**V. Ueber die Abweichung einiger Gase
vom Boyle'schen Gesetze bei 0° und 100°; von
A. Winkelmann.**

Erster Theil.

§. 1. Die vorliegende Untersuchung ist durch die bisherigen Arbeiten über die Wärmeleitung der Gase, insbesondere über deren Abhängigkeit von der Temperatur veranlasst. Schon vor zwei Jahren¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass zur Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung die Kenntniss der Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetze nothwendig sei. Nach der Theorie der Gase ist nämlich die Wärmeleitung derselben in gleicher Weise von der Temperatur bedingt, wie die innere Reibung, vorausgesetzt, dass die specifische Wärme der Gase mit wachsender Temperatur keine Aenderung erfährt. Für die beiden Gase Luft und Wasserstoff ist diese von der Theorie verlangte Uebereinstimmung der Temperaturcoëfficienten von Wärmeleitung und Reibung insofern nachgewiesen, als die noch vorhandenen Unterschiede durch Beobachtungsfehler erklärt werden können.²⁾ Bei den anderen Gasen ist eine Vergleichung der fraglichen Coëfficienten erst möglich, wenn die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen mit der Temperatur bestimmt ist. Nachdem durch die Versuche von v. Obermayer, E. Wiedemann und Puluj³⁾ ge-

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 197. (1876).

2) Wied. Ann. I. p. 63. (1877).

3) v. Obermayer, Wien. Ber. LXXIII. Abth. 2. p. 433. (1876). — E. Wiedemann, Arch. sc. phys. LVI. p. 273. (1876). — Puluj, Wien. Ber. LXXIII. Abth. 2. p. 539. (1876). Ehe diese Versuche bekannt waren, habe ich (Pogg. Ann. CLIX. p. 177. 1876) der Theorie entsprechend die Annahme gemacht, dass verschiedene Gase nur in so weit verschiedene Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung aufweisen, als ihre Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur verschieden ist. Mit Hülfe dieser An-

zeigt ist, dass die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur bei verschiedenen Gasen eine sehr verschiedene ist, hat eine Vergleichung der Resultate über die Wärmeleitung mit denen über die Reibung noch ein erhöhtes Interesse. Um eine solche Vergleichung zu ermöglichen, ist die vorliegende Arbeit ausgeführt. Da eine directe Bestimmung der Aenderung der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen mit der Temperatur vorläufig nicht ausführbar ist, so ist die Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetze bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; hierdurch wird es möglich, aus der bekannten Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Drucke jene bei constantem Volumen zu berechnen.

Der erste Theil der Arbeit beschränkt sich darauf, die Methode der Untersuchung und die Anwendbarkeit derselben bei einem Gase, dem Aethylen, zu zeigen; in

nahme war es möglich, die Aenderung der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur zu berechnen, sobald man die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung kannte. Da die genannte Annahme durch die eben erwähnten Versuche über die Reibung sehr unwahrscheinlich geworden ist, so ist eine Berechnung der Aenderung der specifischen Wärme in der von mir ausgeführten Art nicht mehr genügend gerechtfertigt, und muss überhaupt so lange unterbleiben, bis der verlangte Zusammenhang zwischen Reibung und Wärmeleitung experimentell nachgewiesen ist. Ich stimme daher mit den Bemerkungen, welche Hr. E. Wiedemann in seiner Abhandlung: „Ueber die specifischen Wärmen der Dämpfe und ihre Aenderungen mit der Temperatur“ (Wied. Ann. II. p. 195. 1877.) in Betreff der von mir angegebenen indirecten Methode gemacht hat, vollständig überein. Nur wird der Schlusssatz des Hrn. Wiedemann „Aus diesen Gründen habe ich es vorgezogen, die specifischen Wärmen der Dämpfe auf möglichst directem Wege zu bestimmen“ den Leser leicht zu der Annahme führen, dass ausser der von Hrn. Wiedemann benutzten directen Methode auch die von mir erwähnte indirecte Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme selbst anwendbar sei. Diese Annahme würde aber auf einem Irrthume beruhen, da die Methode nur dazu dienen konnte, die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur und zwar jener bei constantem Volumen — deren Bestimmung Hr. Wiedemann nicht versucht hat — zu finden.

dem zweiten Theile sollen die Resultate anderer Gase mitgetheilt werden und anschliessend daran die Bedeutung derselben für die Wärmeleitung.

§. 2. Bei der Untersuchung der Gase in Hinsicht ihres Verhaltens zum Boyle'schen Gesetze sind drei Messungen genau auszuführen, die des Druckes, des Volumens und der Temperatur. Die Druckmessung ist unmittelbar gegeben, da sie durch eine Quecksilbersäule zu bestimmen ist. Die beiden anderen Messungen sind am genauesten durch die von Regnault angewandte Methode möglich. Regnault¹⁾ schloss das zu untersuchende Gas in eine drei resp. zwei Meter lange Glasröhre ein und comprimirte dasselbe auf die Hälfte seines Volumens. Bei der grossen Länge der Röhre lässt sich die Volumenbestimmung des Gases bei jedem einzelnen Versuche sehr genau ausführen; denn ein Fehler von 0,1 mm in der Höhe der absperrenden Quecksilbersäule bedingt bei einer Länge von 1,5 m nur einen Fehler von $\frac{1}{15000}$ des zu messenden Volumens. Eine constante Temperatur des Gases erreichte Regnault dadurch, dass er die Glasröhre mit einer zweiten Röhre umgab und durch den von beiden Röhren gebildeten Zwischenraum aus einem grossen Reservoir Wasser von constanter Temperatur fliessen liess. Regnault beschränkte sich darauf, bei niedriger Temperatur (4° bis 8°) in der dargelegten Weise die Untersuchung durchzuführen; wegen der bedeutenden Länge der angewandten Glasröhre würde es in höheren Temperaturen wohl kaum zu erreichen sein, dieselbe ihrer ganzen Ausdehnung nach auf gleicher Temperatur längere Zeit zu erhalten. Wenn schon hierdurch die Anwendbarkeit der Regnault'schen Einrichtung beschränkt ist, so hat dieselbe für eine Nachahmung den weiteren Uebelstand, dass sie wegen der Nothwendigkeit eines auf constanter Temperatur zu haltenden sehr umfangreichen Wasserreservoirs so grosse Mittel verlangt, wie nur in seltenen Fällen zur Disposition stehen.

