III. Ueber die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° C.; von F. Rudberg.

Unter den Constanten in der Physik ist gewiß keine für sicherer bestimmt angesehen worden als die Ausdehnung der trocknen Luft, oder allgemein der trocknen Gase, bei unverändertem Druck, zwischen den Fundamentalpunkten der Thermometerskala. Die hierüber zu Anfange dieses Jahrhunderts fast gleichzeitig von Dalton und Gay-Lussac angestellten zahlreichen Versuche schienen außer allen Zweifel zu setzen, daß der Werth dieser Ausdehnung von 0° bis 100° C. unter constantem Druck, das Volum bei 0° dabei als Einheit genommen, gleich 0,375 sey. Die ausgezeichnete experimentelle Geschicklichkeit dieser beiden Physiker, so wie die Größe und Menge ihrer Verdienste um die Fortschritte der Physik, erlaubten nicht, Mißtrauen in die Richtigkeit dieses Resultats zu setzen, und daher hat man denn auch seit mehr als 30 Jahren bei allen Berechnungen, worin die Ausdehnung der Gase vorkommt, den Werth 0,375 zum Grunde gelegt ¹⁾.

Die in Frage stehende Constante ist unstreitig für die Physik von der größten Wichtigkeit, denn sie macht

1) Zwar machten Gilbert und Soldner schon beim Erscheinen der ersten Arbeit von Gay-Lussac (*Annal. de chim. An. X T. XXXXIII p. 165*) die Bemerkung, daß Gay-Lussac wahrscheinlich die Berichtigung wegen der Ausdehnung des Glases vergessen hätte, und daß man also statt 0,375 einen größeren Werth, nämlich 0,378 haben würde; allein diese Bemerkung schien beseitigt zu seyn, da La Place (*Mécanique céleste, T. IV p. 270*) erwähnt, Gay-Lussac habe später, freilich nach einer anderen Methode, noch 25 Versuche angestellt, und dabei, wie ausdrücklich angeführt wird, nach Anbringung aller Berichtigungen, denselben Werth 0,375 gefunden.

die Basis der ganzen Thermometrie aus, sie wird bei Erklärung der meisten Wärmeerscheinungen gebraucht, und ist endlich zur Berechnung vieler, theils der Physik, theils anderen Wissenschaften angehöriger Beobachtungen erforderlich, wie z. B. der über die Fortpflanzung des Schalls, der barometrischen Höhenmessungen, der der astronomischen Strahlenbrechung. Um so auffallender wird es gewiß Jedem seyn, zu vernehmen, daß der bis jetzt angenommene Werth dieser Constante nicht unbedeutend fehlerhaft ist, indem er, wie es dieser Aufsatz zeigen wird, statt 0,375 nur 0,364 bis 0,365 zu seyn scheint.

Man könnte glauben, ein so großer Unterschied hätte sich bei mehren Erscheinungen aus dem Vergleiche der Berechnung mit der Beobachtung schon ergeben müssen; allein die meisten der Beobachtungen dieser Art werden bei wenig von einander verschiedenen Temperaturen angestellt, und dadurch wird der Einfluß des erwähnten Unterschiedes bei Reduction der Beobachtungen auf eine gemeinschaftliche Temperatur so klein, daß er mit den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zusammenfällt. Erst bei größeren Temperaturunterschieden, z. B. bei Unterschieden von 50, 100 und mehren Graden, zeigt sich ein bedeutender Unterschied, und gerade solche Beobachtungen waren -es, die mir Veranlassung gaben, den Werth dieser Constanten einer neuen Prüfung zu unterwerfen.

Bei einer Untersuchung über den Schmelzpunkt leichtflüssiger Metalle (Zinn, Kadmium, Blei), welche mich im vorigen Jahre beschäftigte, und wobei ich diese, eben so gut als der Schmelzpunkt des Eises, feste Temperaturen nicht nur in Graden des Quecksilberthermometers (durch die wahre Ausdehnung der Luft) zu bestimmen suchte, war ich genöthigt die Ausdehnung des angewandten Gases bei diesen hohen Temperaturen auszumitteln, und dazu bediente ich mich einer eigenen, einfachen und sicheren-

cheren, gerade auf die Unveränderlichkeit der Schmelztemperatur gegründeten Methode. Als ich hierbei die Constante 0,375 anwandte, erwies sich die Ausdehnung des Glases zwar im Ganzen als zunehmend mit der Temperatur, aber auf eine Art, die ich, um Weitläufigkeit zu vermeiden, hier nicht anführe, die aber doch gegen die Wahrscheinlichkeit stritt. Deshalb unternahm ich gegen die Mitte des vorigen Decembers einige Versuche über die Ausdehnung der trocknen Luft, und fand dabei sogleich, dafs sie merkbar geringer sey als sie von Dalton und Gay-Lussac angegeben worden. Die Fortsetzung dieser Versuche im Januar und Februar gab mir so übereinstimmende Resultate, dafs ich wagte sie Hrn. Baron Berzelius mitzutheilen, welcher die Gefälligkeit hatte, sie der Academie zu Stockholm in einer ihrer Sitzungen zu Anfange März vorzulegen; später sind sie auch an deren Stiftungstage am 31. März erwähnt worden. Einige seitdem am Ende Mai's angestellte Versuche, bei denen gröfsere Luftvolumen angewandt wurden, haben das Resultat vollkommen bestätigt.

Man kann die Volumsänderung der Luft durch die Wärme auf zwei wesentlich verschiedene Weisen untersuchen, nämlich durch Erhitzung kalter Luft und directer Messung der Volumsvergrößerung, und durch Abkühlung erwärmter Luft und Bestimmung der Volumsverminderung. Ich habe die letztere Art, als bei weitem die sicherere gewählt, und die Versuche folgendermaßen angestellt.

