Zur Berechnung der Beobachtungen mit Bunsen's Eiscalorimeter;

von *Demselben*.

Bekanntlich läßt sich nie ganz verhüten, daß durch die Aufsenwände des Calorimeters etwas Wärme ein- oder ausdringt, daß also auch unabhängig von der Einführung des erwärmten Körpers etwas Quecksilber eingesogen wird oder ausfließt. Diese positive oder negative, unabhängig von der Einführung eines erwärmten Körpers eingesogene Quecksilbermenge soll als *secundär eingesogen* bezeichnet werden. Sie kann angenähert der Zeit t proportional, also gleich $a + bt$ gesetzt werden; gröfsere Genauigkeit werden wir erhalten, wenn wir sie gleich $a + bt + ct^2$ setzen. a , b und c sind Constanten. Wir wollen nun annehmen, daß durch den in's Calorimeter geworfenen Körper das Gesetz, nach welchem die secundär eingesogene Quecksilbermenge von der Zeit abhängt, also der Werth der Constanten b und c gar nicht verändert wird. Die factisch eingesogene Quecksilbermenge wird sich also jetzt folgendermafsen verhalten. Vor dem Hineinwerfen des Körpers ist sie gleich $a + bt + ct^2$; dann bewirkt auch die vom hineingeworfenen Körper abgegebene Wärme ein Einsaugen von Quecksilber; sobald aber dieser Körper alle Wärme abgegeben hat, ist die eingesogene Quecksilbermenge wieder durch dasselbe Gesetz bestimmt; nur hat die Constante a einen anderen Werth, sie ist nämlich um diejenige Quecksilbermenge Q gewachsen, welche durch die vom Körper abgegebene Wärmemenge eingesogen wurde. Es ist also jetzt die eingesogene Quecksilbermenge durch $\alpha + bt + ct^2$ gegeben, wo b und c dieselben Werthe haben wie früher, $\alpha - a$ aber gleich Q , also der eigentlich zu bestimmenden Un-

bekannten ist *). Wir bezeichnen den beliebigen Zeitanfang mit Null und zählen alle Zeiten von dort angefangen. Zu den Zeiten $t_1, t_2 \dots t_k$, wo der Körper noch nicht hineingeworfen war, sollen die Beobachtungen als eingesogene Quecksilbermengen $q_1, q_2 \dots q_k$ ergeben, während nach der Formel die wirklich eingesogenen Quecksilbermengen $a + bt_1 + ct_1^2$, $a + bt_2 + ct_2^2$ u. s. w. sind, so daß der Fehler der ersten Beobachtung $a + bt_1 + ct_1^2 - q_1$ beträgt. Zu den Zeiten $t_{k+1}, t_{k+2} \dots t_{k+l}$, wo die Wärmeabgabe des hineingeworfenen Körpers vollendet gewesen sein soll, sollen die Beobachtungen für die eingesogene Quecksilbermenge die Werthe $q_{k+1}, q_{k+2} \dots q_{k+l}$ ergeben haben, deren wahren Werthe nach der Formel $a + bt_{k+1} + ct_{k+1}^2$ u. s. w. sind. Nach den Principien der Methode der kleinsten Quadrate muß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum sein. Bezeichnen wir also mit Σ_k eine Summe über alle Werthe der Indices von 1 bis k , mit Σ_l eine solche über alle Werthe von $k+1$ bis l und mit Σ_{k+l} eine solche von 1 bis $k+l$, so daß z. B. $\Sigma_k t^2 = t_1^2 + t_2^2 + \dots + t_k^2$, $\Sigma_l t^2 = t_{k+1}^2 + t_{k+2}^2 + \dots + t_{k+l}^2$ u. s. w. ist, so können wir die Gröfse, welche ein Minimum werden soll, folgendermaßen schreiben :

$$\Sigma_k (a + bt + ct^2 - q)^2 + \Sigma_l (a + bt + ct^2 - q)^2,$$

*) Darüber, wann der hineingeworfene Körper seine ganze Wärme abgegeben hat, vermögen obige Betrachtungen nichts zu lehren und muß dieß aus anderen Wahrscheinlichkeitsgründen erschlossen werden. Würde man eine einfache Hypothese über das Gesetz dieser Wärmeabgabe machen, was wohl für den späteren Verlauf derselben erlaubt sein dürfte, so könnte man aus Beobachtungen selbst ihr Ende berechnen, respective die kleine Wärmeabgabe corrigiren, die noch zu einer Zeit stattfindet, wo die eingesogene Quecksilbermenge schon wieder nahe der Zeit proportional ist. Hierauf sowie auf die Fälle, wo das Calorimeter zur Messung von Verbrennungswärmen oder elektrisch entwickelten Wärmern verwendet wird, werde ich vielleicht noch einmal zurückkommen.

