

von T_1 an, bestimmt man ferner zwei den Ordinaten entsprechende gerade Linien für Minimum und Maximum des specifischen Volumens, und zwei parallel den Abscissen gezogene Linien für die Extreme des specifischen Druckes, so ist das Gebiet der im Kreisproceß gestatteten Zustände von sechs Linien umgränzt. Sollen die Formeln anwendbar seyn, so kämen die Widerstände in Rechnung, *sofern* sie zum Expansionsverhältniß in Beziehung stehen. Ohne Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis artet das Problem auf ein rein mathematisches Gebiet aus, und wird durch vorliegende Betrachtungen lange nicht erschöpft. — Ein Grundsatz aber, der schon für jede theoretische Untersuchung gilt, dürfte vollends bei praktisch zu verwendenden Aufgaben nie außer Acht gelassen werden, ich meine die klare Auseinanderhaltung derjenigen Gröfsen, die *gegeben* sind, und derjenigen, die gesucht und *bestimmt* werden müssen.

III. *Das physikalische Verhalten der Kohlensäure, ein Beitrag zur Theorie der Gase;*

von Dr. G. Recknagel,

Prof. am K. Realgymnasium in München.

1. Die Erfahrung lehrt, daß die Gase, welche wir durch Steigerung des Druckes und Erniedrigung der Temperatur tropfbar flüssig machen können, um so mehr von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abweichen, „je näher sie ihrem Condensationspunkte kommen“, und man glaubt, daß sie durch Erhöhung ihrer Temperatur und Vergrößerung ihres specifischen Volumens (Verdünnung) dahin gebracht werden können, daß sie den erwähnten Gesetzen mit ebenso großer Annäherung folgen, wie die einfachen und „permanenten“ Gase Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Es ist indessen bisher ein Versuch nicht gemacht worden, den Einfluß, welchen die „Nähe des Condensationspunktes“ hat, in Form eines mathematisch bestimmten Ausdruckes in das Spannungsgesetz der Gase selbst einzuführen und dieses dadurch so zu verallgemeinern, daß es tauglich wird, das gesammte Verhalten des Gases mit Einschluss der Erscheinungen, welche es beim Uebergange in den tropfbar flüssigen Zustand zeigt, nicht nur genähert, sondern präcis darzustellen.

Ein solcher Versuch setzt, damit die Probe seines Gelingens gemacht werden kann, offenbar eine Experimentaluntersuchung voraus, welche alles das umfaßt, was hier in Beziehung gebracht werden soll: Compressibilität des Gases, Zunahme des Volumens und der Spannkraft bei Erhöhung seiner Temperatur und andererseits Spannkraft und Dichtigkeit des gesättigten Dampfes.

Da wir nun für *Kohlensäure* in der That hinreichend sichere und vielseitige Daten besitzen, die von Regnault gewonnen und im 21. und 26. Bande der Memoiren der Pariser Akademie veröffentlicht sind, so habe ich zunächst dieses Gas im oben erwähnten Sinne einer eingehenden Behandlung unterzogen.

2. Ich versuchte vorerst, in wie weit seine beträchtlichen Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze etwa noch durch die von Kroenig, Clausius u. A. vertretene Gastheorie dargestellt werden können, wenn man eine gegenseitige Einwirkung der sich begegnenden Moleküle *innerhalb begränzter Wirkungssphären* zuläßt, und bin zu dem Resultat gelangt, daß sich zwar mittelst der in diesem Sinne erweiterten Gleichung ¹⁾

$$Pv = \frac{A}{1 + \frac{B}{v}}$$

1) Zu dieser Gleichung kommt man auf folgende Weise:

Denkt man sich (mit Kroenig) das Gas in einem Würfel von der Kante x eingeschlossen, und nimmt an, es gehe je $\frac{1}{3}$ der Moleküle *ungehindert* und in dazu senkrechter Richtung zwischen je zwei der

die beobachtete Compressibilität der Kohlensäure innerhalb des sehr erheblichen Intervalles von 1 bis 16 Atmosphären Druck ganz gut berechnen läßt, daß aber von da an die berechneten Abweichungen (vom Mariotte'schen Gesetze) anfangen, merklich kleiner auszufallen als die beobachteten.

sechs Gränzflächen hin und her, so wird der Druck auf die Flächeneinheit, der durch das rasch wiederholte Anprallen der Moleküle an der Gränzfläche entsteht, dadurch erhalten, daß man 1) die Anzahl $\left(\frac{n}{3}\right)$ der Moleküle, welche sich gegen die Wand bewegen, 2) die Masse (m) des Moleküls, 3) die mittlere Geschwindigkeit (c) der Moleküle, 4) die Anzahl der Stöße, welche die Wand von einem Molekül in der Zeiteinheit erleidet, mit einander multiplicirt, und das Product durch die Fläche der Wand dividirt.

Es ist also nach Kroenig dieser Druck

$$P = \left(\frac{n}{3} \cdot m \cdot c \cdot \frac{c}{2x}\right) : x^2,$$

wobei statt des dritten Factors c nach Clausius $2c$ zu setzen ist, da von Seite des Moleküls eine Reaction gegen die Wand sowohl während des Geschwindigkeitsverlustes, als während Wiedererlangung der entgegengesetzten Geschwindigkeit durch Elasticitätswirkung stattfindet.

Behält man alle übrigen vereinfachenden Annahmen bei und denkt sich nur, die Geschwindigkeit c des Moleküls werde, so oft es auf seinem Wege $2x$ in die Wirkungssphäre eines anderen kommt, durch die Einwirkung des letzteren temporär verzögert oder beschleunigt, so wird die Zeit $\frac{2x}{c}$, welche bis zur Wiederkehr des Moleküls zu derselben Wand verfließt, geändert und im *Falle einer Verzögerung*

$$T = \frac{2x}{c} + \tau$$

zu setzen seyn. Bezeichnet $\Delta\tau$ den Zeitverlust des Moleküls innerhalb einer Wirkungssphäre (bei einer Begegnung) und l die mittlere Wegstrecke, welche das Molekül ohne Begegnung zurücklegt, so ist $\frac{2x}{l}$ die mittlere Anzahl der Begegnungen auf dem Wege $2x$ und

$$\tau = \frac{2x}{l} \Delta\tau.$$

Nach Clausius (Pogg. Ann. Bd. 105 S. 239) ist nun die mittlere Strecke $l = \rho \cdot \frac{v}{n \cdot \frac{4}{3} \pi \rho^3}$, wobei v das Volumen der Gewichtseinheit

Es wird dadurch nur bestätigt, was man erwarten konnte, daß man nämlich mit der Annahme begrenzter Wirkungssphären oder relativ großer Wege der Gas-moleküle durch indifferenten Raum bei wachsender Dichtigkeit an eine Gränze der Zulässigkeit kommt, und man kann demnach die theoretische Gleichung

$$Pv = \frac{A}{1 + \frac{B}{v}}$$

dem Mariotte'schen Gesetze nur als eine *zweite Annäherung* ausschließen. Wählt man, dem entsprechend, A der absoluten Temperatur proportional, indem man etwa $A = A_0 (1 + \alpha t)$ setzt, und hat Gelegenheit, für irgend eine Temperatur den Werth der Temperaturfunction B aus einem Versuch zu bestimmen, so ist für diese Temperatur das Verhalten des Gases in den oben gezogenen ziemlich weiten Gränzen durch die Gleichung bestimmt. Da sie zudem in der Form $Pv + PB = A$ sehr einfach ist, so wird sie mit Vortheil zu den Rechnungen be-

Gas, ϱ der Radius der Wirkungssphäre, also $n \cdot \frac{4}{3} \varrho^3 \pi$ den Raum bezeichnet, den die Wirkungssphären aller Moleküle ausfüllen. Nennt man diesen Raum ν , so ist

$$\tau = \frac{2x}{v} \cdot \frac{\nu}{\varrho} \cdot \Delta t$$

und durch Substitution

$$P = \frac{n \cdot m \cdot c}{3x^2 \left(\frac{x}{c} + \frac{x}{v} \cdot \frac{\nu}{\varrho} \Delta t \right)}$$

oder

$$Pv = \frac{\frac{1}{2} n m c^2}{1 + \frac{1}{v} \cdot \frac{\nu}{\varrho} c \Delta t}$$

Setzt man die Temperaturfunctionen

$$\frac{1}{2} n m c^2 = A$$

$$\frac{\nu}{\varrho} c \cdot \Delta t = B,$$

so erhält man die im Texte gegebene Gleichung.

nutzt, welche innerhalb des Intervalles ihrer Gültigkeit bleiben¹⁾.