1) Mémoires de l'Académie. XXI. p. 341. (1847).

Bei einer höheren Temperatur (100°) hat Regnault nur die Kohlensäure in ihrem Verhalten zum Boyle'schen Gesetze untersucht. Er benutzte dazu einen Ballon, der fast 10 l fasste, und bestimmte das Gewicht des Ballons, wenn derselbe unter verschiedenem Drucke bei 100° mit Kohlensäure gefüllt war. Auch diese Versuche sind nur schwierig zu wiederholen, einerseits weil sehr grosse Gas-mengen verlangt werden, um den Ballon mit reinem Gase zu füllen, andererseits weil die Temperaturerhöhung und Wägung so umfangreicher Körper besondere nicht leicht zu beschaffende Einrichtungen erfordern.

§. 3. Beschreibung des Apparates und der Versuchsmethode. Sollten die Versuche in einfacherer Weise, mit geringeren Mitteln, als bei der Regnault'schen Methode ausgeführt werden, so musste das Volumen des zu untersuchenden Gases bedeutend kleiner sein; nur dann ist eine genau zu bestimmende constante Temperatur des Volumens leichter zu erreichen. Sobald man aber nicht ein so grosses Volumen anwendet, ist eine veränderte Volumenbestimmung unerlässlich, wenn die Genauigkeit derselben nicht abnehmen soll. Eine solche lässt sich durch eine bei jedem Versuche vorzunehmende Gewichtsbestimmung erreichen, welche sich nicht auf das Gas sondern auf eine Quecksilbermenge bezieht, welche der Volumenänderung des Gases entspricht. Auf diese Erwägung hin habe ich folgenden Apparat zusammengesetzt, der bei verschiedenen Temperaturen die Untersuchung gestaltet und eine Genauigkeit erreichen lässt, welche der Regnault'schen nicht nachsteht.

Die Figur (Taf. I Fig. 7) zeigt den Apparat ohne die Vorrichtung seiner Unterstützung und die Einrichtung zur Herstellung constanter Temperaturen. Derselbe besteht aus drei Theilen, dem oben geschlossenen Cylinder *AA* (Höhe 11 cm, Durchmesser 3 cm) mit einem unten offenen engen Ansatz, in welchem sich der Glashahn 1 befindet; der doppelt gebogenen engen Röhre *H*; der weiten Röhre *EE*. Die Röhre *H* kann bei *B* durch eine Hülse,

die über beide Röhren geht, luftdicht durch Siegellack mit dem Ansätze verbunden werden. An den anderen Ende der Röhre *H* befindet sich bei *C* eine mit Gewinde versehene Metallfassung, aus der die in eine Spitze auslaufende Röhre *H* wenig hervorragt (etwa 1,5 cm, also mehr als in der Zeichnung sichtbar ist). Die Röhre *EE* besitzt zunächst eine konisch verlaufende Metallfassung, diese nimmt eine enge Glasröhre *D* auf, und an *D* schliesst sich eine zweite Metallfassung an. Diese letztere endigt unten in ein mit Gewinde versehenes breiteres Stück, welches zu dem an der Röhre *H* befindlichen passt; eine Ueberwurfsschraube bei *C* (in der Figur nicht gezeichnet) verbindet beide Stücke, zwischen denen eine dünne Gummiplatte liegt, quecksilberdicht. Die Metallfassung in der engen Röhre *D* hat ferner eine seitlich auslaufende Röhre mit einem Hahne 2.

Bei den Versuchen wurde die Röhre *AA* durch einen Apparat gehalten, welcher jenem nachgebildet war, der von Regnault¹⁾ für die Untersuchung der Ausdehnung der Gase bei constantem Drucke benutzt war; ausserdem wurde die Röhre *H* bei ihrer zweiten Biegung unter *C* durch ein untergelegtes Holzstück unterstützt und endlich die Röhre *EE* durch ein schweres Stativ befestigt.

Für den erwähnten Regnault'schen Apparat waren zwei Messingcylinder gefertigt, welche auf den Apparat passten und den Glascylinder *AA* umgaben. Der eine Cylinder, welcher oben offen war, diente dazu fein zerstoßenes Eis aufzunehmen, um so der abgeschlossenen Gasmasse in *AA* die Temperatur 0° zu geben; der zweite Cylinder war doppelwandig und wurde angewandt, wenn der Cylinder *AA* die Temperatur von siedenden Dämpfen annehmen sollte. Zu diesem Zwecke hatte der Cylinder an seinem unteren Ende zwei seitliche Oeffnungen; durch

1) Mémoires de l'Académie XXI. Taf. I Fig. 5. Der Apparat ist auch abgebildet in Wüllner's Lehrbuch der Experimental-Physik. 3. Aufl. III. Fig. 13.

eine der Oeffnungen, welche durch beide Wandungen eine Röhre bis in das Innere des Cylinders führte, strömte der Dampf ein, erhob sich und strömte durch mehrere Oeffnungen der inneren Wand des oberen Cylinderdeckels in den Zwischenraum zwischen beiden Cylindern, um bei der unteren Oeffnung diesen zu verlassen. Durch Anwendung der beiden Cylinder war es möglich, dem Cylinder *AA* zwei genau bestimmte Temperaturen zu geben.

Die Ausführung der Versuche zerfiel in zwei Theile, erstens Füllung des Cylinders *AA* bis zum Hahne 1 mit dem gewünschten Gase, und der Röhrenleitung vom Hahne 1 bis zur Spitze bei *C* mit Quecksilber, zweitens Druck- und Volumenbestimmung des abgeschlossenen Gases.

