der Gleichung $p + a/v^2 = RT/(v - b)$ für jedesmalige $p = \bar{p}$ ausgerechnet und die Temperatur gleich 293 gesetzt. Die spezifische Wärme c_v , welche eigentlich nur bei atmosphärischem Drucke experimentell bestimmt ist, wird als unabhängig vom Drucke angenommen, was sicherlich nur angenähert gilt. Jedoch würde die eventuelle Correction, welche aus diesem Grunde anzubringen wäre, wahrscheinlich ohne wichtigen Einfluss auf das Ergebniss der Rechnung bleiben, da nach den Regnault'schen Beobachtungen¹⁾ sogar die spezifische Wärme bei constantem Drucke c_p , welche von

1) Regnault, Rel. des exp. 2. p. 224—226.

dem Drucke in stärkerer Weise als c_v abhängen muss, in den Grenzen von 1—37 Atmosphären sich als constant erweist. Was Zahlenwerthe betrifft, so wurde das Verhältniss der specifischen Wärmen für Kohlensäure in sorgfältiger Weise von Röntgen¹⁾, Wüllner²⁾, P. A. Müller³⁾ bestimmt. Aus einer Angabe von Kundt⁴⁾ lässt sich dasselbe ebenfalls berechnen. Die Resultate waren: 1,3052 (R.); 1,311 bei 0° (W.); 1,282 bei 100° (W.); 1,265 (M.); 1,3027 (K.). Müller's Werth ausgenommen ist das Uebereinstimmen vortrefflich zu nennen. Dennoch können diese Werthe nicht ganz richtig sein. In den Berechnungsformeln, die in diesen Untersuchungen gedient haben, wird nämlich durchgehend der Differentialquotient $(dp/dv)_t$, welcher in allen ähnlichen Untersuchungen in Betracht kommt, aus dem ideellen Gesetze $p v = R t$ berechnet, und dies führt in dem Falle der Kohlensäure und anderer Gasarten, wie NH_3 , SO_2 u. s. w. zu beträchtlichen Fehlern. Dem wirklichen Sachverhalt kommt man jedenfalls näher, wenn man eine empirische Formel zur Berechnung von $(dp/dv)_t$ benutzt. Eine solche Rechnung habe ich durchgeführt und gefunden, dass die betreffende Correction für CO_2 1,7% ausmacht, während Wüllner z. B., ohne diese Correction anzubringen, den Werth von c_p/c_v genau auf 0,001% angibt. Für c_p/c_v bei 20° habe ich deshalb den Werth 1,3224 angenommen; für c_p folgt aus den Beobachtungen von E. Wiedemann und dessen Formel für die Abhängigkeit zwischen c_p und t der Werth 1,2003 für 20° C. Daraus ergibt sich $c_v = 0,1515$ Calorien. Als Einheit der Masse ist die Masse eines Cubikmeters CO_2 bei 0° und 760 mm gewählt; der Druck ist in Atmosphären ausgedrückt. Daher wird $c_v = 0,1515 \cdot 1,293 \cdot 1,5197 \cdot 424 / 10332,6 = 0,0124$ mechanische Einheiten.

Mittelst dieser Werthe der Constanten ist nach Formel (7) die Grösse $(f - t(df/dt)_v)v^2$ für jeden einzelnen Versuch ausgerechnet und in die Tabelle III. gebracht.

1) Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 606. 1873.

2) Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 321. 1878.

3) P. A. Müller, Wied. Ann. 18. p. 94. 1883.

4) Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 337. 1868.

Tabelle III.

$\bar{p}$	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) v^2$	$\bar{P}$	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) v^2$	$\bar{p}$	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) v^2$	$\bar{P}$	$\left(f - t \left(\frac{df}{dt}\right)_v\right) v^2$
1,52	0,0141	4,95	0,0144	9,30	0,0146	16,5	0,0152
1,53	0,0147	5,44	0,0146	9,72	0,0145	16,6	0,0149
1,55	0,0147	5,55	0,0149	11,0	0,0148	17,3	0,0151
1,65	0,0148	6,47	0,0148	12,1	0,0148	17,4	0,0152
1,68	0,0143	6,65	0,0146	12,1	0,0147	17,5	0,0149
1,86	0,0150	7,00	0,0145	12,9	0,0147	17,6	0,0155
2,20	0,0148	7,77	0,0143	13,6	0,0145	18,5	0,0151
2,25	0,0146	7,89	0,0147	13,8	0,0148	18,6	0,0155
2,30	0,0149	8,20	0,0144	15,4	0,0149	23,2	0,0156
2,30	0,0148	8,20	0,0147	15,9	0,0151	24,5	0,0158
2,54	0,0151	8,50	0,0143	16,0	0,0149		
4,62	0,0148	8,53	0,0145	16,0	0,0149		
4,77	0,0146	8,95	0,0144	16,2	0,0151		