3. Durch eine ihrer geringen Abweichung wegen naheliegende Modification der theoretischen Gleichung ist es mir nun geglückt, zu dem angestrebten Resultate eines *durchgreifenden Gesetzes* zu gelangen. Entwickelt man nämlich den Bruch $\frac{1}{1 + \frac{B}{v}}$ nach steigenden Potenzen der

Dichtigkeit ($\frac{1}{v}$), so erhält man

$$Pv = A \left[1 - \frac{B}{v} + \frac{B^2}{v^2} - \dots \right]$$

Beschränkt man sich hier auf die ersten beiden Glieder, indem man setzt:

$$Pv = A \left(1 - \frac{B}{v} \right) \dots \dots \dots (I),$$

so stellt diese Gleichung nach geeigneter Bestimmung der Constante B (A ist von B und der Wahl der Einheiten für P und v abhängig) die Regnault'schen Compressibilitätsversuche bei constanter Temperatur (Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze) bis zu einem Drucke von 27,3 Atmosphären, also in ihrer ganzen Ausdehnung exact dar.

4. Da überdies der Ausdruck für P , nämlich

$$\frac{A}{v} \left(1 - \frac{B}{v} \right)$$

für abnehmende v ein Maximum hat, so gewinnt es, nachdem man sich durch einen vorläufigen Ueberschlag von der Richtigkeit des oben (No. 3) Behaupteten überzeugt hat, ein besonderes Interesse, zu versuchen, ob nicht auch die Maximalspannung, welche die Gleichung giebt, mit derjenigen übereinstimmt, welche von Regnault für dieselbe

1) Zählt man P in Atmosphären, und versteht unter v das Volumen der Gewichtseinheit Kohlensäure (1 bei $P = 1$ und $t = 0^\circ$), so ist $A_0 = 1 + B_0$, $B_0 = 0,0078$, $B_{3,3} = 0,0072$, $B_{100} = 0,0048$, $\alpha = 0,003642$.

Temperatur als Maximalspannung des Gases, d. h. als *Spannkraft des gesättigten Dampfes* beobachtet ist.

Auch diese Probe fällt vollständig befriedigend aus.

Nachweise.

5. Es wird zugleich den Anforderungen der Kritik und der Eigenthümlichkeit der vorliegenden Versuche am vollkommensten entsprochen, wenn man einerseits durch Berechnung von B aus den bei constanter Temperatur auszuführenden Beobachtungen über das Mariotte'sche Gesetz nachweist, daß *diese GröÙe wirklich von der Dichtigkeit unabhängig* ist, andererseits zeigt, daß der für die nämliche Temperatur aus der *Spannkraft des gesättigten Dampfes* berechnete Werth von B mit dem vorigen identisch ist.

6. Zur Durchführung dieser Rechnungen ist erforderlich, über die Einheiten zu verfügen, mit welchen P und v gemessen werden sollen, und es ist vorerst am bequemsten, die Spannkraft (P) in Metern (Quecksilbersäule) auszudrücken und jenes Volumen (v) 1 zu nennen, welches die Gewichtseinheit Kohleensäure bei 1 Meter Spannkraft und der mittleren Temperatur ($3,3^{\circ}$ C.) der Compressibilitätsversuche hat, weil auch die Regnault'schen Beobachtungsergebnisse in denselben Einheiten vorgetragen sind.

Da dann für $P = 1$ auch $v = 1$ ist, so erhält man aus Gleichung (I) folgende einfache Beziehung zwischen den Coëfficienten A und B :

$$1 = A(1 - B) \dots \dots \dots (2).$$

Substituirt man hieraus in die allgemeine Gleichung (I) den Werth von A und löst dieselbe nach B auf, so findet man:

$$B = \frac{P - \frac{1}{v}}{P - \left(\frac{1}{v}\right)^2} \dots \dots \dots (3).$$

Zur Aufsuchung des Maximums von P differenzirt man Gleichung (I) nach v und setzt den Differenzialquotienten

$$\frac{dP}{dv} = A \left(\frac{2B}{v^3} - \frac{1}{v^2} \right)$$

gleich Null. Dadurch ergibt sich das Maximum (M) von P für

$$v = 2B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und dieses Maximum selbst ist

$$M = \frac{A}{4B}$$

oder mit Rücksicht auf (2)

$$M = \frac{1}{4B(1-B)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Da B bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen den Werth 0,01 nicht erreicht, so setzt man ohne merklichen Fehler $1+B$ statt $\frac{1}{1-B}$ und erhält aus (4)

$$B = \frac{1}{4M-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

7. Es ist also zum versprochenen Nachweise erforderlich, daß erstlich die mittelst Gl. (3) aus den Compressibilitätsversuchen berechneten B unter sich so weit gleich sind, als es mit der (geringen) Verschiedenheit der Temperatur der Versuche vereinbar ist, und daß zweitens die mittelst Gl. (6) aus der Spannkraft des gesättigten Kohlensäuredampfes berechneten B mit jenen identisch sind.

Regnault hat die Resultate seiner Compressibilitätsversuche ohne Rücksicht auf die Unterschiede in der Temperatur durch ein graphisches Verfahren unter einander verbunden und auf Grundlage desselben (S. 425 des Bd. 21) eine Tabelle berechnet, welche bis zur zwanzigfachen Anfangsdichtigkeit und einem Drucke von 16,705 Metern ausgedehnt ist. Die ersteren vier Versuchsreihen, die bis

zur vierfachen Dichtigkeit fortschreiten, sind bei Temperaturen gemacht, welche von 3°,3 nur um einige Hundertel abweichen, von da bis zur 12fachen Dichtigkeit ist 3°,65, dann 3°,55 die Mitteltemperatur; in den letzten 4 Versuchsreihen, die noch bis zur Dichtigkeit 24 vordringen, sinkt dieselbe auf 3°,2, 3°,15, 2°,7. So gering diese Unterschiede sind, so üben sie doch einen merklichen Einfluss auf den Werth von B aus, weshalb man genöthigt ist, für jede dieser Temperaturen einen besonderen Werth zu berechnen.

Ich habe deshalb die beiden unter sich nicht ganz übereinstimmenden Versuchsreihen Regnault's (S. 621 und 623 des 26. Bandes) über die Spannkraft des gesättigten Kohlensäuredampfes interpolirt und folgende Zusammenstellung erhalten:

Tafel I ($B = \frac{1}{4M-1}$).

