

Ueber die

## Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei Gasen.

Von

Moriz Kuhn.

### I.

Die in der Erfahrung begründete Unterscheidung des Spannungs- und Ausdehnungscoefficienten führt auf die Unhaltbarkeit des combinirten Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes.

Die Abhängigkeit der den Zustand eines Gases bestimmenden Größen: des Druckes  $p$ , des Volumens  $v$ , und der Temperatur  $t$ , fand bis gegenwärtig ihren Ausdruck in dem Mariotte'schen<sup>1)</sup> und Gay-Lussac'schen Gesetze, und zwar galt für gleichbleibendes Volumen die Formel:

$$p:p' = (1 + \alpha t):(1 + \alpha t') \quad 1)$$

für unveränderten Druck:

$$v:v' = (1 + \alpha t):(1 + \alpha t') \quad 2)$$

und endlich für constante Temperatur:

$$p:p' = v':v \quad 3)$$

Unter  $\alpha$  sei der sogenannte Ausdehnungscoefficient verstanden.

<sup>1)</sup> Der Satz, welcher aussagt, daß die permanenten wie auch die coercibeln Gase, letztere so lange sie noch genügend weit von ihrem Condensationspunkte entfernt sind, das Volumen, unter sonst gleichen Umständen, im umgekehrten Verhältnisse des äußeren Druckes ändern, wird zufolge neuerer Nachweise öfters auch das Boyle'sche oder auch Townley'sche Gesetz genannt; hier soll jedoch die obige, immer noch üblichere Bezeichnung gebraucht werden.

Obwol diese drei Proportionen nicht unmittelbar mit einander vereinigt werden dürfen, da sie bloß unter Bedingungen Anwendung finden, wovon je eine die beiden andern ausschließt, so ist doch leicht zu erkennen, daß jede dieser Formeln in der richtigen Zusammenfassung der beiden andern bereits enthalten ist. Jede solche Verbindung liefert nämlich zwischen den zusammengehörigen Größen  $p$ ,  $v$ ,  $t$  und  $p'$ ,  $v'$ ,  $t'$  eines und desselben Gasquantums immer die allgemeinere Relation:

$$pv:p'v' = (1 + \alpha t):(1 + \alpha t') \quad 4)$$

oder:

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = \frac{p'v'}{1 + \alpha t'} = \text{Const.} \quad 5)$$

Diese letzte Beziehung, welche gewöhnlich der Ausdruck für das vereinigte Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz genannt wird, beherrscht bis heute, wenn gleich nicht ganz unangefochten, doch noch immer alle theoretischen Untersuchungen über die Gase. Man beachtete jedoch viel zu wenig, daß sie nur dann vollkommen gültig sein kann, wenn auch alle Bedingungen, welche bei ihrer Ableitung vorausgesetzt wurden, erfüllt werden. Eine solche Bedingung ist die Annahme der absoluten Gleichheit des sogenannten Ausdehnungscoefficienten  $\alpha$  im 1. Falle, also bei constantem Volumen mit jenem im 2. Falle, also bei constantem Druck. Die hierauf bezüglichen Unter-

suchungen, namentlich jene von Regnault<sup>1)</sup> haben aber im Gegentheile dargethan, daß der Coefficient für die Druckänderung bei constantem Volumen, welcher im Folgenden Spannungscoefficient genannt werden soll, einen merklich anderen Wert besitzt, als jener der Volumsänderung bei constantem Druck, welchem die Bezeichnung Ausdehnungscoefficient in eigentlicher Bedeutung zufällt. Es ist auch im Voraus und ohne besondere Annahme theoretisch durchaus nicht einleuchtend, warum diese beiden, in ihrer Bedeutung wesentlich verschiedenen Größen gleich sein sollen.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung beider Coefficienten nach den Bestimmungen Regnault's.<sup>2)</sup> Zur besseren Unterscheidung mögen dieselben beziehungsweise mit  $\alpha_s$  und  $\alpha_a$  bezeichnet werden.

Name des Gases	Spannungscoefficient $\alpha_s =$	Ausdehnungscoefficient $\alpha_a =$
Wasserstoff . . . . .	0.003667	0.003661
Atmosphärische Luft . . .	3665	3670
Stickstoff . . . . .	3668	3671
Kohlenoxyd . . . . .	3667	3669
Kohlensäure . . . . .	3688	3710
Stickstoffoxydul . . . . .	3676	3719
Schweflige Säure . . . . .	3845	3903
Cyngas . . . . .	3829	3877

Der Ausdehnungscoefficient für Stickstoff wurde von Regnault nicht ermittelt, weshalb hier zum Behufe späterer Vergleichung vorläufig ein von Schröder van der Kolk<sup>3)</sup> auf theoretischem Wege gefundener Wert eingestellt wurde.

Führt man diese Resultate der Beobachtung in die Formeln 1) und 2) ein, so wird:

$$p:p' = (1 + \alpha_s t):(1 + \alpha_s t') \quad 6)$$

$$v:v' = (1 + \alpha_a t):(1 + \alpha_a t') \quad 7)$$

<sup>1)</sup> Regnault. Relation des expériences etc. Premier mémoire. Mémoires de l'académie. T. XXI.  
<sup>2)</sup> A. a. O., S. 91.  
<sup>3)</sup> Schröder. Ueber die Abweichung der wirklichen Gase vom Mariotte'schen Gesetze. Pogg. Ann. CXVI, S. 429.

während die dritte Proportion:

$$p:p' = v':v \quad 8)$$

hierdurch noch unbeeinflusst bleibt. Die richtige Verbindung der drei letzten Relationen kann aber jetzt nicht mehr zu identischen Ausdrücken führen; man erhält nämlich: aus 6) und 8):

$$pv:p'v' = (1 + \alpha_s t):(1 + \alpha_s t') \quad 9)$$

aus 7) und 8):

$$pv:p'v' = (1 + \alpha_a t):(1 + \alpha_a t') \quad 10)$$

aus 6) und 7):

$$pv:p'v' = \frac{1 + \alpha_s t}{1 + \alpha_a t} : \frac{1 + \alpha_s t'}{1 + \alpha_a t'} \quad 11)$$

oder:

$$pv:p'v' = \frac{1 + \alpha_s t}{1 + \alpha_s t'} : \frac{1 + \alpha_a t}{1 + \alpha_a t'} \quad 12)$$

je nachdem man bei der letzten Vereinigung die Temperatur  $\tau$ , welche zu  $p$  und  $v'$  oder jene  $\tau'$ , welche zu  $p'$  und  $v$  gehört in die Rechnung einführt. Der Widerspruch in den Resultaten 9) und 10) deutet darauf hin, daß die gleichzeitige Annahme des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes eine Verschiedenheit der beiden Coefficienten  $\alpha_s$  und  $\alpha_a$  ausschließt. Aus den beiden Proportionen 11) und 12), und zwar aus jeder derselben, ist ersichtlich, daß das Mariotte'sche Gesetz neben der Anwendbarkeit der Gay-Lussac'schen Formel, als Spannungs- und Ausdehnungsgesetz, jedoch bei gleichzeitiger Annahme zweier verschiedener Coefficienten, nicht bestehen kann. Alle vier Resultate fallen aber, wie man leicht überblickt, wieder in eines zusammen, sobald man voraussetzen darf, es sei:

$$\alpha_s = \alpha_a = \alpha$$

man gelangt sodann wieder auf die Gleichung 5):

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = \frac{p'v'}{1 + \alpha t'}$$

Das Ergebnis der vorhergehenden Prüfung kann um so weniger überraschen, als es eine längst bekannte Thatsache ist, daß Luftthermometer mit constantem Volumen stets andere Temperatursangaben liefern, als Luftthermometer mit constantem Druck, und daß namentlich das Mariotte'sche Gesetz sich bei keinem der bekannten Gase bestätigt. Man hat auch bereits die verschiedenartigsten Wege eingeschlagen, um besser mit der Erfahrung übereinstimmende



Formeln abzuleiten; fast in allen Fällen ging man jedoch von dem Grundgedanken aus, die beiden Fundamentalsätze über die Gase wenigstens ihrer Form nach zu erhalten und beschränkte sich größtentheils darauf, bloß Correctionen an der Grundformel anzubringen; man sah sich genötigt den Begriff des ideellen Gases aufzustellen, d. i. eines solchen, welches das Mariotte'sche Gesetz befolgt, eine Eigenschaft, die indess keiner der bekannten Luftarten auch nur zufällig bei allen Wärmegraden zukömmt, weshalb man die letzteren kurz wirkliche Gase nannte. Hierdurch verloren aber die Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Formel die Bedeutung, der Ausdruck eines Naturgesetzes zu sein und wurden zu Näherungsformeln.

Im Folgenden soll nun zunächst die Unvereinbarkeit der beiden Gesetze mit der von Regnault constatirten Thatsache der Verschiedenheit des Spannungs- und Ausdehnungscoefficienten mit noch viel größerer Evidenz dargethan werden, und zwar durch eine Methode, welche gleichzeitig den Versuch ermöglicht, eine der Erfahrung viel mehr anpassende Beziehung zwischen  $p$ ,  $v$  und  $t$  in geschlossener Form herzustellen.