Zum Behälter für die Luft habe ich bei der Mehrzahl der Versuche Glaskugeln angewandt, wie *ab* (Fig I Taf. II), die mit einer Thermometerröhre *bc* versehen waren und etwa 150 bis 120 Grammen Quecksilber fafsen. Nachdem die Spitze der Röhre, durch Kork, in den mit Chlorcalcium gefüllten Cylinder *ED* gesteckt worden, wurde die Luft getrocknet, theils so, dafs ich die Kugel mittelst einer Weingeistlampe stark erhitze

und dann erkalten liefs, und dieses wenigstens 50 bis 60 Mal wiederholte, theils so, daß ich das Ende *E* des Cylinders mittelst einer bleiernen Röhre mit der Luftpumpe verband, und die Luft eben so 50 bis 60 Mal abwechselnd auspumpte und hineinliefs. Ich habe bei diesen Trocknungsweisen keinen Unterschied bemerkt, sondern die eine eben so zuverlässig wie die andere gefunden. Das Chlorcalcium war aus einem von Schönebeck, bei Magdeburg, bezogenen, wasserhaltigen, krystallisirten Chlorcalcium bereitet, indem das Wasser verdampft, die Masse in glühenden Fluß versetzt, dann auf eine kalte Metallplatte ausgegossen, und nun, nach dem fast augenblicklich eintretenden Erstarren, zerschlagen und noch glühend heiß in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln gebracht wurde.

Nachdem die Kugel dergestalt ausgetrocknet war, wurde sie, noch immer in Verbindung mit dem Cylinder *ED*, der im Kork bei *E* ein kleines Loch zum Austreten der Luft hatte, mittelst des aus zwei Stücken zusammengesetzten Korks *mn* in den Siedapparat *AB*, dessen oberer Theil, wie ich es in der Abhandlung über die Construction des Thermometers (Annal. Bd. XXXX Heft 1 und 4) beschrieben habe, aus zwei concentrischen Cylindern besteht, eingeführt, so daß die Kugel und der größte Theil der Röhre in dem Dampfe zu stehen kam. Erst nachdem das Wasser etwa drei Viertelstunden oder eine ganze Stunde gesiedet hatte, wurde der Cylinder *ED* fortgenommen, und das Sieden noch ungefähr 10 Minuten fortgesetzt. Dann wurde der Barometerstand aufgezeichnet und die Spitze während des vollen Siedens zugeblasen.

Hierauf wurde die Kugel gewägt, wobei ich mich, so wie bei allen Lasten, die nicht viel über 200 Grm. betragen, einer vom Lieutenant Mechanikus Littmann in Stockholm verfertigten Wage bediente, welche mit

ziemlicher Sicherheit ein Zehntel eines Milligramms verbürgt.

Nun wurde die Kugel in den Arm *CD* des festen Gestells *AB* (Fig. 2 Taf. II) festgeschraubt, nachdem zuvor die Röhre durch das Loch *b* der metallenen Schale *abc* gesteckt worden. Dann wurde der Arm *CD* so weit herabgelassen, daß die Röhrenspitze tief in dem Quecksilber der Wanne *EFGH* zu stehen kam. Endlich wurde die Spitze abgebrochen, und, damit alles erforderliche Quecksilber einträte, die Kugel in dieser Stellung mehrere Stunden, fast immer über Nacht, stehen gelassen, wiewohl ich mich überzeugt hatte, daß hiezu, selbst bei den feinsten der von mir angewandten Röhrenkaliber, nicht mehr als höchstens eine Viertelstunde erforderlich war.

Jetzt wurde Schnee auf die metallene Schale *abc* gelegt und die Kugel auf allen Seiten damit umgeben. Das beim Schmelzen gebildete Wasser konnte durch das Röhrchen *ef* abfließen. So wie der Schnee zu schmelzen begann, wurde sorgsam neuer hinzugefügt, so daß etwa zwei Stunden lang, und einige Male noch länger, die Temperatur der Kugel unverändert auf 0° gehalten wurde. Nachdem ich dadurch sicher war, daß alles Quecksilber, welches bei 0° durch den Luftdruck hineingepreßt werden konnte, wirklich hineingekommen war, so verschloß ich die feine Spitze der Röhre mittelst eines sehr weichen Gemisches von Wachs und Terpenthin, das in einem eisernen Löffelchen zubereitet war. In demselben Augenblick wurde der Barometerstand aufgezeichnet, um den stattfindenden Luftdruck zu erfahren, dann der Schnee behutsam weggenommen, und zur Messung des Höhenunterschiedes zwischen dem Quecksilberniveau in der Kugel und in der Röhre geschritten.

Hiezu gebrauchte ich einen vom hiesigen Universitäts-Mechanikus Backman verfertigten Meßapparat *KML*.

der im Ganzen auf demselben Princip beruht wie der zur Messung der Quecksilberhöhe in Fortin's Barometern. Durch die Schraube *NP* wird nämlich die den senkrechten Pfeiler dicht umschließende Hülse *lm* auf- und niedergeschoben, und dadurch auch die damit in Verbindung stehenden Theile, der cylindrische Ring *gn* und die Schraubenstange *KS*. Der zuvor genau horizontal gestellte Ring *gn* wurde um die Kugel herabgelassen, bis sein unterer Rand mit der Berührungs-Ebene der Quecksilberfläche in der Kugel zusammenfiel, und die Schraubenstange *KS* wurde so lange gedreht, bis ihre Spitze *S* die Quecksilberfläche in der Wanne genau berührte. Klar ist, daß der Höhen-Unterschied zwischen dem unteren Rand *n* des Ringes und der Spitze *S* gleich war dem Höhen-Unterschiede der beiden Quecksilberflächen. Nachdem die Einstellung so scharf wie möglich gemacht worden, wurde der Mefsapparat fortgenommen, und die Kugel, deren Röhrenspitze, wie vorhin erwähnt, mit dem Wachsgemisch verschlossen war, aus der Wanne gehoben. Der Höhen-Unterschied zwischen *n* und *S* wurde hierauf durch zwei senkrecht gegen einander gestellte graduirte Lineale genau gemessen, und die Kugel mit dem eingeprefsten Quecksilber gewägt, nachdem das Stückchen Wachs abgetrennt war.