Um das erstere zu erreichen wurde der Cylinder *AA* bei geöffnetem Hahne 1 durch seinen Ansatz mit einer Quecksilberpumpe verbunden und mit Hülfe dieser in der bekannten Weise mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, darauf der Hahn 1 geschlossen. Dann wurde der Cylinder von der Pumpe entfernt und mit der Röhre *H* durch die Hülse bei *B* verbunden. So zusammengestellt wurde auch die Röhre *H* an ihrem Ende bei *C* durch eine enge Hülfsröhre, die in einer Ausbuchtung Quecksilber enthielt, mit der Quecksilberpumpe verbunden und soweit wie möglich leer gepumpt. War dies erreicht, so wurde die genannte Hülfsröhre durch eine Stichflamme von der Pumpe abgeschmolzen und die ganze Vorrichtung so geneigt, dass sich die Röhre *H* und der Ansatz des Cylinders *AA* bis zum Hahne 1 mit Quecksilber füllte, darauf die Hülfsröhre entfernt. Der Cylinder *AA* wurde nun in dem vorhin erwähnten Regnault'schen Apparate befestigt, die Röhre *H* unterstützt und mit *EE* durch eine Ueberwurfschraube verbunden.

Nachdem auf den Regnault'schen Apparat einer der beiden Metallcylinder gesetzt war, um dem Cylinder *AA* eine constante Temperatur zu ertheilen, wurde der Hahn 2 geschlossen und eine kleine Quecksilbermenge mittelst eines lang ausgezogenen Trichters in die Röhre *EE* gefüllt.

Hierauf wurde der Hahn 2 geöffnet, um das Quecksilber soweit ausfliessen zu lassen, dass die Kuppe desselben in der engen Röhre *D* eine geringe Grösse unter einer auf *D* befindlichen horizontalen Marke stand. Die Messung begann damit, das Kathetometer, welches sich vor dem Apparate befand, auf die Marke, demnächst auf die Quecksilberkuppe einzustellen; möge die Kuppe um a_1 mm unter der Marke stehen. Alsdann wurde eine gewogene Quantität Quecksilber — deren Gewicht q_1 g sei — durch den Trichter, der bis in die Nähe der Kuppe reichte, in die Röhre *EE* gegossen und der Hahn 1 geöffnet. Das Quecksilber drang in den Cylinder *AA* und man wartete wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde, ehe der Hahn 1 geschlossen wurde, damit das Quecksilber im Cylinder *AA* die Temperatur des Eises oder des Dampfes sicher angenommen hatte. Nach dem Schlusse des Hahnes 1 wurde das Barometer abgelesen, der Metallcylinder vom Apparate genommen und, wenn mit Eis gearbeitet war, dieses weggeräumt. Die nächste Messung wurde erst ausgeführt, nachdem der Cylinder *AA* die Temperatur der Umgebung angenommen hatte. Die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen in *AA* und *EE* wurde gemessen und auf 0° reducirt, sie sei A mm. Das Quecksilber aus der Röhre *EE* liess man bis eben unter der Marke bei *D* durch den Hahn 2 in eine Schale fliessen und bestimmte das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers, es sei q_2 g. Das Kathetometer bestimmte die Höhendifferenz zwischen Marke und Kuppe in der Röhre *D*; die Kuppe stehe a_2 mm unter der Marke.

§. 4. Volumen- und Druckbestimmung des abgeschlossenen Gases. Um zu zeigen, wie sich aus den Daten des vorigen Paragraphen das Volumen und der zugehörige Druck des Gases in dem Momente, wo der Hahn 1 geschlossen wurde, bestimmen lässt, werde zunächst angenommen, dass dieselben bei einem Versuche mit schmelzendem Eise gewonnen seien.

Durch frühere Versuche ist die Quecksilbermenge bestimmt, welche der Cylinder *AA* bis zum Hahne 1 fasst,

wenn seine Temperatur 0° ist, sie sei Q g; ferner ist die kleine Röhre D von der Marke abwärts calibriert und gefunden, dass dieselbe auf 1 mm Höhe die Menge r g Quecksilber fasst.

Hätte vor dem Einfüllen der Menge q_1 das Quecksilber bei der Marke an der Röhre D — anstatt a_1 mm unter der Marke — gestanden, so hätte man statt q_1 die Menge $(q_1 - a_1 r)$ einfüllen müssen, um dasselbe zu erreichen, was in Wirklichkeit erreicht ist. Später ist die Menge q_2 durch den Hahn 2 ausgeflossen und dabei ist das Quecksilber a_2 mm unter der Marke bei D gefallen. Wäre das Quecksilber gerade bis zur Marke ausgeflossen, so wäre statt q_2 die Menge $(q_2 - a_2 r)$ ausgeflossen. Man kann daher annehmen, dass in beiden Fällen — vor dem Einfüllen und nach dem Ausfließen — das Quecksilber in der Röhre D gerade bei der Marke gestanden hat, und dass statt der wirklich bestimmten Mengen die Mengen $(q_1 - a_1 r)$ resp. $(q_2 - a_2 r)$ Quecksilber abgewogen seien. Die Differenz dieser Mengen, also:

$$(q_1 - a_1 r) - (q_2 - a_2 r)$$

ist durch den Hahn 1 in den Cylinder AA gestiegen und bestimmt das Volumen der im Cylinder AA abgeschlossenen Gasmasse.

Bezeichnet man das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° mit s , so ist das gesuchte Volumen des Gases:

$$(I) \quad [Q - \{(q_1 - a_1 r) - (q_2 - a_2 r)\}] \frac{1}{s}$$

Es beruht diese Formel auf zwei Voraussetzungen, von denen die eine niemals, die andere nicht immer in Wirklichkeit zutrifft. Indessen ist die Summe der Fehler, welche durch Annahme beider Voraussetzungen eintreten kann, wie sich leicht zeigen lässt, kleiner als $\frac{1}{30700}$ des zu bestimmenden Volumens.

