

Gase mit fünf-, sechs- u. s. w. atomigen Molecülen meistens gefunden hat; während die grössten (1,27 bei 57°) nicht viel kleiner sind¹⁾, als der für dreiatomige Gase geltende Mittelwerth von α (etwa 1,29). Dies und besonders die Richtung der Aenderungen des Verhältnisses α sind also als ein neuer Beweis dafür zu betrachten, dass die Dichteänderungen, die im Untersalpetersäuredampfe bei Druckwechsel eintreten, in einer chemischen Dissociation von N_2O_4 -Molecülen in NO_2 -Molecüle ihren Grund haben, und dass sie nicht, wie es Sainte-Claire-Deville für wahrscheinlich wiederholt erklärte, und Berthelot, Troost, Lemoine u. a. es noch heute behaupten, aus der Abweichung dieses Dampfes vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz zu erklären sind.

Warschau, November 1884

VII. *Untersuchungen über die Zustandsgleichung; von M. Thiesen in Sèvres.*

1. Kritische Vorbemerkungen.

Die Aufgabe, welche ich mir gestellt habe, und deren Bedeutung, wie ich hoffe, im Laufe der folgenden Untersuchungen hervortreten wird, besteht darin, für einige möglichst gut untersuchte Körper aus allen vorhandenen besseren Beobachtungen die Zustandsgleichung abzuleiten. Ich lege dabei keine der bisher für diese Relation aufgestellten specielleren Formeln zu Grunde; auch habe ich keine derselben, soweit ich sie zu prüfen Veranlassung fand, als der Erfahrung entsprechend gefunden.

Die soeben gemachte Bemerkung bedarf einer näheren Begründung für die von Clausius zunächst für Kohlen-

1) Für 100% Zersetzung, also für NO_2 , findet man graphisch etwa 1,31.

säure¹⁾ und dann in erweiterter Form²⁾ auch für andere Körper aufgestellte und von ihm als allgemein gültig angenommene empirische Gleichung. Meines Wissens wenigstens hat dieselbe bisher in ihrer erweiterten Form noch von keiner Seite Widerspruch erfahren.

Bezeichnen p , v , T Druck, (specifisches) Volumen, und (absolute) Temperatur eines Körpers, α , β , R Constanten und Θ eine zunächst willkürliche Function der Temperatur, so ist nach Clausius³⁾:

$$(1) \quad RT = (v - \alpha) \left(\mu + \frac{\Theta}{(v + \beta)^2} \right).$$

Für Kohlensäure hatte Clausius zunächst die Annahme gemacht, dass Θ der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sei, später aber hat er diese mehrfach angegriffene Annahme selbst als zweifelhaft hingestellt.

Die Gleichung (1) soll nicht nur für den flüssigen und gasförmigen Zustand eines Körpers, sondern auch für denjenigen ideellen Uebergangszustand gültig sein, auf welchen J. Thomson als auf eine Consequenz der von Andrews beobachteten Erscheinungen hingewiesen hat. Man kann daher auch auf dieselbe ein zuerst von Maxwell aufgestelltes Princip anwenden, nach welchem die von einer Flüssigkeitsmasse durch ihre Verdampfung bei gleichbleibendem Drucke geleistete Arbeit gleich derjenigen Arbeit ist, welche die Flüssigkeit bei dem ideellen continüirlichen Uebergang in den gasförmigen Zustand leisten würde, vorausgesetzt, dass in beiden Fällen die Temperatur denselben constanten Werth hat.

Die Ausführung dieses Princips führt auf die folgenden Relationen zwischen den Elementen des gesättigten Dampfes und der in Berührung mit demselben befindlichen Flüssig-

1) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 348. 1880; Phil. Mag. (5) 9. p. 401. 1880; Ann. de chim. et de phys. (5) 30. p. 372. 1883.

2) Clausius, Wied. Ann. 14. p. 292 u. 692. 1882; Phil. Mag. (5) 12. p. 383. 1881. 13. p. 132. 1882; Ann. de chim. et de phys. (5) 30. p. 437 u. 448; Compt. rend. 93. p. 620. 1881.

3) Clausius' eigene Bezeichnung ist etwas abweichend, sein Θ ist gleich meinem RT/Θ und umgekehrt mein Θ gleich seinem RT/Θ .

keit, welche, abgesehen von der etwas geänderten Bezeichnung, mit den von Clausius gegebenen identisch sind und im wesentlichen schon früher von Planck¹⁾ abgeleitet wurden:

$$(2) \quad \frac{RT}{\Theta} = \frac{(v_1 + v_2 + 2\beta)(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha)}{(v_1 + \beta)^2(v_2 + \beta)^2};$$

$$(3) \quad \frac{p}{RT} = \frac{v_1 v_2 - \alpha(v_1 + v_2) - \beta^2 - 2\alpha\beta}{(v_1 + v_2 + 2\beta)(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha)};$$

$$(4) \quad \log \frac{v_1 - \alpha}{v_2 - \alpha} = v_1 - v_2 + \frac{2v_1 v_2 + (v_1 + v_2)(\beta - \alpha) - 2\alpha\beta}{(v_1 + v_2 + 2\beta)(v_1 - \alpha)(v_2 - \alpha)}.$$

Dabei ist mit v_1 das Volumen des in Berührung mit der Flüssigkeit bei dem Drucke p und der Temperatur T gesättigten Dampfes, mit v_2 das Volumen der Flüssigkeit selbst bezeichnet.

Ist die Zustandsgleichung bekannt, so können die Gleichungen (2), (3) und (4) dazu dienen, drei der vier Grössen v_1 , v_2 , p und T als Functionen einer derselben darzustellen. Umgekehrt kann man Beziehungen zwischen diesen vier Grössen, die experimentell bekannt sind, benutzen, um die Constanten der Zustandsgleichung zu ermitteln.

Diesen letzteren Weg hat Clausius für Aether und für Wasser eingeschlagen. Eliminiert man aus den drei Gleichungen (2), (3), (4) die Grössen v_1 und v_2 , so ergibt sich als Resultat (wie man leicht aus der Art und Weise erkennt, in der die Constanten α und β mit den v_1 , v_2 verbunden sind) eine ganz bestimmte functionelle Beziehung zwischen $(\alpha + \beta)RT/\Theta$ und $(\alpha + \beta)p/RT$. Die Constante R kann für die meisten Körper als bekannt angesehen werden, da sie aus dem theoretischen Volumen, das der Körper bei sehr kleinen Dichten einnehmen würde, berechnet werden kann. Für Aether war Clausius auch die Constante $(\alpha + \beta)$ bekannt. Bildet man nämlich die Bedingungsgleichungen für den kritischen Punkt, indem man die aus der Gleichung (1) abgeleiteten partiellen Differentialquotienten $\partial v/\partial p$ und $\partial^2 v/\partial p^2$ gleich Null setzt, so ergibt sich, dass für denselben $8p(\alpha + \beta) = RT$ wird. Ist also, wie für Aether, der kritische Druck und die kritische Temperatur experi-

1) Planck, Wied. Ann. 13. p. 539. 1882.

mentell bestimmt, so ist auch $\alpha + \beta$ ohne weiteres zu berechnen.

Bei bekannten Werthen von R und $\alpha + \beta$ geht die erwähnte functionelle Beziehung in eine vollständig bekannte Relation zwischen θ einerseits und p und T andererseits über. Ist daher ferner die Spannungscurve des gesättigten Dampfes, d. h. die Beziehung zwischen p und T experimentell bestimmt, so ist damit (abgesehen von Schwierigkeiten der Rechnung, die sich in verschiedener Weise überwinden lassen) auch θ als Function von T gegeben.

