universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Ausdehnung der Gase

urn:nbn:at:at-ubi:2-7843

wo R_1 und b Constanten, α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase, t die Temperatur, v das Volumen der Flüssigkeit bedeuten. Ferner ist

$$P = P_0(1 - \varepsilon t),$$

wenn ε den Temperaturcoëfficienten der Capillaritätsconstanten bezeichnet. In den meisten Fällen kann man p gegen P_0 vernachlässigen und erhält deshalb

$$P_0(1 - \varepsilon t) = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v - b}$$

und daraus

$$v = b + \frac{R_1}{P_0} \frac{1 + \alpha \cdot t}{1 - \varepsilon t}.$$

Berechnet man aus zwei Beobachtungen von v die Werthe b und $\frac{R_1}{P_0}$, so ergiebt sich v als Function der Temperatur mittelst der letzten Gleichung. Indessen zeigt sich, dass schon Abweichungen in der dritten Decimale vorkommen, wie die folgende Tabelle für Wasser beweist.

Temperatur	Volumen		Temperatur	Volumen	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.
30°	1·004	1·000	70°	1·023	1·024
40°	1·008	1·006	80°	1·029	1·031
50°	1·012	1·012	90°	1·036	1·038
60°	1·017	1·018	100°	1·043	1·044

Aehnlich grosse Unterschiede zeigen sich auch bei anderen Flüssigkeiten. Nur beim Quecksilber[1]) ist die Uebereinstimmung weitergehend; setzt man

$$b = 0{\cdot}95262; \qquad \frac{R_1}{P_0} = 0{\cdot}04738; \qquad \varepsilon = 0{\cdot}00013,$$

so erhält man

Temperatur	Volumen		Temperatur	Volumen	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.
0°	1·0000	1·0000	100°	1·0183	1·0182
20°	1·0036	36	140°	1·0256	256
40°	1·0073	72	180°	1·0331	331
60°	1·0109	109	200°	1·0369	369
80°	1·0146	146			

A. Winkelmann.

Ausdehnung der Gase.

I. Gesetz von Gay-Lussac.

Die älteren Versuche über die Ausdehnung der Gase und speciell der Luft[2]) geben sämmtlich zu grosse Werthe für den Ausdehnungscoëfficienten. Auch Gay-Lussac, der ausser der Luft noch mehrere andere Gase in den Bereich seiner Untersuchungen zog, fand einen zu grossen Werth; er glaubte aber aus seinen Untersuchungen schliessen zu können, dass alle Gase den gleichen Ausdehnungscoëfficienten, nämlich 0·00375, besitzen. Dieses Gesetz, dass alle Gase sich gleich stark ausdehnen, welches nach dem Namen des

[1]) G. Jäger, l. c., pag. 966. 1892.

[2]) Gehler's physik. Wörterbuch, Bd. I, pag. 625 1825.

Entdeckers das GAY-LUSSAC'sche genannt wird, ist durch spätere Versuche für eine Reihe von Gasen als annähernd richtig erwiesen.

1) Versuche von GAY-LUSSAC.

GAY-LUSSAC wandte drei verschiedene Methoden an, um die Ausdehnung der Gase zu studiren. Ein Glasballon mit langem Halse wurde mit dem offenen Ende in Quecksilber getaucht und bis zur Siedetemperatur des Wassers erwärmt. In Folge der Erwärmung trat Luft aus dem Apparat hervor und dem entsprechend trat bei der Abkühlung bis 0° Quecksilber in den Apparat ein. Eine Wägung des eingetretenen Quecksilbers und eine Volumbestimmung des ganzen Ballons liess den Ausdehnungscoëfficienten berechnen.

Als Mittel aus 6 Versuchen mit Luft fand GAY-LUSSAC für den Ausdehnungscoëfficienten 0·00375; der grösste Werth war 0·003757, der kleinste 0·003740. Mit demselben Apparate untersuchte GAY-LUSSAC noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und fand für diese Gase den gleichen Ausdehnungscoëfficienten wie für Luft.

Um dieses Resultat weiter zu prüfen, wandte GAY-LUSSAC zwei gleiche cylindrische Gefässe an, die beide in einer kleinen Quecksilberwanne standen und von denen das eine mit Luft, das andere mit einem anderen Gase gefüllt war. Wurden diese Cylinder gleichzeitig in derselben Wanne erwärmt, so zeigten die verschiedenen Gase die gleiche Ausdehnung. Das früher erhaltene Resultat wurde in dieser Weise auf Kohlensäure, schweflige Säure und Ammoniak ausgedehnt. — Nach diesen Versuchen glaubte GAY-LUSSAC schliessen zu dürfen, dass nicht allein die Gase unter einander denselben Ausdehnungscoëfficienten besitzen, sondern dass die Ausdehnung der Dämpfe, sofern sie mit ihrer Flüssigkeit nicht in Verbindung stehen, nach demselben Gesetze erfolgte. Eine Vergleichung der Ausdehnung des Aetherdampfes mit jener der Luft schien diesen Schluss zu bestätigen; es möge indessen gleich bemerkt werden, dass dieses Resultat GAY-LUSSAC's durch spätere genauere Versuche auch nicht annähernd sich als richtig erwies.

Die dritte Methode[1]), welche GAY-LUSSAC anwandte, bestand darin, dass er die scheinbare Ausdehnung der Luft in einer Thermometerröhre beobachtete, deren Volumverhältnisse vorher genau bestimmt waren. Zur sichereren Beseitigung aller Feuchtigkeit wurde die Glaskugel und der Stil derselben mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht. An das offene Ende der so vorgerichteten Röhre wurde ein weiteres mit Chlorcalcium gefülltes Rohr befestigt und dann vermittelst eines dünnen Eisendrahtes, der eingeführt wurde, das Quecksilber aus dem Apparate entfernt; an Stelle des entfernten Quecksilbers trat die durch Chlorcalcium getrocknete Luft. Am Schluss der Operation wurde in den Stiel des Apparares wieder ein Quecksilbertropfen gebracht, der zum Abschluss der in dem Apparate befindlichen Luft dienen sollte. Der Apparat wurde in einem Kasten so befestigt, dass der Stiel eine horizontale Lage hatte und durch die Mitte einer Seitenwand des Kastens ging. Der Kasten wurde zunächst mit schmelzendem Eise gefüllt und die Stellung des Quecksilberindex notirt; das Volumen der bei 0° abgesperrten Luft sei V_0; der Barometerstand sei B_0. Dann wurde der Kasten mit Wasser gefüllt und dieses zum Sieden gebracht. Der Quecksilberindex wird durch die sich ausdehnende Luft fortgeschoben und zwar so weit, bis der Druck der abgeschlossenen Luft gleich dem äusseren

[1]) GAY-LUSSAC, Traité des Physique p. BIOT, I, pag. 182. 1816.