Nimmt man an, es könne diese Beziehung zwischen den Bestimmungsstücken des Zustandes eines Gases dargestellt werden durch eine einzige Funktion:

$$t = f(p, v) \quad 13)$$

dann muß:

$$dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp + \left(\frac{dt}{dv}\right) dv \quad 14)$$

Soll nun den Forderungen in 6) und 7) gleichzeitig entsprochen werden, so kann man setzen:

bei constantem Volumen  $v$ :

$$\frac{p}{1 + \alpha_s t} = \frac{p'}{1 + \alpha_s t'}$$

und bei constantem Druck  $p$ :

$$\frac{v}{1 + \alpha_a t} = \frac{v'}{1 + \alpha_a t'}$$

wobei  $\frac{p'}{1 + \alpha_s t'}$  als reine Funktion von  $v$  und  $\frac{v'}{1 + \alpha_a t'}$  als eine solche von  $p$  zu betrachten ist, welche im Sinne der gestellten Forderung als willkürliche Constanten  $C_v$  und  $C_p$  aufzufassen sind. Es ist also:

$$\frac{p}{1 + \alpha_s t} = C_v \quad \text{und} \quad \frac{v}{1 + \alpha_a t} = C_p$$

Hieraus erhält man durch partielle Differenziation der Temperatur  $t$  beziehungsweise nach  $p$  und  $v$ :

$$(1 + \alpha_s t) - \alpha_s p \left(\frac{dt}{dp}\right) = 0$$

$$(1 + \alpha_a t) - \alpha_a v \left(\frac{dt}{dv}\right) = 0$$

oder:

$$\left(\frac{dt}{dp}\right) = \frac{1 + \alpha_s t}{\alpha_s p} \quad \text{und} \quad \left(\frac{dt}{dv}\right) = \frac{1 + \alpha_a t}{\alpha_a v}$$

wodurch man auf die Differenzialgleichung:

$$dt = \frac{1 + \alpha_s t}{\alpha_s p} dp + \frac{1 + \alpha_a t}{\alpha_a v} dv \quad 14 a)$$

gelangt. Wie man sich leicht überzeugen kann, entspricht derselben nur dann ein Integral, wenn  $\alpha_s = \alpha_a = \alpha$  ist; denn schreibt man obige Gleichung in der Form:

$$dt = P dp + V dv$$

so muß, damit dieselbe überhaupt integrabel sei, die Bedingung:

$$\left(\frac{dP}{dv}\right) + \left(\frac{dV}{dt}\right) \cdot \left(\frac{dt}{dv}\right) = \left(\frac{dV}{dp}\right) + \left(\frac{dP}{dt}\right) \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$$

oder:

$$\left(\frac{dP}{dv}\right) + v \cdot \left(\frac{dP}{dt}\right) = \left(\frac{dV}{dp}\right) + P \left(\frac{dV}{dt}\right)$$

erfüllt sein, was zur Bestimmungsgleichung nach  $\alpha_s$  und  $\alpha_a$ :

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{1 + \alpha_a t}{\alpha_a v} = \frac{1}{v} \cdot \frac{1 + \alpha_s t}{\alpha_s p}$$

und durch Vereinfachung zur Gleichung:

$$\frac{1 + \alpha_a t}{\alpha_a} = \frac{1 + \alpha_s t}{\alpha_s}$$

führt, welche bloß dann für jeden beliebigen Wert von  $t$  Bestand hat, wenn  $\alpha_s = \alpha_a = \alpha$  ist; dann wird aber aus 14 a):

$$\frac{\alpha dt}{1 + \alpha t} = \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v}$$

also:

$$\log C(1 + \alpha t) = \log pv^1$$

oder:

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = C$$

<sup>1)</sup> In dieser Abhandlung soll der natürliche Logarithmus einer Größe durch das Symbol  $\log$ , der Briggs'sche Logarithmus dagegen mit  $\text{Log}$  bezeichnet werden.

wodurch man naturgemäß wieder zur Gleichung 5) gelangt ist. Die Forderungen, welche in 6) und 7) gestellt wurden, sind somit dem Vorgehenden zufolge nicht zulässig, d. h. die Gay-Lussac'sche Formel kann, solange man zwei verschiedene Coefficienten für die Spannungs- und Volumsveränderung zu constatiren vermag, keine Giltigkeit haben; auch selbst dann nicht, wenn man noch nicht verlangt, daß auch der Mariotte'schen Formel Genüge geschehen soll. Hingegen würde allerdings bei Gleichheit der beiden Werte für  $\alpha_s$  und  $\alpha_a$ , durch die Anwendung des Gay-Lussac'schen Gesetzes sowol auf Druck- als auch auf Volumsänderung, die Formeln nach Mariotte sich als reine Consequenz ergeben, denn das unter der beschränkenden Annahme erhaltene Integral gibt für gleichbleibende Temperatur:

$$pv = \text{Const.}$$

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man durch Verbindung der Forderungen in 6) und 8), respective 7) und 8). Es ist nämlich bei constantem Volumen  $v$ :

$$\frac{p}{1 + \alpha_s t} = C_v$$

bei constanter Temperatur  $t$ :

$$pv = C_v$$

Würde die verlangte Funktion durch:

$$p = f'(v, t) \quad 15)$$

dargestellt werden können, dann müßte:

$$dp = \left(\frac{dp}{dt}\right) dt + \left(\frac{dp}{dv}\right) dv \quad 16)$$

und da aus den obigen zwei Gleichungen folgt:

$$(1 + \alpha_s t) \left(\frac{dp}{dt}\right) - \alpha_s p = 0 \quad \text{und} \quad v \left(\frac{dp}{dv}\right) + p = 0$$

oder:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{\alpha_s p}{1 + \alpha_s t} \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp}{dv}\right) = -\frac{p}{v},$$

so erhält man als Differenzialgleichung:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha_s dt}{1 + \alpha_s t} - \frac{dv}{v}, \quad 16 a)$$

welcher das Integral:

$$\log p = \log \frac{C(1 + \alpha_s t)}{v} \quad \text{oder} \quad pv = C(1 + \alpha_s t)$$

entspricht, so daß man auch durch diese Art der Verbindung von 6) und 8) wieder die Gleichung 9):

$$\frac{pv}{1 + \alpha_s t} = C$$

erhält. Da jedoch eine ähnliche Vereinigung von 7) und 8) notwendig:

$$\frac{pv}{1 + \alpha_a t} = C$$

also die Gleichung 10) als Resultat ergeben muß, so ist hiemit ebenfalls dargethan, daß nur die Annahme  $\alpha_s = \alpha_a = \alpha$  allen übrigen Voraussetzungen gerecht zu werden vermag.

## II.

**Natürliche Auffassung des Zusammenhanges zwischen Volumen und Temperatur, wodurch sich eine geänderte Dilatationsformel überhaupt und speciell für Gase als Ersatz des Gay-Lussac'schen Gesetzes in dessen Anwendung auf Volumsveränderung ergibt.**

Die Ursache der früher constatirten Widersprüche darf, wie sich bei eingehender Prüfung der Regnault'schen Beobachtungen gezeigt hat, keinesfalls auf Rechnung der allerdings unvermeidlichen Fehler der experimentellen Bestimmungen gesetzt werden; sie liegt vielmehr in den unnatürlichen Voraussetzungen, welche schon mit der Aufstellung der Gay-Lussac'schen Formel für die Volumsänderung, also eigentlich mit der Wahl des Temperaturmaßes angenommen wurden, was hiemit nachgewiesen werden soll.

Um die eben ausgesprochene Behauptung zu begründen, ist es demnach vor Allem geboten, die heute angewendete Dilatationsformel in der allgemeinsten Bedeutung auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Der gewöhnlich gebrauchte mathematische Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem Volumen (respective den Dimensionen) eines Körpers und dessen Wärmezustand<sup>1)</sup> heißt:

$$v = v_0(1 + \alpha t) \quad \text{oder} \quad v - v_0 = v_0 \alpha t. \quad 17)$$

<sup>1)</sup> Dem Begriffe Wärmezustand muß wol im weitesten Sinne eine ziemlich complicirte Bedeutung beigelegt werden; hier kann selbstverständlich nur der die Volumsveränderung unmittelbar bedingende Theil des Wärmezustandes gemeint sein.



In diesen Formeln bedeutet  $v_0$  das Volumen des betreffenden Körpers bei der Temperatur des schmelzenden Eises, welche zugleich als Ausgangspunkt für die Messungen der Wärmezustände angenommen wird, für die also  $t = 0$  zu setzen ist;  $t$  und  $v$  sind die zusammengehörigen Werte der Temperatur und des Volumens in irgend einem Falle; alle übrigen, das Volumen etwa beeinflussenden Umstände sind dabei als nicht geändert anzusehen. Ferner ist der sogenannte Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  eine Größe, deren Bedeutung sich aus 17) unmittelbar ergibt, sobald man über das Temperaturmaß irgend einen bestimmten Grundsatz aufgestellt hat; es wird dann  $\alpha$  als diejenige Zahl aufgefaßt, die angibt, um welchen Bruchtheil des ursprünglichen Volumens  $v_0$  sich der Körper im Durchschnitt, für je einen Grad der Temperaturänderung von 0 bis  $t$ , ausdehnt; denn aus 17) folgt bloß:

$$\alpha = \frac{v - v_0}{v_0 t} \quad 17 a)$$

Erweist sich dieser Wert für alle möglichen Intervalle der Temperatur als constant, dann ist  $\alpha$  ein Ausdehnungskoeffizient in der eigentlichsten Bedeutung; in sehr vielen Fällen findet man jedoch, daß  $\alpha$  selbst wieder mit dem Wert des Temperaturintervalls veränderlich, also Funktion von  $t$  ist.

Um nun, wie vorhin als unumgänglich notwendig erkannt wurde, einen Grundsatz für die Temperaturmessung aufstellen zu können, muß man im Voraus eine Annahme machen über die Eigenschaft des Ausdehnungskoeffizienten irgend eines Körpers; denn mit der Temperatur  $t$  kann nur dann ein bestimmter Quantitätsbegriff verbunden sein, wenn in:

$$t = \frac{v - v_0}{\alpha v_0} \quad 17 b)$$

auch der Ausdruck rechts vom Gleichheitszeichen etwas ganz Bestimmtes vorstellt.