Als dieß geschehen war, wurde die Röhre am Ende so gebogen, daß sie in ein Töpfchen mit Quecksilber getaucht werden konnte, die Kugel damit gefüllt und durch das sorgfältigste Auskochen von aller Luft befreit. Nach dem Erkalten wurde sie in Schnee gestellt und dann bei 0° gänzlich mit Quecksilber gefüllt; wenn nichts mehr davon hineinging, was man leicht sah, da die Quecksilbersäule in der äußersten Spitze sitzen blieb, wurde ein reines leeres Töpfchen zur Aufnahme des ausfließenden Quecksilbers darunter gesetzt, die Kugel herausgenommen und in den Siedapparat gebracht. Die zwischen 0° und der nach dem Barometerstand bestimmten Sied-

hitze ausgeflossene Quecksilbermenge wurde gewägt, und diese, hinzugefügt zu dem Gewicht des in der Kugel zurückgebliebenen Quecksilbers, gab demnach das Gewicht des die Kugel bei 0° füllenden Quecksilbers. Aus diesen beiden Gewichten und der wahren Ausdehnung des Quecksilbers läßt sich die wahre Ausdehnung des Glases berechnen.

Nach dieser kurzen Beschreibung des experimentellen Verfahrens gehe ich zur Auseinandersetzung der Rechnung über, wobei ich zuvörderst die Sache allgemein nehme, und voraussetze, daß die in der Kugel eingeschlossene Luft nicht bis auf 0° abgekühlt worden sey (obwohl dieß bei meinen genaueren Versuchen immer der Fall war), sondern nur zu einer beliebigen Temperatur über 0°, weil ich drei Versuche, die ich auch anführen werde, auf diese Weise, und zwar anfangs angestellt habe.

Es sey nun das Volum der Kugel bei 0°, und somit auch des dieselbe bei 0° ausfüllenden Quecksilbers $=V$; die nach dem Barometerstand bestimmte Temperatur des Wasserdampfs beim Zublasen der Spitze $=T$; der dabei beobachtete Barometerstand $=H'$; die wahre Ausdehnung der trocknen Luft für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers $=\alpha$; die des Glases $=\delta$; und das Gewicht der Volumeinheit der trocknen Luft bei 0° und 76 Centimeter Druck $=a$. Dann ist das Gewicht der in der Kugel beim Zublasen der Spitze enthaltenen Luft:

$$q = a \cdot V \cdot \frac{H'}{76,0} \cdot \frac{1 + \delta T}{1 + \alpha T}.$$

Ist ferner die Temperatur der Luft nach der Abkühlung, da die Spitze abgebrochen ward, $=t$, der Barometerstand beim Verkleben der Spitze mit dem Wachsgemisch $=H''$, der Höhen-Unterschied des Quecksilbers in der Kugel und in der Wanne $=h$, und das Volum der abgekühlten Luft $=v$, so leuchtet ein, daß das

Gewicht dieser Luft, da ihre Masse noch dieselbe ist, auch seyn wird:

$$q = \alpha v \cdot \frac{H'' - h}{76,0} \cdot \frac{1 + \delta t}{1 + \alpha t}.$$

Durch Gleichsetzung dieser beiden Werthe von q bekommt man:

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t} = \frac{V}{v} \cdot \frac{H'}{H'' - h} \cdot \frac{1 + \delta T}{1 + \delta t} \dots \dots (1)$$

und folglich, wenn Kürze halber

$$n = \frac{V}{v} \cdot \frac{H'}{H'' - h} \cdot \frac{1 + \delta T}{1 + \delta t} \dots \dots (2)$$

gesetzt wird, die Ausdehnung der trocknen Luft für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers:

$$\alpha = \frac{n - 1}{T - nt} \dots \dots \dots (3)$$

Im Fall die Kugel mit Schnee umgeben worden, also $t = 0$ war, wird ganz einfach:

$$n = \frac{V}{v} \cdot \frac{H'}{H'' - h} (1 + \delta T) \dots \dots (4)$$

und;

$$\alpha = \frac{n - 1}{T} \dots \dots \dots (5)$$

Hiebei muß noch erwähnt werden, wie die Größen $\frac{V}{v}$ und δ bestimmt wurden, weil die anderen Größen geradezu durch die Beobachtung gegeben sind. Wie das Verhältniß $\frac{V}{v}$ berechnet wurde, wenn t nicht $= 0$ war, werde ich weiterhin zeigen. War dagegen $t = 0$, wie wirklich bei allen Versuchen, mit Ausnahme von drei, war ferner das Gewicht des die Kugel bei 0° füllenden Quecksilbers $= P$, und das Gewicht desjenigen, welches, als die Röhrenspitze in der Wanne stand und die in der Kugel enthaltene Luft bis 0° erkaltet war, eingepreßt wurde, $= p$, so ist offenbar:

$$\frac{V}{v} = \frac{P}{P-p}.$$

Hierdurch wird also:

$$n = \frac{P}{P-p} \cdot \frac{H'}{H''-h} \cdot (1 + \delta T) \dots \dots (6)$$

Noch ist übrig δ zu finden. Ist das Gewicht des zwischen 0° und der Siedhitze T' ausgeflossenen Quecksilbers $= \omega'$, so wird das Gewicht des zwischen 0° und 100° ausgeflossenen:

$$\omega = \frac{100}{T'} \cdot \omega'.$$

Ist ferner Δ = der wahren Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° , und $\delta' = 100 \delta$, so wird das Volum des Quecksilbers bei $100^\circ = V(1 + \Delta)$ und das Volum der Kugel $= V(1 + \delta')$, folglich das Volum des ausgeflossenen Quecksilbers $= V(\Delta - \delta')$. Wiegt nun die Volumeinheit vom Quecksilber bei $0^\circ = b$, und bei $100^\circ = b'$, ist also $P = b V = b' V(1 + \Delta)$, so erhält man:

$$\begin{aligned} b' &= \frac{b}{1 + \Delta} \\ \omega &= b' V(\Delta - \delta') \\ &= P \cdot \frac{\Delta - \delta'}{1 + \Delta}, \end{aligned}$$

wodurch endlich die wahre Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100° , oder:

$$\delta' = \Delta - \frac{\omega}{P} (1 + \Delta) \dots \dots (7) \dots 1)$$

- 1) Diese Formel weicht wesentlich ab von der, welche Dulong und Petit zur Berechnung der Ausdehnung des Glases benutzt haben, und welche man in mehreren neueren Lehrbüchern der Physik wiederholt findet. Diese Physiker haben nämlich nach der Formel

$$\delta' = A - \frac{\omega}{P - \omega}$$

gerechnet, oder $A - \delta' = \frac{\omega}{P - \omega}$ angenommen, da doch wirklich,