Zunächst ist vorausgesetzt, dass die durch den Hahn 1 getretene Quecksilbermasse ihrer ganzen Ausdehnung nach

die Temperatur 0° habe. Da ein Theil des Cylinderansatzes zwischen dem Cylinder und dem Hahne 1 nicht von Eis umgeben ist, so hat das in diesem Theile befindliche Quecksilber nicht 0° , sondern immer eine höhere Temperatur, die nicht genau bestimmbar ist, deren Grenzen aber zwischen 0° und der Temperatur der Umgebung liegen. Bezeichnet man die durch den Hahn 1 getretene Quecksilbermenge, welche nicht die Temperatur 0° hat, mit m und ihre mittlere Temperatur mit τ , so ist das gesuchte Volumen:

$$(Ia) \quad [Q - \{(q_1 - a_1 r) - (q_2 - a_2 r)\}] \frac{1}{s} - \frac{m}{s} \cdot \delta \cdot \tau$$

wenn δ den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers im Glase bedeutet.

Aus der Vergleichung der Formel (Ia) mit (I) geht hervor, dass man bei der Annahme, die ganze durch den Hahn 1 getretene Quecksilbermenge habe die Temperatur 0° , einen Fehler von der Grösse:

$$\frac{m}{s} \cdot \delta \cdot \tau$$

macht.

Bei dem Apparate ist m etwa gleich 0,4 g; denn der Ansatz vom Cylinder bis zum Hahne 1 enthält etwa 0,8 g Quecksilber und die Hälfte dieses Ansatzes nimmt dieselbe Temperatur wie der Cylinder *AA* an, weil sie sich mit diesem in dem gleichen Raume befindet. Die Grösse:

$$Q - \{(q_1 - a_1 r) - (q_2 - a_2 r)\}$$

sinkt nicht unter 300 g.

Da die Temperatur τ einen Mittelwerth zwischen 0° und der Temperatur der Umgebung 20° darstellt, so nimmt man für τ jedenfalls einen zu grossen Werth an, wenn man τ gleich der oberen Grenze, also $\tau = 20$ setzt; unter dieser Voraussetzung ist $m \cdot \delta \cdot \tau = 0,00132$ und der Fehler, den man bei der Annahme $\tau = 0$ macht, ist kleiner als:

$$\frac{0,00132}{300} = \frac{1}{227\,000}$$

des zu bestimmenden Volumens.

Diese kleine Grösse zeigt deutlich, dass bei der Beobachtung in Eis die Annahme gestattet ist, dass die ganze durch den Hahn 1 tretende Quecksilbermenge die Temperatur 0° habe.

Die zweite Voraussetzung, welche der Formel (I) zu Grunde liegt, ist die, dass in der That die Quecksilbermenge:

$$(q_1 - a_1 r) - (q_2 - a_2 r)$$

durch den Hahn 1 in den Cylinder getreten ist. Es wird dies der Fall sein, wenn die Röhrenleitung vom Hahne 1 bis zur Marke bei D während des Versuchs die Temperatur nicht geändert hat. Da aber die Temperatur der Umgebung fast immer kleinen Schwankungen auch schon während kleiner Zeitintervalle unterliegt, so ist auch die Temperatur der genannten Röhrenleitung nicht als constant zu betrachten. Es möge angenommen werden, dass die Temperatur des Quecksilbers in der Röhrenleitung während der Dauer eines Versuches eine Aenderung von 5° erfahren hat, eine Grösse, die wohl nie erreicht worden ist. Die Quecksilbermenge in der Röhrenleitung beträgt etwa 10 g und daher ist der Fehler, welcher in der Voraussetzung liegt, dass die Temperatur der Röhrenleitung constant sei, während sie eine Aenderung von 5° erfährt, gleich $0,00016 \cdot 10 \cdot 5 = 0,0080$.

Es verursacht also die erwähnte Voraussetzung im ungünstigsten Falle einen Fehler von:

$$\frac{0,0080}{300} = \frac{1}{37500}$$

des zu bestimmenden Volumens.

Auch dieser Fehler ist so gering, dass er nicht zu berücksichtigen ist. Rechnet man die Fehler, welche durch beide Voraussetzungen möglich sind, in demselben Sinne, so findet man, dass ihre Summe kleiner als $\frac{1}{37500}$ des zu messenden Volumens ist. Hierdurch ist erwiesen, dass die Formel (I) zur Bestimmung des Volumens bei der Beobachtung mit schmelzendem Eise anwendbar ist.

Um bei der Temperatur T der siedenden Dämpfe das Volumen zu erhalten, seien dieselben Zeichen für die Quecksilbermengen, wie eben, eingeführt. Das Volumen ist dann:

$$(II) \quad [Q(1 + \beta T) - \{(q_1 - a_1 r) - (q_2 - a_2 r)\}(1 + \gamma T)] \frac{1}{s},$$

wo β den Ausdehnungscoefficienten des Glases und γ jenen des Quecksilbers bezeichnet.

Die vorstehende Formel (II) hat dieselben Voraussetzungen wie die Formel (I), die Fehlergrenze wird indessen etwas modificirt. Die erste Voraussetzung, dass die ganze durch den Hahn 1 in den Cylinder AA tretende Quecksilbermenge die Temperatur T habe, trifft nicht zu. Macht man wieder die Annahme, dass die Menge m die Temperatur τ habe, so erhält man für das Volumen den Ausdruck:

$$(IIa) \quad [Q(1 + \beta T) - \{(q_1 - a_1 r) - (q_2 - a_2 r)\}(1 + \gamma T)] \frac{1}{s} + (T - \tau) \frac{m \cdot \delta}{s}.$$

Die Grösse τ stellt einen Mittelwerth zwischen der Temperatur T und der Temperatur der Umgebung dar; nimmt man daher für τ den Werth 20° , so wird $(T - \tau) m \cdot \delta$ jedenfalls zu gross; es ist dann $(T - \tau) m \delta = 0,00648$. Der Fehler, den man bei der Annahme $T = \tau$ macht, ist daher kleiner als:

$$\frac{0,00648}{300} = \frac{1}{56700}$$

des zu bestimmenden Volumens. Auch dieser Werth zeigt, dass die Annahme $T = \tau$ gestattet ist.