Clausius hat nun gefunden, dass für Aether die Beobachtungen Regnault's und Sajotschewsky's über die Spannung des Aetherdampfes, welche zusammen ein ziemlich weites Temperaturintervall umfassen, sich durch die folgende Annahme über die Form von θ darstellen lassen, falls man den Constanten a , b , ν geeignete Werthe gibt:

$$(5) \quad \theta = a T^\nu + b T.$$

Es ist selbstverständlich, dass die Uebereinstimmung mit der Beobachtung nichts anderes beweist, als dass die Form der Function θ von Clausius passend gewählt ist, zur Controle seiner Grundannahme, der in Gl. (1) gegebenen Form seiner Zustandsgleichung aber nichts beitragen kann. Welches auch das Spannungsgesetz sei, immer muss sich rechnungsmässig eine Function θ finden lassen, welche demselben Genüge leistet. Es ist auch nicht besonders auffallend, dass eine Function mit drei willkürlichen Constanten genügt, da auch andere befriedigende Darstellungen der Spannungscurve, die nur drei Constanten enthalten, bekannt sind.¹⁾

Um eine wirkliche, wenn auch nicht vollständige Controle zu erhalten, müssen andere experimentelle Daten zu Hülfe genommen werden. Solche liegen zunächst in der von Clausius benutzten Dichte der Flüssigkeit bei verschiedenen

1) Ich hebe diesen Umstand hervor, da namentlich der von Clausius der französischen Academie mitgetheilte Auszug, in welchem nur die Anwendung auf Wasser gemacht wird, zu der Annahme verleiten könnte, als ob Clausius gerade in dieser Uebereinstimmung eine Bestätigung seiner Grundgleichung fände.

Temperaturen vor. Eine dieser Dichten kann benutzt werden, um die noch unbekannte Constante α zu bestimmen, die übrigen dienen zur Controle.

Die Vergleichung der von Clausius für flüssigen Aether bei verschiedenen Temperaturen berechneten Dichten ergeben für diesen eine merklich stärkere Ausdehnung, als sie aus der Beobachtung folgt, zumal wenn man dem Umstande Rechnung trägt, dass bei den von Clausius gegebenen Werthen die Flüssigkeit jedesmal unter dem Drucke ihres Dampfes steht. Nach Clausius wäre die gesammte Ausdehnung zwischen 0 und 30° gleich 0,052, zwischen 0 und 100° gleich 0,255, während die Beobachtungen auf Zahlen führen, die um $\frac{1}{10}$ kleiner sind.¹⁾

Weit grösser wird die Differenz aber dann, wenn man die Clausius'sche Zustandsgleichungen auf Beobachtungen anwendet, welche weniger direct zur Bestimmung der Constanten gedient haben. Bildet man z. B. aus Gl. (1) den Coëfficienten der Compressibilität, so erhält man:

$$(6) \quad -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{(v - \alpha)^2 (v + \beta)^2}{v \{ R T (v + \beta)^2 - 2 \Theta (v - \alpha)^2 \}}.$$

Berechnet man diesen Ausdruck mit den Clausius'schen Constanten für flüssigen Aether und multiplicirt das Resultat mit 10 333, um den Coëfficienten für eine Aenderung des Druckes von einer Atmosphäre zu erhalten, so ergibt sich dieser Coëfficient zu 0,000 239 bei 0° und zu 0,001 111 bei 100°. ²⁾ Die beobachteten Werthe sind etwa halb so gross.

1) Ich gebe hier absichtlich noch keine Zahlenwerthe für die experimentellen Daten, welche vielfach eine kritische Sichtung und Umrechnung erfordern.

2) Der leichteren Controle wegen stelle ich hier die für diese und die folgenden Rechnungen benutzten Constanten nach den Angaben Clausius' zusammen:

$$\begin{array}{lll} \alpha = 0,001\,087\,6; & \beta = 0,000\,647\,6; & R = 11,431\,8 \\ a = 178,416 & ; & b = -0,051\,406\,5; & \nu = -0,192\,33 \\ \left. \begin{array}{l} v_1 = 1,238 \\ v_2 = 0,001\,356 \end{array} \right\} \text{ bei } 0^\circ & & \left. \begin{array}{l} v_1 = 0,054\,17 \\ v_2 = 0,001\,702 \end{array} \right\} \text{ bei } 100^\circ \end{array}$$

Druckeinheit ist dabei der Druck eines Kilogramms auf ein Quadratmeter, die Volumina sind in Cubikmetern für ein Kilogramm des Stoffes ausgedrückt, ferner ist $T = 273 + t$, falls t die in Centigraden ausgedrückte Temperatur bezeichnet.

Ferner habe ich noch den Unterschied zwischen der specifischen Wärme des flüssigen und des dampfförmigen Aethers aus der Clausius'schen Gleichung bestimmt. Aus der partiellen Differentialgleichung für die in mechanischem Maasse ausgedrückte specifische Wärme bei constantem Volumen C_v :

$$(7) \quad \frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

folgt nämlich zunächst bei Anwendung der Gleichungen (1) und (5):

$$(8) \quad \frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\alpha \nu (1 - \nu) T^{\nu-1}}{(v + \beta)^2}.$$

Integriert man diesen Ausdruck der ideellen Isotherme entlang zwischen den Grenzen v_1 und v_2 , ein Verfahren, das keinem Bedenken unterliegt, so erhält man:

$$(9) \quad C_{v_2} - C_{v_1} = \frac{\alpha \nu (\nu - 1) T^{\nu-1} (v_1 - v_2)}{(v_1 + \beta)(v_2 + \beta)}.$$

Um von der specifischen Wärme bei constantem Volumen zur specifischen Wärme bei constantem Drucke C_p überzugehen, kann man die Gleichung benutzen:

$$(10) \quad C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}$$

oder, wenn man die aus (1) und (5) folgenden Werthe einsetzt:

$$(11) \quad C_p - C_v = \frac{\left(\frac{R}{v - \alpha} - \frac{\alpha \nu T^{\nu-1} + b}{(v + \beta)^2}\right)^2}{\frac{R}{(v - \alpha)^2} - 2 \frac{\alpha T^{\nu-1} + b}{(v + \beta)^3}}.$$

Berechnet man die rechte Seite der Gl. (9) mit Clausius' Constanten und dividirt das Resultat durch 428, so erhält man in gewöhnlichem Wärmemaasse:

$$C_{v_2} - C_{v_1} = 0,059 \text{ bei } 0^\circ$$

$$C_{v_2} - C_{v_1} = 0,033 \text{ bei } 100.$$

Dasselbe Verfahren auf die Gl. (11) angewandt, ergibt, wenn man für v einmal die der Flüssigkeit entsprechenden Werthe v_2 , andererseits die Werthe für gesättigten Dampf v_1 einsetzt:

$$(C_p - C_v)_{v=v_2} = 0,088 \text{ bei } 0^0$$

$$(C_p - C_v)_{v=v_2} = 0,177 \text{ bei } 100$$

$$(C_p - C_v)_{v=v_1} = 0,028 \text{ bei } 0$$

$$(C_p - C_v)_{v=v_1} = 0,049 \text{ bei } 100$$

und durch Verbindung der für dieselbe Temperatur gültigen Werthe:

$$(C_p)_{v=v_2} - (C_p)_{v=v_1} = 0,119 \text{ bei } 0^0$$

$$(C_p)_{v=v_2} - (C_p)_{v=v_1} = 0,162 \text{ bei } 100.$$

Die Verbindung der Werthe von E. Wiedemann mit denen von Regnault und Hirn führt auf 30 bis 60% grössere Werthe dieser Unterschiede.

Fasst man alles zusammen, so ergibt sich, dass die Clausius'sche Zustandsgleichung bei Benutzung der von Clausius selbst berechneten Constanten alle Zustandsänderungen des flüssigen und dampfförmigen Aethers mit einer gewissen Annäherung wiedergibt, dass diese Annäherung aber doch weit davon entfernt ist, der Genauigkeit der Beobachtungen gleich zu kommen. Ich habe nun allerdings nicht für Aether den Versuch gemacht, ob vielleicht eine Aenderung der Constanten eine befriedigendere Darstellung gewährt, doch liegen Anzeichen dafür vor, die diesen Versuch als aussichtslos erscheinen lassen.

Von anderen Körpern hat zunächst Clausius selbst für Wasser angegeben, dass dasselbe infolge seines eigenthümlichen Verhaltens in der Nähe von 4° seiner Gleichung nicht durchweg gehorcht.