Die wahre Ausdehnung des Quecksilbers oder Δ muß hiebei als bekannt vorausgesetzt werden, und dieß kann auch mit aller Zuverlässigkeit geschehen, da sie

wie es die Gleichung (7) zeigt: $\Delta - \delta' = \frac{\omega}{P - \omega} (1 + \delta')$. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werthen ist zwar bei 100° nicht bedeutend, wird aber bei 200° und 300° doch merkbar. Die Ausdehnung des von ihnen gebrauchten Glases zwischen 0° und 100° soll eigentlich $\frac{1}{392,6}$ seyn, statt $\frac{1}{387}$. Dieser Fehler ist offenbar entsprungen aus einer Verwechslung der scheinbaren Ausdehnung (*dilatation apparente*) mit dem Ausdehnungs-Unterschiede.

Man ersieht dieses sogleich, wenn man in der Abhandlung (*Journ. de l'Ecole Polytechnique, Cah. XVIII*), die, p. 201, in der ganz richtigen Formel: $t = 6480 \cdot \frac{P}{P - p}$ vorkommende Zahl 6480 auch in der, p. 215, angeführten Tafel No. 3, unter der Ueberschrift: »*Dilatation apparente du mercure dans le verre,*« wiederfindet, dabei aber die wahre Ausdehnung des Glases für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers $= \frac{1}{5556} - \frac{1}{6180}$ angegeben sieht, was doch fehlerhaft ist.

Der Ausdehnungs-Unterschied ist allerdings $\Delta - \delta'$; allein die scheinbare Ausdehnung ist unstreitig $= \frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'}$, so wie auch richtig ist, daß $\frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'} = \frac{\omega}{P - \omega}$. Nimmt man z. B. ein Quecksilberthermometer, bei welchem das Volum der Kugel und der Röhre bis zum Nullpunkt bei $0^\circ = U$, und es seyen der innere Halbmesser der Röhre $= r$, die Länge der bei einer (für Kugel und Röhre gemeinschaftlichen) Temperatur t über 0° hinausragenden Quecksilbersäule $= n\lambda$, wenn man sich dieselbe mittelst einer auf der Röhre gemachten Theilung, an der jeder Theil bei $0^\circ = \lambda$ sey, abgelesen denkt; ferner die wahre Ausdehnung des Quecksilbers $= \Delta^{(t)}$ und die des Glases $= \delta^{(t)}$, so wie endlich π das Verhältniß zwischen Umfang und Durchmesser beim Kreise, so ist:

$$U(1 + \delta^{(t)}) = (U + \pi r^2 n\lambda)(1 + \delta^{(t)}),$$

woraus die Anzahl der Thermometergrade:

$$n = \frac{U}{\pi r^2 \lambda} \cdot \frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}}.$$

durch Dulong's und Petit's meisterhafte Untersuchung ganz unabhängig von der Ausdehnung des Glases bestimmt

Bezeichnen, wie vorhin, Δ und δ' die Ausdehnungen bei 100° , so ist eben so:

$$100 = \frac{U}{\pi r^2 \lambda} \cdot \frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'},$$

d. h.:

$$n : 100 = \frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}} : \frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'}.$$

Hieraus folgt also klar, daß die scheinbare Ausdehnung durch $\frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}}$ ausgedrückt wird.

Man kann sich dieses noch auf folgende Art verdeutlichen. Es sey U das Volum des Quecksilbers bei 0° , ausgemessen durch ein kleines Gefäß, dessen Volum bei $0^\circ = u$, und es sey:

$$\frac{U}{u} = m.$$

Bei der höheren Temperatur t ist das Volum des Quecksilbers $= U(1 + \Delta^{(t)})$ und das des Gefäßes $= u(1 + \delta^{(t)})$. Sey nun:

$$\frac{U(1 + \Delta^{(t)})}{u(1 + \delta^{(t)})} = m'.$$

So ist offenbar $m' - m$ die scheinbare Ausdehnung, und man hat:

$$m' - m = \frac{U}{u} \cdot \frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}}.$$

Man findet leicht, wie auch die Verfasser a. a. O. p. 214 sagen, daß die zweite Spalte der Tafel No. 3 aus der Tafel No. 1 p. 200, welche den Vergleich der Thermometer enthält, berechnet ist. Die dadurch erhaltene Spalte giebt aber die scheinbare Ausdehnung, und nicht den Ausdehnungs-Unterschied, wie es doch seyn sollte, da die Zahlen in der dritten Spalte der Tafel No. 3 Unterschiede sind zwischen den Zahlen der zweiten Spalte Tafel No. 2 und denen der zweiten Spalte Tafel No. 3.