Bei der zweiten Voraussetzung tritt in der Fehlerbestimmung keine Aenderung gegenüber der ersten Berechnung ein. Man findet also bei der Temperatur T , dass die Summe beider Fehler kleiner als:

$$\frac{1}{56700} + \frac{1}{37500} = \frac{1}{20700}$$

des zu messenden Volumens ist, so dass auch die Formel (II) eine genügende Genauigkeit zur Bestimmung des Volumens besitzt.

Es ist in Betreff der Volumenbestimmung des Gases noch zu bemerken, dass das letzte Volumen des Gases in dem Cylinder *AA*, welches bei einer Versuchsreihe vorkam, nicht in der angegebenen Weise bestimmt, sondern direct dadurch gefunden wurde, dass eine Wägung des Cylinders *AA* die Menge des eingedrungenen Quecksilbers lieferte. Dieser Umstand ist deshalb nicht ohne Bedeutung, weil die letzten Volumenbestimmungen sich meistens auch auf die kleinsten Volumina bezogen, welche das Gas einnahm, so dass es hier in erhöhtem Grade wünschenswerth war, jede Ungenauigkeit möglichst zu vermeiden.

Die Druckbestimmung der im Cylinder *AA* abgeschlossenen Gasmenge wurde, wie schon im §. 3 bemerkt wurde, erst ausgeführt, nachdem die ganze Quecksilbermenge des Apparates die Temperatur der Umgebung angenommen hatte. Die auf 0° reducirte Quecksilbersäule, gemessen durch die Höhendifferenz der Quecksilberkuppe in *AA* und *EE*, wird in Verbindung mit dem Barometerdruck den Druck des Gases im Cylinder *AA* im Momente, wo der Hahn 1 geschlossen wurde, angeben, wenn nach dem Hahnschluss keine Temperaturänderung der Röhrenleitung *H* eingetreten ist. Denkt man sich nämlich durch den Hahn 1 eine Horizontalebene gelegt, so darf die Quecksilbermenge, welche unterhalb dieser Ebene in dem Apparat sich befindet, zur Zeit der Ablesung des Druckes keine andere Temperatur, als im Momente, wo der Hahn 1 geschlossen wurde, haben; ist dies erfüllt, so gibt die spätere Druckmessung in der That den Druck des Gases genau an. Eine Temperaturänderung des Quecksilbers oberhalb der erwähnten Horizontalebene, welche so erfolgt, dass schliesslich bei der Ablesung alle Theile dieselbe Temperatur haben, hat auf die Druckbestimmung keinen Einfluss. Die eben gemachte Voraussetzung, dass das Quecksilber unterhalb der Horizontalebene keine Temperaturänderung erleide, ist, wie schon bei der Volumenbestimmung erwähnt wurde, nicht vollständig erfüllt, viel-

mehr wurde eine Änderung von 5° als möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich in Rechnung gestellt. Da die Röhre *EE* viel weiter als die Röhre *H* ist, so hat eine solche Temperaturänderung nur einen äusserst kleinen Einfluss auf die Höhe der Quecksilbersäule in *EE*; es tritt nämlich, wie die Rechnung ergibt, nur eine Verschiebung von etwa 0,003 mm ein, und daher ist dieser Umstand nicht zu berücksichtigen.

Wenn nun auch nach dem Vorstehenden aus der Höhendifferenz der Quecksilbersäulen der Druck des Gases sich unmittelbar ableiten lässt, so ist doch für die Versuche, welche bei der Temperatur der siedenden Dämpfe angestellt wurden, noch zu berücksichtigen, dass das Quecksilber bei dieser Temperatur schon eine nicht mehr zu vernachlässigende Spannung besitzt. Es übt das im Cylinder *AA* befindliche Quecksilber diese Spannung aus und ist dieselbe daher von dem später gemessenen Drucke des Gases abzuziehen. Da alle Temperaturen T des Dampfes, welche angewandt wurden, nicht weit von 100° entfernt sind, so wurde für die Spannung des Quecksilberdampfes immer derselbe Werth eingeführt und zwar entsprechend den Versuchen von Regnault 0,75 mm.

§. 5. Versuchsergebnisse. Die Ausdehnung des Cylinders *AA* wurde in der gewöhnlichen Art mittelst Quecksilber ermittelt, indem der Inhalt desselben bei der Temperatur des schmelzenden Eises und der siedenden Dämpfe bestimmt wurde. Es ergab sich, dass derselbe bis zum Hahne 1 bei 0° 788,00 g Quecksilber enthielt, so dass die in §. 4 erwähnte Grösse Q gleich dieser Zahl ist. Für den mittleren Ausdehnungscoefficienten γ des Quecksilbers zwischen 0° und 100° wurde entsprechend den Versuchen von Regnault nach Wüllner's Berechnung¹⁾ der Werth 0,0001825 eingeführt, und dann für den mittleren Ausdehnungscoefficienten β des Cylinders zwischen 0° und 100° der Werth 0,0000310 gefunden.

1) Pogg. Ann. CLIII. p. 440. (1874.)