Luftdrucke wird; der letztere sei B_t. Das Volumen der abgeschlossenen Luft bei der Siedetemperatur des Wassers sei V_t', wo

$$V_t' = V_t(1 + \varkappa \cdot t)$$

ist, wenn V_t das Volumen darstellt ohne Rücksicht auf die Ausdehnung des Glases und $\varkappa$ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases bedeutet. Um das Volumen V_t' bei dem Drucke B_t auf das Volumen V_t'' bei dem Druck B_0 zu reduciren, hat man nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz

$$V_t'' \cdot B_t = V_t' \cdot B_0.$$

Den Ausdehnungscoëfficienten α_v der Luft erhält man aus

$$V_t'' = V_o(1 + \alpha_v \cdot t)$$

und da

$$V_t'' = \frac{V_t' \cdot B_o}{B_t} = \frac{V_t(1 + \varkappa t) B_o}{B_t}$$

$$\alpha_v = \frac{V_t(1 + \varkappa t) B_o - V_o \cdot B_t}{t \cdot V_o \cdot B_t}. \tag{1}$$

Nach der eben angegebenen Methode fand GAY-LUSSAC denselben Werth, nämlich $\alpha_v = 0{\cdot}00375$, den er schon früher erhalten hatte; ebenso wurde auch das Resultat bestätigt, dass die übrigen Gase der gleichen Ausdehnungscoëfficienten wie die Luft besitzen. Dieser letztere Satz wurde auch, wie schon erwähnt, auf Dämpfe ausgedehnt, welche nicht mit ihrer Flüssigkeit in Verbindung stehen. Wäre diese Ausdehnung des Satzes richtig, so müsste auch feuchte Luft, so lange die Feuchtigkeit nicht in so hohem Maasse vorhanden ist, dass eine Verdichtung stattfindet, denselben Ausdehnungscoëfficienten wie trockene Luft besitzen. Indess schon FLAUGERGUES[1]) bewies, dass feuchte Luft ganz entschieden einen grösseren Ausdehnungscoëfficienten wie trockene Luft besitzt, und damit ist die Erweiterung des GAY-LUSSAC'schen Gesetzes auf Dämpfe hinfällig. FLAUGERGUES fand für trockene Luft einen kleineren Werth als GAY-LUSSAC, nämlich 0·00371.

Trotz der Versuche von FLAUGERGUES wurde der von GAY-LUSSAC gefundene Werth 0·00375 lange Zeit als der richtige angesehen, besonders da auch DULONG und PETIT[2]) eine Bestätigung dieses Werthes auf einem indirekten Wege geliefert zu haben glaubten. Spätere Versuche haben aber unzweideutig gezeigt, dass der GAY-LUSSAC'sche Werth unrichtig ist und zwar wurde zuerst durch RUDBERG bewiesen, dass der Werth 0·00375 jedenfalls zu gross sei. Die Ursache der Ungenauigkeit in dem von GAY-LUSSAC erhaltenen Werthe ist aber erst von MAGNUS[3]) aufgedeckt. MAGNUS versuchte nach der besten der von GAY-LUSSAC angewandten Methoden, die oben an letzter Stelle erwähnt wurde, ebenfalls die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, gelangte aber trotz der grössten Sorgfalt nicht zu übereinstimmenden Resultaten. Den Grund hiervon sieht MAGNUS in dem mangelhaften Abschluss, den ein Quecksilbertropfen in einer engen Röhre der Luft gegenüber darstellt; das Quecksilber dringt nämlich nicht in die feineren Vertiefungen ein, die an der inneren Wand einer Glasröhre oft vorhanden sind. Die Richtigkeit dieser Auffassung bewies MAGNUS dadurch, dass er die Volumbestimmung der Luft bei 0° zwei Mal machte, zuerst bei Beginn des Versuches und dann, nachdem eine Erwärmung der Luft bis zur Siedehitze des Wassers eingetreten war. Er fand fast nie zwei gleiche Volumina der Luft, sondern das letzte Volumen bald kleiner, bald grösser, als das erste, je nachdem Luft aus der

---

[1]) FLAUGERGUES, GEHLER's physik. Wörterbuch Bd. I, pag. 637.

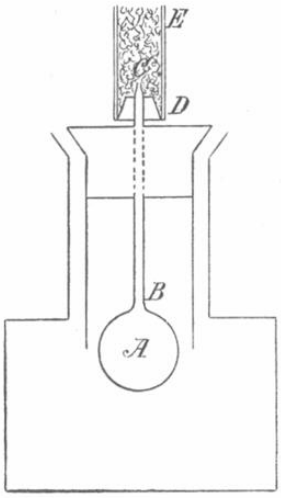
[2]) DULONG u. PETIT, Ann. de chim. et de phys. VII, pag. 117.

[3]) MAGNUS, POGG. Ann. 55, pag. 1. 1842.

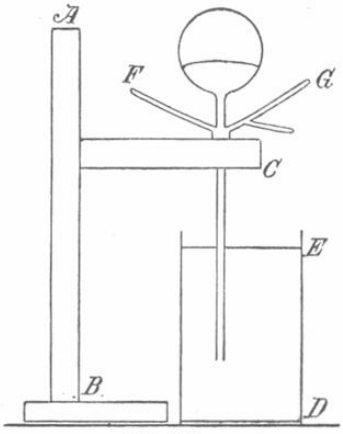
Kugel an dem Quecksilbertropfen vorbei entwichen, oder in die Kugel eingedrungen war. Das Resultat der zahlreichen Versuche, die MAGNUS anstellte, schwankte zwischen 0·00387 und 0·00355; daher verwarf MAGNUS die Methode GAY-LUSSAC's und wählte eine andere, die später angegeben wird.

2) Versuche von RUDBERG.

RUDBERG[1]) wandte zwei verschiedene Methoden an; einerseits bestimmte er die Ausdehnung durch die Wärme bei nahezu constantem Druck, andererseits untersuchte er die Druckvermehrung, welche die Luft bei nahezu constantem Volumen durch die Temperaturerhöhung erfuhr und berechnete hieraus die Ausdehnung. Bei der ersten Methode wandte RUDBERG (Fig. 512) eine Glaskugel A an, die 10 bis 15 *cbcm* fasst und mit einer längeren Thermometerröhre CB verbunden war. Um die Luft vollständig zu trocknen, verband er die Spitze C mit einer weiten Röhre DE, die mit Chlorcalcium gefüllt war, und erhitzte die Kugel 50 Mal auf hohe Temperaturen; statt der letzten Operation wurde auch die Kugel A durch eine Luftpumpe ebenso oft ausgepumpt und mit trockener Luft gefüllt. Dann wurde die Kugel, deren Röhre mit der Chlorcalciumröhre noch in Verbindung stand, in die Dämpfe des siedenden Wassers gebracht (Fig. 512), die durch einen doppelten Mantel ausströmten. Nach einiger Zeit wurde der Barometerstand B_t, die Temperatur t der Dämpfe bestimmt und das Rohr bei C zugeschmolzen. Darauf wurde die Röhre mittelst des Gestelles ABC (Fig. 513) in ein Gefäss ED mit trockenem Quecksilber eingeführt und die Spitze unter Quecksilber abgebrochen. Die Kugel wurde mit Schnee, der durch den Teller FG gehalten wurde, von allen Seiten eingehüllt, und nachdem das Quecksilber in die Kugel eingedrungen war, wurde die Spitze der Röhre durch Wachs mittels Andrücken eines eisernen Löffels geschlossen. Gleichzeitig wurde der Barometerstand B_0 abgelesen und nach Fortnahme des Schnees die Höhendifferenz h des Quecksilbers in der Kugel A und in dem Gefässe ED gemessen. Der Druck der bei 0° abgeschlossenen Luft ist dann $(B_0 - h)$. Ferner sei p das Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers und P das Gewicht des Quecksilber, welches den ganzen Apparat bei 0° füllt. Hieraus ergiebt sich der Ausdehnungscoëfficient der Luft folgendermaassen.



(Ph. 512.)



(Ph. 513.)