Crichton hat vor längerer Zeit (*Philosoph. Magaz.* 1824, T. VII p. 243) eine Bemerkung gegen die Rechnungsweise von Dulong und Petit gemacht; allein dieselbe beruht offenbar auf einer ganz unrichtigen Schlussfolge, weshalb er auch zwischen 0° und 100° die Ausdehnung des Glases aus den Versuchen dieser

Physiker $= \frac{1}{433,3}$ statt $\frac{1}{387}$ findet.

worden ist. Nach dieser Untersuchung ist $\Delta = 0,0180180$, wodurch also:

$$\Delta - \delta' = 1,018018 \cdot \frac{\omega}{P}$$

oder:

$$\delta' = 0,18018 - 1,018018 \frac{\omega}{P}.$$

Um Weitläufigkeit zu vermeiden, will ich hier erst die durch die vorletzte Formel berechneten Ausdehnungs-Unterschiede für das Quecksilber und das von mir angewandte Glas, welches *Kaliglas* von der Fabrik in *Reymyra* war, zusammenstellen, und dabei nicht nur die Resultate anführen, welche die bei den Versuchen über die Ausdehnung der Luft angewandten Kugeln gaben, sondern auch die, welche ich bei meinen Versuchen über die Schmelzpunkte leichtflüssiger Metalle erhalten habe, damit daraus deutlich hervorgehe, daß dieselbe Glassorte, obgleich zu verschiedenen Zeiten und also in verschiedenen Schmelzungen fabricirt, doch genau dieselbe Ausdehnung besitzt. Die Resultate, welche bei den letztgenannten Versuchen gewonnen wurden, sind mit Buchstaben, die dagegen, welche zu den hier in Frage stehenden Versuchen gehören, mit denselben Nummern wie diese bezeichnet.

No.	$\Delta - \delta'$	No.	$\Delta - \delta'$	No.	$\Delta - \delta'$	No.	$\Delta - \delta'$
<i>a</i>	0,015732	<i>g</i>	0,015720	<i>n</i>	0,015732	7	0,015713
<i>b</i>	0,015744	<i>h</i>	0,015761	<i>o</i>	0,015706	9	0,015697
<i>c</i>	0,015754	<i>i</i>	0,015730	<i>p</i>	0,015731	10	0,015751
<i>d</i>	0,015744	<i>k</i>	0,015711	1	0,015741	11	0,015744
<i>e</i>	0,015723	<i>l</i>	0,015737	2	0,015753	15	0,015726
<i>f</i>	0,015735	<i>m</i>	0,015720	3	0,015762	16	0,015736

Mittel aus allen 24 Beobachtungen $= 0,015733$.

Der Unterschied zwischen der wahren Ausdehnung des Quecksilbers und des Kaliglasses ist folglich:

$$\Delta - \delta' = 0,015733,$$

woraus man die *wahre Ausdehnung des Kaliglasses von Reymyra* zwischen 0° und 100° :

$$\delta' = 0,002285$$

erhält. Dulong und Petit fanden für das von ihnen gebrauchte Glas $\delta' = 0,002546$. Sie sagen, daß sie Glasarten von verschiedenen Fabriken untersucht, und bei allen dieselbe Ausdehnung gefunden haben; wahrscheinlich sind aber alle diese Sorten lauter Natronglas gewesen. Bemerkenswerth ist der Unterschied zwischen der Ausdehnung des Natron- und des Kaliglasses, weil die des ersteren etwa um $\frac{1}{3}$ größer als die des letzteren. Etwas Aehnliches war auch gewissermaßen zu vermuthen, weil dieses viel schwieriger schmelzbar ist als jenes. Das Kaliglas erleidet übrigens eine weit regelmäßigere Ausdehnung bei Temperaturen über 100° als das Natronglas, wie es aus meiner bald erscheinenden Arbeit über die Schmelztemperaturen der Metalle und ihrer Legirungen hervorgehen wird, und deshalb ist es zu gewissen wissenschaftlichen Untersuchungen geeigneter als das letztere.

Ich werde jetzt die Versuche selbst über die Ausdehnung der trocknen Luft anführen. Anfangs machte ich drei Versuche, ohne die Luft bis 0° abzukühlen, wobei ich mich der in Fig. 3 Taf. II abgebildeten Vorrichtung bediente, um die Temperatur der Luftmasse im Augenblicke des Verschließens der Spitze mittelst Wachs so genau wie möglich beobachten zu können. Wenn die Kugel ganz offen in der Luft gestanden hätte, so würde die Temperatur der eingeschlossenen Luftmasse sich augenblicklich durch die Gegenwart des Beobachters geändert haben; deshalb liefs ich die Röhre der Kugel durch eine äußerst genau eben geschliffene Kupferscheibe EF gehen, und setzte auf diese rund um die Kugel einen an dem unteren Rand DC auch eben geschliffenen, an beiden Enden offenen Glascylinder $ABDC$, welcher mittelst der dünnsten Lage von Kautschuck was-

serdicht schloß. Ich goß hierauf Wasser in den Cylinder, welches seine Temperatur der eingeschlossenen Luft mittheilen mußte. Nachdem die Temperatur etwa constant war, wurde sie beobachtet, die Spitze verklebt, das Wasser mit einem Heber abgelassen, der Cylinder *ABCD* gelinde fortgenommen, und der Höhenunterschied zwischen dem Quecksilber in der Kugel und in der Wanne gemessen.

Die Beobachtungen bei diesen Versuchen sind in folgender Tafel enthalten, worin $P^{(t)}$ das Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel bei t^0 füllte bedeutet, und übrigens, wie in allen folgenden Tafeln, die Gewichte in Grammen und die Höhen in Centimetern ausgedrückt sind:

No. der Kugeln.	Gewicht des bei t^0 die Kugel füllenden Quecksilbers, oder: $P^{(t)}$.	Gewicht des Quecksilbers, welches das Volum der bei t^0 abgekühlten Luft füllte würde, oder: $P^{(t)} - p$.	Barometerstand beim Zublasen der Spitze, reducirt auf 0^0 , oder: H' .	Barometerstand beim Verkleben der Spitze mit Wachs, oder: H'' .	Höhenunterschied in der Kugel und in der Wanne, oder: h .	Temperatur der abgekühlten Luft, oder: t .	Temperatur der erhitzten Luft, oder: T .	Ausdehnung d. trockn. Luft von 0^0 b. 100^0 , oder: $100 a$.
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Cntm.			
1	198,0946	159,6872	76,354	76,742	4,42	+10°,8	100°,13	0,3633
2	181,2203	146,6143	77,950	78,316	4,27	+12°,8	100°,72	0,3617
3	163,2202	134,8853	77,892	77,197	4,60	+13°,6	100°,70	0,3623
Mittel								= 0,3624