Die Calibrirung der engen Röhre *D* zeigte, dass dieselbe bei der mittleren Temperatur ¹⁾ 20° auf 1 mm die Menge 0,1283 g Quecksilber fasste, so dass die früher genannte Grösse *r* gleich dieser Zahl ist. Da an dieser Röhre *D* eine Einstellung des Kathetometers erforderlich ist, um die Entfernung der Kuppe von der auf *D* befindlichen Marke zu ermitteln, so möge noch die Frage, welchen Einfluss ein hierbei gemachter Fehler auf die Volumenbestimmung des Gases ausübt, Beantwortung finden; gleichzeitig gewährt eine solche eine Vergleichung mit der Regnault'schen Genauigkeit. Denkt man sich das ganze Volumen des Cylinders *AA* in einen Cylinder vom Querschnitt der engen Röhre *D* verwandelt, so findet man, dass die Länge dieses neuen Cylinders über 6 m beträgt. Es hat daher ein kleiner Fehler bei der Einstellung an der Röhre *D* einen sehr geringen Einfluss für die Volumenbestimmung.

Aethylen ²⁾ C₂H₄.

Das Gas wurde durch Erhitzen von Schwefelsäure und Alkohol entwickelt und durch eine Flasche mit Kalilauge und eine andere mit Schwefelsäure gewaschen.

Versuche im schmelzenden Eise. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die erste Reihe enthält die Nummer der Versuche mit den Buchstaben *a* und *b*; die zweite Reihe enthält das Volumen des Gases, ausgedrückt in Cubikcentimetern, und multiplicirt mit dem specifischen Gewicht *s* des Quecksilbers bei 0°. Da für die Berechnung nur die Verhältnisse der Volumina verlangt werden, war es unnöthig, die Volumina selbst abzuleiten. Die dritte Reihe enthält den Druck, ausgedrückt in mm Quecksilber; die vierte Reihe enthält den Quotienten aus den beiden Producten des

1) Es genügt hier für eine mittlere Temperatur die Bestimmung zu machen, weil die Grösse immer nur für eine geringe Länge, selten mehr als 1 mm, in Betracht kommt.

2) Die hierauf bezüglichen Versuche sind im Jahre 1877 im Laboratorium der polytechnischen Schule zu Aachen ausgeführt.

Druckes in das Volumen, welches zu diesem Drucke gehört; im Zähler steht immer jenes Product, welches den kleineren Druck als Factor besitzt. Die Werthe a und b , welche zu der gleichen Nummer gehören, sind zur Bildung des Quotienten combinirt.

Tabelle I.

Nr.	Volum.	Druck in mm.	$\frac{P_a \cdot V_a}{P_b \cdot V_b}$	Nr.	Volum.	Druck in mm.	$\frac{P_a \cdot V_a}{P_b \cdot V_b}$
1. a	788,000	731,94	—	6. a	576,053	714,29	—
b	407,717	1406,97	1,00545	b	287,297	1424,55	1,00537
2. a	788,000	748,70	—	7. a	576,053	714,29	—
b	411,827	1424,2	1,00538	b	276,091	1481,61	1,00589
3. a	788,000	735,93	—	8. a	576,053	714,29	—
b	407,433	1415,37	1,00563	b	196,940	2067,82	1,01039
4. a	788,000	735,61	—	9. a	576,053	714,29	—
b	407,272	1415,78	1,00529	b	197,007	2067,95	1,00965
5. a	575,980	724,23	—	10. a	575,980	724,23	—
b	290,505	1428,31	1,00533	b	198,660	2078,45	1,01026

Um aus den vorstehenden Beobachtungen eine Interpolationsformel abzuleiten, kann man nach dem Vorgange von Regnault der Formel folgende Gestalt geben:

$$\frac{V_0 \cdot 0,76}{V \cdot P} = 1 + a(P - 0,76) + b(P - 0,76)^2.$$

Es bezeichnet hier P den Druck des Gases in Metern Quecksilber, V das Volumen, welches diesem Drucke P entspricht, und V_0 das Volumen, welches dem Drucke 0,76 m entspricht.

Bildet man 4 Gleichungen von der Form:

$$\frac{V_0 \cdot 0,76}{V_1 \cdot P_1} = 1 + a(P_1 - 0,76) + b(P_1 - 0,76)^2,$$

so erhält man:

$$(I) \quad \begin{cases} \frac{V_1 \cdot P_1}{V_2 \cdot P_2} = \frac{1 + a(P_2 - 0,76) + b(P_2 - 0,76)^2}{1 + a(P_1 - 0,76) + b(P_1 - 0,76)^2} \\ \frac{V_3 \cdot P_3}{V_4 \cdot P_4} = \frac{1 + a(P_4 - 0,76) + b(P_4 - 0,76)^2}{1 + a(P_3 - 0,76) + b(P_3 - 0,76)^2} \end{cases}$$

In den Gleichungen (I) sind die linken Seiten bekannt und es lassen sich daher die Constanten a und b berechnen. Es fragt sich nun, wie die Versuche zur Berechnung der Constanten a und b zu verwerthen seien. Die erste Serie der Versuche in Tabelle I, welche in den Nummern 1 bis 7 enthalten sind, bezieht sich auf Drucke, die nicht viel voneinander abweichen, nämlich einerseits auf etwa 730 mm und andererseits auf 1440 mm; ebenso die zweite Serie der Versuche von Nr. 8 bis 10 einerseits auf 720 mm und andererseits auf 2070 mm. Die Werthe, welche in der 4. Reihe der Tabelle I unter $\frac{P_a \cdot V_a}{P_b \cdot V_b}$ stehen und derselben Serie angehören, sind direct nicht miteinander vergleichbar, weil die einzelnen Anfangs- und Enddrucke nicht vollständig gleich sind. Um nun die Resultate gleichmässig zu verwerthen, habe ich aus jeder Serie der Versuche in folgender Art einen Mittelwerth gebildet.

Es seien: $p_1, P_1; p_2, P_2$

Drucke der ersten Serie, welche den Volumen:

$$V_1, v_1; V_2, v_2$$

entsprechen, so dass $p_1 < P_1; p_2 < P_2; \dots$ und $\frac{p_1 V_1}{P_1 v_1} = M_1;$

$\frac{p_2 V_2}{P_2 v_2} = M_2$ bekannt sei.