Ich selbst habe schon vor längerer Zeit ohne Erfolg eine Beziehung zwischen der Ausdehnung und der Dampfspannung des Quecksilbers aus dieser Gleichung abzuleiten versucht, ohne dabei zunächst einen kritischen Zweck im Auge zu haben. Ich benutzte dabei nur die beiden Gleichungen (3) und (4), sodass die Temperaturfunction θ unbestimmt bleiben konnte. Eliminirt man aus den beiden Gleichungen v_1 , so bleibt eine Relation zwischen p , T , v_2 und den beiden Constanten α und β übrig, welche sich in die Form bringen lässt:

$$(12) \quad \left\{ \log \text{nat} \frac{RT}{p(v_2 - \alpha)} - 2 + C \right\} (v_2 - \alpha) = \alpha + \beta.$$

C ist dabei ein von dem Argumente $RT/p(v_2 - \alpha)$ abhängiges, für niedere Temperaturen unbedeutendes Correctionsglied, dessen Werth sich aus der folgenden Tabelle ergibt:

$\log \text{nat } RT/p(v_1 - \alpha) =$	8	$C = 0,01758$
	9	845
	10	394
	11	178
	12	79
	13	35
	14	15
	15	6

Wendet man die Gl. (12) auf zwei Temperaturen an, für welche der Dampfdruck und das Volumen der Flüssigkeit bekannt sind, so lassen sich α und β bestimmen. Man rechnet zu dem Zwecke die linke Seite der Gleichung mit verschiedenen Hypothesen für α und interpolirt zwischen diesen Hypothesen, bis man für beide Temperaturen denselben Werth erhält.

Es ist mir indessen auf diesem Wege nicht gelungen, für ein grösseres Temperaturintervall eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen zu gewinnen. Eine beiläufige Uebereinstimmung in der Nähe von 200° ergibt sich, wenn α gleich 0,96 des Volumens bei 0° gesetzt wird; β erhält dann einen sehr kleinen negativen Werth.

Für Aethylen und Kohlensäure hat Sarrau nachgewiesen, dass Clausius' Gleichung in der Form, in welcher er dieselbe zuerst für Kohlensäure aufgestellt hat, die Beobachtungen Amagat's nicht darstellt.¹⁾ Nun wird zwar durch die Erweiterung, welche Clausius später hat eintreten lassen, die Form der Isothermen nicht geändert; doch hat Sarrau nicht direct die Isothermen untersucht. Ich habe diese Untersuchung ausgeführt und keine Uebereinstimmung finden können, während sich mir namentlich für Aethylen eine recht befriedigende Darstellung durch eine später mitzutheilende Gleichung ergeben hat.

1) Sarrau, Compt. rend. 94. p. 851. 1882. Vgl. auch Amagat, Compt. rend. 94. p. 851. 1882, Warburg und Babo, Wied. Ann. 17. p. 420. 1882, Korteweg, Wied. Ann. 12. p. 145 u. 146. 1881.

Die Clausius'sche Zustandsgleichung hat mich demnach für keinen Körper zu einem befriedigenden Resultate geführt. Mit dieser Gleichung fällt eine Anzahl der sonst aufgestellten Formen der Zustandsgleichung fort, welche nur specielle Fälle der Clausius'schen sind, namentlich auch die bekannte und in mehrfacher Beziehung wichtige Gleichung, welche van der Waals durch theoretische Betrachtungen als angenähert gültig abgeleitet hat.

Im übrigen will ich an dieser Stelle nur noch eine Arbeit von Jochmann¹⁾ erwähnen, einmal, weil in derselben die für alle Untersuchungen dieser Art wichtige Frage behandelt ist, inwieweit die üblichen, resp. die aus den Angaben des Luftthermometers abgeleiteten Temperaturen den in den Formeln der mechanischen Wärmetheorie auftretenden absoluten Temperaturen entsprechen, sodann aber, weil diese Arbeit eine Kritik enthält, welche auch die Grundlage trifft, auf welcher ich meine Untersuchungen aufbauen werde. Die Kritik richtet sich gegen Joule und Thomson, die ihrerseits versucht hatten, das Luftthermometer mit der absoluten Temperaturscala zu vergleichen, dazu aber gar nicht die von W. Thomson selbst gegebene Definition der absoluten Temperaturscala, sondern eine hypothetische Eigenschaft stark verdünnter Gase benutzten.²⁾

Diese Kritik ist vom rein logischen Standpunkte aus durchaus begründet; andererseits entspricht aber die von Joule und Thomson angenommene Hypothese, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz die Zustandsgleichung für genügend stark verdünnte Gase sei, so sehr allen unseren Anschauungen über die Natur der Gase, dass ihre Einführung den Grundsätzen einer vernünftigen Induction vollständig gemäss ist. Ich selbst werde diese Hypothese so lange für begründet halten, als mich ihre Consequenzen nicht auf Widersprüche mit der Erfahrung oder mit anderen besser begründeten Theorien führen.

1) Jochmann, Beiträge zur Theorie der Gase, Programm des Cölnischen Realgymnasiums. Berlin 1859.

2) Jochmann, l. c. p. 13.

Jochmann selbst hat in seinen weiteren Ausführungen seinen strengen Grundsätzen durchaus nicht treu bleiben können, namentlich liegt seinen Ausführungen die Annahme zu Grunde, dass die Abweichungen des Luftthermometers von der absoluten Temperatur unabhängig von der Dichte der Gasfüllung sind. Dass Regnault eine Uebereinstimmung in dem Gange von Luftthermometern bei verschiedener Dichte der Füllung gefunden hat, ist in dieser Beziehung nicht beweisend, da die von Jochmann abgeleitete Reduction unterhalb der Versuchsfehler Regnault's liegt. Auch hat ja Regnault die Uebereinstimmung zwischen dem Luft- und dem Kohlensäurethermometer nachgewiesen, während nach Jochmann ein recht merklicher Unterschied zwischen beiden vorhanden wäre.

Ein neuerdings von Weinstein¹⁾ gemachter Versuch, die Reduction des Gasthermometers auf die absolute Temperatur abzuleiten, beruht ganz auf der soeben besprochenen Annahme Jochmann's, führt aber noch eine neue willkürliche Beziehung ein, die ihrerseits keineswegs consequent durchgeführt ist.²⁾ Ich glaube, nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen die Frage als eine durchaus offene hinstellen zu müssen, ob die Abweichung der Angaben eines gehörig corrigirten Gasthermometers bei gleichem Volumen von der absoluten Temperaturscala bei den besten Temperaturmessungen, welche unsere heutigen Messungsmittel erlauben, gegenüber den unvermeidlichen Fehlern in Frage kommen kann.³⁾ Bei den bisher vorliegenden Messungen, welche zur

1) Weinstein, Ueber die Reduction des Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen. Inaug. Diss. Berlin 1881. Auch in „Metronomische Beiträge Nr. 3, herausgegeben von W. Foerster, Berlin 1881“.

2) Die Annahmen Weinstein's würden auf die folgende Form der Zustandsgleichung führen, in der R , α , ν , a Constanten sind:

$$p(v - \alpha) = R T^{2\nu + 1} (v - \alpha)^\nu + \frac{a}{\sqrt{v - \alpha}}.$$

3) Wegen der näheren Begründung dieser Ansicht muss auf eins der folgenden Kapitel verwiesen werden, welches die Frage der Constanz der Spannungscoefficienten speciell behandelt.

Bestimmung der Zustandsgleichung verwerthen werden können, kann eine derartige Differenz jedenfalls unberücksichtigt bleiben.

2. Die Zustandsgleichung bei geringen Dichten;
allgemeine Formeln.

Ich werde annehmen, dass die Zustandsgleichung eines jeden Körpers sich in die folgende Form bringen lässt, solange wenigstens, als seine Dichte $\delta = 1/v$ ein gewisses Maass nicht überschreitet:

$$(13) \quad p = RT\delta \{1 + T_1 \delta + T_2 \delta^2 + T_3 \delta^3 + \dots\}.$$

Dabei bezeichnet p den Druck, T die absolute Temperatur, δ die Dichte des Körpers, R eine Constante, $T_1, T_2, T_3 \dots$ Functionen der Temperatur. Die wichtigste Voraussetzung, welche der Formel zu Grunde liegt, ist die schon oben erwähnte, dass äusserst verdünnte Gase dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze gehorchen; was sonst an der Formel willkürlich ist, die nicht ganz unbedenkliche Voraussetzung, dass die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze sich nach steigenden Potenzen von δ entwickeln lässt, kann nur durch die Erfahrung geprüft werden.