Um das Verhältniß $\frac{V}{v}$ bei diesen Versuchen zu berechnen, muß bemerkt werden, daß dieses Verhältniß nicht dasselbe wie das der Gewichte zweier Quecksilbermassen, seyn kann, wenn nicht diese Massen eine und dieselbe, gleichviel welche Temperatur besitzen. Das eingeschlossene Quecksilber war aber von der Temperatur t , also muß das die ganze Kugel füllende Quecksilbergewicht auch auf t reducirt werden. Diese Wer-

the von $P^{(c)}$ sind leicht aus P und ω' zu bestimmen, wie sich aus folgender Tafel ergibt:

No. der Kugeln.	Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel bei 0° füllt, oder: P .	Temperatur des Dampfs, oder: T' .	Hierbei ausfließende Quecksilbermenge, oder: ω' .
1	198 ^s ,4259	100 ^o ,14	3 ^s ,0725
2	181 ,5800	100 ,61	2 ,8270
3	163 ,5646	100 ,43	2 ,5434

Da z. B. bei No. 1 zwischen 0° und $100^\circ,14$ ein Gewicht von 3^s,0725 ausgeflossen war, so würde zwischen 0° und $+10^\circ,8$ ein Gewicht $= 0^\circ,3313$ ausgeflossen seyn, wodurch also $P^{(c)} = 198^\circ,4259 - 0^\circ,3313 = 198^\circ,0946$. Auf diese Art sind auch die beiden anderen Werthe von $P^{(c)}$ bestimmt.

Nach diesen drei Versuchen würde die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und $100^\circ,0$, statt 0,375, nur 0,3623 seyn. Allein ich konnte nicht mit diesen Versuchen zufrieden seyn, weil:

- 1) die Temperatur des die Kugel im Glascylinder umgebenden Wassers nie ganz constant blieb, sondern sich stetig ein wenig änderte, wodurch nicht nur ein Unterschied in der Temperatur der Luftmasse entstehen, sondern auch die Quecksilbermasse nie genau in der erforderlichen Quantität hinein- oder herauskommen mußte, und
- 2) weil der Temperaturunterschied nur etwa 90° , statt 100° , betrug.

Dieser Umstand war wohl weniger bedeutend; allein ersterer veranlaßte mich, die Versuche so abzuändern, daß die Kugel mit Schnee umgeben, und somit eine beliebige Zeit hindurch unverändert auf die Temperatur 0° gehalten werden konnte. Ich würde vorstehende drei Versuche nicht angeführt haben, wenn sie nicht in sofern, als sie darthun, daß die Ausdehnung

nicht 0,375 seyn kann, doch eine Beilage sind zu den folgenden, die bei weitem mehr Vertrauen verdienen, wie es auch ihre gegenseitige Uebereinstimmung zeigt.

Bei den folgenden neun Versuchen wurde die Luft immer bis 0° auf die oben beschriebene Art abgekühlt, wodurch nicht nur eine viel gröfsere Genauigkeit, sondern auch, da $t=0$ ist, die Berechnung viel einfacher wird. Die Tafel enthält die beobachteten Werthe:

No. d. Kug.	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 α .
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Ctm.		
4	166,6891	133,1409	76,528	74,277	3,93	100°,20	0,3643
5	173,4432	131,7215	76,362	77,584	3,81	100°,13	0,3654
6	183,4963	143,2124	75,702	75,965	4,69	99°,89	0,3644
7	154,2360	120,6356	77,230	75,910	3,50	100°,45	0,3650
8	171,6862	134,9876	77,985	77,748	3,81	100°,73	0,3653
9	187,4650	144,9009	76,444	76,474	3,81	100°,16	0,3636 ²⁾
10	198,8099	172,7273	76,442	76,271	11,70	100°,16	0,3651
11	184,4872	146,6123	75,811	75,342	5,25	99°,93	0,3643
12	191,1037	178,9558	75,779	76,105	16,65	99°,92	0,3645

Das *Mittel* aus diesen Versuchen wird also $=0,3646$, woraus wenigstens mehr als wahrscheinlich ist, *dafs die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° nur 0,364 bis 0,365 beträgt.*

Diese Versuche, obgleich nicht zahlreich, bieten doch eine bedeutende Variation in den das Resultat bestimmenden Elementen dar, weil:

1) der Luftdruck sich während der Versuche von

1) Diesen Versuch machte Prof. Sefström, der sich am Ende Februar ein Paar Tage in Upsala aufhielt, und sich sehr für den Gegenstand interessirte.

2) Bei diesem Versuche kam ein kleines Quecksilberkügelchen beim Wegbrennen des Waxes fort, wodurch das Resultat ein wenig zu gering ausfiel.

74,277 bis 77,985 Centimeter, also um nicht weniger als 3,7 Centimeter verändert hatte;

- 2) die Temperatur, bis zu welcher die Luft erhitzt worden ist, von $99^{\circ},89$ bis $100^{\circ},73$, also nur $0^{\circ},84$ variierte, und
- 3) der Höhenunterschied zwischen dem Quecksilber in der Kugel und der Wanne von 3,50 bis 16,65 Centimeter, also im Verhältniß von etwa 1 zu 5 verändert worden ist.

Diese Variationen sind fast die größten, die man bei dieser Art von Versuchen erreichen kann, und da die einzelnen Resultate nicht viel von einander abweichen, muß der Werth 0,3646 als dem wahren sehr nahe liegend angesehen werden.

Man könnte indess glauben, es sey ein constanter Fehler in diesen Versuchen vorhanden, der das Resultat derselben von dem Dalton-Gay-Lussac'schen so sehr verschieden mache. Die zwei Umstände, auf welche man hiebei am natürlichsten Verdacht werfen könnte, scheinen die Capillardepression und die Friction in der Röhre zu seyn.