Es werde also etwa  $\alpha$  für irgend einen Körper als constant betrachtet, wie dies für das Gesetz der Dilatation bei Gasen angenommen wird, oder eigentlicher, man setze vorläufig bloß voraus, es existire ein Körper, dessen Ausdehnung durch die Wärme dieser Annahme unterworfen, auf ein naturgemäßes oder bequemes Temperaturmaß führen würde. Ferner soll für den Wärmezustand des unter gewissen Bedingungen siedenden Wassers, wie üblich  $t = 100$  gesetzt werden

dann ist, wenn  $v_s$  das Volumen für diese Temperatur vorstellt:

$$v_s = v_0 (1 + 100 \alpha) \text{ oder } v_s - v_0 = v_0 \cdot 100 \alpha. \quad 18)$$

Hieraus folgt nun erstens aus 17 a) ein bestimmter Wert für die Constante  $\alpha$ , nämlich:

$$\alpha = \frac{v_s - v_0}{100 v_0} \quad 19)$$

und weiters ist dadurch schon, was nicht übersehen werden darf, das Maß der Temperatur definiert, denn man hat nun aus 17 b) und 19):

$$t = 100 \frac{v - v_0}{v_s - v_0} \quad 20)$$

Es entspricht jetzt, jedem Werte des Volumens  $v$  eines Körpers von der Eigenschaft, wie der oben angenommene, auch ein nach 20) bestimmter Wert der Temperatur  $t$ ; ein solcher Körper ist somit gleichzeitig — wenigstens theoretisch — geeignet, als thermometrische Substanz gewählt zu werden, und alle auf Grund seiner Volumsveränderung vorgenommenen Bestimmungen werden in demselben Maße brauchbar sein, in welchem die auf  $\alpha$  bezüglichen Annahmen naturgemäß sind. Niemals darf man aber darauf vergessen, daß der ursprünglich unbestimmte Quantitätsbegriff der Wärme, welchen wir Temperatur nennen, durch die obige oder durch ähnliche Annahmen einer gewissen mathematischen, jedoch mehr oder weniger willkürlichen Definition unterworfen wurde.

Aus 17) und 18) folgt auch:

$$\frac{v}{v_s} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha 100} = 1 + \frac{\alpha (t - 100)}{1 + \alpha 100}$$

oder  $t - 100 = \tau$  gesetzt:

$$v = v_s \left( 1 + \alpha \tau \cdot \frac{1}{1 + \alpha 100} \right) = v_s (1 + \beta \tau) \quad 21)$$

eine Formel, welche anzuwenden ist, wenn man z. B. die Siedetemperatur des Wassers als Ausgangspunkt für die Zählung der Wärmegrade und das derselben entsprechende Volumen des Körpers  $v_s$  als Anfangs- oder Vergleichsvolumen wählt. Die Anwendung der Formel:

$$v = v_s (1 + \alpha \tau) \quad 22)$$

würde also eine Vernachlässigung in sich schließen, welche ausgedrückt wird durch:

$$-\alpha \tau v_s (\alpha 100 - \alpha^2 100^2 + \alpha^3 100^3 - \dots)$$

mithin ist eine Substituierung der Formel 22) an Stelle von 17) theoretisch unstatthaft.

Hieraus geht ferner hervor, daß die Volumseinheit des Körpers, entsprechend der Temperatur des schmelzenden Eises, durch Erhöhung der Temperatur von 0° auf 1° um den Bruchtheil  $\alpha$ , die Volumseinheit bei der Temperatur des siedenden Wassers, in Folge einer gleichwertigen Erhöhung, also von 100° auf 101°, hingegen um einen andern Bruchtheil  $\beta$  des unmittelbar vorher eingenommenen Rauminhaltes  $v_s$  ausgedehnt wird; denn es ist:

$$\frac{v_1}{v_0} - 1 = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{v_{101}}{v_{100}} - 1 = \beta$$

wo:

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + 100\alpha}$$

gesetzt werden soll, also im vorliegenden Falle  $\beta$  kleiner als  $\alpha$  ausfällt.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen, wie noch allgemeiner aus den beiden zugleich mit 17) bestehenden Gleichungen:

$$\frac{dv}{dt} = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{dv}{v} = \frac{\alpha}{1 + \alpha t}$$

geht hervor, daß der Ausdehnungscoefficient von dem Anfangs- oder Vergleichsvolumen abhängig ist, und demnach streng genommen definirt werden muß, als eine Zahl, die angibt, um welchen Bruchtheil desjenigen Volumens, von dessen zugehörigen Wärmezustand die Temperaturszählung beginnt, sich der betreffende Körper für einen Grad ausdehnt — eine Annahme die offenbar mehr oder minder unnatürlich ist.

Ganz genau dieselben Einwendungen können erhoben werden, wenn man, wie dies oft geschieht,  $\alpha$  selbst wieder als eine solche Funktion von  $t$  betrachtet, nämlich wenn man:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 t + \alpha_3 t^2 + \alpha_4 t^3 + \dots$$

setzt, wodurch:

$$v = v_0 (1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3 + \dots)$$

wird; so lange wenigstens, als nicht zwischen  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  u. s. w. gewisse, im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung, sich von selbst ergebende Bedingungen gestellt werden, welche die Unnatürlichkeit

der Annahme, alle Volumen von jenem bei der Temperatur des schmelzenden Eises abzuleiten, wieder aufheben.

Geht man hingegen von dem Grundgedanken aus, daß der zum Ausgangspunkt gewählte Zustand gleichgültig bleiben muß, so ist es naturgemäß als einfachstes Ausdehnungsgesetz anzunehmen: die sehr kleine Temperatursänderung werde, als Ursache der Ausdehnung, der Volumsveränderung direct, dem bereits unmittelbar vorher eingenommenen Volumen aber umgekehrt proportional zu setzen sein. Auf diese Weise gelangt man zu der Gleichung:

$$dt : \delta t' = \frac{dv}{v} : \frac{\delta v'}{v'} \quad 23)$$

oder:

$$\frac{dv}{v dt} = \frac{\delta v'}{v' \delta t'} = b$$

worin  $b$  eine Constante ist und der Temperatur, des nun geänderten Temperaturmaßes wegen, eine andere Bedeutung beigelegt werden muß. Die so erhaltene Differenzialgleichung:

$$\frac{dv}{v} = b dt \quad 24)$$

gibt integrirt:

$$\log v = bt + c$$

oder:

$$v = e^{(bt+c)} = e^c e^{bt} = a e^{bt},$$

worin also  $e^c = a$  gesetzt wurde. Für  $t = 0$  wird  $a = v_0$ , demnach ist:

$$v = v_0 e^{bt}. \quad 25)$$

Das Auftreten von  $v_0$  in der letzterhaltenen Formel ist mit den oben ausgesprochenen Behauptungen durchaus nicht im Widerspruch, wie übrigens, obwol bereits aus der Form der Differenzialgleichung 24) ersichtlich auch nach Folgendem erhellt.

Setzt man nämlich wieder für die Temperatur des siedenden Wassers  $t = 100$  und bezeichnet mit  $v_s$  das ihr entsprechende Volumen, was mit Rücksicht

<sup>1)</sup> Diese Voraussetzung kommt auch gleich derjenigen, daß selbst bei verschiedenen Wärmezuständen, für gleiche Temperatursänderungen, die Volumsänderungen den jeweiligen Volumen proportional sind.



auf die vorläufig noch unbestimmte Constante  $b$  gestattet ist, so muß auch die Gleichung:

$$v_s = v_0 e^{b \cdot 100} \quad (26)$$

gelten, durch welche Wahl nun  $b$  allerdings bereits einen bestimmten Wert erhält und in Folge welcher mit gleichzeitiger Berücksichtigung von 25) auch schon eine neue Einheit des Temperaturmaßes eingeführt wurde.

Die Vergleichung von 25) und 26) liefert:

$$\frac{v}{v_s} = e^{b(t-100)}$$

Zählt man die Temperatur vom Siedepunkt des Wassers ausgehend und bezeichnet den neuen Wert mit  $\tau$ , dann ist:

$$\tau = t - 100 \quad \text{und} \quad v = v_s e^{b\tau} \quad (27)$$

Da ähnlich, wie  $v_s$ , auch ein anderes Anfangsvolumen gewählt werden kann, ohne die Form der Funktion oder den Wert der Constanten ändern oder erst eine Vernachlässigung zulassen zu müssen, so ist hiemit wol genügend die Berechtigung der eben zu Grunde gelegten Vorstellungsweise dargethan.

Mit der Annahme:

$$\frac{dv}{v} = b dt,$$

wobei  $b$  als constant betrachtet wurde, ist jedoch bloß ein specieller Fall erledigt. Diese einfachste Voraussetzung ist nicht notwendig geboten, sondern man wird vielmehr um die Allgemeinheit nicht zu beeinträchtigen a priori annehmen müssen, daß die bereits vorhandene Temperatur selbst wieder von Einfluß auf die Größe, der eine gewisse Volumsveränderung herbeiführenden Temperaturänderung sein kann. Die sehr kleinen Werte dieser letzteren werden also im Allgemeinen proportional sein einer gewissen, von der materiellen Beschaffenheit des Körpers und sonstigen Einfluß nehmenden Umständen abhängigen Funktion des bereits bestehenden Wärmezustandes. In Bezug auf das Volumen haben aber immer noch, und zwar einzig und allein die früher aufgestellten Grundsätze zu gelten. Man wird demnach allgemein setzen müssen:

$$dt : dt' = \varphi(t) \frac{dv}{v} : \varphi(t') \frac{dv'}{v'}$$

oder:

$$\frac{\varphi(t) dv}{v dt} = \frac{\varphi(t') dv'}{v' dt'} = k.$$

Die hieraus resultirende Differenzialgleichung ist somit:

$$\frac{dv}{v} = \frac{k \cdot dt}{\varphi(t)} = \psi(t) dt \quad (28)$$

wobei  $\frac{k}{\varphi(t)} = \psi(t)$  gesetzt worden ist, was wegen der Unbestimmtheit von  $k$ ,  $\varphi(t)$  und  $\psi(t)$  gestattet ist. Die Integration der Gleichung 28) gibt:

$$\log v = \int \psi(t) dt = \chi(t)$$

oder:

$$v = e^{\chi(t)}. \quad (29)$$

Setzt man für  $t = t_0$ ,  $v = v_0$ , so findet man:

$$v_0 = e^{\chi(t_0)}$$

$$v = v_0 \frac{e^{\chi(t)}}{e^{\chi(t_0)}} \quad (30)$$

wobei man auch für  $e^{-\chi(t_0)}$ , weil diese Größe in einem bestimmten Falle constant ist, etwa  $a$  schreiben kann, in Folge dessen sich die Gleichung 30) auch in der Form:

$$v = a v_0 e^{\chi(t)} \quad \text{oder} \quad v = v_0 e^{\mu(t)} \quad (31)$$

ansetzen läßt. Zwischen  $\chi(t)$  und  $\mu(t)$  besteht dann, wie leicht einzusehen ist, die Beziehung:

$$\mu(t) = \chi(t) + \log a.$$

Wieferr nun  $\varphi(t)$  nicht etwa ursprünglich als bekannt angenommen werden kann, bleibt es wol Aufgabe der experimentellen Untersuchung, die damit zusammenhängende Funktion  $\chi(t)$  näher zu bestimmen, nichtsdestoweniger läßt sich auch schon im Voraus manche wichtige Frage hierüber mit einiger Wahrscheinlichkeit entscheiden.