1	2	3	4	5	6
beobachtet t	M_1	berechnet B_1	beobachtet M_2	berechnet B_2	berechneter Mittel- werth B
3°,3	29,616	0,00851	29,261	0,00862	0,00856
3°,65	29,880	0,00844	29,603	0,00852	0,00848
3°,55	29,805	0,00846	29,487	0,00855	0,00850
3°,2	29,545	0,00853	29,197	0,00864	0,00858
3°,15	29,509	0,00854	29,165	0,00865	0,00859
2°,7	29,186	0,00864	28,880	0,00873	0,00868
					Mittel 0,00858

Die erste Spalte enthält die Temperaturen, die zweite und vierte die zugehörigen Maximalspannungen aus den beiden Versuchsreihen, die dritte und fünfte die daraus nach Gl. (6) berechneten B , endlich die sechste die Mittelwerthe von B , welche mit denen der folgenden Tabelle zu vergleichen sind.

Tafel II $\left[B = \left(P - \frac{1}{v} \right) : \left(P - \left(\frac{1}{v} \right)^2 \right) \right]$.

1	2	3	4
t	Spannkraft P^m	Dichtigkeit $\frac{1}{v}$	berechnet B
3,3	3,897	4	0,00851
3,65 }	7,519	8	0,00852
3,55 }	10,863	12	0,00854
3,2	13,926	16	0,00857
3,15	16,705	20	0,00860
2,7	19,198	24	0,00862
			Mittel 0,00856

Es findet somit sowohl dem absoluten Werthe als dem Gange nach Uebereinstimmung statt¹⁾, so dafs das in No. 3 und 4 Behauptete mit einer kaum zu hoffenden Evidenz nachgewiesen ist.

8. *Umformung der Gleichung.* Damit man ausgedehntere Prüfungen und Anwendungen mit der Gl. (I) vornehmen könne, mufs dieselbe so eingerichtet werden, dafs man bequem auf beliebige Temperaturen übergeht. Zu diesem Zweck sollen zunächst die gebräuchlicheren Einheiten für P und v eingeführt werden, indem wir künftig P in Atmosphären (eine Atmosphäre = 0^m,760 Quecksilbersäule) ausdrücken und das Volumen mit 1 bezeichnen, welches die Gewichtseinheit Kohlensäure bei 0° C. unter dem Drucke einer Atmosphäre hat. Das specifische Gewicht (0,001977) der unter diesen Umständen gedachten Kohlensäure wird künftig kurz als *Normaldichtigkeit* bezeichnet. Es ist somit die neue Druckeinheit 0,76, die neue Volumeneinheit ungefähr $\frac{100}{76}$ der alten.

Wenn wir die *Voraussetzung* machen, dafs nicht nur das Mariotte'sche, sondern auch das Gay-Lussac'sche

1) Dafs sich durch das graphische Verfahren die durch die Temperaturverschiedenheit bedingten Unterschiede etwas ausgeglichen haben, liegt in der Natur der Sache.

Gesetz als *Gränze* zu betrachten ist, der sich die Form der Gleichung (1) bei abnehmender Dichtigkeit nähert, so ist, da die Gleichung für unendlich wachsende v in

$$Pv = A$$

übergeht, für A die Temperaturfunction $A_0 (1 + \alpha t)^1$ einzuführen, worin α den Ausdehnungscoefficienten eines vollkommenen oder ideellen Gases, also $(-\frac{1}{\alpha})$ den absoluten Nullpunkt in der Celsius'schen Skala bezeichnet.

Die Gestalt der Gl. (1) wird dann

$$Pv = A_0 (1 + \alpha t) \left[1 - \frac{B_t}{v} \right] \quad . \quad . \quad . \quad (1a),$$

worin der dem B angehängte Index (t) darauf hindeuten soll, daß unter dieser Gröfse, welche aus Gl. (4) als die Hälfte des specifischen Volumens (V) oder als der reciproke Werth der doppelten Dichte des gesättigten Dampfes erkannt wurde, eine reine Temperaturfunction zu verstehen ist.

Da durch die Wahl der Einheiten für $A = 0$ zugleich $P = 1$ und $v = 1$ wird, so ist

$$A_0 = \frac{1}{1 - B_0},$$

und da allgemein

$$M = \frac{A}{4B} \text{ oder } B_t = \frac{A_t}{4M_t},$$

so ist

$$B_t = \frac{1 + \alpha t}{1 - B_0} \cdot \frac{1}{4M_t} \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Es ist somit B_t der absoluten Temperatur direct und der Spannkraft des bei dieser Temperatur gesättigten Dampfes umgekehrt proportional.

Verbindet man mit Gl. (7) die Gl. (4):

$$V = 2B_t,$$

so folgt

$$M \cdot V = \frac{1}{2} A_0 (1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad (8),$$

d. h. der gesättigte Dampf der Kohlensäure folgt dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze.

1) Diese Hypothese wird unten einer zu ihren Gunsten entscheidenden Prüfung unterzogen.

9. Es ist noch übrig B_0 und α zu bestimmen. Aus Regnault's Versuchen ergibt sich die Spannkraft des bei 0° C. gesättigten Dampfes der Kohlensäure im Mittel gleich

35,736 Atmosphären.

Daraus folgt nach Gl. (6):

$$B_0 = 0,00705^1) \text{ und } A_0 = 1,00710$$

mit einer von der Verschiedenheit der für M_0 vorliegenden Werthe herrührenden Unsicherheit von 5 Einheiten der letzten Stelle.

Dieser aus der Spannkraft des gesättigten Dampfes berechnete Werth von B_0 findet eine merkwürdige Bestätigung durch zwei Versuche, welche Regnault²⁾ ausgeführt hat, um zu ermitteln, ob Kohlensäure von 0° nicht etwa bei geringerem als Atmosphärendruck dem Mariotte'schen Gesetze folgt. Setzt man die Daten des Versuchs in Gl. (1a) ein, so erhält man

$$1) \quad \frac{374,13}{760} \cdot \frac{19,5396}{9,5845} = 1,0071 \left(1 - \frac{B_0}{\frac{19,5396}{9,5845}} \right)$$

und daraus

$$B_0 = 0,00712.$$

$$2) \quad \frac{224,17}{760} \cdot \frac{19,5396}{5,7345} = 1,0071 \left(1 - \frac{B_0}{\frac{19,5396}{5,7345}} \right)$$

woraus

$$B_0 = 0,00696.$$

Im Mittel folgt

$$B_0 = 0,00704.$$

Man würde demnach umgekehrt auf Grundlage dieser Versuche die Spannkraft des gesättigten Dampfes in vollkommener Uebereinstimmung mit der Erfahrung berechnen.

Zur Bestimmung von α habe ich in Ermangelung von direct hierher bezüglichem Material die Versuche Regnault's über den Einfluß abnehmender Dichtigkeit auf den Aus-

1) Für die früheren Einheiten ist $B_0 = 0,00940$.

2) *Mém. de l'Acad.* Bd. 21 S. 148.

dehnungscoëfficienten der *atmosphärischen Luft* ¹⁾ benutzt und finde daraus

$$\alpha = 0,003642.$$

Es wird sich unten ergeben, daß man keinen Grund hat, für Kohlensäure von diesem Werthe abzugehen.