Um die Anwendung der Formel (13) auf die Beobachtungen verschiedener Art zu erleichtern, sollen jetzt die wichtigsten aus derselben folgenden Beziehungen abgeleitet werden. Ich werde die Entwicklungen durchweg so weit treiben, als es geschehen kann, ohne dass weitere Glieder als die in (13) hingeschriebenen zugezogen werden müssen. Die Differentialquotienten nach der Zeit werde ich durch Indices andeuten:

Die Umkehrung der Reihe ergibt:

$$(14) \quad \delta = \frac{p}{RT} \left\{ 1 - \frac{T_1}{T} \frac{p}{R} + \frac{2T_1^2 - T_2}{T^2} \frac{p^2}{R^2} - \frac{5T_1^3 - 5T_1 T_2 + T_3}{T^3} \frac{p^3}{R^3} \right\}.$$

Doch verdient bemerkt zu werden, dass das Geltungsbereich dieses Ausdrucks ein weit beschränkteres ist, als dass der Reihe (13). Es scheint nämlich nichts der Annahme im Wege zu stehen, dass diese, wenn nur die Zahl der Glieder gehörig vermehrt wird, auch auf grössere Dichten, resp. auf den flüssigen und selbst festen Zustand ausgedehnt werden

kann, falls, wie Poynting¹⁾ und Planck²⁾ voraussetzen, auch zwischen dem letzteren und den beiden anderen Zuständen ein continuirlicher Uebergang stattfindet. Für den Ausdruck (14) ist aber eine solche Ausdehnung keinesfalls gestattet, da die Dichte eines Körpers im allgemeinen keine eindeutige Function von Druck und Temperatur ist.

Die Differentiation von (13) führt auf die folgenden Ausdrücke, welche dem Spannungs-, Ausdehnungs- und Compressibilitätscoëfficienten entsprechen:

$$(15) \left\{ \alpha = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s = R \delta \{ 1 + (T T_1)' \delta + (T T_2)' \delta^2 + (T T_3)' \delta^3 \}, \right.$$

$$(16) \left\{ \begin{aligned} \beta &= -\frac{1}{\delta^2} \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\delta T} \{ 1 + (T T_1' - T_1) \delta \\ &\quad + (T T_2' - 2 T_2 + 2 T_1^2 - 2 T T_1 T_1') \delta^2 \\ &\quad + (T T_3' - 3 T_3 - 2 T T_1 T_2' + 7 T_1 T_2 - 3 T T_2 T_1' + 4 T T_1^2 T_1' - 4 T_1^3) \delta^3 \} \end{aligned} \right.$$

$$(17) \left\{ \begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{\delta^2} \left(\frac{\partial \delta}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\delta^2 R T} \{ 1 - 2 T_1 \delta + (4 T_1^2 - 3 T_2) \delta^2 \\ &\quad - (8 T_1^3 - 12 T_1 T_2 + 4 T_3) \delta^3 \}. \end{aligned} \right.$$

Zwischen den drei Ausdrücken besteht die Beziehung:

$$(18) \quad \beta = \alpha \gamma.$$

Mittelst dieser Werthe ergibt sich der Unterschied der beiden in mechanischem Maasse gemessenen specifischen Wärmen:

$$(19) \left\{ \begin{aligned} C_p - C_v &= \alpha \beta T \\ &= R \{ 1 + 2 T T_1' \delta + (2 T T_2' - T_2 + (T T_1' - T_1)^2) \delta^2 \\ &\quad + 2 (T T_3' - T_3 + (T T_2' - 2 T_2 + T_1^2 - T T_1 T_1') (T T_1' - T_1)) \delta^3 \} \end{aligned} \right.$$

Bildet man ferner aus (13) den Werth von $\partial^2 p / \partial T^2$, multiplicirt denselben mit $-T d\delta / \delta^2$ und integrirt partiell nach δ , so ergibt sich infolge der Gl. (7):

$$(20) \left\{ C_v = R \tau - R T \delta \left\{ (T T_1)'' + (T T_2)'' \frac{\delta^2}{2} + (T T_3)'' \frac{\delta^3}{3} \right\} \right.$$

Unter τ ist dabei eine Function der Temperatur zu verstehen, welche aber in eine Constante übergeht, wenn man die Annahme macht, dass bei sehr geringer Gasdichte die

1) Poynting, Phil. Mag. 12. p. 32. 1881.

2) Planck, Wied. Ann. 15. p. 446. 1882.

spezifischen Wärmen von der Temperatur unabhängige Werthe besitzen.

Durch Verbindung von (19) und (20) ergibt sich:

$$(21) \left\{ \begin{array}{l} C_p = R(1 + \tau) \\ - R\delta \left\{ T^2 T_1'' + (T^2 T_2'' - 2 T T_2' + 2 T_2 - 2(T T_1' - T_1^2)) \frac{\delta}{2} \right. \\ \left. - (T^2 T_3'' - 4 T T_3' + 6 T_3 - 6(T T_2 - 2 T_2 + T_1^2 - T T_1 T_1')(T T_1' - T_1)) \frac{\delta^2}{3} \right\} \end{array} \right.$$

oder, wenn man die Entwicklung nach δ durch eine solche nach p ersetzt:

$$(22) \left\{ \begin{array}{l} C_p = R(1 + \tau) \\ - R T \left\{ T_1'' \frac{p}{R} + \left(\frac{T_2 - T_1^2}{T} \right)'' \frac{p^2}{2 R^2} + \left(\frac{T_3 - 3 T_1 T_2 + 2 T_1^3}{T} \right)'' \frac{p^3}{3 R^3} \right\} \end{array} \right.$$

Derselbe Werth ergibt sich auch directer aus der partiellen Differentialgleichung für C_p und der Gl. (14).

3. Die Zustandsgleichung bei geringen Dichten; Anwendung auf Kohlensäure; Regnault's Versuche.

Unter den Körpern, welche sich für die Anwendung der vorstehend entwickelten Formeln darbieten, nimmt die Kohlensäure eine hervorragende Stellung ein. Unter den gewöhnlichen, der Beobachtung am bequemsten zugänglichen Umständen nähert sich dieser Körper in seinen Eigenschaften soweit einem vollkommenen Gase, dass es genügt, nur die ersten Glieder der Reihen zu berücksichtigen, dabei sind die Abweichungen aber doch gross genug, dass ihre Gesetze mit einiger Sicherheit abgeleitet werden können. Ausserdem forderte dieser Körper durch seine bequeme Herstellungsweise und gerade durch seine Abweichungen von den normalen Eigenschaften eines Gases vielfach zur Untersuchung heraus, sodass wir von ihm mehr und vollständigere Untersuchungen besitzen als von irgend einem anderen Gase.

Bei der Benutzung der verschiedenen Beobachtungen erschien ein Zurückgehen auf die Originalarbeiten als unumgänglich. Ausserst selten sind die von den Beobachtern angegebenen Resultate der eigentliche Ausdruck ihrer Beobachtungen, da die meisten Messungen nicht sowohl den Werth bestimmter physikalischer Grössen als vielmehr nur

Relationen zwischen solchen Grössen geben, ohne dass es üblich wäre, diese Relationen selbst als Resultat der Messung aufzustellen. Soweit ich eine Neubearbeitung von Beobachtungen für nöthig gehalten habe, bin ich meist ziemlich summarisch verfahren; ohne das Princip der Wahrscheinlichkeitsrechnung aus den Augen zu verlieren, habe ich mich nur selten strenge an das Schema der Methode der kleinsten Quadrate gebunden. Die schwierige und delicate Frage, welches Zutrauen die einzelnen Beobachter und Beobachtungen verdienen, habe ich mehrfach entscheiden müssen, ohne deshalb den Anspruch zu machen, sie richtig gelöst zu haben; es würde dies eine Fülle von Detailkenntnissen der verschiedensten Art erfordern.

Für Kohlensäure von mässigen Dichten liegen vor allem die Messungen Regnault's vor, auf welche nun näher eingegangen werden soll. Ich werde die aus den verschiedenen Beobachtungsreihen sich ergebenden Gleichungen aufstellen und, wenn es angänglich ist, beiläufig auflösen; schliesslich soll dann untersucht werden, welche Resultate aus der Zusammenfassung der Beobachtungen verschiedener Art gezogen werden können.