So könnte z. B. der in der Differenzialgleichung 28) vorkommende Proportionalfaktor:

$$\frac{k}{\varphi(t)} = \psi(t)$$

etwa eine constante Größe sein, wenn die Moleküle des Körpers sich bereits außerhalb der Wirkungssphäre aller übrigen Theilchen befinden. Dies ist aber nur der Fall für die gasförmigen Körper, so lange sie noch von ihrem Condensationspunkte genügend weit entfernt sind. Für die starren und tropfbarflüssigen Körper hingegen, wie auch für Gase und

Dämpfe in dem erwähnten Ausnahmefalle, wird sich dann  $\psi(t)$  nicht als constant erweisen. Immerhin ist es von Interesse zu untersuchen, auf welche Consequenzen eine solche einfache Annahme für die Gase führt.

### III.

**Ableitung der Beziehung zwischen Spannkraft, Volumen und Temperatur für Gase, unter der vorläufigen Annahme, daß das Gay-Lussac'sche Gesetz auch in seiner Anwendung auf Druckänderung in erster Annäherung durch eine der früher entwickelten Dilatationsformel ähnliche Expansionsformel ersetzt werden könne.**

Die aufgestellten Behauptungen finden, wie weiter gezeigt werden soll, in der That mehrfach Bestätigung, wenigstens insoferne, als sich die daraus ergebenden Folgerungen viel besser als das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz den Erfahrungen anschließen.

Da es nach dem Vorausgehenden selbstverständlich ist, daß auch die durch Erwärmung bewirkte unendlich kleine Druckzunahme bei Gasen, während das Volumen constant erhalten bleibt, nicht auf einen bestimmten Anfangswert, sondern naturgemäßer auf den jeweiligen Druck zu beziehen ist, so gelten mit Rücksicht auf die von Regnault festgestellte Verschiedenheit des Spannungs- und Ausdehnungscoefficienten die beiden partiellen Differenzialgleichungen:

$$\text{für } v \text{ constant,} \quad dp = \alpha_p p dt \quad 32 a)$$

$$\text{für } p \text{ constant,} \quad dv = \alpha_v v dt, \quad 32 b)$$

worin um Verwechslungen zu vermeiden, der etwas geänderten Bedeutung wegen, für den Spannungscoefficienten  $\alpha_p$ , für den Ausdehnungscoefficienten  $\alpha_v$  und für die Temperatur  $t$  gesetzt wurde. Die allgemeine Gleichung 14) für das totale Differenzial der Temperatur geht daher über in:

$$\begin{aligned} dt &= \frac{dp}{\alpha_p p} + \frac{dv}{\alpha_v v} = \\ &= \frac{1}{\alpha_v \alpha_p} \left( \frac{\alpha_v dp}{p} + \frac{\alpha_p dv}{v} \right). \quad 33) \end{aligned}$$

Hiebei mögen  $\alpha_p$  und  $\alpha_v$ , der einfachsten, jedoch keineswegs, am wenigsten für  $\alpha_p$  notwendig gebotenen Voraussetzung entsprechend, vorläufig als constant betrachtet werden.

Die sodann augenblicklich ersichtliche Integrabilität dieser Gleichung sagt zunächst schon aus, daß die hier entwickelte Vorstellungsweise mit der Existenz zweier verschiedenen Werte für den Spannungs- und Ausdehnungscoefficienten nicht im Widerspruch steht, während sich, wie gezeigt wurde, das Gay-Lussac'sche Gesetz damit durchaus nicht vereinbaren läßt.

Auch die Verbindung der oben benützten Exponentialformel für die Volumsänderung mit der gewöhnlichen arithmetischen Formel für die Spannungsänderung, wenn man die letztere durchaus beibehalten wollte, liefert eine Differenzialgleichung, welche nicht integrabel ist.

Durch Vollführung der Integration der Gleichung 33) erhält man:

$$\alpha_v \alpha_p t = \log \frac{p^{\alpha_v} v^{\alpha_p}}{C}.$$

Bezeichnet  $v_0$  das Volumen für  $t=0$  und einen bestimmten anfänglichen Druck  $p = p_0$ , so erhält man für die Integrationsconstante:

$$C = p_0^{\alpha_v} v_0^{\alpha_p}$$

also:

$$\alpha_v \alpha_p t = \log \frac{p^{\alpha_v} v^{\alpha_p}}{p_0^{\alpha_v} v_0^{\alpha_p}}$$

oder:

$$p^{\alpha_v} v^{\alpha_p} = p_0^{\alpha_v} v_0^{\alpha_p} e^{\alpha_v \alpha_p t}. \quad 34)$$

Diese Gleichung ist der unter den oben gestellten Bedingungen sich ergebende mathematische Ausdruck der Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur für Gase und Dämpfe, falls sie noch genügend weit von ihrem Condensationspunkte entfernt sind.

Um die Verification dieser Formel vornehmen zu können, ist es notwendig in Erinnerung zu bringen, daß die Temperatur in anderer Weise, als bisher zu messen ist, und daß in Folge dessen auch die Werte von  $\alpha_p$  und  $\alpha_v$  etwas anders ausfallen müssen, als jene von  $\alpha_s$  und  $\alpha_a$ , welche unmittelbar den Resultaten von Regnault entlehnt wurden und in der eingangs gegebenen Tabelle eingetragen erscheinen. Da unter



allen Gasen die atmosphärische Luft das größte Interesse hat und die für diese Gasart vorhandenen Versuchsdaten am meisten zur Prüfung geeignet sind, so möge hier vorerst für diesen speciellen Fall die Berechnung durchgeführt werden.

Mit Zugrundelegung der Mariotte-Gay-Lussac'schen Formel fand Regnault für Luft:

$$\alpha_s = 0.0036650$$

$$\alpha_a = 0.0036706. ^1)$$

Ist  $p_0$  ein bestimmter Wert der Spannkraft (etwa gleich dem Drucke einer 760<sup>mm</sup> hohen Quecksilbersäule bei 0° Cels.) und bezeichnet man beziehungsweise mit  $v_0$  und  $v_{100}$  den bei diesem, ungeändert erhaltenen Druck  $p_0$  und der Temperatur  $t=0^\circ$  und  $t=100^\circ$  Cels. vom Gase eingenommenen Rauminhalt, dann ist:

$$v_{100} = v_0 (1 + 100 \alpha_a)$$

oder:

$$\frac{v_{100}}{v_0} = 1.36706.$$

Bleibt dagegen von den drei zusammengehörigen Größen  $v_0$ ,  $p_0$  und  $t=0$  das Volumen  $v_0$  ungeändert, während die Temperatur auf  $t=100$  und hiemit die Spannkraft des Gases auf  $p_{100}$  steigt, so ist in ähnlicher Weise:

$$p_{100} = p_0 (1 + 100 \alpha_s)$$

oder:

$$\frac{p_{100}}{p_0} = 1.36650.$$

Wählt man auch in der neuen Formel  $t=0$  für den Gefrierpunkt und  $t=100$  für den Siedepunkt des Wassers, da die willkürliche Annahme zweier Grenzpunkte gestattet ist, so folgt aus der Hauptgleichung 34) für:

$$v = v_0, \quad p_{100} = p_0 e^{100 \alpha_p}$$

<sup>1)</sup> Weil kein Grund vorlag, die letzte Decimalstelle wegzulassen, und diese im Gegentheil bei Anwendung von siebenstelligen Logarithmen noch von Einfluß ist, so wurde obige genauere Zahl (Relation etc. p. 73), statt jener in der Tabelle auf Seite 2 dieser Abhandlung enthaltenen Zahl in die Rechnung eingeführt.

und für:

$$p = p_0, \quad v_{100} = v_0 e^{100 \alpha_v}$$

demnach:

$$\frac{p_{100}}{p_0} = e^{100 \alpha_p} \quad \text{und} \quad \frac{v_{100}}{v_0} = e^{100 \alpha_v}$$

so daß:

$$e^{100 \alpha_p} = 1.36650 \quad 35 a)$$

dagegen:

$$e^{100 \alpha_v} = 1.36706. \quad 35 b)$$

Hieraus ist, wenn unter  $M$  der Modulus des Briggs'schen Logarithmensystems verstanden wird:

$$\alpha_p = \frac{\text{Log } 1.36650}{100 \cdot M} = 0.003122527$$

$$\alpha_v = \frac{\text{Log } 1.36706}{100 \cdot M} = 0.003126627$$

und das Verhältnis beider Größen:

$$\omega = \frac{\alpha_v}{\alpha_p} = 1.001313.$$

Die in den Formeln 35 a) und 35 b) enthaltenen Zahlenwerte für  $(1 + 100 \alpha_s)$  und  $(1 + 100 \alpha_a)$  sollten allerdings selbst einer Correctur unterzogen werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen kann jedoch, wie einige Proberechnungen gezeigt haben, vorläufig davon Umgang genommen werden. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Regnault hat wie erwähnt bei der Berechnung der beiden Coefficienten das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz zu Grunde gelegt, nachträglich aber doch mit Rücksicht auf die bedeutendere Differenz einen strengen Unterschied gemacht zwischen dem Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volumen und jenem bei constantem Druck. Wendet man zur Berechnung der Regnault'schen Daten die Formel:

$$p^{\alpha_v} v^{\alpha_p} = p_0^{\alpha_v} v_0^{\alpha_p} e^{\alpha_p \alpha_v t}$$

an, so läßt sich zeigen, daß die von Regnault in die Rechnung ursprünglich eingeführte irrige Annahme  $\alpha_s = \alpha_a$  durch die gleichzeitige Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes in ihrem Einfluß auf die Resultate einigermaßen paralysirt wird.

Auf die diesbezüglichen Verbesserungen soll bei einer andern Gelegenheit näher eingegangen werden.

IV.

Die Beziehung zwischen Spannkraft und Volumen läßt sich durch eine potenzierte Mariotte'sche Formel genauer darstellen, als durch die einfache; die Exponenten sind die beiden Coefficienten für Volums- und Druckänderung.