10. Wäre das Gesetz bekannt, nach welchem die Dichtigkeit oder die Spannkraft des gesättigten Dampfes der Kohlensäure mit der Temperatur wächst, so wäre auch die Function B_t allgemein bestimmt, und mit ihr das ganze Verhalten des Gases. Ein solches Gesetz ist nicht bekannt, ja selbst die Herstellung einer empirischen Formel für die Spannkraft scheint auf große Schwierigkeiten zu stoßen. Man muß sich also begnügen, B_t für diejenigen Temperaturen zu berechnen, für welche der Werth von M bekannt ist. Für diese Temperaturen sind dann die dampfdichten (D_t) berechenbar, sowie die Abweichungen des Gases vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze.

Umgekehrt kann man, sobald durch einen Versuch bei irgend einer Temperatur (t) das Volumen und die zugehörige Spannkraft des Gases bestimmt sind, daraus durch Vermittelung der Gl. (Ia) B_t berechnen und sich so die Spannkraft und Dichtigkeit verschaffen, welche der gesättigte Dampf bei dieser Temperatur (t) besitzt.

Kann man sich B_t auf zweierlei Art verschaffen, so hat man eine Controle für die Richtigkeit des Gesetzes, wie sie oben für Temperaturen, die zwischen 3° und 4° liegen, wirklich ausgeführt worden ist.

11. Diese Probe hat es wahrscheinlich gemacht, daß die Gl. (Ia) bis zur Dichtigkeit des bei 3° gesättigten Kohlensäuredampfes ausreicht. Es ist dieß die 80fache Normaldichte der Kohlensäure, die 122fache der Luft und 0,150 des Wassers. Die Anwendung der Gleichung auf größere Dichtigkeiten ist demnach hypothetisch, giebt aber

1) *Mém. de l'Acad.* Bd. 21 S. 99. Für $P_0 = 0,1444$ Atmosphären ist $\alpha = 0,003648$ das Mittel der Regnault'schen Versuche.

sicher Annäherungen, da an der angegebenen Gränze die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung noch vollkommen ist. Streng genommen liefse sich auch gegen diejenigen Anwendungen, welche über die 36fache Normaldichtigkeit hinausgehen, ein Einwand erheben. Es ist nämlich nur nachgewiesen, daß die Curve (I) und die wahre Compressibilitätscurve sich bis zu dieser Dichtigkeit (Abscisse) hin decken und später nochmals eine einzelne Ordinate — die Maximalspannung — von gleicher Größe haben. Es könnte nun seyn, daß beide Curven nach der Dichtigkeit 36 auseinanderlaufen und jede für sich auf ein Maximum zusteuert, welches zwar in beiden Curven gleich groß wäre, aber nicht zu derselben Abscisse (Dichtigkeit) gehörte. Mit Rücksicht auf ein solches Bedenken könnte man die berechneten *Dampfdichten* für hypothetisch halten.

12. In der folgenden Tafel III findet man die Größe B_t mit den Temperaturen, zu denen sie gehört, und den beobachteten Maximalspannungen, aus denen sie berechnet ist, zusammengestellt. Dazu sind die in Cubikmetern ausgedrückten specifischen Volumina (V_t) und die auf Wasser = 1 bezogenen Dichtigkeiten (D_t) des gesättigten Kohlensäuredampfes gesetzt. Da das oben 1 genannte Volumen von einem Kilogramme Kohlensäure 0,5058 Cubikmeter beträgt, so ergeben sich die Volumina aus der Gleichung

$$V_t = 0,5058 \cdot 2B_t.$$

Die Maximalspannungen, welche die Grundlage dieser Rechnungen bilden, sind von $+40^\circ$ bis -25° den Beobachtungen Regnault's (zweite Versuchsreihe) entnommen; die Resultate Faraday's, welche man bis -80° abwärts daran reihen könnte, weichen da, wo sie vergleichbar sind, zu weit ¹⁾ von denen Regnault's ab und bieten wegen Unsicherheiten der Temperaturbestimmung und Manometermessung an sich zu wenig Zuverlässigkeit, um als Fortsetzung jener angesehen zu werden.

1) Bei 0° C. um 2,9, bei -20° um 1,6 Atmosphären.

Tafel III.

$t^{\circ} \text{ C.}$	Atmosphären M_t	B_t	ΔB_t	Cubikmeter V_t	$\text{W}_{\text{Wasser}} = 1$ D_t
— 25	17,114	0,01337	165	0,01354	0,074
— 20	19,924	0,01172	143	0,01186	0,084
— 15	23,135	0,01029	123	0,01041	0,096
— 10	26,763	0,00906	105	0,00917	0,109
— 5	30,844	0,00801	90	0,00810	0,123
0	35,403	0,00711	77	0,00719	0,139
+ 5	40,466	0,00634	67	0,00641	0,156
10	46,051	0,00567	58	0,00574	0,174
15	52,167	0,00509	50	0,00515	0,194
20	58,838	0,00459	42	0,00464	0,215
25	65,875	0,00417	33	0,00422	0,237
30	72,730	0,00384	21	0,00388	0,257
35	78,201	0,00363	6	0,00367	0,272
40	80,799	0,00357		0,00361	0,277

Durch Fortsetzung der Rechnung von 5° bis zu 40° ist die Voraussetzung gemacht, daß die Gl. (Ia) bis zur 140fachen Normaldichtigkeit noch genüge. Da die Gl. (Ia) von der Form

$$P = \frac{a_1}{v} - \frac{a_2}{v^2}$$

ist, so könnte sie möglicherweise nur die ersten zwei Glieder einer Reihe enthalten, welche nach steigenden Potenzen der Dichtigkeit fortschreitet, und es wäre denkbar, daß bei der 140fachen Dichtigkeit ein späteres Glied, welches bei der 80fachen Dichtigkeit noch wirkungslos war, einigen Einfluß gewänne.

13. Von den Processen, denen man ein Gas dadurch zu unterwerfen pflegt, daß man ihm Wärme zuführt, sollen hier zwei näher betrachtet werden: Die Erwärmung bei constantem Volumen und die Ausdehnung unter constantem Drucke.

Erhöht man die Temperatur der Gewichtseinheit eines Gases, welches das Volumen v_0 und die Spannkraft P_0

besitzt, von 0^0 bis t^0 , während man das Volumen v_0 constant erhält, so steigert sich die Spannkraft und wachse auf P_t an. Die Gl. (Ia) giebt dann

$$\frac{P_t}{P_0} = (1 + \alpha t) \frac{1 - \frac{B_t}{v_0}}{1 - \frac{B_0}{v_0}} \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Erhält man aber während derselben Temperaturerhöhung das Gas auf dem constanten Drucke P_0 , so wächst sein Volumen, und ist es endlich v_t geworden, so erhält man nach derselben Gl. (Ia):

$$\frac{v_t}{v_0} = (1 + \alpha t) \frac{1 - \frac{B_t}{v_t}}{1 - \frac{B_0}{v_0}} \quad . \quad . \quad . \quad (10).$$

Diese Verhältnisse stehen in der allernächsten Beziehung zu den sogenannten Ausdehnungscoefficienten der Gase

$$\left(\frac{P_t}{P_0} - 1\right) : t \quad \text{und} \quad \left(\frac{v_t}{v_0} - 1\right) : t,$$

und ihre Ermittlung ist für $t = 100$ häufig Gegenstand von Versuchen gewesen.