Ist s die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0°, so ist das Volumen des Apparates bei 0° gleich $\frac{P}{s}$; das Volumen des Apparates bei t^0 ist daher

$$\frac{P}{s}(1 + \varkappa t) = V_t,$$

[1]) RUDBERG, POGG. Ann. 41, pag. 271. 1837; 44, pag. 119. 1838.

wenn $\varkappa$ den cubischen Ausdehnungscoëfficient des Glases bedeutet. Das Volumen der gleichen Luftmasse bei 0° ist

$$\frac{P-p}{s} = V_o.$$

Daher hat man für den Ausdehnungscoëfficienten α_v der Luft

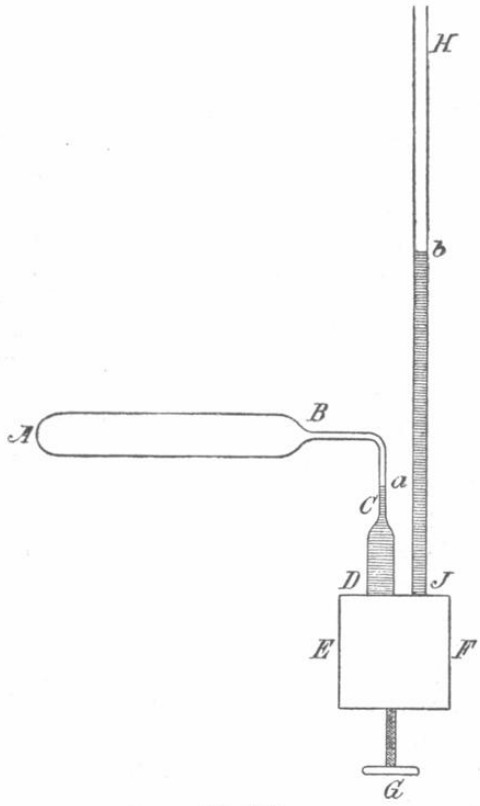
$$V_t = V_o(1 + \alpha_v \cdot t)\,\frac{B_o - h}{B_t}$$

oder

$$\alpha_v = \left[\frac{P(1+\varkappa t)B_t}{(P-p)(B_o-h)} - 1\right]\frac{1}{t}. \qquad (2)$$

Nach dieser Methode erhielt Rudberg aus 9 Versuchen gut übereinstimmende Resultate; das Mittel ergab $\alpha_v = 0{\cdot}003646$.

Bei der zweiten Methode benutzte Rudberg einen Glascylinder AB, der in eine capillare Röhre BC und dann wieder in eine weitere Röhre CD auslief. Diese Röhre ist in einem Kasten EF, der mit Quecksilber gefüllt ist, eingekittet, ebenso eine zweite Röhre HJ. Der Kasten ist unten durch Leder geschlossen, das durch die Schraube G gehoben und gesenkt werden kann; hierdurch ist es möglich, das Quecksilber des Kastens bis zu einer beliebigen Stelle in die Röhren eindringen zu lassen. Auf der capillaren Röhre BC ist bei a eine Marke angebracht, bis zu der das Quecksilber bei jeder Stellung stehen soll (Fig. 514).



(Ph. 514.)

Der Cylinder AB wird zuerst mit Schnee umgeben; die Höhendifferenz der Quecksilbersäule bei a und b sei h_0, der Barometerstand B_0. Da die beiden Röhren BC und HJ nicht gleiche Weite haben, macht sich eine Capillardepression des Quecksilbers bei der Druckbestimmung geltend. Diese wurde durch Vorversuche besonders festgestellt, sie sei c. Dann ist der Druck der abgeschlossenen Luft bei 0°

$$P_o = B_0 + h_o - c.$$

Während der Cylinder AB in siedenden Dämpfen von der Temperatur t sich befand, seien die entsprechenden Grössen B_t und h_t, dann ist der Druck der Luft

$$B_t + h_t - c.$$

Das Volumen des Cylinders AB bis a sei bei 0° gleich V_0; bei t^0 ist dasselbe

$$V_t = V_0(1 + \varkappa \cdot t)$$

wenn $\varkappa$ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases bedeutet.

Würde das Volumen V_0 constant geblieben sein, so wäre bei t^0 der Druck der Luft gleich P_t geworden, wo P_t sich aus der Gleichung

$$V_0 \cdot P_t = V_t(B_t + h_t - c)$$

ergiebt. Bezeichnet man mit α_p den Spannungscoëfficienten der Luft, so ist

$$P_t = P_o(1 + \alpha_p t).$$

Daher

$$\alpha_p = \left(\frac{P_t}{P_o} - 1\right)\frac{1}{t} = \left[\frac{(B_t + h_t - c)(1 + \varkappa t)}{B_o - h_o - c} - 1\right]\frac{1}{t}. \qquad (3)$$

RUDBERG stellte nach dieser Methode zwölf Versuche an, deren Resultate ebenfalls nahe übereinstimmten (der kleinste Werth war 0·003640; der grösste 0·003664); als Mittel wurde der gleiche Werth wie früher für α_p, nämlich 0·003646 gefunden.

3) Versuche von MAGNUS.

Nachdem MAGNUS[1]) zuerst die von GAY-LUSSAC benutzte Methode geprüft und als unzuverlässig verworfen hatte, ging er dazu über, nach der zweiten von RUDBERG angegebenen Methode neue Versuche anzustellen. Die Berechnung geschah nach der oben angegebenen Gleichung (3). MAGNUS nahm bei seinen Versuchen als 100° diejenige Temperatur an, die die siedenden Wasserdämpfe bei 28 par. Zoll = 757·95 Millim. Quecksilber haben[2]). Nimmt man dagegen, wie es RUDBERG that und jetzt allgemein geschieht, als 100° diejenige Temperatur, die einem Druck von 760 Millim. Quecksilber entspricht, so sind die von MAGNUS gefundenen Werthe mit

$$\frac{100}{99{\cdot}924}$$

zu multipliciren, weil dann dem Druck von 757·95 Millim. die Temperatur 99·924° entspricht. Diese Correction ist an den folgenden Werthen angebracht. Die Versuche von MAGNUS erstrecken sich auf Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure und lieferten folgende Werthe:

	Spannungscoëfficient α_p		
		grösster Werth	kleinster Werth
Luft als Mittel aus 8 Versuchen . . .	0·0036678	0·0036817	0·0036530
Wasserstoff als Mittel aus 4 Versuchen .	36594	36611	36581
Kohlensäure als Mittel aus 4 Versuchen.	36937	37083	36868
Schweflige Säure als Mittel aus 3 Versuchen	38591	39005	38350

4) Versuche von REGNAULT.

Gleichzeitig mit MAGNUS beschäftigte sich REGNAULT[3]) mit der Bestimmung der Ausdehnung der Gase und zwar nach fünf verschiedenen Methoden. Die erste Methode war der ersten von RUDBERG nachgebildet. Statt einer Kugel verwendete REGNAULT einen Cylinder AB (Fig. 515), der zur Aufnahme der trockenen Luft diente. Die Cylinderform hat vor der Kugel den Vorzug, dass bei ihr nicht so leicht Ablesefehler in Folge der Lichtbrechung bei Bestimmung der Höhe der Quecksilberkuppe vorkommen. Das enge Rohr, in

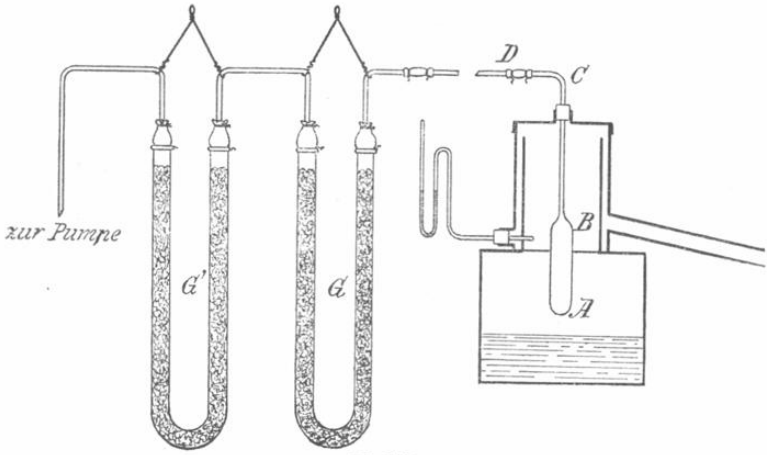
---

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 55, pag. 1. 1842. Die Abhandlung wurde am 25. Nov. 1841 in der Berl. Academie gelesen.