§ 3. Beachtet man, dass in den Werthen von v Variationen vorliegen, die die Grösse v^2 in dem Verhältnisse von 1—700 ändern, so wird man die Werthe von $(f - t(df/dt)_v)v^2$ als constant annehmen dürfen; sollte z. B. $(f - t(df/dt)_v)$ nicht dem Quadrate, sondern der ersten oder dritten Potenz von v umgekehrt proportional ausfallen, so müsste die Abkühlung bei den höchsten Drucken 20 mal grösser, resp. kleiner als in der Wirklichkeit gewesen sein. Ein schwaches Ansteigen des Productes mit dem Drucke bei den grössten Drucken lässt sich zwar nicht leugnen, jedoch ist dieses Wachsen einerseits zu gering, andererseits sind die experimentellen Schwierigkeiten zu gross und die Art der Berechnung nicht streng genug, als dass ein allzugrosses Gewicht darauf gelegt werden könnte. Sieht man davon ab, so kann man den Ausdruck $f - t(df/dt)_v$ als umgekehrt proportional dem Quadrate des Volumens ansehen, d. h. schreiben:

$$f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v = \frac{c}{v^2},$$

oder da vor der Hand c als von der Temperatur abhängig anzusehen ist:

$$f - t \left(\frac{df}{dt} \right)_v = \frac{\psi(t)}{v^2}.$$

Die Integration dieser Gleichung gibt:

$$(I) \quad f = -\frac{1}{v^2} t \int \frac{\psi(t)}{t^2} dt, \quad \text{oder:} \quad f = \frac{F(t)}{v^2} + t\varphi(v).$$

Die Form der Function f , welche van der Waals, Clausius¹⁾ und andere²⁾ gewählt haben, genügen der Gl. (I) (die von Clausius, wenn die kleine Grösse β in dem Ausdrucke $f = \alpha/(t(v + \beta)^2)$ gleich Null gesetzt wird). In beiden Fällen ist $\varphi(v)$ gleich Null zu setzen.

Jedenfalls scheint die umgekehrte Proportionalität zu dem Quadrate des Volumens allein am nächsten der Wahrheit zu kommen.

In Betreff der Function $F(t)$, welche bei Clausius $1/t$ ist und bei van der Waals 1, können diese Versuche zwischen den Formeln der beiden Forscher nicht entscheiden, da die Temperatur möglicherweise aus der Function $F(t)$ herausfallen könnte; alsdann wäre $df/dt = 0$, und man wäre auf das van der Waals'sche Gesetz zurückgeführt. Um die Function $F(t)$ zu bestimmen, müsste man die beschriebenen Versuche bei mehreren Temperaturen wiederholen. Dies lag freilich im Plane meiner Untersuchung; wollte man jedoch die Thomson'sche Abkühlung in analoger Weise, wie bei Zimmertemperatur, auch bei höheren messen, so würde man auf so grosse experimentelle Schwierigkeiten stossen, dass irgendwie sichere Resultate nicht zu erhalten wären.

Was endlich die Zahlenwerthe betrifft, so müsste der Proportionalitätsfactor a um etwa 66 Proc. grösser angenommen werden, als von dem holländischen Physiker geschehen. Aus der Clausius'schen Formel ergibt sich der Werth von $c = v^2(f - t(df/dt))$ für 20° etwa 0,014, also ziemlich nahe dem experimentell gefundenen.

Wenn nun die verallgemeinerte van der Waals'sche Formel $f = F(t)/v^2$ sich durch das Experiment bewährt, so entsteht die Frage, wie müssen die molecularen Kräfte beschaffen sein, damit der moleculare Druck umgekehrt proportional dem Quadrate des Volumens sich ändere.

Bei van der Waals' Ableitung des Gesetzes wird angenommen, dass man bei der Berechnung der Anziehung, die ein Gas auf seine Oberflächenschicht ausübt, nur die

1) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 348. 1880.