Ist B_t nicht Null, d. h. weicht das Gas bei t^0 noch vom Mariotte'schen Gesetze ab, so ist $\frac{P_t}{P_0}$ von $\frac{v_t}{v_0}$ verschieden, und zwar, wenn, wie hier, B_t positiv ist, immer

$$\frac{v_t}{v_0} > \frac{P_t}{P_0}$$

und umgekehrt. Es ist deshalb unpassend, beide Verhältnisse mit demselben Namen als „Ausdehnungscoefficienten“ zu bezeichnen, und unbequem, die näheren Bezeichnungen „bei constantem Volumen“ und „bei constantem Drucke“ jedesmal beizusetzen, abgesehen davon, daß „Ausdehnungscoefficient bei constantem Volumen“ eine mißliche Zusammenstellung wird. Ich werde deshalb das Verhältniß $p = \left(\frac{P_t}{P_0} - 1\right) : t$ den (mittleren) *Spannungscoefficienten*

nennen, während $\mu = \left(\frac{v_t}{v_0} - 1\right) : t$ seiner Bedeutung entsprechend der (mittlere) *Ausdehnungscoefficient* bleibt. Die Bezeichnung „mittler“ kann, wenn es nöthig erscheint, da beigesetzt werden, wo der Unterschied der erwähnten Verhältnisse gegenüber den partiellen Differentialquotienten

$$\frac{1}{P_0} \left| \frac{dP}{dt} \right| \text{ und } \frac{1}{v_0} \left| \frac{dv}{dt} \right|$$

deutlich gemacht werden soll, welche, ebenfalls zuweilen (wirkliche) Ausdehnungscoefficienten genannt, die Geschwindigkeit in der Aenderung des Drucks und Volumens bei (der Zeit analog) fortschreitender Temperatur angeben.

Abgesehen von jeder besonderen Form einer Gleichung, die das Verhalten eines Gases darstellen soll, kann man allein durch Vergleichung des mittleren Spannungs- und Ausdehnungscoefficienten, welcher sich auf das nämliche Temperaturintervall und den nämlichen Anfangsdruck bezieht, mit Sicherheit schliessen, ob das Gas bei der *oberen* Temperatur dem Mariotte'schen Gesetze folgt, oder in welchem Sinne es davon abweicht. Ist $\mu = p$, so folgt das Gas *bei der oberen Temperatur* dem Mariotte'schen Gesetze; ist $\mu > p$, so weicht das Gas in demselben Sinne wie Kohlensäure vom Mariotte'schen Gesetze ab; ist endlich $\mu < p$, so weicht das Gas im entgegengesetzten Sinne, d. h. im Sinne einer geringeren Compressibilität vom Mariotte'schen Gesetze ab.

Diese drei Sätze gelten auch umgekehrt. Der Beweis liegt darin: Man kann das Gas unter dem constanten Anfangsdrucke P bis zur oberen Temperatur t erwärmen, wobei sein Volumen von v bis v_t wächst. Drückt man es dann bei constanter Temperatur t wieder auf das frühere Volumen v zusammen, so wächst seine Spannkraft und muß, da sie nur eine Function der Temperatur und des specifischen Volumens ist, schliesslich ebenso groß seyn, wie wenn man das Gas bei constantem Volumen v bis zur Temperatur t erwärmt hätte.

Die Compression geht bei t° vor sich. Ist das dabei aufzuwendende Druckverhältniß

$$\frac{P_t}{P} = \frac{v_t}{v},$$

so gilt bei der Temperatur t das Mariotte'sche Gesetz. Ist hingegen

$$\frac{P_t}{P} < \frac{v_t}{v},$$

so haben wir stärkere Compressibilität, während

$$\frac{P_t}{P} > \frac{v_t}{v}$$

geringere Compressibilität anzeigt. Diese drei Ungleichungen stehen und fallen aber mit

$$p \gtrless \mu.$$

Wenn also z. B. Hr. Th. Reye ¹⁾ unter Anderem zu dem Schlusse kommt, daß atmosphärische Luft schon bei $+79^\circ \text{C.}$ dem Mariotte'schen Gesetze folge und jenseits dieser Temperatur im entgegengesetzten Sinne davon abweiche, so widerspricht dieser Schluss den Regnault'schen Versuchen ²⁾, durch welche für Luft $\left(\frac{P_{100}}{P_0} - 1\right) : 100 = 0,003665$, $\left(\frac{v_{100}}{v_0} - 1\right) : 100 = 0,003671$ gefunden wurde.

14. In Bezng auf Kohlensäure können die Werthe von p und μ für jede Temperatur, für welche B_t bekannt ist, aus den Gleichungen 9 und 10 berechnet werden. Umgekehrt kann man B_t aus einem Versuch über die Gröfse des mittleren Spannungs- oder Ausdehnungscoëfficienten finden.

Da über $\frac{P_{100}}{P_0}$ vier ³⁾, über $\frac{v_{100}}{v_0}$ ⁴⁾ neun bei ver-

1) Die mechanische Wärmetheorie und das Spannungsgesetz der Gase. Göttingen 1861. Pogg. Ann. Bd. 116.

2) *Mém. de l'Acad. T. XXI p. 24—73.*

3) *Ibid. p. 112.*

4) *Ibid. p. 117 und T. XXVI p. 575.*

schiedener Dichtigkeit von Regnault gewonnene Resultate vorliegen, so hat die Berechnung von B_{100} keine Schwierigkeit.

Tafel IV.

$$B_{100} = B_0 \frac{P_{100}}{P_0} - v_0 \frac{\frac{P_{100}}{P_0} - 1,3642}{1,3642}$$

$$= \frac{v_{100}}{1,3642} \left[\frac{v_{100}}{v_0} B_0 - v_0 \left(\frac{v_{100}}{v_0} - 1,3642 \right) \right]$$

1	2	3	4	5
No.	P_0	$\frac{P_{100}}{P_0}$	B_{100}	Gewichte
1	760 ^{mm}	1,3688	0,0037 ₀	8
2	901	1,3694	0,0038 ₆	1
3	1743	1,3752	0,0035 ₉	2
4	3589	1,3860	0,0037 ₈	2
	V_0	$\frac{v_{100}}{v_0}$	B_{100}	Gewichte
5	1,000	1,3710	0,0029	5
6	0,294	1,3845	0,0038	2
7	0,177	1,3996	0,0037	1
8	0,172	1,4006	0,0037	1
9	0,103	1,4227	0,0042	1
(10	0,0895	1,4252	0,0048	1)
11	0,0846	1,4406	0,0038	1
12	0,0823	1,4408	0,0040	1
13	0,0571	1,4858	0,0038	1

Legt man jeder dieser Zahlen das ihr beigesetzte Gewicht bei, und schließt No. 10 ganz aus, weil diese Angabe wahrscheinlich auf einem Druck- oder Rechenfehler beruht (die Interpolation giebt ganz nahe 1,4352), so erhält man als Mittelwerth

$$\underline{B_{100} = 0,0036_0,}$$

ohne Ausschluss von No. 10 die Zahl 0,0036₄, würde man die beiden extremen Werthe No. 10 und No. 5 zugleich

ausschließen, 0,0037₇; die Verhältnisse $\frac{P_{100}}{P_0}$ allein geben 0,0037₂, $\frac{v_{100}}{v_0}$ allein 0,0035₈ mit Ausschluss der extremen 0,0038₅.