Die Dichte der Kohlensäure ist von Regnault gleichzeitig mit der Dichte von Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff dadurch bestimmt worden, dass er einen Glasballon, der bei 0° und bei den beiden Drucken p_1 , p_2 mit dem Gase gefüllt worden war, beidemal wog und den Gewichtsverlust bestimmte.¹⁾ Die folgende Tabelle enthält in den 5 ersten Columnen die mittleren Resultate von Regnault's Versuchen:

1) Regnault, *Rélation des expériences entreprises pour déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des Machines à Vapeur*. 1. Paris 1847. p. 121—138. Ich werde die drei Bände dieses Werkes einfach mit Regnault 1, 2 und 3 citiren. Die beiden letzten Bände sind 1862 und 1870 erschienen. Dasselbe Werk ist auch in den Bänden 21, 26, 37 der *Mém. de l'Acad. d. Sc.* enthalten.

Körper	Zahl der Versuche	p_1	p_2	Gewichtsverlust	reducirtes Gewicht
		mm	mm	g	g
Luft	9	757,514	5,516	12,6439	1,29278
Stickstoff . . .	6	761,267	5,653	12,3407	1,25587
Wasserstoff ¹⁾ {	2	752,145	1,380	0,8740	0,08951
	3	753,483	2,053	0,8752	0,08955
Sauerstoff . . .	3	749,067	4,290	13,8450	1,42931
Kohlensäure . .	5	757,724	1,626	19,4386	1,97673

Das Gewicht des den Ballon füllenden Wassers war 9880,00 g bei 0° und 9882,15 g bei 4°. Reducirt man diese Zahlen auf eine Temperatur des Ballons von 0°³⁾ und des Wassers von 4°³⁾, so erhält man 9881,26 und 9881,14. Ich habe daher angenommen, dass der Ballon bei 0° 9,88120 l fasste. Dividirt man den „Gewichtsverlust“ durch diese Zahl und ausserdem durch $p_1 - p_2$ und multiplicirt denselben mit 759,748 mm, dem Werthe einer Atmosphäre bei Regnault⁴⁾, so erhält

1) Die ersten für Wasserstoff angegebenen Zahlen sind das Mittel der beiden letzten sehr gut stimmenden Bestimmungen Regnault's, die erste Bestimmung könnte aus demselben Grunde minder genau ausgefallen sein, aus dem Regnault die erste Reihe für Sauerstoff verworfen hat, nämlich wegen Unreinheit des Gases.

2) Den von Regnault angegebenen cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases 0,000 023 5 habe ich in 0,000 025 5 verändert, um dem Umstande Rechnung zu tragen, dass Regnault den Ausdehnungscoefficienten von Dulong und Petit benutzte, während nach Broch der mittlere Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers zwischen 0 und 100° um 0,000 020 grösser ist. Vgl. Regnault, 1. p. 31; Broch, Dilatation du Mercure. Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures, 2. Paris 1883.

3) Zur Berechnung der Ausdehnung des Wassers benutze ich die folgende Formel, welche, von grosser Einfachheit und dem Gedächtnisse leicht einzuprägen, die Beobachtungen, wie mir scheint, mit aller wünschenswerthen Genauigkeit wiedergibt und noch für hohe Temperaturen anwendbar bleibt:

$$\frac{v-1}{v^3} = (1-\delta) \delta^2 = x \left(1 - \frac{T_\mu}{T}\right)^2.$$

Dabei ist $x = 0,6$; $T = 274^\circ + t$; $T_\mu = 278^\circ$ zu setzen.

4) Der im Texte angegebene Werth bezieht sich eigentlich auf Sèvres, während nach Broch für Regnault's Laboratorium eine Atmosphäre gleich 759,746 mm ist. Der Unterschied liegt aber vollständig innerhalb der Fehlergrenze von Regnault's Messungen. Vgl. Broch,

man die in die Colonne „reducirtes Gewicht“ eingetragenen Zahlen.

Um nun die Gleichung aufzustellen, welche dem Resultate für Kohlensäure entspricht, möge die Gleichung (14) auf die beiden Füllungen angewandt werden. Zieht man die resultirenden Gleichungen voneinander ab und dividirt durch $p_1 - p_2$, so ergibt sich:

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\delta_1 - \delta_2}{p_1 - p_2} &= \frac{1}{RT} \left\{ 1 - \frac{T_1}{RT} (p_1 + p_2) + \frac{2 T_1^2 - T_2}{R^2 T^2} (p_1^2 + p_1 p_2 + p_2^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{5 T_1^3 - 5 T_1 T_2 + T_2}{R^3 T^3} (p_1^3 + p_1^2 p_2 + p_1 p_2^2 + p_2^3) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Gilt die Dichte des Wassers bei 4° als Einheit der Dichten und der Atmosphärendruck als Druckeinheit, so ist die Grösse linker Hand in der Gleichung (23) gleich dem durch 1000 dividirten „reducirten Gewicht“ der Tabelle. Bei Umwandlung der p_1 und p_2 in Atmosphären, ergibt sich daher unter Fortlassung des letzten Gliedes der Gleichung (23):

$$(1_a) \quad 0,001\,976\,73 = \frac{1}{RT} \left\{ 1 - 0,9996 \frac{T_1}{RT} + 1,00 \frac{2 T_1^2 - T_2}{R^2 T^2} \right\}; \text{ bei } 0^\circ.$$

Bei einer der schon im Mittel benutzten Reihen hat Regnault noch Wägungen bei zwei zwischenliegenden Drucken angestellt.¹⁾ Behandelt man diese Beobachtungen in gleicher Weise, und indem man sie mit der Beobachtung bei sehr kleinem Drucke verbindet, so erhält man:

$$(2_a) \quad \left\{ \begin{aligned} 0,001\,976\,73 &= \frac{1}{RT} \left\{ 1 - 0,9939 \frac{T_1}{RT} + 0,99 \frac{2 T_1^2 - T_2}{R^2 T^2} \right\} \\ 0,001\,969\,72 &= \frac{1}{RT} \left\{ 1 - 0,4969 \frac{T_1}{RT} + 0,25 \frac{2 T_1^2 - T_2}{R^2 T^2} \right\} \\ 0,001\,966\,89 &= \frac{1}{RT} \left\{ 1 - 0,2996 \frac{T_1}{RT} + 0,09 \frac{2 T_1^2 - T_2}{R^2 T^2} \right\} \end{aligned} \right\} \text{ bei } 0^\circ.$$

Die Gleichungen (2_a) werden bei Vernachlässigung des letzten Terms beiläufig erfüllt durch:

Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures, 1. p. A. 29. (Durch einen Druckfehler ist hier eine Null in der Zahl fortgefallen, welche das Verhältniss der Schwere angibt, dieselbe muss 1,000 334 1 lauten.)

1) Regnault, 1. p. 148.

$$(3_a) \quad \frac{1}{RT} = 0,001\,962\,66; \quad \frac{T_1}{RT} = -0,00722 \text{ bei } 0^\circ.$$

Auch bei 100° hat Regnault eine analoge Beobachtung ausgeführt.¹⁾ Dem Umstande, dass die Temperatur bei den verschiedenen Füllungen nicht genau dieselbe war, trägt man leicht Rechnung, indem man die Drucke mit einem angenäherten Werth des Spannungscoefficienten auf 100° reducirt. Ferner ist der Inhalt des Ballons jetzt gleich 9.90639 l zu setzen; im übrigen bleibt die Rechnung dieselbe. Man erhält so:

$$(4_a) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,001\,440\,22 = \frac{1}{RT} \left\{ 1 - 1,0069 \frac{T_1}{RT} + 1,01 \frac{2}{R^2} \frac{T_1^2 - T_2^2}{T^2} \right\} \\ 0,001\,438\,99 = \frac{1}{RT} \left\{ 1 - 0,4579 \frac{T_1}{RT} + 0,20 \frac{2}{R^2} \frac{T_1^2 - T_2^2}{T^2} \right\} \end{array} \right\} \text{ bei } 100^\circ$$

und daraus unter Vernachlässigung des letzten Terms:

$$(5_a) \quad \frac{1}{RT} = 0,001\,437\,96; \quad \frac{T_1}{RT} = -0,00156; \text{ bei } 100^\circ.$$

Dass, entgegen der Behauptung Regnault's, aus diesem Versuche eine merkliche Abweichung der Kohlensäure vom Mariotte'schen Gesetze bei 100° folgt, hat schon Blaserna²⁾ gezeigt.