Was die erste oder die *Capillardepression* betrifft, so ist sie in den von mir gebrauchten Kugeln, wo die, die Quecksilberoberfläche berührende Chorde etwa $\frac{2}{3}$ eines Zolles betrug, so äußerst gering, daß sie nicht meßbar ist. Und die Capillarwirkung an der in die Quecksilberwanne eintauchenden feinen Rohrspitze ist überdiß nicht nur nach Theorie, sondern auch nach Erfahrung absolut $=0$, so daß hieraus ein constanter Fehler nicht entstehen kann.

Eine *Reibung in der Röhre*, wodurch nicht so viel Quecksilber hätte heraufkommen können, als heraufkommen sollte, wäre am meisten zu befürchten gewesen; allein da die Röhrenlängen mit Fleiß in dem Verhältniß von 3,50 zu 16,65 abgeändert worden sind, ohne daß die Resultate auf irgend eine hiermit in Verbindung stehende

Art sich verändert haben, so scheint die Reibung von keinem merkbarē Einfluß zu seyn. Ich habe mich auch mehrmals überzeugt, daß beim Heben und Senken der Röhrenspitzen in der Quēcksilberwanne das Quecksilber mit Leichtigkeit heraus- und hineinfließ, obwohl die Röhren, die den Kugeln angelöthet waren, sehr enge Caliber hatten. Ich selbst wenigstens kann also von dieser Seite kein Mißtrauen in das Resultat setzen.

Endlich würde man vielleicht glauben, daß die Temperatur, bis zu welcher die Kugel im Siedapparate erhitzt worden ist, in der Wirklichkeit nicht so hoch gewesen sey als sie nach dem Barometerstand sich ergab. Allein durch eine große Anzahl früher von mir publicirter Versuche über die Temperatur des Dampfs (diese Annal. Bd. XXXIV S. 265 und 266, Bd. XXXX S. 54 und 55) ist streng bewiesen, daß in dem von mir gebrauchten Siedapparate mit doppelten Cylindern die Temperatur des Dampfs genau dem Barometerstand entspricht. Außerdem habe ich noch die Versuche 7, 10 und 12 so angestellt, daß die Kugel in dem siedenden Wasser selbst, welches in einem anderen, besonders für diesen Zweck construirten Siedapparat von Eisenblech enthalten war, zu stehen kam, und nur die Röhre zum Theil im Dampfe war. Die Resultate sind, wie es die Tabelle zeigt, doch gleich mit den übrigen ausgefallen.

Die allgemeine Zuverlässigkeit des Resultates kann, wenn man zugiebt, daß kein constanter Fehler durch die experimentelle Vorrichtung selbst eingeführt worden, leicht nach der Formel:

$$1 + \alpha T = \frac{P}{P - p} \cdot \frac{H'}{H'' - h} \cdot (1 + \delta T).$$

beurtheilt werden. Der Factor $\frac{P}{P - p}$, worin die Gewichte P und p mit der größten Schärfe gegeben sind, kann als mathematisch genau bestimmt angesehen werden; dasselbe gilt fast auch von dem Factor $1 + \delta T$ weil

weil δ durch die oben angeführte große Menge von Beobachtungen erhalten worden ist, und überdies, was δ an Genauigkeit fehlen mag, durch die Kleinheit des Werthes von δT compensirt wird. Der Werth von α wird also abhängig von der größeren oder geringeren Sicherheit,

mit der der Factor $\frac{H'}{H''-h}$ berechnet werden kann. Die

Barometerstände H' , H'' sind an einem guten Barometer von Buntens abgelesen, das ajustirt worden, aber dennoch möglicherweise etwas fehlerhaft ist; da dieser mögliche Fehler indess derselbe ist bei H' und H'' , und

in dem Factor $\frac{H'}{H''-h}$ sowohl in den Zähler als in den

Nenner eingeht, so wird sein Einfluss von keiner Bedeutung. Alles hängt also am Ende hauptsächlich von der Genauigkeit ab, mit welcher h beobachtet ward.

Setzt man der Kürze wegen $\frac{P}{P-p} (1 + \delta T) = B$, so dafs:

$$1 + \alpha T = B \cdot \frac{H'}{H''-h},$$

so bekommt man durch Differentiation:

$$T d\alpha = \frac{1 + \alpha T}{H''-h} \cdot dh.$$

Also wenn $T = 100^\circ$, $1 + \alpha T = 1,365$, und im Mittel $H'' - h = 720$ Millimeter:

$$\begin{aligned} 100 d\alpha &= \frac{1,365}{720} \cdot dh. \\ &= 0,001896 \cdot dh. \end{aligned}$$

Nimmt man den Fehler in der Messung des Höhenunterschiedes h zu $\frac{1}{10}$ Millimeter an, so wird:

$$100 d\alpha = 0,0001896,$$

und folglich eine Unsicherheit von etwa zwei Einheiten in der vierten Decimalstelle in diesem Falle unvermeidlich. Der oben beschriebene Messapparat, dessen ich mich bediente, gab keine größere Genauigkeit als höch-

stens $\frac{1}{10}$ Millimeter; und hieraus läßt sich leicht erklären, daß in den einzelnen Resultaten ein Unterschied von 0,0004 und selbst ein etwas größerer entstehe. Damit die vierte Decimalstelle sicher werde, müßte der Meßapparat wenigsten für $\frac{1}{18,9}$ oder $\frac{1}{20}$ Millimeter vollkommen bürgen können. Einen solchen habe ich auch jetzt bestellt, und gedenke damit eine neue Reihe von Versuchen zu unternehmen.

Man sieht hieraus auch, daß, wenn man argwöhnte, es sey ein Fehler in der Messung von h die Ursache des bedeutenden Unterschiedes zwischen dem Dalton-Gay-Lussac'schen Resultate und dem meinigen, dieser Fehler nicht weniger als über 5 Millimeter oder über $1\frac{2}{3}$ Decimallinien betragen müßte — was doch keine Möglichkeit ist.

Die vorhergehenden Versuche sind alle die, welche ich mir die Freiheit nahm, dem Baron Berzelius im März mitzutheilen.