Regnault hat Bd. 21 S. 149 einen directen Versuch mitgetheilt, durch welchen er zu erproben suchte, ob Kohlensäure von 100° C. dem Mariotte'schen Gesetze folge oder nicht, und ist daselbst zu dem mit meiner Rechnung unverträglichen Schlusse gekommen, dass dieses mit großer Annäherung stattfinde. Es beruht aber dieser Schluss Regnault's auf einem *Rechenfehler*, dadurch begangen, dass das bei 99°,92 gefundene Gewicht der Kohlensäure von 6,3505 Grm. für den Fall, dass jene Temperatur 100° betragen hätte, zu 6,3549 angesetzt wurde, während es sich durch richtige Reduction vielmehr als 6,3491 Grm. ergibt. — Führt man die Versuchsdaten mit dieser Correctur in die Gl. (Ia) ein, und berücksichtigt noch, dass für Kohlensäure von 760^{mm} Spannkraft, die sich bei constantem Drucke ausdehnt, 0,003710 als Ausdehnungscoefficient anzunehmen ist, so erhält man aus

$$\frac{338,39}{760} \cdot \frac{14,2717 (1,3710)}{6,3491} = 1,0071 \cdot 1,3642 \cdot \left(1 - \frac{B_{100}}{\frac{14,2717 \cdot 1,3710}{6,3491}} \right)$$

$$B_{100} = 0,0038_7,$$

so dass auch dieser Versuch ein mit der Rechnung übereinstimmendes Resultat ergibt.

14. Die eingetragenen Werthe von B_{100} , deren gute Uebereinstimmung unter sich einen neuen Beleg für die Richtigkeit der in Gl. (I) eingeführten Dichtigkeitsfunction giebt, sind unter der Voraussetzung berechnet, dass ebenso wie das Mariotte'sche, auch das Gay-Lussac'sche Gesetz ein Gränzfall für unendlich abnehmende Dichtigkeit, und an dieser Gränze 0,003642 der Werth des Ausdehnungscoefficienten sey, ebensowohl für Kohlensäure als für atmosphärische Luft brauchbar.

Man kann diese Voraussetzung dadurch prüfen, daß man den Werth von B_{100} unabhängig von derselben berechnet unter der alleinigen, schon durch die Uebereinstimmung der eingetragenen Werthe von B_{100} unter sich bestätigten Annahme, daß die Gleichung (I) bei 100° die Compressibilität des Gases bis zur 18fachen Normaldichtigkeit ebenso gut darstellt, wie bei 3° .

Sind nämlich A und B beliebige Temperaturfunctionen, so ist für $t = 0$

$$P_0 v_0 = A_0 \left(1 - \frac{B_0}{v_0}\right)$$

und wenn das Gas bei dem constanten Volumen v_0 bis 100° C. erwärmt ist,

$$P_{100} v_0 = A_{100} \left(1 - \frac{B_{100}}{v_0}\right)$$

durch Division

$$\frac{P_{100}}{P_0} = \frac{A_{100}}{A_0} \cdot \frac{1 - \frac{B_{100}}{v_0}}{1 - \frac{B_0}{v_0}}$$

Verfährt man ebenso bei einer anderen Dichtigkeit $\left(\frac{1}{v'_0}\right)$, so erhält man

$$\frac{P'_{100}}{P'_0} = \frac{A_{100}}{A_0} \cdot \frac{1 - \frac{B_{100}}{v'_0}}{1 - \frac{B_0}{v'_0}}$$

und durch Division der beiden letzten Gleichungen

$$\frac{P'_{100} : P_{100}}{P'_0 : P_0} = \frac{1 - \frac{B_{100}}{v'_0}}{1 - \frac{B_{100}}{v_0}} \cdot \frac{1 - \frac{B_0}{v_0}}{1 - \frac{B_0}{v'_0}}$$

die linke Seite wird den Versuchen entnommen, B_0 ist so nahe an dem von der Art der Temperaturfunction A und B unabhängig bestimmten B_3 , daß es für beinahe ebenso voraussetzungslos gelten kann, wie dieses. Somit können v_0 und v'_0 aus Gl. (I) berechnet werden und B_{100} bleibt als einzige Unbekannte.

Durch Combination der Versuche 1 und 4 der Taf. IV finde ich

$$B_{100} = 0,0039_1.$$

Ganz analog combinirt man zwei bei verschiedener Anfangsdichtigkeit ausgeführte Versuche über Ausdehnung unter constantem Drucke und findet mittelst der Gleichung

$$\frac{v'_{100}}{v'_0} \cdot \frac{v_{100}}{v_0} = \frac{1 - \frac{B_{100}}{\frac{v'_{100}}{v'_0} v'_0}}{1 - \frac{B_{100}}{\frac{v_{100}}{v_0} v_0}} \cdot \frac{1 - \frac{B_0}{v_0}}{1 - \frac{B_0}{v'_0}}$$

aus No. 6 und 13

$$B_{100} = 0,0038_5.$$

Die hier gefundenen Werthe sind von den in No. 13 unter der Voraussetzung $A = A_0 (1 + \alpha t)$ und $\alpha = 0,003642$ berechneten nicht merklich verschieden, somit ist diese Voraussetzung gerechtfertigt und eine Wahrscheinlichkeit mehr dafür gefunden, daß Luft und Kohlensäure an der Gränze abnehmender Dichtigkeit einen gemeinschaftlichen Ausdehnungscoëfficienten haben, der von 0,003642 nicht viel abweicht. Dennoch legen diese Rechnungen, das Resultat des einzelnen Compressibilitätsversuches, sowie der Umstand, daß das extreme No. 5 der Tafel 4 einen großen Einfluß zur Verkleinerung von B_{100} übt, ein bedeutendes Gewicht dafür in die Wagschale, daß $B_{100} > 0,0036$, und vielleicht genauer in der Größe

$$0,0038$$

angenommen wird.

15. Vergleicht man den Werth

$$B_{100} = 0,0036_0$$

mit den letzten in Taf. III eingetragenen Werthen von B_t , so ergiebt sich, daß der Werth von B_t durch die Temperaturerhöhung von 40° bis 100° nicht mehr abnimmt, folglich die Dichtigkeit der gesättigten Kohlensäure bei einer Temperaturerhöhung von 40° auf 100° nicht mehr zu-

nimmt. Ferner findet man für die Spannkraft bei 100° C. die Zahl

$$M_{100} = \frac{1,3642}{1-B_0} \cdot \frac{1}{4B_{100}} = 95,4 \text{ Atmosphären}^1),$$

welche nur um 14,6 Atmosphären größer ist, als die von 40°, während diese die Spannkraft von — 20° um circa 61 Atmosphären übertrifft.

Man könnte geneigt seyn, den Inhalt dieser Schlüsse für sehr unwahrscheinlich zu halten und in demselben einen Grund zum Mißtrauen gegen die Gl. (1a) zu finden. Ich habe dem gegenüber nicht nöthig, auf physikalische Thatsachen hinzuweisen, welche, obwohl außerhalb jeder Analogie, dennoch unläugbar constatirt sind; es stehen vielmehr die hier abgeleiteten Resultate mit einer Beobachtung, welche Regnault bei der graphischen Darstellung der Spannkräfte (M) über den Gang dieser Werthe gemacht hat, so gut im Einklang, daß dieselben zu einer neuen Bestätigung für die Brauchbarkeit der Gl. (1a) werden. Nachdem nämlich Regnault S. 624 des 26. Bandes die Schwierigkeiten besprochen, welche die Beobachtungsergebnisse ihrer Darstellung durch „une formule d'interpolation à deux exponentielles“ entgegensetzen, fährt er fort: „La cause de cette anomalie se manifestait clairement sur la courbe graphique, que j'ai tracée sur les observations elles-mêmes. Cette courbe a l'aspect ordinaire des courbes, dont les ordonnées sont $\log \frac{F}{760}$ “ ($= \log M$) „depuis — 25° jusqu'à + 25°; mais, au-dessus de cette dernière température, elle s'infléchit rapidement vers l'axe des températures et paraît tendre vers un maximum peu éloigné. Il eût été intéressant de pousser les expériences plus loin, et je l'aurais fait si je m'étais aperçu de cette circonstance au moment des expériences. J'espère avoir l'occasion“ etc.