Sind  $p, v, t$  und  $p_1, v_1, t_1$  zusammengehörige Werte von Druck, Volumen und Temperatur, dann ergibt sich aus 34):

$$p^{\alpha_v} v^{\alpha_p} = p_1^{\alpha_v} v_1^{\alpha_p} e^{\alpha_v \alpha_p (t - t_1)} \quad 36)$$

somit für gleichbleibende Temperatur ohne weitere beschränkende Voraussetzung bezüglich des Druckes und des Volumens:

$$p^{\alpha_v} v^{\alpha_p} = p_1^{\alpha_v} v_1^{\alpha_p} = \text{Const.} \quad 37)$$

Die letzterhaltene Gleichung erinnert der Form nach an jene, welche die Beziehung zwischen Spannkraft und Volumen für den Fall ausdrückt, als sich ein ideales Gas ohne Mittheilung oder Entziehung von Wärme arbeitsverrichtend ausdehnt. Da eine Ver-

wechslung beider, schon wegen der wesentlich verschiedenen Bedeutung derselben, nicht leicht zu besorgen ist, so kann jede weitere Bemerkung hierüber entfallen.

Schon die früheren Untersuchungen über die Form von  $t = f(p, v)$  haben gelehrt, daß das Mariotte'sche Gesetz, wenn man die Gay-Lussac'sche Formel auf Druck und Volumsveränderung gleichzeitig anwendet, was nur für  $\alpha_s = \alpha_n$  möglich ist, als rein mathematische Consequenz erscheint; für  $\alpha_s$  verschieden von  $\alpha_n$  aber strenge genommen fallen muß, und nur in dem Maße als Näherungsgesetz gelten kann, in welchem sich die Werte von  $\alpha_s$  und  $\alpha_n$  annähern. Die letzterhaltene Gleichung zeigt dies recht deutlich, indem bloß für

$$\alpha_s = \alpha_n, \quad pv = p_1 v_1$$

gesetzt werden könnte. Da es nun eine bekannte, wiewol noch immer zu wenig beachtete Thatsache ist, daß die Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes niemals genügend übereinstimmende Resultate geliefert hat, so erschien es zweckdienlich die Formel 37) an Beobachtungsdaten zwischen Druck und Volumen bei constanter Temperatur zu prüfen.

Spannkraft in Atm. v. 760 <sup>mm</sup> Quecksilb.	Spannkraft in Centimetern Quecksilber	Volumen beob- achtet	Volumen berechnet nach der Mariotte's- chen Formel	Abweichung	Volumen berechnet nach der Formel:		Volumen berechnet nach der Formel:		A - B
					$v = v_1 \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\omega}$ (K u h n)		$v = v_1 \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\omega}$ (K u h n)		
					A	Abweichung	B	Abweichung	
1	76	501.3					501.292	- 0.008	
4.75	361.248	105.247	105.47	+ 0.223 *	105.249	+ 0.002			
4.94	375.718	101.216	101.412	+ 0.196 *†	101.190	- 0.026	101.188	- 0.028	0.002
5	381.228	99.692	99.946	+ 0.254 *	99.726	+ 0.034	99.724	+ 0.032	0.002
6	462.518	82.286	82.380	+ 0.094	82.178	- 0.108	82.176	- 0.110	0.002
6.58	500.078	76.095	76.193	+ 0.098	75.998	- 0.097	75.996	- 0.099	0.002
7.6	573.738	66.216	66.417	+ 0.201 *	66.229	+ 0.013	66.227	+ 0.011	0.002
11.3	859.624	44.308	44.325	+ 0.017	44.179	- 0.129	44.179	- 0.129	0.000
13	999.236	37.851	38.132	+ 0.281 *	37.999	+ 0.148	37.999	+ 0.148	0.000
16.5	1262.000	30.119	30.192	+ 0.073	30.078	- 0.041	30.078	- 0.041	0.000
17	1324.506	28.664	28.770	+ 0.106 †	28.657	- 0.007	28.656	- 0.008	0.001
19	1466.736	25.885	25.978	+ 0.093 †	25.874	- 0.011	25.874	- 0.011	0.000
21.7	1653.49	22.968	23.044	+ 0.076 †	22.948	- 0.020	22.948	- 0.020	0.000
21.7	1658.44	22.879	22.972	+ 0.093 *†	22.880	+ 0.001	22.879	0.000	0.001
24	1843.85	20.547	20.665	+ 0.118 *	20.576	+ 0.029	20.576	+ 0.029	0.000
26.5	2023.666	18.833	18.872	+ 0.039	18.746	- 0.087	18.745	- 0.088	0.001
27	2049.868	18.525	18.588	+ 0.063 †	18.506	- 0.019	18.505	- 0.020	0.001



Die vorausgehende Zusammenstellung enthält die Resultate einer längeren Reihe von Beobachtungen, welche im Jahre 1829 durch Arago und Dulong ausgeführt wurde,<sup>1)</sup> bei welcher die Temperatur constant 13° war und die das ganz beträchtliche Intervall von 1—27 Atmosphären umfaßte, ferner die nach der Formel von Mariotte, sowie nach der neuen hier entwickelten Formel berechneten Volumen und endlich die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung.

Wie man sich durch einen Blick in die Tabelle überzeugen kann, sprechen die Differenzen, welche die nach der Mariotte'schen Formel berechneten Volumen gegen die entsprechenden Werte der Beobachtung zeigen, keinesfalls für die absolute Genauigkeit dieser Formel. Die Fehler sind fast durchaus noch bedeutend und haben alle den gleichen Sinn der Abweichung, was bei den nach der neuen Formel erhaltenen Resultaten nicht der Fall ist. Um ganz sicher schließen zu können, namentlich weil ein Verdacht gegen die Richtigkeit der Zahl 501·3 (3. Columnne, 1. Reihe) nicht ganz ausgeschlossen ist, wurde in der aus 37) folgenden Gleichung:

$$v = v_1 \left( \frac{p_1}{p} \right)^\omega \quad 38)$$

nicht bloß  $p_1 = 76$ ,  $v_1 = 501·3$  angenommen, welche Voraussetzung die Reihe A ergab, sondern es wurde auch noch eine zweite Reihe B mit den Anfangswerten:

$$p_1 = 361·248, \quad v_1 = 105·247$$

ausgemittelt.

Die Uebereinstimmung der beiden Reihen, sowohl untereinander, als auch mit den Ergebnissen der Beobachtung kann als ziemlich befriedigend angesehen werden. Aehnliche Resultate erhält man auch, wenn in der neuen Formel andere zusammengehörige Werte für Druck und Volumen, die nicht zu große, evident auf Beobachtungsfehlern beruhende Sprünge aufweisen, als Ausgangspunkte wählt. So z. B. erhält man aus den Beobachtungen bei 4·94 und 27 Atmosphären Druck, also für:

$$p_1 = 375·718, \quad v_1 = 101·216, \quad p = 2049·868$$

<sup>1)</sup> Mémoires de l'Académie T. X. pag. 193 ff.

durch Rechnung:  $v = 18·512$

durch Beobachtung:  $v = 18·525$

Differenz  $A = -0·013$

Demnach bei einem Intervall von 22 Atmosphären einen Fehler, der gewiß innerhalb der, den gegebenen Umständen entsprechenden Grenzen der Beobachtungsfehler liegt, da die Abweichungen der beiden berechneten Volumen für 21·7 Atmosphären Druck, somit zwei unter fast gleichen Verhältnissen erhaltene Daten, bei Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes untereinander schon um 0·017 differiren.

Um ein sicheres Urtheil über die Größe und den Einfluß der Beobachtungsfehler der experimentellen Bestimmungen von Arago und Dulong zu gewinnen, wurde in erster Annäherung angenommen, daß die mitgetheilten Differenzen, welche mit gesteigertem Druck merklich abnehmen, mit ziemlicher Genauigkeit etwa durch eine arithmetische Reihe der zweiten Ordnung dargestellt werden können, wenn sie frei wären von den Fehlern der Beobachtung. Faßt man unter dieser Voraussetzung die Beobachtungsdaten der Gruppen von 0—10, 10—20 und 20—30 Atmosphären Druck zusammen, so erhält man:

$$\begin{array}{ccc} \text{für } 5·82 & 15·56 & 24·29 \text{ Atm. Druck} \\ A = 0·1777 & 0·1140 & 0·0778 \end{array}$$

woraus durch Interpolation folgende Reihe erhalten wird:

Druck in Atmosphären	Abgeleitete Differenz	Druck in Atmosphären	Abgeleitete Differenz
4	0·192	16	0·112
5	0·184	17	0·107
6	0·176	18	0·102
7	0·168	19	0·097
8	0·161	20	0·093
9	0·154	21	0·089
10	0·147	22	0·085
11	0·140	23	0·082
12	0·134	24	0·079
13	0·128	25	0·076
14	0·122	26	0·073
15	0·117	27	0·071

Durch die Vergleichung dieser Differenzenreihe mit den nach der Mariotte'schen Formel berechneten Volumen läßt sich wenigstens angenähert con-

statiren, inwieferne die Fehler der Beobachtung auf die in der voranstehenden Tabelle enthaltenen Abweichungen von Einfluß sind. Es erweisen sich in Folge dieses Verfahrens alle mit einem Sternchen bezeichneten Abweichungen als zu groß, alle übrigen dagegen, mit Ausnahme von  $A = + 0.106$  bei 17 Atmosphären Druck, welche fast vollkommen genau mit der abgeleiteten Differenz übereinstimmt, als zu klein. Den ersteren entsprechend ergeben sich beinahe durchwegs positive, den letzteren entsprechend ausnahmslos negative Abweichungen, wenn man die neue Formel anwendet und ebenso erhellt auch, daß jene Daten der experimentellen Bestimmung, welche nach der Formel:

$$p_1^\omega v_1 = p^\omega v = \text{Const.}$$

noch zu große, weniger befriedigende Abweichungen liefern, in der That solche sind, welche auch bedeutendere Beobachtungsfehler in sich bergen. Diejenigen Abweichungen nach der Mariotte'schen Formel, die der abgeleiteten Differenzenreihe fast vollständig genügen, wurden in der Tabelle durch ein Kreuzchen hervorgehoben. Ihnen entsprechen Differenzen, aus der neuen Formel hervorgehend, die zwar schon sehr klein sind, aber noch überwiegend negativ bezeichnet erscheinen, was jedoch vorläufig bloß den einzigen Schluß gestattet, daß der hier zu Grunde gelegte Wert von  $\omega$  nicht absolut genau sei.