Seitdem habe ich am Ende Mai's noch zwei Versuche mit großen Cylindern von etwa $\frac{2}{3}$ Decimalkoll Durchmesser und etwa 8 Decimalkoll Länge gemacht. Diese Versuche sind nicht so zuverlässig wie die vorigen, weil das Quecksilber, nachdem die Cylinder gefüllt waren, wegen der Enge der Röhre, nicht ausgekocht werden konnte, wodurch also einige Luftblasen in der Quecksilbermasse eingeschlossen blieben, und dieses war besonders, und sehr sichtbar, der Fall mit dem Cylinder No. 2 oder No. 14 der Versuche. Um Weitläufigkeit zu vermeiden führe ich nicht an, wie der specielle hierzu angewandte Siedapparat und die übrige Vorrichtung für die Abkühlung bis 0° eingerichtet waren. Das Quecksilber mußte bei diesen Experimenten auf einer größeren Wage gewogen werden, so daß auch hieraus, da die Milligramme nur ungefähr geschätzt werden konnten,

kein Gewinn an Genauigkeit erwuchs. Die Beobachtungen waren folgende:

No. der Versuche	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 α .
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Ctm.		
13	1158,902	946,516	76,773	76,789	7,80	100°,28	0,3646
14	1196,992	991,695	76,313	75,470	7,92	100°,12	0,3662
Mittel							=0,3654

Bei dem ersten dieser zwei Versuche mit den Cylindern hatte Hr. Prof. Svanberg, unser berühmte Astronom und Geometer, die Gefälligkeit gegenwärtig zu seyn, und überzeugte sich, durch genaue Betrachtung der ganzen Vorrichtung, so wie durch Berechnung der Beobachtung, von der Richtigkeit des Resultates.

Der erste Cylinder wurde so ziemlich genau ohne Luftblasen gefüllt; allein dies wollte mit dem zweiten Cylinder nicht gelingen, weshalb, da der Werth von P hierdurch offenbar ein *wenig zu klein* ausfiel, das Resultat von diesem Cylinder auch ein wenig zu groß werden mußte. Man sieht die Gründe hierzu sogleich aus dem in die Formel eingehenden Factor $\frac{P}{P-p}$. Berücksichtigt man dieses, so muß das Resultat dieser beiden

Cylinder mit dem vorigen für so übereinstimmend angesehen werden, daß sie sich gegenseitig bestätigen.

Ich will hier noch zwei anderer Versuche erwähnen, die ich über die Ausdehnung der Luft gemacht habe, *ohne diese vorher mittelst Chlorcalcium zu trocknen*, wobei ich mich jedoch mittelst eines Mikroskops überzeugte, daß keine sichtbaren Wassertropfen in den Kugeln vorhanden waren. Diese Versuche wurden natürlicherweise nur deshalb angestellt, um zu sehen, wohin

die Vernachlässigung des genauen Austrocknens der Luft führen könnte. Folgende Tafel enthält die hiebei erhaltenen Beobachtungen:

No. der Kugeln.	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 α für nicht trockne Luft.
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Ctm.		
15	166,4746	128,0336	75,166	75,049	1,21	99°,69	0,3840
16	139,2725	106,1248	75,964	75,201	4,325	99°,99	0,3902

Der Unterschied von 0,0062 zwischen diesen beiden Resultaten zeigt schon den bedeutenden Einfluß der Feuchtigkeit, und die große Abweichung beider von dem Resultate der vorhergehenden Versuche zeigt es noch auffallender. Die Werthe, welche diese beiden Experimente geben, sind ungefähr auch die, welche die Physiker, die sich vor Gay-Lussac und Dalton mit der Luftausdehnung beschäftigten, erhielten, und sie beweisen, was man freilich schon vorher wufste, daß die älteren Physiker die Luft bei weitem nicht vollständig getrocknet hatten.

Mit derselben Kugel No. 16 wiederholte ich nochmals den Versuch, *nachdem ich die Luft vorher wieder genau getrocknet hatte*, und bekam dann nachstehende Beobachtungen:

No. der Kugeln.	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 α .
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Ctm.		
16	139,2725	107,8192	76,440	76,185	3,725	100°,16	0,3652

Woraus man sieht, daß dasselbe Resultat oder etwa 0,365 für die Ausdehnung der trocknen Luft wieder zum Vorschein kam.

Aus der Gesamtheit aller dieser Untersuchungen kann ich nicht anders schliessen, als *dass die Ausdehnung der trocknen Luft, und ohne Zweifel auch aller anderen trocknen Gase, zwischen 0° und 100° nicht 0,375 von der Volumeinheit bei 0°, sondern nur 0,364 bis 0,365 ist.* Den grössten Einfluss wird dieser veränderte Werth der Ausdehnung offenbar auf die Thermometrie haben. Während eine Luftausdehnung von 2.0,375 oder 0,75 von der Volumeinheit bei 0°, als eine Temperatur von 200 Graden und eine Luftausdehnung von 3.0,375 oder 1,125 als eine Temperatur von 300 Graden u. s. w. vorstellend angesehen wurde, wird, wenn das von mir erhaltene Resultat richtig ist, eine *beobachtete Ausdehnung* von 0,75 in Wahrheit einer Temperatur von $100 \cdot \frac{0,75}{0,3646} = 205^{\circ},70$, und eine *beobachtete Ausdehnung* von 1,125 in Wahrheit einer Temperatur von $100 \cdot \frac{1,125}{1,3646} = 308^{\circ},56$ u. s. w. entsprechen. Den anderweitigen Einfluss dieses Resultats auf die Mehrzahl der Wärmeerscheinungen kann ich hier nicht auseinandersetzen, sondern muss es mir für ein anderes Mal vorbehalten.

IV. Ueber die Oxydation der Metalle in der atmosphärischen Luft;

von P. A. von Bonsdorff.

Professor der Chemie an der K. Universität in Helsingfors.

Die Wirkung und der Einfluss der atmosphärischen Luft, sowohl auf den lebenden Organismus, als auch auf die Elemente der unorganischen Natur und deren wechselseitige Verbindungen, sind ohne Zweifel von grosser Wichtigkeit und Bedeutung. Die Veränderungen und die phy-