Endlich hat Regnault bei zwei der in Gleichung (1_a) verwertheten Beobachtungen ausserdem noch den Ballon auf gegen 100° erhitzt und das Gewicht des dabei austretenden Gases bestimmt.³⁾ Man erhält dieses Gewicht, wenn man das Volumen des Ballons bei 0° mit der Dichte des Gases bei dieser Temperatur multiplicirt und davon das entsprechende für die höhere Temperatur gebildete Product abzieht. Für die Dichte des Gases ist dabei der Werth aus Gleichung (14) einzusetzen. Führt man die Rechnung mit den Mittelwerthen sämmtlicher Elemente der beiden Beobachtungen Regnault's aus, so ergibt sich in den früheren Einheiten:

1) Regnault, 1. p. 149. Die von Regnault nicht angegebene Temperatur bei dem geringen Drucke war $99,87^\circ$, wie aus dem Barometerstande 756,51 mm (statt des offenbaren Druckfehlers 756,51 g) folgt.

2) Blaserna, Compt. rend. 69. p. 133. 1869.

3) Regnault, 1. p. 147.

$$(6a) \left\{ \begin{aligned} 0,000\,533\,28 &= \frac{1}{R} \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} - \frac{T_{1,0}}{R T_0^2} + \frac{T_1}{R T^2} + \frac{2 T_{1,0}^2 - T_{2,0}}{R^2 T_0^3} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2 T_1^2 - T_2}{R^2 T^3} + 0,00061 \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) - \frac{0,0025}{R} \left(\frac{T_{1,0}}{T_0^2} + \frac{T_1}{T^2} \right) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Dabei sind T_0 , $T_{1,0}$, $T_{2,0}$ die Werthe der Grössen T , T_1 , T_2 bei 0° ; die Grössen ohne Index beziehen sich auf die Temperatur von $99,895^\circ$, -

Ich gehe jetzt zu einer anderen Versuchsreihe Regnault's über, welche ebenfalls auf Wägungen beruht, aber in der angewandten Methode interessante Eigenthümlichkeiten zeigt.¹⁾ Zwei Messingcylinder von bekanntem Inhalt wurden mit Kohlensäure gefüllt, während der eine auf 0° der andere nahe bei 100° erhalten wurde. Der Druck des Gases war unbekannt, aber, da die Cylinder miteinander communicirten, in beiden genau derselbe. Hierauf konnten die Cylinder voneinander getrennt und mit ihrer Gasfüllung gewogen; also die Dichte des in ihnen enthaltenen Gases bestimmt werden.

Die Theorie des Versuches ergibt sich, wenn man die Gleichung (13) auf die beiden Cylinder anwendet und durch Gleichsetzen der rechten Seiten den Druck p eliminirt. Man erhält, wenn man den auf die Temperatur 0° sich beziehenden Grössen den entsprechenden Index gibt:

$$(24) \left\{ \begin{aligned} 0 &= \delta T - \delta_0 T_0 + \delta^2 T T_1 - \delta_0^2 T_0 T_{1,0} + \delta^3 T T_2 \\ &\quad - \delta_0^3 T_0 T_{1,0} + \delta^4 T T_3 - \delta_0^4 T_0 T_{3,0}. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung ist eine lineare Beziehung zwischen den Temperaturfunctionen und den beobachteten Dichten und würde daher durch Anwendung auf die Beobachtungen die ersteren zu bestimmen erlauben. Weil aber in erster Annäherung das Verhältniss der beiden Dichten eine Constante ist, so lassen sich die verschiedenen Glieder bei Auflösung der Gleichungen nicht genügend voneinander trennen. Man gelangt zu einer praktischeren Form, wenn man das Verhältniss zwischen den Dichten als Function der absoluten Dichte ausdrückt. Wir setzen daher²⁾:

1) Regnault, 2. p. 567.

2) Die Ausdrücke für die Coëfficienten werden symmetrisch, aber nicht einfacher, wenn man $\delta_0 - \delta$ nach Potenzen von $\delta + \delta_0$ statt von δ entwickelt.

$$(25) \quad \frac{\delta_0 - \delta}{\delta} = l + m\delta + n\delta^2 + o\delta^3.$$

Die Coëfficienten ergeben sich leicht, wenn man den aus (25) folgenden Werth von δ_0 in (24) einsetzt:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} l = \frac{T - T_0}{T_0}, \quad m = T \frac{T_0 T_1 - T T_{1,0}}{T_0^2}, \\ n = T \frac{T_2 T_0^2 - T_{2,0} T^2}{T_0^3} - 2m T \frac{T_{1,0}}{T_0}, \\ o = T \frac{T_3 T_0^3 - T_{3,0} T^3}{T_0^4} - 2n \frac{T T_{1,0}}{T_0} - m \left(T_{1,0} m + 3 \frac{T^2 T_{2,0}}{T_0^2} \right). \end{array} \right.$$

Bei Anwendung auf Regnault's Beobachtungen habe ich den Inhalt der von ihm benutzten Cylinder neu berechnet¹⁾ indem ich meine oben angegebene Formel für die Ausdehnung des Wassers und den Ausdehnungscoëfficienten 0,000 056 4 für Messing anwandte. Es ergab sich dabei der Inhalt bei resp. 0° und 100° zu 1,119 354 l und 1,122 180 l. Das eigentliche Resultat, welches wesentlich nur von dem Verhältniss der Cylinder abhängt, ändert sich aber kaum, wenn man die Regnault'schen Zahlen adoptirt. Man erhält folgende Zahlen.²⁾

	$\frac{\delta_0 - \delta}{\delta}$	δ	Temp.	$\frac{\delta_0 - \delta}{\delta}$ bei 100°
(7.)	0,39977	0,007 985	100,055°	0,39955
	0,40098	08 221	100,090	40 062
	0,42266	13 500	100,020	42258
	0,42504	15 493	99,967	42518
	0,43969	16 223	99,786	44063
	0,44119	16 663	100,087	44031
	0,48620	23 277	100,084	45579

Die Zahlen der vierten Columnne sind erhalten, indem man die erste Columnne durch die Temperatur dividirte und mit 100 multiplicirte. Diese Reduction auf 100° ist nicht scharf, weil sie nur dem ersten Hauptgliede der Gleichung (25) entspricht, dürfte aber bei ihrem nicht sehr bedeutenden Betrage genügen.

Eine von anderen Versuchen unabhängige Verwerthung

1) Vgl. Regnault, 2. p. 570.

2) Vgl. Regnault, 2. p. 575.

erlauben die Zahlen (7₁) nicht, da einige derselben, wie die schlechte innere Uebereinstimmung zeigt, stark fehlerhaft sind, und ausserdem die Reihe (25) für die grösseren Werthe der Dichte so langsam convergirt, dass die Glieder mindestens bis zur dritten Potenz von δ berücksichtigt werden müssen.

Eine dritte Beobachtungsreihe Regnault's für Kohlensäure, welche auf Wägungen beruht, kann nicht benutzt werden, da gar kein Detail vorliegt.¹⁾

Von den beiden Reihen, in welchen Regnault die Compressibilität der Kohlensäure durch Messung des Volumens bei verschiedenen Drucken bestimmte, ist bei der einen²⁾ die genaue Temperatur leider nicht bekannt, und es bleibt nur übrig, dieselbe entsprechend der Temperatur bei den anderen untersuchten Gasen vorauszusetzen. Im übrigen lassen sich die Versuche, welche bis zu einem Drucke von 7 Atmosphären gehen, befriedigend darstellen durch³⁾:

$$p = 1,490\,663\,\delta - 0,01803\,\delta^2.$$

Die Volumeneinheit ist eine willkürliche, die δ sind also mit einem willkürlichen Factor behaftet zu denken. Eliminirt man denselben und drückt man ausserdem p , welches oben in Metern Quecksilber gegeben ist, in Atmosphären aus, so erhält man das Resultat:

$$(8_a) \quad \frac{T_1}{RT} = 0,00617 \text{ bei } 9,2^\circ(?).$$

Die gewöhnlich allein berücksichtigte Versuchsreihe Regnault's⁴⁾ gilt für eine Mitteltemperatur von $3,2^\circ$ und geht bis zu 26 Atmosphären. Ihre Berechnung ist weit umständlicher, da die Gasfüllung und damit die Einheit für die Dichte nur für zwei oder drei verschiedene Drucke dieselbe

1) Regnault, 2. p. 123.