Bringt man mit Hilfe der abgeleiteten Differenzenreihe Correctionen an die der Mariotte'schen Formel entstammenden Werte an, indem man überlegt daß:

$$\frac{p_1 v_1}{p} - v = A = f(p)$$

gesetzt wurde, so ist:

$$v = \frac{p_1 v_1}{p} - A = v' - A$$

wenn mit  $v'$  kurz das nach der Mariotte'schen Formel berechnete Volumen bezeichnet wird. Stellt man die in solcher Weise, aber immer noch mit Hilfe der eben genannten Formel ermittelten und bereits corrigirten Volumen mit jenen, welche die neue Gleichung:

$$p^\omega v = \text{Const.}$$

lieferte zusammen, so läßt sich die Berechtigung aller vorausgegangenen Behauptungen kaum mehr verkennen.

Zum besseren Verständnis dieser Zusammenstellung möge noch vorausgeschickt werden, daß die in der Tabelle auf Seite 10 angeführten Zahlen für den Druck in Atmosphären, welche dort mehr den Zweck einer leichteren Vergleichung mit den Originaldaten besitzen sollen, ohne Rücksicht auf ihre Genauigkeit, unmittelbar der Dulong'schen Tabelle entlehnt worden sind. Hier treten diese Zahlen jedoch in die Rechnung ein, weshalb eine Controllrechnung durchgeführt wurde. Diese machte mehrere kleine Aenderungen notwendig, welche zwar von nicht bedeutendem Einfluß sind, nichtsdestoweniger aber berücksichtigt werden mußten, damit der Rechnung nicht der Vorwurf ungleichmäßiger Genauigkeit gemacht werden könne, von welchem die Dulong'schen Werte nicht frei sind.

Druck in Atmosphären	Volumen nach der Formel $v = v' - A$ corrigirt	Volumen nach der Formel $p^\omega v = \text{Const.}$	Differenz
4.8	105.284	105.249	— 0.035
4.9	101.227	101.190	— 0.037
5.0	99.762	99.726	— 0.036
6.1	82.205	82.178	— 0.027
6.6	76.022	75.998	— 0.024
7.6	66.253	66.229	— 0.024
11.3	44.187	44.179	— 0.008
13.2	38.005	37.999	— 0.006
16.6	30.083	30.078	— 0.005
17.4	28.665	28.657	— 0.008
19.3	25.882	25.874	— 0.008
21.8	22.958	22.948	— 0.010
21.8	22.886	22.880	— 0.006
24.3	20.587	20.576	— 0.011
26.6	18.800	18.746	— 0.054
27.0	18.517	18.506	— 0.011

Die Differenzen fallen jetzt schon sehr klein aus; das gleiche Zeichen deutet hier darauf hin, daß eine geeignete Abänderung des Wertes  $\omega$  die mittlere Abweichung noch verringern würde. Um hierüber einigermaßen urtheilen zu können, sei hier bloß erwähnt, daß z. B. eine unmittelbare Auswertung aus den ersten zwei Beobachtungen von Arago und Dulong nach der Formel:

$$\left(\frac{p}{p_1}\right)^\omega = \frac{v_1}{v} \quad 39)$$



oder:

$$\omega = \frac{\text{Log } v_1 - \text{Log } v}{\text{Log } p - \text{Log } p_1} \quad 40)$$

$$\omega = 1.001323$$

ergibt, während durch Ermittlung von  $\omega$  aus den verschiedenen Bestimmungen des Spannungscoefficienten nach Regnault viel größere Differenzen im Ver-  
gleiche zu dem der ganzen hier entwickelten Rechnung zu Grunde gelegten Wert:

$$\omega = 1.001313$$

erhalten werden.

So z. B. erhält man, wenn bloß die Resultate der ersten Reihe bei Regnault benützt werden, also für:

$$1 + 100 \alpha_s = 1.36623,$$

gesetzt wird:

$$\alpha_p = 0.00312055 \quad \text{und} \quad \omega = 1.001948;$$

wenn hingegen, das Mittel aus den ersten vier Beobachtungsreihen also:

$$1 + 100 \alpha_s = 1.36646$$

in die Rechnung eingeführt wird:

$$\alpha_p = 0.00312223 \quad \text{und} \quad \omega = 1.001407.$$

Der Gang der Abweichungen in der vorstehenden Tabelle müßte, dem angewandten Verfahren zufolge ohne Rücksicht auf die Größe der mittleren Abweichung, bereits ein ganz regelmäßiger sein; Sprünge, wie jene, dem Druck von 26.6 Atmosphären entsprechend, können nur noch solchen Fehlern, die von der Beobachtung unabhängig sind, zugeschrieben werden. In der That erweist eine Controllrechnung die Unrichtigkeit der in der Originalabhandlung enthaltenen Zahl; ebenso dürfte die Annahme des zufälligen Ausfalles einer zweiten Decimalstelle bei der Zahl 501.3 höchst wahrscheinlich sein, denn die dort angegebenen berechneten Volumina stimmen bloß dann besser, wenn man  $v_0 = 501.35$  setzt. Es wurden aber in der vorausgehenden Berechnung der Tabelle alle hypothetischen Abänderungen, welche etwa den Schein aufkommen lassen könnten, als wären sie zu Gunsten der zu prüfenden Formel notwendig, absichtlich vermieden; daher wurden auch die Daten mit unwesentlichen Berichtigungen, so benützt, wie sie sich vorfanden. Um jedoch übersehen zu können, welchen

Einfluß die Verbesserung der erwähnten Fehler haben, wurde die Berechnung auch mit Rücksicht auf die höchst wahrscheinlich vernachlässigte Decimalstelle und mit Hinweglassung der evident falschen Zahl  $v' = 18.872$  bei der Ableitung der Correctionen nochmals durchgeführt. Die nächste Tabelle enthält die auf diese Weise gefundenen Resultate:

Druck in Atmosphären	Volumen nach der Formel $v = v' - \Delta$ corrigirt	Volumen nach der Formel $p^\omega v = \text{Const.}$	Differenz
4.8	105.286	105.259	— 0.027
4.9	101.225	101.200	— 0.025
5.0	99.760	99.736	— 0.024
6.1	82.204	82.186	— 0.018
6.6	76.021	76.005	— 0.016
7.6	66.248	66.235	— 0.013
11.3	44.189	44.183	— 0.006
13.2	38.007	38.003	— 0.004
16.6	30.083	30.081	— 0.002
17.4	28.662	28.660	— 0.002
19.3	25.878	25.877	— 0.001
21.8	22.950	22.951	+ 0.001
21.8	22.881	22.882	+ 0.001
24.3	20.574	20.578	+ 0.004
26.6	18.739	18.748	+ 0.009
27.0	18.498	18.508	+ 0.010
Mittel			— 0.007

Man sieht, daß die Zahlen der letzten Reihe erstens einen bereits vollständig gleichmäßigen Gang zeigen, was übrigens im Wesen der hier angewandten Rechnungsmethode begründet ist und bloß darauf hindeutet, daß alle zufälligen Rechnungsfehler eliminirt sind, zweitens aber auch einen viel kleineren mittleren Wert der Differenzen ergeben, woraus der Schluß folgt, die Formel:

$$p^\omega v = \text{Const.}$$

genügt den Beobachtungen über die Compression der atmosphärischen Luft, von Arago und Dulong weit besser als die Formel:

$$pv = \text{Const.}$$

und zwar gilt dies für das beträchtliche Intervall von 1—27 Atmosphären Druck.

V.

Die hier entwickelte Formel:

$$p^{\alpha_v} v^{\alpha_p} = \text{Const.}$$

erklärt vollständig das Verhalten der verschiedenen Gase im Vergleiche zu einander.

Einen weiteren Prüfstein für die Behauptungen, welche zur Gleichung:

$$p^\omega v = \text{Const.}$$

führten, bieten die umfassenden Untersuchungen von Regnault über die Compressibilität der Gase,<sup>1)</sup> deren Ergebnisse, sowol ihn selbst, als auch andere Physiker zu mannigfachen Annahmen drängten, um nur einigermaßen eine Erklärung des durch die Versuche constatirten Verhaltens der Gase zu finden oder doch wenigstens einen der Mariotte'schen Formel sich anschließenden, aber dieses Verhalten besser darstellenden mathematischen Ausdruck aufstellen zu können. Regnault ging z. B. so weit, den ohnehin schon unnatürlichen Begriffen des vollständigen und unvollständigen Gases, in Folge dessen, daß der Wasserstoff sich keinem von beiden unterordnen läßt, den noch unnatürlicheren Begriff des übervollständigen Gases (*fluide élastique plus que parfait*) beizufügen;<sup>2)</sup> und doch sind, wie man sich überzeugen kann, seine Versuche über die Zusammendrückbarkeit der Gase qualitativ in bester Uebereinstimmung mit dem ebenfalls von ihm selbst festgestellten Unterschiede des Wertes für den Spannungs- und den Ausdehnungs-coefficienten.

Wie als bekannt vorausgesetzt werden darf, untersuchte Regnault das Verhalten einiger Gase bezüglich der Zusammendrückbarkeit bei bedeutend variirendem anfänglichen Druck und fand, daß die Größe:

$$\left( \frac{p_1 v_1}{p v} - 1 \right)$$

welche, wenn das Mariotte'sche Gesetz gelten würde, immer gleich Null sein müßte, auffallend verschiedene Werte zeigt, ja während sie für atmo-

<sup>1)</sup> Regnault. Relation des expériences etc. VI. Mémoire, p. 329-428.