[2]) Es ergab sich hiermit der Spannungscoëfficient (const. Vol.) 0·00366508.

[3]) REGNAULT, Mémoires de l'Academie Bd. 21, pag. 25. 1841; Ann. de Chim. et de Phys. III sér. 4. Bd. 5. POGG. Ann. 55, pag. 391. 1842. Gelesen in der Pariser Academ. am 13. Dec. 1841.

welches der Cylinder auslief, war bei C rechtwinklig umgebogen und durch ein Röhrensystem G und G' mit einer Luftpumpe verbunden. Die Röhren G und G' waren mit Bimmsteinstücke, die durch concentrirte Schwefelsäure benetzt waren, gefüllt. Während der Cylinder AB von siedenden Dämpfen



(Ph. 515.)

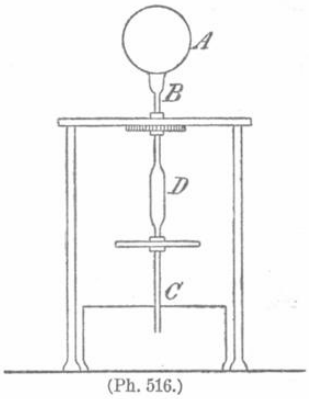
umspült war, wurde derselbe 20 bis 30 Mal luftleer gepumpt und langsam wieder mit Luft gefüllt. Nachdem der Barometerstand abgelesen war, wurde das Glasrohr bei C zugeschmolzen. Dann wurde der Apparat mit der Spitze C in Quecksilber eingetaucht und diese unter Quecksilber abgebrochen, während der Cylinder AB mit Eis oder Schnee umhüllt wurde. REGNAULT fand aber, dass hierbei eine Fehlerquelle auftrat, die zu kleine Werthe für den Ausdehnungscoëfficienten lieferte. Sobald nämlich die Spitze des Cylinders unter Quecksilber abgebrochen wird und letzteres in den Cylinder eindringt, steigen gleichzeitig einige Luftbläschen von aussen mit in den Cylinder[1]). Der Grund hiervon liegt darin, dass das Quecksilber die Röhre, selbst wenn diese 5 bis 6 *cm* in Quecksilber eintaucht, nicht vollständig von der äusseren Luft abschliesst, weil das Quecksilber nicht am Glase adhärirt. Es dringt daher Luft an die äussere Glaswandung der Röhre, zwischen dieser und dem Quecksilber, herunter und steigt dann in Form kleiner Bläschen in das Innere des Cylinders auf. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes umgab REGNAULT das enge Rohr des Cylinders mit einem kleinen Cylinder von Messing, weil an dieses das Quecksilber sich vollständig anlegt und goss, um ganz sicher die Luft abzusperren, auf das Quecksilber noch eine dünne Schicht Schwefelsäure. War das Quecksilber in den Cylinder AB eingetreten, so wurde die Schwefelsäure entfernt und darauf die Spitze ähnlich wie bei RUDBERG durch Wachs verschlossen. Die weiteren Messungen und Wägungen entsprechen den Beobachtungen von RUDBERG; ebenso wurde die Berechnung nach der RUDBERG'schen Formel (oben mit 2 bezeichnet) durchgeführt.

REGNAULT erhielt nach dieser Methode von 14 Versuchen den Mittelwerth 0·0036623; der höchste Werth war 0·0036689, der kleinste 0·0036549.

Die zweite von REGNAULT angewandte Methode unterschied sich nur wenig von der ersten; der Apparat war aber so eingerichtet, dass das Volumen der

[1]) Es ist wahrscheinlich, dass bei den RUDBERG'schen Versuchen dieser Fehler übersehen wurde; die Werthe von RUDBERG sind in der That kleiner als die REGNAULT'schen, welche nach der gleichen Methode erhalten wurden.

Luft bei 0° ungefähr das gleiche war, wie bei der Temperatur der siedenden Dämpfe. Zu dem Ende hatte die Kugel A (Fig. 516) einen längeren Stiel als der früher benutzte Cylinder; dieser Stiel hatte bei D eine Erweiterung. Die Versuchsmethode selbst war gegenüber der früheren unverändert. Nachdem zuerst die Kugel und der Stiel im Siedeapparat getrocknet und mit Luft, die den Druck der Atmosphäre und die Temperatur der siedenden Dämpfe hatte, gefüllt war, wurde die Spitze zugeschmolzen. Die Spitze wurde unter Quecksilber abgebrochen und Kugel und Stiel auf 0° gebracht. Der Stiel war so lang, dass das Quecksilber nicht bis in die Kugel stieg, sondern nur bis in den erweiterten Theil des Stieles bei D. Trotz dieser Erweiterung trat noch eine Capillardepression ein, die in Rechnung zu ziehen war; nennt man dieselbe c, so giebt die Gleichung (2) den Ausdehnungscoëfficienten resp. Spannungscoëfficienten der Luft, wenn man im Nenner $(B_0 - h)$ durch $B_0 - (h + c)$ ersetzt.



(Ph. 516.)

REGNAULT wandte drei verschiedene Ballons A an, deren Inhalt 350 bis 400 *cbcm* fasste und erhielt aus 18 Versuchen den Mittelwerth 0·0036633 mit den extremen Werthen 0·0036708 und 0·0036591.

Die dritte von REGNAULT benutzte Methode entsprach der RUDBERG'schen Methode, welche auch von MAGNUS benutzt wurde. Nur führte REGNAULT eine genauere Berechnung der Versuche durch, indem er darauf Rücksicht nahm, dass nicht die ganze Luftmasse die Temperatur 0° resp. 100° erhielt. Bezeichnet man das Volumen des Cylinders AB bis zur Biegung C (bis C wird der Cylinder in schmelzendes Eis resp. in siedende Dämpfe eingetaucht) bei 0° mit V, das Volumen von C bis zur Marke E bei 0° mit v, so ergiebt sich der Ausdehnungscoëfficient nach Gleichung 4 (pag. 44 unter Luftthermometer) in folgender Weise.

Es sei T die Temperatur der siedenden Dämpfe,
" " t " " der Capillarröhre an der Marke E, wenn der Cylinder AB im Eis stand,
" " t_1 " " der Capillarröhre, wenn der Cylinder in siedendem Dampf sich befand,
" " $d = B_o + h_o$ gleich dem Druck der Luft, wenn AB in Eis stand,
" " $D = B_t + h_t$ gleich dem Druck der Luft, wenn AB in siedendem Dampf war,
" " $\varkappa$ der Ausdehnungscoëfficient des Glases,
" " α_p der Spannungscoëffictent der Luft,
so ist

$$\alpha_p = \frac{D - d + \varepsilon + \varkappa \cdot D \cdot T}{(d - \varepsilon) T}$$

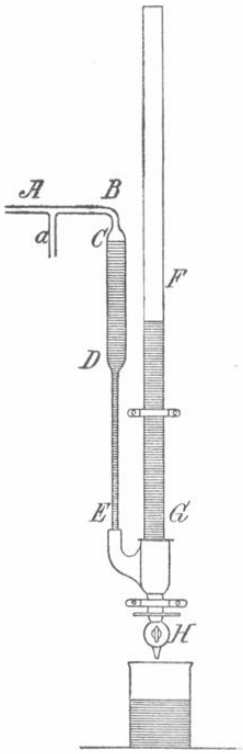
$$\varepsilon = \left[\frac{D(1 + \varkappa t_1)}{1 + \alpha_p t_1} - \frac{d(1 + \varkappa t)}{1 + \alpha_p t}\right] \frac{v}{V}.$$

Da ε auch α_p enthält, kann man α_p aus der vorhergehenden Gleichung nicht unmittelbar berechnen. Da ε aber nur eine Correctionsgrösse ist, genügt es in ε für α_p der Werth 0·00367 einzuführen. Ist t_1 gleich t, so wird

$$\varepsilon = (D - d)\left(\frac{1 + \varkappa t}{1 + \alpha_p t}\right) \frac{v}{V}.$$

Bei den Versuchen von REGNAULT war $\frac{v}{V}$ kleiner als 0·005. Aus 12 Versuchen, die mit zwei verschiedenen Apparaten ausgeführt wurden, erhielt REGNAULT für α den Mittelwerth 0·0036679 und die extremen Werthe 0·0036747 und 0·0036612.