2) Regnault, 2. p. 236.

3) Dass Weinstein, Inaug.-Diss. p. 24, Metronomische Beiträge p. 86, trotz Einführung eines weiteren Terms zu keiner genügenden Uebereinstimmung gelangt, liegt an einem principiellen Fehler seiner Ausgleichungsrechnung. Dieselbe setzt nämlich die erste Beobachtung Regnaults als fehlerfrei voraus.

4) Regnault 1. p. 388.

blieb und von Reihe zu Reihe wechselte. Es würde daher hier einfacher sein, die Drucke als Argument einzuführen, wenn dem nicht wieder die geringere Convergenz der Reihe, welche die Dichte als Function des Druckes gibt, entgegenstände. Diese Schwierigkeiten haben Jochmann und Weinstein bewogen, bei der von Regnault selbst gegebenen Berechnung stehen zu bleiben, obgleich bei derselben nur ein Theil der Beobachtungen benutzt wird.

Ich selbst habe zunächst aus den Regnault'schen Originalzahlen die Mittelwerthe der correspondirenden Lesungen von Druck und Volumen (Columnne 2 und 3 der folgenden Tabelle) und damit die Producte $p v$ gebildet. Sodann habe ich durch Interpolation nach den Drucken diejenigen Factoren aufgesucht, durch welche die Volumina in den verschiedenen Serien auf nahezu dieselbe Einheit reducirt werden. Die Werthe der so erhaltenen reciproken Volumina δ (Columnne 4) dienten dann als Argument, um die Drucke darzustellen. Die Coëfficienten der schliesslich angenommenen Formel habe ich indessen durch Berechnung der einzelnen Reihen erhalten, sodass die angeführte Reduction nur dazu gedient hat, die Resultate der einzelnen Reihen unmittelbar miteinander vergleichbar zu machen. Die Berechnung nach der Formel:

$$\frac{p}{\delta} = 1,1834 - 0,011\,892\,\delta + 0,000\,033\,3\,\delta^2$$

lässt die in Columnne 5 in Einheiten der fünften Decimale angegebenen Fehler übrig, wenn man berücksichtigt, dass ein constanter Fehler der ganzen Serie der nicht ganz scharf ausgeführten Reduction zuzuschreiben ist.

Die noch vorhandenen Differenzen zeigen in den einzelnen Reihen durchweg einen systematischen Gang. Doch würde eine schärfere Rechnung denselben nicht fortbringen können, wie namentlich die Vergleichung der drei letzten Reihen zeigt. Auch die Berücksichtigung der Temperaturunterschiede für die verschiedenen Reihen kann, wie eine beiläufige Ueberlegung zeigt, das Resultat nicht wesentlich ändern.

Temp.	p	v	δ	$B - R$
	m			
3,27°	0,76470	1939,67	0,6500	+69 ¹⁾
	1,51721	970,09	1,2997	-69
3,31	1,41347	1938,46	1,2071	+ 8
	2,78909	970,02	2,4169	- 8
3,32	2,16454	1939,74	1,8638	+ 3
	4,24716	969,92	3,7274	- 3
3,65	3,18596	1943,20	2,7696	-62
	6,20473	969,95	5,5866	+ 4
	11,28611	506,17	10,6319	+58
(9 _a) 3,56	3,80740	1939,96	3,3282	-32
	7,35897	969,94	6,6544	+15
	11,19607	612,12	10,5479	+17
3,20	4,87741	1939,79	4,3052	-22
	9,33205	969,65	8,6124	-21
	14,42762	591,89	14,1417	+42
3,16	6,82014	1939,21	6,1370	-27
	12,79141	969,82	12,2708	+ 3
	20,28408	553,34	21,5051	+24
3,15	8,39494	1939,66	7,6737	+28
	15,48290	969,79	15,3495	- 4
	20,70732	673,24	22,1107	-24
2,68	9,61798	1935,51	8,8971	+61
	17,45204	969,88	17,7511	-12
	20,74003	777,21	22,1567	-44

Berücksichtigt man, dass in dem oben gegebenen Ausdrucke von p/δ die Grösse δ mit einem willkürlichen Factor behaftet, und dass die Einheit des Druckes 1 m Quecksilber ist, so gibt die Vergleichung mit Formel (13) in den stets benutzten Einheiten als Resultat dieser Versuchsreihe:

$$(10_a) \quad \frac{T_1}{RT} = -0,006452; \quad \frac{T_2}{R^2 T^2} = 0,00001160 \quad \text{bei } 3,2^\circ.$$

Die Methoden, welche Regnault zur Bestimmung des Ausdehnungs-, resp. Spannungscoëfficienten der Gase benutzt hat, kommen, soweit sie nicht schon behandelt sind, darauf zurück, dass das Gas von der Dichte δ und dem Drucke p_0 , welche es bei der Temperatur 0° hatte, auf die Dichte $\delta/(1+k)$ und den Druck p bei einer Temperatur in

1) Die beiden ersten Serien Regnault's sind in diese zusammengezogen.

der Nähe von 100° gebracht wird. Die Drucke p und p_0 und das Verhältniss der Dichten, also die Grösse k , sind durch den Versuch gegeben.

Wendet man auf die beiden Temperaturen die Gleichung (13) an, so erhält man:

$$\frac{p_0}{\delta} = RT_0 + RT_0 T_{1,0} \delta + RT_0 T_{2,0} \delta^2 + RT_0 T_{3,0} \delta^3.$$

$$\frac{p(1+k)}{\delta} = RT + RTT_1 \frac{\delta}{1+k} + RTT_2 \left(\frac{\delta}{1+k} \right)^2 + RTT_3 \left(\frac{\delta}{1+k} \right)^3.$$

Zieht man die erste Gleichung von der letzteren ab und dividirt die Differenz durch die erste Gleichung, so ergibt sich:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{p - p_0 + k p}{p_0 (T - T_0)} \\ & = \frac{1}{T_0} \cdot \frac{1 + \frac{T T_1 - T_0 T_{1,0} (1+k)}{(1+k)(T - T_0)} \delta + \frac{T T_2 - T_0 T_{2,0} (1+k)^2}{(1+k)^2 (T - T_0)} \delta^2 + \frac{T T_3 - T_0 T_{3,0} (1+k)^3}{(1+k)^3 (T - T_0)} \delta^3}{1 + T_{1,0} \delta + T_{2,0} \delta^2 + T_{3,0} \delta^3} \end{aligned} \right.$$

Dies ist die im allgemeinen als Ausdehnungscoefficient bezeichnete und aus den Versuchen berechnete Grösse. Für die Anwendung ist der Ausdruck rechter Hand nach Potenzen von δ zu entwickeln; sodann ist das nicht direct gegebene δ durch p_0 , den Druck bei 0° zu ersetzen. Treibt man diese Entwicklung bis zum dritten Gliede, so ergibt sich:

$$(28) \quad \frac{p - p_0 + k p}{p_0 (T - T_0)} = \frac{1}{T_0} \left\{ 1 + \frac{k p_0}{R T_0} + \frac{\mu p_0^2}{R^2 T_0^2} + \frac{\nu p_0^3}{R^3 T_0^3} \right\};$$

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda &= \frac{T}{T - T_0} \left(\frac{T_1}{1+k} - T_{1,0} \right); \\ \mu &= \frac{T}{T - T_0} \left(\frac{T_2}{(1+k)^2} - T_{2,0} \right) - 2\lambda T_{1,0}; \\ \nu &= \frac{T}{T - T_0} \left(\frac{T_3}{(1+k)^3} - T_{3,0} \right) - 3\mu T_{1,0} - \lambda T_{1,0}^2. \end{aligned} \right.$$

Zwischen denselben Temperaturgrenzen ist daher der Ausdehnungscoefficient noch als Function von dem Anfangsdruck p_0 und vom Verhältniss der beiden Volumina, d. h. von k zu betrachten.