Man erhält nun einen Mittelwerth M , wenn man bildet:

$$M = 1 + \left\{ \frac{M_1 - 1}{P_1 - p_1} + \frac{M_2 - 1}{P_2 - p_2} + \dots + \frac{M_n - 1}{P_n - p_n} \right\} \\ \left\{ \frac{(P_1 - p_1) + (P_2 - p_2) + \dots + (P_n - p_n)}{n^2} \right\}.$$

Die Drucke $p_1, p_2, \dots, p_n$ unterscheiden sich nur wenig voneinander, ebenso die Drucke $P_1, P_2, \dots, P_n$. Es erschien daher zulässig, anzunehmen, dass $(M_1 - 1)$ proportional $(P_1 - p_1)$ sei; nach dieser Annahme ist der vorstehende Mittelwerth gebildet. Derselbe bezieht sich auf die Drucke:

$$p = (p_1 + p_2 + \dots + p_n) \frac{1}{n}$$

und:

$$P = (P_1 + P_2 + \dots + P_n) \frac{1}{n}.$$

Bildet man aus der ersten Serie der Versuche nach vorstehender Formel den Mittelwerth, so erhält man:

$$1,005483,$$

entsprechend den Drucken 729,1 mm und 1437,8 mm.

Aus der zweiten Serie der Versuche erhält man den Mittelwerth:

$$1,01010,$$

entsprechend den Drucken 717,6 mm und 2071,4 mm.

Setzt man daher in den Gleichungen (I):

$$\frac{V_1 P_1}{V_2 P_2} = 1,005483; \quad \frac{V_3 P_3}{V_4 P_4} = 1,01010,$$

$$P_1 = 0,7291; \quad P_2 = 1,4378; \quad P_3 = 0,7176; \quad P_4 = 2,0714;$$

so erhält man:

$$a = 0,008235, \quad b = -0,0006118.$$

Für Aethylen bei 0° hat also die Interpolationsformel, welche die Abweichung des Gases vom Boyle'schen Gesetze erkennen lässt, folgende Gestalt, in der P den Druck des Gases in Meter Quecksilber ausdrückt:

$$\frac{V_0 \cdot 0,76}{V \cdot P} = 1 + 0,008235 (P - 0,76) - 0,0006118 (P - 0,76)^2.$$

Um zu zeigen, wie die beobachteten Werthe mit jenen übereinstimmen, welche sich nach vorstehender Interpolationsformel berechnen, sind beide in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

$$\frac{P_a \cdot V_a}{P_b \cdot V_b}$$

Nr.	beob.	ber.	Differenz.	Nr.	beob.	ber.	Differenz.
1.	1,00545	1,00530	+0,00015	6.	1,00537	1,00557	-0,00020
2.	1,00538	1,00531	+0,00007	7.	1,00589	1,00599	-0,00010
3.	1,00563	1,00534	+0,00029	8.	1,01039	1,01010	+0,00029
4.	1,00529	1,00534	-0,00005	9.	1,00965	1,01010	-0,00045
5.	1,00533	1,00552	-0,00019	10.	1,01026	1,01009	+0,00015

Versuche bei der Temperatur siedender Dämpfe. Die drei ersten Reihen der folgenden Tabelle haben dieselbe Bedeutung wie bei Tabelle I; die vierte Reihe gibt die Temperatur der siedenden Dämpfe an, wie sie aus dem Barometerdruck abgeleitet wurde.

Tabelle III.

Nr.	Volum.	Druck in mm.	Tem- peratur.	Nr.	Volum.	Druck in mm.	Tem- peratur.
11. <i>a</i>	764,437	746,65	99,534	14. <i>a</i>	764,437	764,65	99,534
<i>b</i>	392,207	1451,32	99,515	<i>b</i>	272,857	2083,93	99,543
12. <i>a</i>	764,437	746,65	99,534	15. <i>a</i>	764,437	764,65	99,534
<i>b</i>	392,040	1451,79	99,530	<i>b</i>	272,817	2084,40	99,541
13. <i>a</i>	766,673	733,52	99,040	16. <i>a</i>	766,673	733,52	99,040
<i>b</i>	385,156	1456,69	99,177	<i>b</i>	269,589	2078,02	99,155
				17. <i>a</i>	766,673	733,52	99,040
				<i>b</i>	269,642	2078,22	99,229

Um aus diesen Beobachtungen die Abweichung des Gases vom Boyle'schen Gesetze bei der Temperatur des Dampfes abzuleiten, sind die jedesmaligen Beobachtungen *a* und *b*, welche zusammengestellt einen Werth liefern, auf eine gleiche Temperatur zu reduciren. Bei der Reduction ist als Ausdehnungscoefficient des Gases 0,0037 eingeführt.¹⁾

Die Versuche Nr. 11, 12, 14 und 15 sind auf die Temperatur 99,537° reducirt, die übrigen Versuche auf die Temperatur 99,181; bei der Reduction sind nur die Volumina verändert, während die Drucke constant erhalten sind. Man erhält folgende Werthe für Volumen, Druck und Temperatur, denen die Quotienten, welche die Abweichung darstellen, beigelegt sind.

1) Die Reduction erstreckt sich im Maximum auf eine Temperaturänderung von 0,18° und genügt es daher, für alle Drucke denselben Ausdehnungscoefficienten einzuführen.

Tabelle IV.