deren Differentiation partiell nach a , α , b und c liefert :

$$ka + b\Sigma_k t + c\Sigma_k t^2 = \Sigma_k q;$$

$$l\alpha + b\Sigma_l t + c\Sigma_l t^2 = \Sigma_l q;$$

$$a\Sigma_k t + \alpha\Sigma_l t + b\Sigma_{kl} t^2 + c\Sigma_{kl} t^3 = \Sigma_{kl} tq;$$

$$a\Sigma_k t^2 + \alpha\Sigma_l t^2 + b\Sigma_{kl} t^3 + c\Sigma_{kl} t^4 = \Sigma_{kl} t^2 q.$$

Die Elimination von α aus den drei letzten Gleichungen liefert :

$$a l \Sigma_k t + b [l \Sigma_{kl} t^2 - (\Sigma_l t)^2] + c [l \Sigma_{kl} t^3 - \Sigma_l t \Sigma_l t^2]$$

$$= l \Sigma_{kl} tq - \Sigma_l t \Sigma_l q;$$

$$a l \Sigma_k t^2 + b [l \Sigma_{kl} t^3 - \Sigma_l t \Sigma_l t^2] + c [l \Sigma_{kl} t^4 - (\Sigma_l t^2)^2]$$

$$= l \Sigma_{kl} t^2 q - \Sigma_l t^2 \Sigma_l q;$$

aus diesen beiden und der ersten der früheren Gleichungen kann a , b und c ohne weiteres bestimmt werden; ebenso wird α berechnet.

Viel einfacher gestaltet sich die Sache, wenn man $c = 0$ setzt, also annimmt, dafs die secundär eingesogene Quecksilbermenge der Zeit proportional ist, also durch die Formel $a + bt$ dargestellt wird und der hineingeworfene Körper wieder blofs die Constante a in α verwandelt, b aber nicht ändert. Dann verwandelt sich die Gröfse, welche ein Minimum werden soll in :

$$\Sigma_k(a + bt - q)^2 + \Sigma_l(\alpha + bt - q)^2.$$

denen Differentiation partiell nach a , α und b liefert :

$$ka + b\Sigma_k t = \Sigma_k q;$$

$$l\alpha + b\Sigma_l t = \Sigma_l q;$$

$$a\Sigma_k t + \alpha\Sigma_l t + b\Sigma_{kl} t^2 = \Sigma_{kl} tq;$$

woraus man ohne weiteres findet :

$$\text{I. } a = \frac{l\Sigma_k t \Sigma_{kl} tq - \Sigma_l q \Sigma_k t \Sigma_l t - l\Sigma_k q \Sigma_{kl} t^2 + \Sigma_k q (\Sigma_l t)^2}{l(\Sigma_k t)^2 + k(\Sigma_l t)^2 - kl\Sigma_{kl} t^2}$$

$$\text{II. } \alpha = \frac{k\Sigma_l t \Sigma_{kl} tq - \Sigma_k q \Sigma_l t \Sigma_k t - k\Sigma_l q \Sigma_{kl} t^2 + \Sigma_l q (\Sigma_k t)^2}{l(\Sigma_k t)^2 + k(\Sigma_l t)^2 - kl\Sigma_{kl} t^2}$$

$$b = \frac{l\Sigma_k q \Sigma_k t + k\Sigma_l t \Sigma_l q - kl\Sigma_{kl} tq}{l(\Sigma_k t)^2 + k(\Sigma_l t)^2 - kl\Sigma_{kl} t^2}$$

Dieselben Formeln erhält man, wenn man b erst aus den

Beobachtungen vor Einführung des Körpers, hierauf aus denen nach der Wärmeabgabe desselben in bekannter Weise nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, dann ersteren Werth mit k , letzteren mit l multiplicirt, die Producte addirt und die Summe durch $k + l$ dividirt. Die praktische Anwendung der letzten Formeln dürfte sich wohl hier und da lohnen; vielleicht auch, wo es sich um die grösste Genauigkeit handelt, die der ersteren, welche aber noch durch die in der Anmerkung besprochene Correction ergänzt werden müßten.

Praktische Anwendung der letzten Formeln. — Der Beobachter lese vor dem Einwerfen des wärmeabgebenden Körpers in das Calorimeter k mal den Stand des Quecksilbers q ab und notire dabei die Zeiten $t_1, t_2, \dots, t_k$; ebenso nach muthmaßslicher Vollendung der Wärmeabgabe l mal zu den Zeiten $t_{k+1}, t_{k+2}, \dots, t_{k+l}$. Aus diesen Beobachtungen berechne er $\sum_k t = t_1 + t_2 + \dots + t_k$; $\sum_l t = t_{k+1} + t_{k+2} + \dots + t_{k+l}$; $\sum_k tq = t_1 q_1 + t_2 q_2 + \dots + t_k q_k + t_{k+1} q_{k+1} + \dots + t_{k+l} q_{k+l}$ u. s. w. und setze die erhaltenen Werthe in die Gleichungen I und II ein. Aus a und α findet er dann die zu berechnende Wärmemenge $Q = \alpha - a$.