Die vierte von REGNAUAT benutzte Methode unterschied sich von der dritten dadurch, dass die Druckveränderung der abgeschlossenen Luft nicht durch Heben oder Senken einer Quecksilbermasse erreicht wurde, sondern dass man neues Quecksilber zuführte oder das vorhandene theilweise abfliessen liess. Der Apparat hatte folgende Einrichtung. An der engen Röhre *BA* (Fig. 517) befand sich ein Ballon (in der Figur nicht gezeichnet), der zur Aufnahme des Gases diente; durch die seitliche Röhre *a* wurde der Ballon mit trockener Luft gefüllt und dann der Temperatur der siedenden Dämpfe ausgesetzt. Nachdem in die Röhre *FG* so viel Quecksilber eingeführt war, dass in der anderen Röhre *CDE* dasselbe bis *C* reichte, wurde *a* zugeschmolzen und die Höhendifferenz des Quecksilbers in beiden communicirenden Röhren *CDE* und *FG* bestimmt. Mit Rücksicht auf den Barometerstand erhält man hierdurch den Druck der Luft bei der Temperatur der siedenden Dämpfe. Dann wurde der Ballon von schmelzendem Eise umgeben. Da hierdurch der Druck der Luft sich vermindert, so lässt man, um die Quecksilberkuppe bei *C* zu erhalten, durch den Hahn *H* eine entsprechende Quecksilbermenge ausfliessen (Fig. 517). Die Berechnung der Versuche ist die gleiche, wie bei der dritten Methode.



(Ph. 517.)

REGNAULT führte zwei Versuchsreihen aus; bei der ersten war der Druck der abgeschlossenen Luft in der Temperatur der siedenden Dämpfe nahezu 760 *mm*, bei 0° etwa 550 *mm*; bei der zweiten Versuchsreihe war der Luftdruck bei 0° nahe 760 *mm*, bei 100° etwa 1040 *mm*. Beide Versuchsreihen ergaben Werthe, die von den früher gefundenen nur wenig verschieden waren, nämlich 0·0036655 und 0·0036645. Die nahe Uebereinstimmung dieser beiden Werthe untereinander beweisst, dass eine Druckdifferenz von 760—550 = 220 *mm* im Anfangsdruck bei 0° keinen bemerkbaren Einfluss auf den Spannungscoëfficienten der Luft ausübt.

REGNAULT führte noch eine fünfte Versuchsreihe aus, bei der die Ausdehnung der Luft direkt gemessen wurde, indem man den Druck derselben constant hielt. Der Apparat besteht aus dem Ballon *B* (Fig. 518), der mit der zu untersuchenden Luft in der gewöhnlichen Art gefüllt wird. An die Verbindunsröhre *CDE* schliesst sich eine weitere Röhre *EF* an, die mit einer Theilung versehen und calibrirt ist. Die Röhre endigt unten in ein engeres Rohr, welches einen doppelt durchbohrten Hahn *R* trägt. Von *R* geht die Röhre *GH* aus, die mit der Röhre *JK*, welche den gleichen Durchmesser wie *EF* hat, in Verbindung steht. In der Verlängerung von *JK* befindet sich der Hahn *R'*. Die Röhren *EFG* und *KJ* waren mit Quecksilber gefüllt. Nachdem der Ballon *B* zuerst mit schmelzendem Eise umgeben war, wurde durch Regulirung der beiden Hähne bewirkt, dass die Quecksilbersäulen in *EF* und *JK* gleich hoch standen. Dann wurde *B* auf die Temperatur der siedenden Dämpfe erwärmt, wodurch das

Quecksilber in EF heruntergedrückt wurde. Die beiden Hähne gestatteten zu bewirken, dass auch jetzt das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch stand; der Druck der Luft war also, vorausgesetzt, dass das Barometer keine Aenderung erfahren hatte, in beiden Temperaturen der gleiche. Da die Temperatur der Luft in dem Rohre EF, so weit diese nicht von Quecksilber gefüllt war, genau bekannt sein musste, stellte REGNAULT den Apparat in ein Wasserbad, dessen Temperatur durch eine Rührvorrichtung in allen Theilen auf eine gleiche Höhe erhalten wurde. Um die Ausdehnung der Luft zu berechnen, mögen folgende Bezeichnungen eingeführt werden.

Es sei

V das Volumen des Ballons bei 0°;

v „ „ der Röhre bis zum Quecksilber bei 0°, wenn der Ballon von Eis umgeben ist,

h_0 der Druck der Luft bei 0°;

τ die Temperatur des Wasserbades bei dem Versuche mit schmelzendem Eise;

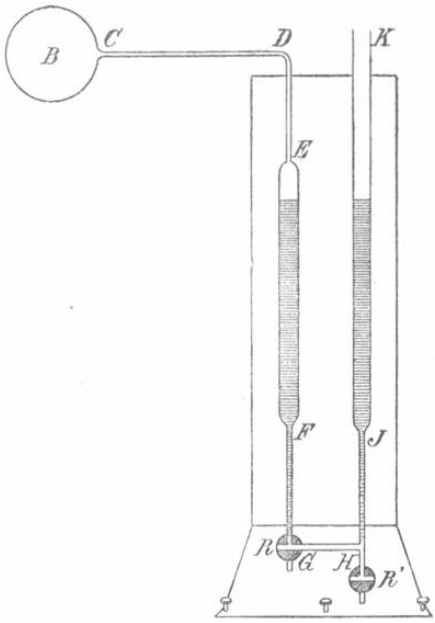
t die Temperatur der siedenden Dämpfe;

v' das Volumen der Luft bis zum Quecksilber für 0° bei dem Versuche mit siedenden Dämpfen;

h_t der Druck der Luft bei der Temperatur t;

τ' die Temperatur des Wasserbades bei dem Versuche mit siedenden Dämpfen.

$\varkappa$ der cubische Annäherungscoëfficient des Glases.



(Ph. 518.)

Es besteht dann die Gleichung:

$$1 + \alpha_v t = \frac{h_t(1 + \varkappa t)}{h_o + \frac{v}{V}\,\frac{1 + \varkappa\tau}{1 + \alpha_v\tau} \cdot h_o - \frac{v'}{V}\,\frac{1 + \varkappa\tau'}{1 + \alpha_v\tau'} \cdot h_t}.$$

Aus vier Versuchsreihen erhielt REGNAULT den Mittelwerth $\alpha = 0{\cdot}0036706$; der kleinste Werth war 0·0036693, der grösste 0·0036718.

Stellt man die Resultate REGNAULT's in den fünf Versuchsreihen zusammen, so erhält man

Versuchsreihe	Luft		Bemerkungen
I	0·0036623		Druck- und Volumänderung
II	36633	Spannungscoëfficient	fast constantes Volumen
III	36679	„	constantes Volumen
IV	36650	„	„ „
V	36706	Ausdehnungscoëfficient	constanter Druck

Nimmt man das Mittel aus den Versuchsreihen II, III und IV, die sich auf Beobachtungen mit constantem Volumen beziehen, so erhält man für den Spannungscoëfficienten α_p der Luft als Mittel

$$\alpha_p = 0{\cdot}0036654.$$

Diesem Werthe steht der Ausdehnungscoëfficient α_v bei constantem Druck in der Versuchsreihe V

$$\alpha_v = 0{\cdot}0036706$$

gegenüber. Der Unterschied von α_p und α_v kann durch die Abweichung der Luft vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz bei 100° erklärt werden.