Nr.	Volum.	Druck in mm.	Temp.	$\frac{P_a \cdot V_a}{P_b \cdot V_b}$	Nr.	Volum.	Druck in mm.	Temp.	$\frac{P_a \cdot V_a}{P_b \cdot V_b}$
11. a	764,445	746,65	99,537	—	14. a	764,445	746,65	99,537	—
b	392,239	1451,32	—	1,00265	b	272,851	2083,93	—	1,00381
12. a	764,445	746,65	99,537	—	15. a	764,445	746,65	99,537	—
b	392,051	1451,79	—	1,00281	b	272,813	2084,40	—	1,00373
13. a	767,070	733,52	99,181	—	16. a	766,070	733,52	99,181	—
b	385,161	1456,69	—	1,00285	b	269,615	2078,02	—	1,00428
					17. a	766,070	733,52	99,181	—
					b	269,594	2078,22	—	1,00426

Bei Berechnung einer Interpolationsformel hat man zu beachten, dass die erste Serie der Versuche Nr. 11, 12, 13 auf annähernd gleiche Drucke sich bezieht; ebenso die übrigen Versuche Nr. 14 bis 17. Berücksichtigt man die Versuche für die beiden Temperaturen 99,537° und 99,181° gleichmässig, so erhält man Werthe, welche sich auf den Mittelwerth dieser Temperaturen, also auf 99,359° beziehen. Das Mittel der Werthe für die Abweichung von den Versuchen Nr. 11 und 12 ist 1,00273; das Mittel dieses Werthes und des Werthes Nr. 13 ist 1,00279.¹⁾

Man hat daher für die Abweichung vom Boyle'schen Gesetze bei der Temperatur 99,359° entsprechend den Drucken 740 mm und 1454 mm den Werth 1,00279.

Ebenso erhält man als Mittel für die grössere Druckdifferenz aus der zweiten Serie der Versuche bei derselben Temperatur 99,359° entsprechend den Drucken 740 mm und 2081 mm für die Abweichung den Werth 1,00406.

Setzt man in den Gleichungen (I) dieses Paragraphen:

$$\frac{V_1 P_1}{V_2 P_2} = 1,00279; \quad \frac{V_3 P_3}{V_4 P_4} = 1,00406,$$

1) Es findet bei dieser Berechnung der Werth Nr. 13 zwar eine grössere Berücksichtigung, als jeder der Werthe 11 und 12; es liess sich dies aber nicht vermeiden, weil die 2. Serie 4 Versuche enthält, und alle Werthe auf dieselbe mittlere Temperatur zu beziehen waren.

$P_1 = 0,740$; $P_2 = 1,454$; $P_3 = 0,740$; $P_4 = 2,081$,
so findet man für die Grössen a und b folgende Werthe:

$$a = 0,004884; \quad b = -0,001484.$$

Die Interpolationsformel:

$$\frac{V_0 \cdot 0,76}{V \cdot P} = 1 + 0,004884(P - 0,76) - 0,001484(P - 0,76)^2$$

gibt daher die Abweichung des Aethylens vom Boyle'schen Gesetze bei der Temperatur $99,359^\circ$.

Die Constanten der Formel, welche die Abweichung bei 100° darstellt, werden nur wenig von den eben mitgetheilten verschieden sein. Um diese zu erhalten, ist die Annahme gestattet, dass die Constanten bei t° zu jener bei 0° in der Beziehung stehen, welche durch folgende Gleichungen ausgedrückt ist:

$$a_t = a_0(1 + \alpha t); \quad b_t = b_0(1 + \beta t).$$

Berechnet man aus den Werthen für 0° und $99,359^\circ$ die Werthe α und β , so findet man:

$$\alpha = -0,0040955; \quad \beta = 0,014348.$$

Durch diese Werthe nimmt die Formel für die Abweichung des Aethylens vom Boyle'schen Gesetze bei 100° die folgende Gestalt an:

$$\frac{V_0 \cdot 0,76}{V \cdot P} = 1 + 0,004862(P - 0,76) - 0,001490(P - 0,76)^2,$$

bei der V_0 das Volumen des Gases bei dem Drucke 0,76 m Quecksilber, V das Volumen derselben Gasmasse bei dem Drucke von P Meter bedeutet.

Mit Hülfe der oben bestimmten Werthe von α und β , durch deren Kenntniss sich die Abweichung des Aethylens vom Boyle'schen Gesetze bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe von 100° berechnen lässt, ist es möglich, die Versuchswerthe, welche in Tabelle IV enthalten sind, mit jenen Werthen zu vergleichen, welche die Interpolationsformel mit Rücksicht auf die verschiedenen Temperaturen ergibt. Man erhält:

Tabelle V.

$$\frac{P_a V_a}{P_b V_b}$$

Nr.	beob.	ber.	Differenz.	Nr.	beob.	ber.	Differenz.
11.	1,00265	1,00273	+0,00008	14.	1,00381	1,00393	+0,00012
12.	1,00281	1,00273	-0,00008	15.	1,00373	1,00393	+0,00020
13.	1,00285	1,00280	-0,00005	16.	1,00428	1,00399	-0,00029
				17.	1,00426	1,00399	-0,00027

Die Mittheilung der Versuche über den Ausdehnungscoëfficienten des Aethylens bei constantem Volumen, welche mit Anwendung des Jolly'schen Luftthermometers ausgeführt wurden, und die sich hieran schliessende Berechnung des Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Druck, die mit Hülfe der vorstehenden Versuche durchzuführen ist, behalte ich dem zweiten Theile der Arbeit vor.

Hohenheim, Juni 1878.

VI. *Die Anwendung der Waage auf Probleme der Gravitation; von Ph. v. Jolly.*

(Aus den Abh. d. K. Bayr. Akad. II. Cl. XIII. Bd. 1 mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

Die Vervollkommnung der Waage in Construction und Ausführung gibt Veranlassung zu neuen Anwendungen der Waage. Die Leistungsfähigkeit dieses ältesten der Messinstrumente lässt sich dahin bezeichnen, dass in Vergleichung zweier Kilogrammstücke gleichen Materials mit einmaliger Wägung der unvermeidlichen Fehler auf $\pm 0,05$ mg, dass also in dem arithmetischen Mittel der Resultate wiederholter Wägungen der Fehler leicht auf $\pm 0,01$ mg eingeengt erscheint. Um dies zu erreichen, müssen einerseits in Construction und Ausführung der Waage gleich