<sup>2)</sup> A. a. O. p. 402.

sphärische Luft, Stickstoff und Kohlensäure, wenn  $p > p_1$  ist, stets positiv ausfällt, ist sie für Wasserstoff entschieden negativ. Der neuen Formel zufolge ist nun:

$$\frac{p_1 v_1}{p v} = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{\omega-1} \quad 41 a)$$

oder:

$$\frac{p_1 v_1}{p v} - 1 = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{\omega-1} - 1 \quad 41 b)$$

die fragliche Differenz muß daher, sobald man  $p > p_1$  voraussetzt, immer dann positiv werden, wenn  $\omega > 1$ , dagegen negativ, wenn  $\omega < 1$  ist. Für atmosphärische Luft und Kohlensäure ist aber nach den Bestimmungen Regnault's  $\alpha_n > \alpha_s$ , demnach auch  $\alpha_v > \alpha_p$  und somit  $\omega > 1$ , weshalb notwendigerweise:

$$\frac{p_1 v_1}{p v} - 1 > 0$$

sein muß; für Wasserstoff hingegen lieferten die oben erwähnten Bestimmungen  $\alpha_n < \alpha_s$ , folglich  $\alpha_v < \alpha_p$  und  $\omega < 1$ , wodurch jetzt:

$$\frac{p_1 v_1}{p v} - 1 < 0$$

werden muß. Da Regnault den Coefficienten  $\alpha_n$  für Stickstoff nicht ermittelt hat, so ist eine Prüfung der Formel durch das Verhalten dieses Gases ohne Beiziehung anderer Daten nicht möglich. Benützt man, als Ersatz hierfür, den von Schröder van der Kolk berechneten Wert  $\alpha_n = 0.003671$ ,<sup>1)</sup> dann folgt aus der neuen Formel mit der Erfahrung übereinstimmend, daß auch für Stickstoff die erste der beiden Ungleichungen zu gelten hat.

Wie eben gezeigt wurde, bietet die aus der Formel:

$$p^\omega v = \text{Const.}$$

abgeleitete Beziehung:

$$\frac{p_1 v_1}{p v} - 1 = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{\omega-1} - 1 \gtrless 0$$

ein sicheres Mittel, die Art der Abweichung eines Gases vom Mariotte'schen Gesetze festzustellen, sobald die Werte von  $\alpha_v$  und  $\alpha_p$  für dieses Gas bekannt sind. Es läßt sich daraus aber ferner auch

<sup>1)</sup> Seite 2 dieser Abhandlung.



schließen, welches von zwei Gasen größere Abweichungen liefern muß.

So folgt z. B., daß bei Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes auf Beobachtungsergebnisse für Kohlensäure im Vergleich zu jenen für Wasserstoff, atmosphärische Luft, Stickstoff und Kohlenoxyd, sich immer viel größere Abweichungen ergeben werden, wie sich unter Anderem auch bei Dichtenbestimmungen herausstellt; denn für Kohlensäure ist  $\alpha_a$  von  $\alpha_s$ , also auch  $\alpha_v$  von  $\alpha_p$  bedeutend mehr verschieden, somit  $\omega$  eine mit der Einheit keineswegs mehr zu verwechselnde Größe. Man erhält nämlich, wenn für das letztgenannte Gas etwa die in der Tabelle eingetragenen Werte:

$$\alpha_a = 0.003710 \quad \text{und} \quad \alpha_s = 0.003688$$

zu Grunde gelegt werden:

$$\alpha_v = 0.003155305 \quad \text{und} \quad \alpha_p = 0.003139343,$$

mithin:

$$\omega = \frac{\alpha_v}{\alpha_p} = 1.005117.$$

Aehnliches gilt für Stickstoffoxydul, schwefelige Säure und Cyangas.

## VI.

Weitere Anwendung der Formel:

$$p^{\alpha_v} v^{\alpha_p} = \text{Const.}$$

auf die Compressionsversuche von Regnault.

Ein weiterer Umstand, der ebenfalls in der Gleichung:

$$\frac{p_1 v_1}{p v} - 1 = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{\omega-1} - 1$$

ganz deutlich ausgesprochen erscheint, ist der schon von Regnault hervorgehobene Einfluß der Differenz  $(p - p_1)$  auf die Größe der Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz,<sup>1)</sup> nur wäre der obigen Gleichung zufolge dieser Einfluß in dem mit der Differenz  $(p - p_1)$  gleichzeitig steigenden und fallenden Verhältnisse  $\frac{p}{p_1}$  zu suchen. Regnault stellte nämlich in den meisten Fällen ein Verhältnis her, welches:

<sup>1)</sup> Regnault Relation etc. p. 104.

$$\frac{p}{p_1} \text{ beinahe gleich } 2$$

ergab; jedoch finden sich auch andere Verhältnisse vor, so z. B.:

$$\frac{p}{p_1} \text{ beinahe gleich } 3.$$

Die diesem letzteren Verhältnisse entsprechenden Werte der Funktion:

$$\frac{p_1 v_1}{p v},$$

unterscheiden sich, selbst unter sonst gleichen Umständen, so bedeutend von denjenigen, welche dem ersten Verhältnisse angehören, daß Regnault sich veranlaßt fand, die Funktionswerte in zwei getrennte Gruppen zusammenzustellen.<sup>1)</sup>

Nach der hier entwickelten Formel ist nun in der That:

$$\text{für } \frac{p}{p_1} = 2, \quad \frac{p_1 v_1}{p v} = 2^{\omega-1}$$

$$\text{für } \frac{p}{p_1} = 3, \quad \frac{p_1 v_1}{p v} = 3^{\omega-1}$$

u. s. f.

also der fragliche Einfluß der Verschiedenheit von  $p$  und  $p_1$  auf den Wert der Funktion  $\frac{p_1 v_1}{p v}$  nicht bloß als notwendig existierend nachgewiesen, sondern auch seiner Art und Größe nach vollkommen bestimmt.

Der Wert des Exponenten  $\omega$  in der Gleichung:

$$p^{\omega} v = \text{Const.}$$

ist nach dem Vorausgehenden gegeben durch:

$$\omega = \frac{\alpha_v}{\alpha_p},$$

also durch das Verhältnis des Ausdehnungs- zum Spannungscoefficienten. Es muß sich aber, wie ebenfalls schon angedeutet wurde, dieser Wert sogar auch aus Compressionsversuchen, bei denen keine Änderung der Temperatur eingetreten ist, bestimmen lassen; denn aus der Gleichung:

$$p^{\omega} v = \text{Const.}$$

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 374-401 Die Beobachtungen für das Verhältnis  $\frac{p}{p_1} = 3$  werden in den Berufen auf die Compressionsversuche Regnault's häufig ganz ignoriert.

erhält man:

$$\left(\frac{p}{p_1}\right)^\omega = \frac{v_1}{v} \quad \text{und} \quad \omega = \frac{\text{Log } v_1 - \text{Log } v}{\text{Log } p - \text{Log } p_1}.$$

In der folgenden Tabelle sind diejenigen Werte angegeben, welche die Berechnung liefert, wenn man die Daten der an vielen Orten citirten ersten Beobachtungsreihe Regnault's für atmosphärische Luft zu Grunde legt.

Nummer der Beobachtung	Normale Temperatur	Corrigirtes Volumen	Spannkraft auf 0° zurückgeführt	Wert des Exponenten $\omega =$
1	4.44	1939.69	738.72	1.002036
2	4.44	969.26	1476.25	
3	4.40	1939.69	738.99	1.002093
4	4.40	969.86	1475.82	
5	4.40	1940.21	739.07	1.001768
6	4.40	970.10	1476.34	
7	4.43	1939.47	739.19	1.002060
8	4.43	969.39	1476.80	

Das Mittel aus allen vier Resultaten für  $\omega$ :

$$1.001989$$

stimmt mit dem schon früher angeführten Werte:

$$1.001948$$

welche der ersten Beobachtungsreihe Regnault's zur Bestimmung des Spannungscoefficienten entstammt, und welcher sogar zwischen die, in der Tabelle enthaltenen Einzelwerte hineinfällt, ganz gut überein, weniger befriedigend hingegen mit dem im Vorhergehenden benützten Werte:

$$1.001313,$$

doch kann hieraus noch kein Schluß zu Ungunsten der Formel:

$$p^\omega v = \text{Const.}$$

gezogen werden, da die derselben Beobachtungsart entnommenen Zahlen eine fast genau so große Differenz zeigen.

Würden die übrigen Compressionsversuche eine ähnliche Uebereinstimmung ergeben, dann wäre hierin wol der glänzendste Beweis für die Berechtigung aller

hier aufgestellten Behauptungen geliefert, und jede weitere Untersuchung könnte entfallen. Indessen erhält man unter Zugrundelegung der späteren Reihen, welche einem größeren anfänglichen Druck entsprechen, für den Exponentem  $\omega$  Werte, die mit diesem Druck wachsen, was auch, wie Regnault selbst angibt, mit den Werten der Funktion:

$$\frac{p_1 v_1}{p v}$$

der Fall ist. Die letzteren erweisen sich nach ihm sogar noch als von der Temperatur abhängig, so daß er jede Hoffnung aufgab, die wahre Form dieser Funktion aus den Beobachtungen allein herauszufinden und zu einem auf empirischem Wege bestimmten Ausdruck von willkürlich gewählter Form seine Zuflucht nahm.

Es ließen sich jedoch auch manche Bedenken gegen die von Regnault angewendete, heute als einzig verläßlich angesehene Methode der Beobachtung vorbringen. So z. B. scheint es nicht unwahrscheinlich, daß durch Füllung der ganzen Röhre mit Gas von erhöhter Spannkraft die in Folge dessen eintretende Erweiterung derselben bedeutend größer ausfallen müsse, als bei der Dulong'schen Methode, bei welcher die Gasmenge durch die ganze Versuchsreihe unverändert bleibt, also die gedrückte Fläche mit erhöhter Spannkraft abnimmt; wobei auch noch zu berücksichtigen ist, daß die von Regnault angewendeten Glasröhren bei gleicher Wanddicke einen doppelt so großen innern Durchmesser hatten, als jene von Dulong verwendeten. Als notwendige Folge davon müßten die nach der Regnault'schen Methode gemessenen Volumen umso mehr zu klein ausfallen, je größer der angewendete Druck ist, wodurch sich allein schon erklären ließe, warum die Beobachtungen von Arago und Dulong, trotz der weniger befriedigenden Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen, im Ganzen doch eine bessere Uebereinstimmung zeigen als die Beobachtungen von Regnault. Der letztgenannte Physiker hat zwar mit derselben Sorgfalt, welche er allen seinen experimentellen Untersuchungen zuwendete, sich auch in diesem Falle bemüht die störenden Nebenumstände aufzusuchen und ihrem Werte nach festzustellen, allein wie es scheint diesmal mit weniger glücklichem Erfolge.