Man habe eine Luftmasse bei 0° vom Volumen v_0 und dem Drucke p_0; die Luft werde bei constantem Druck p_0 bis 100° erwärmt, so dass sie das Volumen v_{100} einnimmt; dann ist

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

Andererseits werde die Luft bei constantem Volumen v_0 bis 100° erwärmt; es steige der Druck von p_0 auf p_{100}; dann ist

$$p_{100} = p_0\,(1 + \alpha_p \cdot 100).$$

In dem ersten Fall erhält man bei 100° Luft vom Volumen v_{100} und dem Druck p_0, in dem zweiten Fall bei der gleichen Temperatur das Volumen v_0 und den Druck p_{100}. Folgt die Luft bei 100° nicht dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz, so ist

$$v_{100} \cdot p_0 = v_0 \cdot p_{100}\,(1 + \varepsilon) \tag{4}$$

wo ε von Null verschieden ist und ein Maass für die Abweichung von dem genannten Gesetze darstellt.

Aus der obigen Gleichung folgt

$$v_o(1 + \alpha_v \cdot 100)p_o = v_0\,(1 + \alpha_p \cdot 100)p_o(1 + \varepsilon)$$

oder

$$\frac{1 + \alpha_v \cdot 100}{1 + \alpha_p \cdot 100} = 1 + \varepsilon. \tag{5}$$

Mit den oben angegebenen Werthen für α_v und α_p wird

$$1 + \varepsilon = 1{\cdot}00038.$$

Geht man bei p_0 von dem Druck einer Atmosphäre (760 *mm*) aus, so ist p_{100} gleich 1040 *mm*. Es ergiebt sich also

$$\frac{v_{100} \cdot 760}{v_0 \cdot 1040} = 1{\cdot}00038.$$

Nach REGNAULT[1]) ist aber bei 0° für die Druckänderung der Luft von einer auf zwei Atmosphären

$$\frac{v \cdot 738{\cdot}72}{v' \cdot 1476{\cdot}25} = 1{\cdot}001414.$$

Bei 100° ist die entsprechende Abweichung geringer, und zwar nach AMAGAT[2]) nur

$$1{\cdot}00011.$$

Dieser Werth ist kleiner als der oben angegebene 1·00038, der sich nur auf eine Druckänderung von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre bezieht. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Differenz $(\alpha_v - \alpha_p)$ in Wirklichkeit kleiner ist, als sie REGNAULT gefunden. Eine Stütze hierfür ist in den späteren Versuchen von JOLLY gegeben.

Die Resultate, welche REGNAULT mit andern Gasen als Luft erhielt, sind in der folgenden Tabelle angegeben; der Vollständigkeit halber ist Luft zugefügt.

---

[1]) REGNAULT, Mémoires de l'Acad. 21, pag. 329. 1847. Dieses Handbuch I. Bd., pag. 506.

[2]) AMAGAT, Ann. de chim. et de phys. (4) 28, pag. 274. 1873. Dieses Handbuch Bd. I., pag. 513.

	Spannungscoëfficient[1]) (const. Volumen) α_p	Ausdehnungscoëfficient[2]) (const. Druck) α_v
Stickstoff	0·0036682	—
Wasserstoft	36678	0·0036613
Kohlenoxyd	36667	36688
Kohlensäure . . .	36896	37099
Cyan	36821	38767
Stickoxydul	36763	37195
Schweflige Säure . .	36696	39018
Chlorwasserstoff . .	36812	—
Luft	36654	36706

Für Wasserstoff ist $\alpha_v < \alpha_p$; für alle andern Gase ist dagegen $\alpha_v > \alpha_p$.

5) Versuche von JOLLY.

JOLLY[3]) benutzte als Luftthermometer das früher (pag. 42) beschriebene Instrument, um den Spannungscoëfficienten α_p der Luft und einiger anderer Gase zu bestimmen. Er erhielt für Luft, bei der der Anfangsdruck zwischen 700 *mm* und 760 *mm* lag,

$$\alpha_p = 0{\cdot}0036695$$

als Mittel aus 20 Versuchen; der kleinste Werth war 0·0036650, der grösste 0·0036724.

In der folgenden Tabelle sind die von JOLLY bestimmten Spannungscoëfficienten, nach ihrer Grösse geordnet, wiederzugeben.

Gase	Spannungscoëfficienten $= \alpha_p$	Gase	Spannungscoëfficienten $= \alpha_p$
Wasserstoff	0·0036562	Sauerstoff	0·0036743
Stickstoff	36577	Kohlensäure	37060
Luft	36695	Stickoxydul	37067

MENDELEJEFF[4]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Spannungscoëfficienten der Luft unter gewöhnlichem Drucke, die von MAGNUS, REGNAULT und JOLLY gefunden wurden, gut übereinstimmen, wenn man eine Correction für die geographische Breite und die absolute Quecksilberausdehnung anbringt. Man erhält

	Spannungscoëfficienten der Luft beobachtet	corrigirt
MAGNUS	0·0036678	0·0036700
REGNAULT	36650	36694
JOLLY	36696	36702

II. Abhängigkeit der Ausdehnung der Gase vom Drucke.

REGNAULT[5]) hat die Frage, ob der Ausdehnungs- resp. Spannungscoëfficent der Gase eine Aenderung erfahre, wenn der Anfangsdruck bei 0° geändert wird,

---

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (3) Bd. 4. pag. 5. POGG. Ann. 55, pag. 572. 1842.

[2]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (3) Bd. 5, pag. 52. POGG. Ann. 57, pag. 139. 1842.

[3]) JOLLY, POGG. Ann. Jubelbd., pag. 82. 1874. — Mit dem JOLLY'schen Luftthermometer hatte RECKNAGEL schon im Jahre 1864 den Spannungscoëfficienten der Luft bestimmt und gefunden 0·0036682. (POGG. Ann. 123, pag. 127, Tabelle. 1864.

[4]) MENDELEJEFF, Ber. der chem. Ges. X, pag. 81. 1877; Beibl. 2, pag. 19. 1878.

[5]) REGNAULT, Mémoires de l'Academ. XXI, pag. 96. Ann. de chim. et de phys. (3) Bd. 5, pag. 52; POGG. Ann. 57. pag. 126. 1842.

für einige Gase, nämlich Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure näher untersucht. Um den Spannungscoëfficienten (constantes Volumen) zu bestimmen, bediente sich REGNAULT desselben Apparates, der bei seiner früheren vierten Methode angewendet wurde. Es zeigte sich, dass für die beiden nach dieser Methode untersuchten Gase, Luft und Kohlensäure, der Spannungscoëfficient mit wachsendem Drucke zunimmt.