- 1) Aendert man den Werth von B_{100} um eine Einheit der vierten Decimale, so beträgt die dadurch veranlaßte Aenderung von M_{100} ungefähr $2\frac{1}{2}$ Atmosphären im entgegengesetzten Sinne, so daß für $B_{100} = 0,0038$, $M_{100} = 90,4$ Atmosphären wäre.

Wenn Regnault's Vermuthung eines an 40° nahen Maximums der Werthe von M richtig wäre, so müßte meine Temperaturfunction B ihrem Zusammenhange mit M gemäß an derselben Stelle ein Minimum haben und die von mir berechneten Werthe B_{100} und M_{100} würden sicher schon jenseits dieser ausgezeichneten Punkte zu suchen seyn. In der That ist dieses auch der erste Eindruck, den ein Vergleich der Werthe von B_{100} mit den B der Taf. III hervorbringt. Da indessen einerseits die vierte Decimale der Werthe von B , welche zu höheren Temperaturen gehören, nicht völlig sicher ist und andererseits auch Regnault seine Vermuthung nur auf die auffallende Verzögerung stützt, welche zwischen 30° und 40° in der Zunahme der M vor sich geht, so behalten sowohl der Rechnung als der Beobachtung gegenüber neben der Vermuthung eines Maximums auch noch andere, z. B. die einer der Abscissenaxe parallelen Assymptote Raum, längs welcher sich möglicherweise die Curve der M hinziehen kann.

16. *Berechnung der Verdampfungswärme der Kohlensäure.* Die mechanische Wärmetheorie stellt für die Wärmemenge (r), welche einem Kilogramm Flüssigkeit von t° C. zuzuführen ist, damit es sich bei dieser Temperatur und unter dem constanten Drucke M in Dampf verwandle, die Gleichung

$$r = A (a + t) (\nu - \sigma) \frac{dM}{dt} \text{ 1)}$$

auf, welche einen leicht zugänglichen Sinn hat. Es soll nämlich der Gleichung gemäß die Wärmemenge (r), wie uns das Wärmeäquivalent (A) der Arbeitseinheit sagt, die Arbeit

$$(a + t) (\nu - \sigma) \frac{dM}{dt}$$

leisten. Diese Arbeit kann als Product eines Druckes

$$(a + t) \frac{dM}{dt}$$

1) Clausius, Abhandlungen über die mechan. Wärmetheorie I, S. 58.

in die Volumenerweiterung $(\nu - \sigma)$ aufgefaßt werden, die bei der Verdampfung thatsächlich vor sich geht, da $(\nu - \sigma)$ das um das specifische Volumen (σ) der flüssigen Kohlensäure verminderte specifische Volumen (ν) des gesättigten Dampfes bezeichnet. Die Arbeit erscheint daher unter der geläufigen Form $P\nu$, wenn noch $(a + t) \frac{dM}{dt}$ einen deutlichen Sinn hat. Es ist aber $\frac{dM}{dt}$ die Geschwindigkeit in der Zunahme der Spannkraft bei der Temperatur t , d. h. die Zunahme der Spannkraft für eine Temperaturerhöhung um 1°C. , wie sie von der Temperatur t aus stattfindet, wenn sie von da an constant bleibt. Somit ist $(a + t) \frac{dM}{dt}$ die Zunahme der Spannkraft bei einer Temperaturerhöhung um $(a + t)^\circ$ oder *diejenige Spannkraft, welche dem Dampfe von t° zukäme, wenn sie vom absoluten Nullpunkte ($-a^\circ \text{C.}$) an mit derselben Geschwindigkeit zugenommen hätte, wie bei t° .*¹⁾

Die zur Berechnung von r nöthigen Daten sind für Temperaturen von -20° bis $+35^\circ$ insofern vorhanden, als man $A = \frac{1}{424}$, $a = \frac{1}{0,003642} = 374,6$, σ , das Volumen eines Kilogramms flüssiger Kohlensäure nach Faraday gleich 0,00125 Cubikmeter annimmt und die durch die Temperatur veranlaßten Aenderungen desselben vernachlässigt. ν kann man der Taf. III entnehmen, $\frac{dM}{dt}$ aus den in derselben Tafel eingetragenen Werthen von M mit Annäherung dadurch ableiten, daß man z. B. für $t = 5$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\frac{dM}{dt_{(2,5)}} + \frac{dM}{dt_{(7,5)}}}{2}$$

und $\frac{dM}{dt_{(2,5)}} = \frac{M_5 - M_0}{5}$ annimmt. Jede der so erhaltenen,

- 1) Da $(\nu - \sigma)M$ die dabei von r wirklich geleistete äußere Arbeit ist, so bleibt $(\nu - \sigma) \left[(a + t) \frac{dM}{dt} - M \right]$ für die innere Arbeit etc.

in Spalte 2 eingesetzten Zahlen ist noch, um von den Atmosphären auf die Kilogramme zu kommen, welche ein Quadratmeter drücken, mit (760 . 13,596) multiplicirt und das Product in Spalte 3 eingetragen.

Tafel V.

1	2	3	4	5
t	$\frac{dM}{dt}$ in Atmosphären	$\frac{dM}{dt}$ in Kilogrammen	Calorien Kilogramm. Wasser auf 1° C.	Diffe- renzen
— 20	0,602	6221	39,6	0,0
— 15	0,684	7068	39,6	0,2
— 10	0,771	7967	39,4	0,5
— 5	0,864	8928	38,9	1,0
0	0,962	9940	37,9	0,5
+ 5	1,065	11005	37,4	1,0
+ 10	1,170	12090	36,4	1,2
+ 15	1,278	13205	35,2	1,8
+ 20	1,371	14167	33,4	3,4
+ 25	1,384	14301	30,0	5,9
+ 30	1,232	12730	24,1	9,4
+ 35	0,806	8328	14,7	

17. Es ergibt sich schon aus dem Vorstehenden, daß es für weitere Prüfung der Rechnung wünschenswerth wäre, wenn man sie mit Versuchen vergleichen könnte, welche *a)* die Dampfdichte, *b)* die Spannkraft des gesättigten Dampfes zwischen 40° und 100°, *c)* die Compressibilität des Gases zwischen 10° und 100° betreffen. Da Regnault schon bis zu 80 Atmosphären Spannkraft aufgewendet hat, so dürften auch die der Rechnung nach erforderlichen 90—95 Atmosphären nicht unerschwinglich seyn, während Compressibilitätsversuche, die bei mittleren Temperaturen und mäßigen Spannungen anzustellen wären, auch mit weniger bedeutenden Mitteln ausführbar sind. Ueberdies ist man im Stande, mittelst Gl. (Ia) die Spannkraft zu berechnen, welche Kohlensäure von gegebener Dichtigkeit bei Temperaturen zwischen — 25° und + 40° hat, und diese Spannkräfte weichen selbst bei mittleren

Dichtigkeiten nicht unerheblich (um 2—4 Millimeter) von denjenigen ab, welche man nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze zu erwarten hätte. Erwärmt man also Kohlensäure bei constantem Volumen allmählig von -25° bis $+100^{\circ}$ und mißt die zu den verschiedenen Temperaturen gehörigen Spannkkräfte, so hat man ebenfalls eine Controle der Rechnung und könnte Aufschlüsse über den Gang von B zwischen $+40^{\circ}$ und $+100^{\circ}$ erhalten. Dabei dürfte man allerdings nicht übersehen, daß die mit irgend einem Instrumente gemessenen Temperaturen auf die Angaben eines Luftthermometers zu reduciren sind, welches mit einem „vollkommenen“ Gase, also etwa mit sehr dünner Luft gefüllt ist.