2) Vgl. Roth, Wied. Ann. 11. p. 1. 1880.

allernächsten Gasschichten in Betracht zu ziehen braucht; alsdann fällt die Frage nach der Abhängigkeit der Molecularkräfte von der Entfernung ganz aus der Ueberlegung weg, und wird der Moleculardruck dem Quadrate der Dichte der wirkenden Gasschichten proportional gefunden. Nun ist aber eine völlig andere Auffassung möglich, und zwar könnte die moleculare Anziehung von der Entfernung in endlichem Maasse abhängig sein. Auf eine jede Gasschicht würden dann alle anderen nicht im gleichem, jedoch im vergleichbarem Maasse wirken, und die Form der Function $f = F(t)/v^2$ wäre direct durch die Form der Function bestimmt, welche die Abhängigkeit der Anziehung der Molecüle von ihrer Entfernung regelt.

Von den Begründern der Theorie wurde vorläufig das Verhalten der Molecüle demjenigen vollkommen elastischer Kugeln gleich gesetzt. Sie betrachteten jedoch diese Ansicht als eine erste Annäherung, die am einfachsten, jedoch nicht am wahrscheinlichsten ist. „Die wirkliche gegenseitige Einwirkung der Molecüle“, sagt Clausius¹⁾, „ist wahrscheinlich von dem Verhalten harter elastischer Kugeln sehr verschieden.“ So wie man die Molecüle als complicirte, aus besonderen Atomen zusammengesetzte Systeme auffasst, und Erscheinungen bekannt sind, in den Molecularkräfte zu Tage treten, dürfte man die Hypothese elastischer Kugeln fallen lassen, insofern man darin eine physikalische Vorstellung und nicht ein analytisches Hilfsmittel darin erblickt. Eine zweite Hypothese, nach welcher die Molecüle sich im umgekehrten Verhältnisse der fünften Potenz ihrer gegenseitigen Entfernung abstossen sollen, hat bekanntlich Maxwell eine Zeit lang für richtig gehalten. Indessen hat der berühmte englische Forscher diese Voraussetzung kaum als die eines Naturgesetzes selbst angesehen, vielmehr nur als eine Fiction, die auf mathematisch interessante Betrachtungen führt.

Ein Ausbau der kinetischen Theorie „auf anziehende Kräfte allein“ wurde vor kurzem von Boltzmann²⁾ angebahnt,

1) Clausius, Wied. Ann. 10. p. 92. 1880.

2) Boltzmann, Wied. Ann. 24. p. 421. 1885.

wenigstens wurde daselbst auf die Möglichkeit einer solcher Lösung des Problems hingewiesen. Von derartigen Hypothesen darf man weiteren Fortschritt erwarten, jedenfalls wird man von ihnen mit Recht verlangen können, dass sie von dem van der Waals'schen Gesetze ($F(t)/v^2$) Rechenschaft geben.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

**X. Bemerkungen zur Abhandlung
des Hrn. Rob. v. Helmholtz¹⁾: „die Aenderungen
des Gefrierpunktes etc.“; von Franz Koláček.**

Hr. R. v. Helmholtz behandelt im Märzhefte dieses Jahres die Frage nach dem Zusammenhange der Dampfspannungen über Eis und Wasser bei gleicher Temperatur, ein Problem, das ich vollständig allgemein im Octoberhefte 1886 dieser Annalen gelöst habe. Die von Hrn. R. v. Helmholtz gegebene Formel ist bloß das erste Glied der Reihe, in welche man meine allgemein gültige Formel nach Einsetzen der Wasserconstanten entwickeln kann. Es ist nämlich²⁾:

$$\begin{aligned}\log \frac{p_e}{p_w} &= 4,503 \log \frac{273-t}{t} + 1,869 \frac{t}{273} \\ &= -t \cdot 0,00965 (1 + t \cdot 0,000531 \dots),\end{aligned}$$

während Hr. R. v. Helmholtz findet:

$$\log \frac{p_e}{p_w} = -t \cdot 0,0096.$$

Auf einzelne Bemerkungen des Hrn. R. v. Helmholtz über meine³⁾ vor fünf Jahren veröffentlichte Theorie des Gefrierpunktes von Salzlösungen hätte ich Folgendes zu erwidern.

Das Gesetz der Gleichheit der Dampfspannungen über

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30**. p. 401. 1887.

2) Koláček, Wied. Ann. **29**. p. 349. 1886.

3) Koláček, Wied. Ann. **15**. p. 38. 1882.