Luft		Kohlensäure	
Druck in *mm* Quecksilber bei 0°	Spannungscoëfficient α_p	Druck in *mm* Quecksilber bei 0°	Spannungscoëfficient α_p
109·72	0·0036482	758·47	0·0036856
174·36	36513	901·09	36943
266·06	36542	1743·73	37523
374·67	36587	3589·07	38598
375·23	36572		
760·23	36650		
1678·40	36760		
1692·53	36800		
2144·18	36894		
3655·56	37091		

Um die Ausdehnungscoëfficienten α_v bei constantem Druck der Gase als Function des Druckes zu untersuchen, bediente sich REGNAULT zweier Methoden. Die erste derselben entsprach jener, die er schon bei gewöhnlichem Druck (760 *mm*) angewandt hatte und die früher (pag. 115) als die fünfte Methode beschrieben ist. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

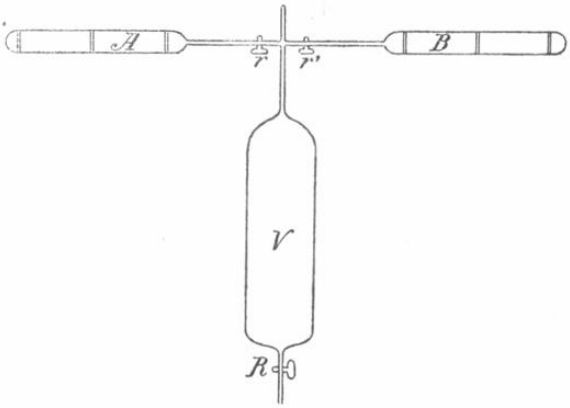
Gase	Druck in Millim. Quecksilber	Ausdehnungscoëfficient α_v (const. Druck)	Gase	Druck in Millim. Quecksilber	Ausdehnungscoëfficient α_v (const. Druck)
Luft	760	0·0036708	Kohlensäure	760	0·0037099
	2525	36944		2520	38455
	2620	46964			
Wasserstoff	760	0·0036613	Schwefl. Säure	760	0·0037099
	2545	36616		987	39804

Die vorstehenden Werthe zeigen, dass von allen Gasen der Wasserstoff die geringste Veränderung des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Drucke aufweist; der geringe Zuwachs von 3 Einheiten in der letzten Decimale liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; somit ist anzunehmen, dass, so weit die Beobachtungen reichen, der Wasserstoff einen vom Druck unabhängigen Ausdehnungscoëfficienten besitzt. Die anderen Gase zeigen sämmtlich eine Vergrösserung des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Druck, und zwar ist diese um so grösser, je grösser der Ausdehnungscoëfficient schon bei normalem Drucke (760 *mm*) ausfällt. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Die zweite Methode, welche REGNAULT[1]) bei grösseren Drucken anwandte, war eine indirekte. Zwei Messingcylinder *A* und *B* (Fig. 519) wurden von mög-

[1]) REGNAULT, Mém. de l'Acad. XXVI, pag. 567. 1862.

lichst gleicher Grösse hergestellt und mit Ringen zur grösseren Festigkeit versehen. An diese Cylinder schlossen sich kupferne Röhren, die mit den Hähnen r_1 und r_2 versehen waren. Durch diese Hähne konnten die Cylinder mit einem dicken Cylinder V in Verbindung gesetzt werden, der unten durch den Hahn R verschliessbar war. Nachdem die Cylinder möglichst ausgetrocknet waren, wurde V mit einer Compressionspumpe in Verbindung gesetzt und das zu untersuchende Gas in die Cylinder eingepumpt. Nach Abschluss des Hahnes R wurde A mit schmelzendem Eise umgeben, während B von siedenden Dämpfen umspült wurde. Das Gas steht dann in beiden Cylindern A und B ebenso wie in V unter dem Drucke x, der vorläufig unbekannt ist. Nach einiger Zeit werden die beiden Hähne r und r_1 geschlossen, die Cylinder A und B entfernt und gewogen. Das Gewicht der Cylinder ergab das Gewicht der eingeschlossenen Luft im Moment, wo die Hähne r_1 und r_2 geschlossen wurden. Aus diesen berechnet sich der Ausdehnungscoëfficient in folgender Weise:



(Ph. 519.)

Es sei p das Gewicht des Gases im Cylinder A,
„ „ p' „ „ „ „ „ „ B,
„ „ V und V' das Volumen der Cylinder A und B bei 0°,
„ „ $\varkappa$ der cubische Ausdehnungscoëfficient des Messings,
„ „ d das Gewicht eines Cubikcentimeters Gas bei 0° und 760 *mm* Druck,

dann ist

$$p = V \cdot d \cdot \frac{x}{760}$$

$$p' = V' \cdot d \cdot \frac{x}{760} \frac{1 + \varkappa t}{1 + \alpha_v t}.$$

Eliminirt man x, so hat man

$$\alpha_v = \left(\frac{p}{p'} \cdot \frac{V'}{V} (1 + \varkappa t) - 1\right) \frac{1}{t}.$$

Die erste der beiden Gleichungen liefert auch den Druck x des Gases; nur ist zu bemerken, dass der so berechnete Werth x nicht ganz richtig ist, weil die Voraussetzung der obigen Gleichung zu Grunde liegt, dass innerhalb der Grenzen 760 *mm* und x das Boyle-Mariotte'sche Gesetz richtig sei. Um den genaueren Werth des Gasdrucks zu erhalten, ist die Abweichung des Gases vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz bei 0° zu berücksichtigen. Auf den Ausdehnungscoëfficienten α hat dieses indess keinen Einfluss, da in die Gleichung, welche α liefert, der Werth von x nicht eingeht.

Regnault dehnte die Untersuchung bis zu dem Druck von 14 *m* Quecksilber aus; dieselbe bezog sich auf Luft und Kohlensäure.

Gas	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber ohne Berücksichtigung der Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz	mit Berücksichtigung der Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz	Ausdehn.-coëfficient. (const. Dr.) α_v	Gas	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber ohne Berücksichtigung der Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz	mit Berücksichtigung der Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz	Ausdehn.-coëfficient. (const. Dr.) α_v
Luft	3857·5	3844·3	0·0037242	Kohlen-säure	4297·0	4167·7	0·0039956
	6554·4	6515·3	37668		4427·5	4333·9	40061
	10429·3	10335·4	37825		7383·4	7115·6	42269
	10578·8	10482·4	37826		8487·7	8165·1	42519
	10982·8	10879·7	37984		8978·9	8545·5	44064
	11640·6	11526·7	38012		9232·4	8784·8	44081
	12678·8	12558·4	37942		13299·3	12271·4	48577
	12971·7	12833·2	37979				
	14414·6	14248·5	38422				

REGNAULT hat die Ausdehnungscoëfficienten der Luft durch eine Formel darzustellen gesucht. Da die Ausdehnungscoëfficienten weniger schnell als der Druck wachsen, so hielt es REGNAULT für wahrscheinlich, dass sie bei weiter wachsendem Druck eine Grenze erreichen und stellte diese Eigenschaft durch eine Exponentialformel dar. Bezeichnet man mit C den Werth $(1 + 100\alpha)$, bedeutet ferner x den Druck des Gases in Meter-Quecksilber und sind a, b, d Constanten, so setzte REGNAULT

$$C = a - b \cdot d^x,$$

wo

$$a = 1{\cdot}411454$$
$$\log b = 0{\cdot}6575773 - 2$$
$$\log d = 0{\cdot}9850131 - 1$$

war. Nach dieser Gleichung ergeben sich folgende Werthe:

Druck im m	Ausdehnungscoëfficient der Luft bei constantem Druck	Druck im m	Ausdehnungscoëfficient der Luft bei constantem Druck.
0	0·0036600	11	0·0038036
1	36754	12	38141
2	36903	13	38243
3	37047	14	38342
4	37186	15	38437
5	37320	20	38866
6	37450	30	39531
7	37575	40	40002
8	37697	50	40336
9	37814	100	41001
10	37927	∞	41145

Die vorstehenden Werthe schliessen sich den Beobachtungen gut an; da diese indessen nur bis zu einem Druck von 14 m reichen, so haben die weiter berechneten Werthe keine hinreichende Sicherheit mehr, um weitere Schlüsse darauf zu bauen. REGNAULT hat für Kohlensäure keine Formel berechnet, welche der obigen entspricht; jedenfalls würde aber der Grenzwerth, wenn überhaupt ein solcher vorhanden ist, für die Kohlensäure höher, als für Luft sein, denn der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure bei 7 m Druck hat den für Luft berechneten Grenzwerth schon überschritten.