So z. B. ermittelte Regnault die in Folge des erhöhten Druckes eintretende Vergrößerung der Manometerröhre auf zweierlei Art. Die erste Art der Prüfung ist aber dem bei seinen Compressionsversuchen eingeschlagenen Vorgange gar nicht anpassend; sie ist eigentlich nur eine Aufsuchung der Fehler des Dulong'schen Verfahrens und würde demnach auch bloß beweisen, daß Dulong, nicht aber daß Regnault berechtigt war, den Einfluß des erhöhten Druckes auf das scheinbare Volumen des comprimierten Gases zu vernachlässigen. Außerdem begnügte sich Regnault, was sehr auffallend ist, mit der Feststellung der Verlängerung der Röhre, die doch nur von untergeordneter Bedeutung sein kann, und verzichtete ganz darauf, die jedenfalls bedeutenden Einfluß nehmende Erweiterung aufzufinden, welche doch bei seinen Experimenten auch schon deshalb größer sein mußte, weil die hiebei benützte Röhre bei doppeltem inneren Radius dem Gase unter sonst gleichen Umständen eine zweimal größere Druckfläche darbot, als die Dulong'sche Röhre. Die zweite Art der Prüfung ergab zwar, daß eine beträchtlichere Vermehrung der Capacität der Manometerröhre eintreten müsse, als nach der ersten Art hervorging, doch hielt Regnault auch diese Vergrößerung noch für zu klein, um einen Einfluß auf die Beobachtungsdaten nehmen zu können.

Da sich die hier aufgeworfene Frage, bezüglich der Verbesserung, welcher die scheinbare Größe des Gases unterzogen werden mußte, auf dem Wege der Kritik allein nicht entscheiden läßt, und da andererseits auch nach der Dulong'schen Methode von Regnault ausgeführte Compressionsversuche vorliegen,<sup>1)</sup> so schien es vom Interesse zu sein, diese ebenfalls nach der hier entwickelten Formel zu berechnen, und zwar um so mehr, als sie einer spätern Zeit angehören, somit alle früher gewonnenen Erfahrungen dabei bereits benützt werden konnten. Die nächsten zwei Tabellen enthalten die Resultate der bei gleichbleibender Temperatur ausgeführten Compressionsversuche für atmosphärische Luft, nämlich das Volumen und die dazugehörige Spannkraft, ferner den Wert des Produktes  $p v$  als auch jenen der Funktion  $p^\omega v$  für  $\omega = 1.001313$ .

<sup>1)</sup> Regnault. Mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques. Mémoire de l'Académie. T. XXVI. p. 229—261.

I.

Theilstrich der Röhre	Volumen des Gases $v =$	Spannkraft des Gases in Mm. $p =$	Produkt $p v =$ (in Zehnern ausgedr.)	Differenzen	
				der aufeinanderfolgenden Werte	bezogen auf den anfänglichen Wert
200	1914.90	776.79	148747	— 9	— 9
250	1790.84	830.55	148738	— 13	— 22
300	1663.72	893.93	148725	— 13	— 35
350	1539.89	965.73	148712	— 11	— 46
400	1413.27	1052.18	148701	— 11	— 57
450	1285.67	1156.36	148690	— 27	— 84
500	1156.67	1285.27	148663	— 26	— 110
550	1025.35	1449.62	148637	— 34	— 144
600	895.26	1659.89	148603	— 48	— 192
650	759.89	1954.96	148555	— 67	— 259
700	622.78	2384.27	148488	— 79	— 338
740	511.16	2903.37	148409	— 61	— 399
760	455.43	3257.33	148348	— 64	— 463
780	400.05	3706.63	148284	— 112	— 575
800	344.54	4300.55	148172	— 92	— 667
820	288.68	5129.55	148080	— 140	— 807
830	260.88	5670.82	147940		

II.

Theilstrich der Röhre	Volumen des Gases $v =$	Spannkraft des Gases in Mm. $p =$	Funktionswert $p^\omega v =$ (in Zehnern ausgedr.)	Differenzen	
				der aufeinanderfolgenden Werte	bezogen auf den anfänglichen Wert
200	1914.90	776.79	150053		
250	1790.84	830.55	150057	+ 4	+ 4
300	1663.72	893.93	150058	+ 1	+ 5
350	1539.89	965.73	150060	+ 2	+ 7
400	1413.27	1052.18	150066	+ 6	+ 13
450	1285.67	1156.36	150053	— 13	0
500	1156.67	1285.27	150065	+ 12	+ 12
550	1025.35	1449.62	150064	— 1	+ 11
600	895.26	1659.89	150061	— 3	+ 8
650	759.89	1954.96	150041	— 20	— 12
700	622.78	2384.27	150012	— 29	— 41
740	511.16	2903.37	149970	— 42	— 83
760	455.43	3257.33	149922	— 48	— 131
780	400.05	3706.63	149892	— 30	— 161
800	344.54	4300.55	149808	— 84	— 245
820	288.68	5129.55	149750	— 58	— 303
830	260.88	5670.82	149629	— 121	— 424

Wie man erkennt ist die Constanz von  $p^\omega v$  bis bis zu 3 Atmosphären unzweifelhaft und selbst die Unterschiede der Funktionswerte für höhere Spannkraften gegen den anfänglichen Wert von  $p^\omega v$  sind viel geringer als die entsprechenden Unterschiede der Produkte  $p v$ . Hiebei ist aber noch zu beachten, daß nach den vorausgegangenen Entwicklungen eigentlich:

$$p^{\alpha v} v^{\alpha p} = C$$

sein soll, wenn  $C$  eine Constante bedeutet, also:

$$(p^\omega v)^{\alpha p} = C \quad \text{und} \quad p^\omega v = C^{\frac{1}{\alpha p}} = C_1,$$

wobei  $C_1$  die in der Tabelle eingetragenen Funktionswerte darstellt, welche ebenfalls von einander nicht verschieden ausfallen sollten. Es ist demnach:

$$C = C_1^{\alpha p}$$

das heißt, die in der 4. Columne der Tabelle II enthaltenen Zahlen sind noch mit:

$$\alpha_p = 0.003122527$$

zu potenzieren, wodurch die Unterschiede offenbar noch kleiner werden müssen. Bei der großen Uebereinstimmung, welche sich hier schon zeigt, ist es bloß nötig die Resultate der Rechnung für den anfänglichen und die beiden extremen Funktionswerte mitzuthellen, also entsprechend den Theilstrichen 200, 400 und 830; man erhält für:

Theilstrich	$p^{\alpha v} v^{\alpha p} = C_1^{\alpha p} = C$
200	1.045406
400	1.045407
830	1.045398

Demnach sind die Differenzen schon für die extremen Funktionswerte verschwindend klein, umso mehr also für alle übrigen dazwischen liegenden.

Die Ausmittlung der Werte von  $C$  muß, wie man sieht, noch um eine Ziffer weiter gehen, als dies in der Tabelle für  $p v$  und demgemäß auch für  $p^\omega v$  geschah, um überhaupt noch einen merklichen Unterschied zu erhalten; mit dieser siebenten Ziffer ist man aber bereits bis an die Grenze der Verlässlichkeit des Calculs gekommen. Es erklären sich also die noch übriggebliebenen Abweichungen der Werte von  $p^\omega v$  dadurch, daß:

$$C_1 = C^{\frac{1}{\alpha p}} = C^{320.254}$$

Wenn man somit statt der Constanten  $C$  die Constante  $C_1$  rechnet, wie dies ursprünglich geschah, so

müssen natürlich alle Fehler durch die Potenzirung mit 320 bedeutend vergrößert erscheinen. Es wurde jedoch das bei Zusammenstellung der Tabelle II gewählte Verfahren deshalb vorgezogen, damit nicht umgekehrt der Vorwurf erhoben werden könne, es seien die Abweichung durch Potenzirung mit  $\alpha_p$  künstlich verkleinert worden. Die weitere Untersuchung bewies zur Genüge, daß obigen Differenzen von  $p^\omega v$ , obwol sie schon sehr klein sind, auch nicht einmal eine so große Bedeutung beigelegt werden dürfe, wie jenen von  $p v$ .

Die vorausgehenden Betrachtungen rechtfertigen also gewiß den Schluß, es können die nach Dulong's Methode von Regnault erhaltenen Beobachtungsdaten für die Compression der atmosphärischen Luft ebenfalls sehr gut durch die Formel:

$$p^{\alpha v} v^{\alpha p} = C \quad \text{oder} \quad p^\omega v = C_1$$

dargestellt werden. Aehnliches ergibt sich, wie schon aus der im Abschnitt V dieser Abhandlung angestellten Vergleichung des Verhaltens verschiedener Gase zum Mariotte'schen Gesetze erhellt, wenigstens auch für die dort in Betracht gezogen ausdehnensamen Flüssigkeiten. Aber selbst die Resultate der Compressionsversuche nach Regnault's Methode stimmen viel besser überein, wenn man statt des Mariotte'schen Gesetzes die Formel:  $p^\omega v = \text{Const.}$  in Anwendung bringt.

Wollte man die letzteren noch genauer darstellen, dann müßte  $\omega$  selbst wieder etwa als Funktion der Spannkraft oder der Dichte angenommen werden, also auch  $\alpha_v$  oder  $\alpha_p$ , vielleicht sogar jede dieser beiden Größen. Nach den Bestimmungen Regnault's haben sich in der That sowol für  $\alpha_v$  als auch  $\alpha_p$  verschiedene Werte ergeben, wenn der anfängliche Druck geändert wurde. Die nähere Untersuchung dieser Thatsache, welche an und für sich schon als ein weiterer Beweis gegen die absolute Richtigkeit des combinirten Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes angeführt werden darf, hat noch zu manchen sehr interessanten Folgerungen geführt, deren Publikation jedoch einer anderen Gelegenheit vorbehalten werden muß.

#### Satzfehler-Berichtigung.

In der Formel auf Seite 7, Zeile 2 von unten ist an die Stelle von  $d'$  richtig  $dt'$  zu setzen.