18. Schliesslich dürfte es interessiren, in wieweit etwa das Verhalten der übrigen Gase durch die Gl. (1a) dargestellt wird.

Was zunächst die condensirbaren Gase betrifft, so scheint die Gl. (1a) für *Stichoxydul* ebenso allgemein zu gelten, wie für Kohlensäure.

Denn entnimmt man der Tabelle, welche Regnault S. 631 des 26. Bandes giebt, die Spannkkräfte

$$M_0 = 36,08, \quad M_5 = 40,21, \quad M_{10} = 44,76$$

des gesättigten Dampfes, so giebt die Gleichung

$$B_t = A_0 (1 + \alpha t) \frac{1}{4M_t}$$

$$B_0 = 0,00698, \quad A_0 = 1,00703, \quad B_5 = 0,00638, \quad B_{10} = 0,00583$$

$$\text{und durch Interpolation } B_{8,1} = 0,00604,$$

womit sich die von Regnault über die Compressibilität des Gases gewonnenen und S. 251 des 26. Bandes mitgetheilten Resultate ganz gut berechnen lassen.

Zu der etwas ausgedehnteren Versuchsreihe S. 239 fehlt die Angabe der Temperatur. Nach der Analogie der übrigen Versuche dürfte dieselbe zwischen 8° und 10° anzunehmen seyn, und in der That werden auch diese

Resultate mittelst einer von B_0 wenig verschiedenen Constanten berechnet.

Für die leichter condensirbaren Gase: Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Cyan, Schweflige Säure läßt sich zwar innerhalb des geringen Intervalles der Beobachtung der *Gang* der Abweichungen noch durch die Gl. (I) wiedergeben, allein diese Abweichungen selbst müßten *merklich größer seyn* als die von Regnault¹⁾ beobachteten, wenn das wie bei Kohlensäure und Stickoxydul berechnete Maximum der Spannkraft mit dem beobachteten übereinstimmen sollte.

Von den „permanenten“ Gasen, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff steht *Wasserstoff* insofern isolirt, als er allein im Sinne einer geringeren Compressibilität vom Mariotte'schen Gesetze abweicht. Die beobachteten Abweichungen²⁾ lassen sich mit positivem B ganz gut durch Gl. (I) oder durch die oben gegebene theoretische Gleichung darstellen, wobei die Constante $B_0 = 0,00056$ ist.

Die übrigen vier Gase (und mit ihnen die besonders untersuchte atmosphärische Luft) zeigen in ihren sehr geringen, übrigens denen der Kohlensäure analogen Abweichungen³⁾ im Allgemeinen einen mit wachsender Dichtigkeit etwas *langsamer* fortschreitenden Gang, als er der Gl. (I) oder auch der theoretischen Gleichung entspräche. Es würde für sie vielmehr das Spannungsgesetz

$$P = \frac{a_1}{\varrho^3} - \frac{a_2}{\varrho^5} \text{ oder } Pv = a_1 - \frac{a_2}{\sqrt[3]{v^2}}$$

passen, worin $\varrho = \frac{1}{\sqrt[3]{v}}$ eine der mittleren Molekulardistanz proportionale Länge bezeichnet.

Es existirt indessen auch eine von 1—7½ Atmosphären Druck ausgedehnte Versuchsreihe Regnault's über atmo-

1) *Mém. de l'Acad. T. XXVI p. 251 ff. und p. 598 ff.*

2) *Ibid. T. XXI p. 394 ff.*

3) Atmosphärische Luft und Stickstoff (*Mém. de l'Acad. T. XXI p. 374;* die übrigen ebendas. *T. XXVI p. 237*).

sphärische Luft¹⁾, welche sich im Gange genau an die theoretische Gleichung oder auch an Gl. (I) anschließt, und $B = 0,00086$ erfordert. Die Temperatur fehlt.

Vielleicht sind diese kleinen Abweichungen von Umständen beeinflusst, welche nicht ganz durch die Natur des Gases allein bestimmt sind, z. B. von der Verdichtung an den Wänden des Gefäßes. Es läßt sich leicht denken, daß diese Verdichtung eine nur sehr langsam fortschreitende Function der Dichtigkeit ist und bei zunehmender Geschwindigkeit der Wärmebewegung abnimmt. Dann könnte sie, indem sie die beobachtete Abweichung theilweise veranlaßt, die Ursache des verzögerten Ganges dieser Abweichung seyn, und es bliebe nur ein Theil derselben als Function der Spannkraft des gesättigten Dampfes übrig.

Damit die Gl. (Ia) für ein Gas durchgreifend genau sey, ist erforderlich, daß dasselbe als gesättigter Dampf dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Die Rechnungen der mechanischen Wärmetheorie ebenso wie die Versuche von Fairbairn und Tate haben dargethan, daß jenes Gesetz für den gesättigten Wasserdampf nicht genau gilt, zugleich aber auch zum erstenmale bewiesen, daß dasselbe eine ziemlich bedeutende Annäherung giebt. Denn aus den von Clausius²⁾ angestellten Vergleichen geht hervor, daß eine beinahe vollkommene Uebereinstimmung zwischen $58^{\circ},21$ und $92^{\circ},66$ stattfindet, und daß die Abweichung zwischen 117° und 144° etwa 5 Proc. des berechneten Volumens beträgt. Von diesen 5 Proc. fallen noch 2 weg, wenn man, wie es seyn muß, den Ausdehnungscoefficienten $\alpha = 0,003642$ annimmt, so daß noch eine Differenz von 3 Proc. übrig bleibt. Diese Annäherung legt den Gedanken nahe, daß das Verhalten des *überhitzten Wasserdampfes* mit ähnlicher Annäherung durch Gl. (Ia) dargestellt werde. Die bisher darüber vorliegenden Versuchsergebnisse sind indessen zu

1) *Mém. de l'Acad. T. XXVI p. 235.*

2) Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, I, Zus. C, S. 89.

wenig unter sich übereinstimmend, als das man sie zur Prüfung verwenden könnte.

19. *Resultate.* An die Stelle des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes $Pv = A_0 (1 + \alpha t)$ tritt für Kohlensäure (und Stickoxydul) die allgemeinere und die Beobachtungen exact darstellende Gleichung

$$Pv = A_0 (1 + \alpha t) \left(1 - \frac{B_t}{v}\right)$$

worin v das Volumen der Gewichtseinheit Kohlensäure bezeichnet, B_t eine durch die Spannkraft des bei t° C. gesättigten Dampfes bestimmte Temperaturfunction darstellt, $\alpha = 0,003642$ ist.

Zählt man P in Atmosphären und nennt das Volumen 1, welches 1 Kilogrm. Kohlensäure bei 0° C. und einer Atmosphäre Spannkraft besitzt, so ist

$$A_0 = 1,00710$$

$$B_0 = 0,00705$$

$$B_{100} = 0,0038$$

allgemein

$$B_t = 1,00710 (1 + \alpha t) \frac{1}{4 M_t}$$

wobei M_t die Spannkraft des bei t° gesättigten Dampfes bezeichnet.

München, im October 1870.