Die gegebenen Formeln lassen sich auf drei der Versuchsreihen Regnault's für Kohlensäure anwenden, und

man erhält aus den Originaldaten Regnault's die in folgender Tabelle zusammengestellten Mittelwerthe:

Siede- temperatur	Ausdehnungs- coëfficient	p_0	k	$B - R$
		m		
99,61°	0,008 691 4	0,5568	0,0156	+ 82
99,89	3 686 7	0,5552	0,0026	+ 40 ¹⁾
99,96	3 688 0	0,7585	0,0026	- 66 ²⁾
99,99	3 754 3	1,7427	0,0026	+ 14
99,93	3 861 8	3,5890	0,0026	- 2 ³⁾
100,23	3 696 3	0,9010	0,0026	- 68

Als Ausdehnungscoëfficienten habe ich die von Regnault berechneten Werthe mit folgenden Correctionen angenommen. Da Regnault die Ausdehnung des Quecksilbers nach Dulong und Petit annahm, und auf dieser der von Regnault angenommene Ausdehnungscoëfficient seiner Glasgefäße beruht, so habe ich sämtliche Werthe der Ausdehnungscoëfficienten um 20 Einheiten der siebenten Stelle vermehrt. Ferner habe ich die drei ersten Bestimmungen um resp. 3, 3 und 4 Einheiten vergrößert, um der Ausdehnung des Ballons durch Vermehrung des Druckes Rechnung zu tragen. Bei der ersten Bestimmung besteht eine gewisse Unklarheit, ob die Reduction der bei der Eispunktsbestimmung emporgehobenen Quecksilbersäule auf 0° von Regnault in richtiger Weise ausgeführt ist; doch habe ich eine betreffende Correction unterlassen.

Der Werth von k in den obigen Bestimmungen ist klein genug, um zu erlauben, dass die von k abhängigen Glieder als Correctionsgrößen betrachtet werden können. Berücksichtigt man nur die ersten Potenzen von p_0 und k , so folgt aus den Gleichungen (28) und (29) der Werth der dem Ausdehnungscoëfficienten zuzufügenden Correctionsgröße gleich $k p_0 T T_1 / 100 R T_0^2$. Ich habe dieselbe zu resp. -5, -1, -1, -2, -5, -1 Einheiten der siebenten Decimale angenommen.

Die corrigirten Werthe des Ausdehnungscoëfficienten

1) Regnault, 1. p. 82; Beschreibung der Methode p. 34.

2) Regnault, 1. p. 83; Methode p. 83.

3) Regnault, 1. p. 111; Methode p. 100.

werden durch $0,003\,649\,8 + 0,000\,059\,0\,p_0$ mit den in der obigen Tabelle unter $B - R$ in Einheiten der siebenten Decimale gegebenen übrig bleibenden Fehlern dargestellt. Man erhält daher als beiläufiges Resultat dieser Bestimmungen in den früheren Einheiten:

$$(11_a) \quad \frac{1}{T_0} = 0,003\,649\,8; \quad \frac{T_{100} - T_{10}}{R T_0} = 0,003\,284.$$

Aus den Gleichungen (3_a) und (5_a) folgen für dieselben Grössen die Werthe $0,003\,648\,9$ und $0,005$.

In den Formeln (28), (29) ist ein Umstand ausser acht gelassen, welcher bei allen Ausdehnungsbestimmungen eine wichtige Rolle spielt. Derselbe besteht darin, dass nicht die ganze Gasmasse den Temperaturen 0 und 100° , sondern ein Theil davon der Zimmertemperatur ausgesetzt ist. Bei den bisher behandelten Versuchen war die Gasmasse von abweichender Temperatur so klein, dass die von Regnault ausgeführte Correction, welche auf der Voraussetzung der Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes beruht, genügte. Es liegen aber auch einige Bestimmungen vor, bei denen die ganze Gasmasse, welche aus einem Glasballon durch dessen Erwärmung von 0 auf 100° bei demselben Drucke austritt, der Zimmertemperatur ausgesetzt war, und welche eine besondere Behandlung erfordern.

Um die Formeln so einfach als irgend möglich zu gestalten, werde ich voraussetzen, dass der Druck des Gases genau derselbe blieb, und dass auch die Temperatur der Gasmasse, soweit sie nicht in dem Ballon auf 0 und 100° gebracht wurde, dieselbe war. δ_0 , δ_{100} , δ seien die Dichten des Gases bei den absoluten Temperaturen T_0 , T_{100} , T , von denen die letzte der Zimmertemperatur entsprechen soll. Dann ist der Werth der von Regnault als Ausdehnungscoefficient berechneten Grösse:

$$(30) \quad \frac{T_0}{100} \frac{\delta_0 - \delta_{100}}{\delta T - T_0 (\delta_0 - \delta_{100})} = \frac{1}{T_0} \{1 + \lambda_1 p + \mu_1 p^2\}.$$

Die Coëfficienten λ_1 und μ_1 ergeben sich, wenn man statt der δ ihre Werthe nach Gleichung (14) einführt und nach Potenzen von p entwickelt zu:

$$(31) \begin{cases} \lambda_1 = \frac{T_{100}}{100 R T_0} \left\{ T_0 \frac{T_{1,100}}{T_{100}} - T_{100} \frac{T_{1,0}}{T_0} + 100 \frac{T_1}{T} \right\} \\ \mu_1 = \frac{T_{100}}{100 R^2 T_0} \left\{ T_0 \frac{T_{2,100} - 2 \frac{T_{1,100}^2}{T_{100}^2}}{T_{100}^2} - T_{100} \frac{T_{2,0} - 2 \frac{T_{1,0}^2}{T_0^2}}{T_0^2} + 100 \frac{T_2 - 2 \frac{T_1^2}{T^2}}{T^2} \right\} \\ \quad - \frac{\lambda_1}{R} \left\{ \frac{T_{1,100}}{T_{100}} + \frac{T_{100}}{T T_0} T_1 - \frac{T_{100}}{T_0^2} T_{1,0} \right\}. \end{cases}$$

Für die beiden Versuchsreihen, welche Regnault nach dieser Methode angestellt hat¹⁾, gelten die folgenden Elemente. Dabei habe ich auch hier den Ausdehnungscoefficienten um 20 Einheiten vergrößert.

(12 _a)	Ausdehnungs- coefficient	ρ	Zimmer- temperatur	Siede- temperatur
		^m		
	0,003 711 9	0,756	18,9°	99,85°
	0,003 847 5	2,525	17,8	99,59

Die Resultate können nicht gut für sich allein verwerthet werden.

Hiermit sind die von Regnault in seinem Hauptwerke mitgetheilten Versuche über Kohlensäure erschöpft, soweit wenigstens, als dieselben sich auf Zustandsänderungen des Gases beziehen, bei denen die Wärmemenge unberücksichtigt bleibt, die erforderlich ist, um die Zustandsänderung herbeizuführen. Die Versuche gestatten die Berechnung der Werthe von R , d. h. der theoretischen Dichte der Kohlensäure²⁾, von T_0 , d. h. der absoluten Temperatur des Eispunktes und einiger Werthe der Temperaturfunction T_1 . Um aber den vollen Nutzen aus denselben ziehen zu können, ist eine angenäherte Kenntniss derjenigen Grössen erforderlich, deren Einfluss auf die Resultate zu gering oder zu wenig veränderlich ist, um aus denselben mit Sicherheit bestimmt werden zu können, aber doch gross genug, um dieselben merklich zu beeinflussen. Wir gehen daher auf die Untersuchungen näher ein, welche bei grösseren Dichten angestellt sind.

1) Regnault 1. p. 83 u. 116; Methode p. 59 u. 112.

2) Wie schon andere, hat auch Clarke, Phil. Mag. (5) 12. p. 101. 1881 die Regnault'schen Bestimmungen der Gasdichten benutzt, um das Verhältniss der Atomgewichte der betreffenden Gase abzuleiten, ist dabei aber von der Dichte beim Atmosphärendruck ausgegangen. Die Reduction auf unendlich geringen Druck wird um so merklicher, als sie für Wasserstoff mit dem entgegengesetzten Zeichen auftritt als bei den anderen Gasen.