Eine andere Frage ist die, ob die Ausdehnungscoëfficienten nicht eine untere Grenze besitzen, der sie sich annähern, wenn der Druck hinreichend vermindert wird, und ob diese Grenze nicht für alle Gase dieselbe ist. REGNAULT glaubt diese Fragen bejahen zu können. Die allen Gasen gemeinsame Grenze des Ausdehnungscoëfficienten müsste jedenfalls sehr nahe mit dem Werthe übereinstimmen, den der Wasserstoff bei Atmosphärendruck zeigt, da dieser mit wachsendem Druck keine oder nur eine äusserst geringe Aenderung hat. Der Werth für Wasserstoff bei constantem Druck ist 0·0036613. Mit diesem Werth stimmt in der That der Werth für Luft nahe überein, der von REGNAULT nach obiger Formel für minimalen Druck berechnet wurde, nämlich 0·0036600.

Stellt man aber folgende Vergleichung an:

Luft			
Anfangsdruck in *mm*	Ausdehnungscoëfficient (const. Druck)	Spannungscoëfficient (const. Volumen)	Differenz
109·7	0·0036600	0·0036482	0·0000118
760	36708	36650	58

so findet man, dass die Differenz der beiden Coëfficienten bei 109·7 *mm* grösser ist, als bei 760 *mm*. Würde dies Resultat sicher sein, so würde daraus folgen, dass die Luft bei 100 *mm* Druck eine stärkere Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE-schen Gesetz besitzt als bei 760 *mm* Druck. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich und daraus folgt, dass die Ausdehnungscoëfficienten bei kleineren Drucken, als 760 *mm*, nicht in ihrer fünften Decimale sicher gestellt sind.

Die Auffassung REGNAULT's, dass mit abnehmendem Drucke die Ausdehnungs- und Spannungscoëfficienten der Gase selbst abnehmen bis zu einem Grenzwerth, ist durch neuere Versuche von G. MELANDER nicht bestätigt. MELANDER[1]) hat Luft, Kohlensäure und Wasserstoff untersucht und die Spannungscoëfficienten bis zu sehr kleinen Drucken verfolgt. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt; in derselben bedeutet p den Druck des Gases in *mm* Quecksilber bei 0°, α_p den zugehörigen Spannungscoëfficienten.

Luft		Kohlensäure		Wasserstoff	
p	α_p	p	α_p	p	α_p
752	0·0036660	749	0·0037264	764·5	0·0036504
376	36624	347	36856	351·7	36518
260	36606	267	36803	191·0	36547
170	36594	169·1	36701	111·7	36548
100	36630	101·5	36657	48·4	36595
78	36657	55·8	36641	20·1	36721
51·8	36717	18·1	36753	9·3	37002
29·1	36853				
13·2	37172				
6·6	37627				

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Spannungscoëfficient der Luft mit dem Druck abnimmt, bis letzterer etwa 170 *mm* geworden ist. Wird der Druck noch kleiner, so wächst der Spannungscoëfficient mit abnehmendem Druck. Auch bei der Kohlensäure nimmt der Spannungscoëfficient mit dem Drucke ab; aber auch hier hat der Coëfficient bei einem bestimmten Druck, etwa 56 *mm*, ein Minimum. Beim Wasserstoff wächst dagegen der Spannungscoëfficient, wenn der

[1]) MELANDER, WIED. Ann. 47, pag. 135. 1892.

Druck kleiner wird; falls ein Minimum des Spannungscoëfficienten des Wasserstoffs existirt, so liegt dies Minimum bei einem Drucke, der höher ist als 764 *mm*. Wenn man das Resultat MELANDER's verallgemeinern darf, so würde sich ergeben: Der Spannungscoëfficient hat bei einem bestimmten Druck ein Minimum; dieser Druck ist für verschiedene Gase verschieden. Die oben angegebenen Werthe sind Mittelwerthe, die nach dem Urtheil des Autors nur kleine wahrscheinliche Fehler besitzen; so ist der grösste wahrscheinliche Fehler für die Luft bei einer Versuchsreihe nur 0·0000025; für Kohlensäure und Wasserstoff sind die grössten vorkommenden wahrscheinlichen Fehler noch kleiner.

H. KAYSER[1]) hat auf einen Umstand aufmerksam gemacht, der für die Bestimmung der Spannungscoëfficienten von Wichtigkeit ist. Wurde gewöhnliche Luft zur Füllung des Apparates benutzt, die durch Kalilauge und Schwefelsäure in einen grossen Gasbehälter trat, dessen Boden mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt war, so zeigten sich bedeutende Unterschiede des Spannungscoëfficienten, auch wenn der Anfangsdruck nahezu der gleiche war; es ergaben sich Werthe zwischen 0·003667 und 0·003676. Wurde dagegen die Luft durch entfettete Wolle filtrirt und hierdurch von Staubtheilchen befreit, so ergaben sich viel übereinstimmendere Werthe der Spannungscoëfficienten. Die Staubtheilchen haben auf ihrer Oberfläche verdichtete Luft, welche während der Erhitzung zum Theil losgelassen wird. Je mehr Staubtheilchen pro Volumeinheit vorhanden sind, um so grösser wird daher der Spannungscoëfficient ausfallen.

ANDREWS und AMAGAT haben die Ausdehnungs- und Spannungscoëfficienten bis zu sehr hohen Drucken verfolgt.

In der folgenden Tabelle sind die Ausdehnungscoëfficienten für Kohlensäure nach Beobachtungen von ANDREWS[2]) angegeben.

Ausdehnungscoëfficienten (constanter Druck) der Kohlensäure.

Druck in Atmosphären	Temperaturintervall von 0 bis 7·5°	von 0 bis 64°	von 64 bis 100°
17·09	—	0·005136	0·004747
20·10	0·00607	5533	4958
22·26	—	5811	5223
24·81	0·00700	6204	5435
27·59	782	6737	5730
31·06	895	7429	6169
34·49	1097	8450	6574

Der Ausdehnungscoëfficient für noch höhere Drucke wurde zwischen 64° und 100° bestimmt, und hierbei das Volumen bei 64° als Einheit gesetzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet p den Druck in Atmosphären und α'_v den Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure (const. Druck) zwischen 64° und 100°, das Volumen bei 64° als Einheit gesetzt; es wurde also α'_v nach der Formel

$$v_{100} = v_{64}[1 + \alpha'_v(100 - 64)]$$

berechnet.

p	α'_v	p	α'_v	p	α'_v
17·09	0·003572	31·06	0·004187	64·96	0·006512
20·10	3657	34·49	4266	81·11	8033
22·26	3808	40·54	4596	106·90	13150
24·81	3892	46·54	4946	145·50	18222
27·69	4008	54·33	5535	223·00	08402

[1]) H. KAYSER, WIED. Ann. 34, pag. 607. 1888.

[2]) ANDREWS, Philos. mag. (5) III, pag. 63. 1876.

Aus den Zahlen geht hervor, 1) dass die Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure mit wachsender Temperatur abnehmen, 2) dass die Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Druck wachsen bis zu einer bestimmten Grenze, dann aber wieder abnehmen. Diese Abnahme ist eine sehr starke, denn bei 223 Atmosphären-Druck ist der Ausdehnungscoëfficient nicht halb so gross, wie bei dem Druck von 145·5 Atm.

Auch die Spannungscoëfficienten (constantes Volumen) der Kohlensäure sind von ANDREWS untersucht. Die Resultate waren:

Spannungscoëfficienten der Kohlensäure.

Druck in Atmosphäre bei 0°	Temperaturintervall von 0 bis 3·5°	von 0 bis 64°	von 64 bis 100°
16·42	—	0·004754	0·004607
21·48	0·00537	5237	4966
25·87	588	5728	5406
30·37	—	6357	5861
33·53	734	6937	6334

Für noch höhere Drucke ist der Spannungëscofficient α'_p zwischen 64° und 100° untersucht, und der Druck bei 64° als Einheit gesetzt. In der folgenden Tabelle bedeutet p diesen Druck.

p	α'_p	p	α'_p	p	α'_p
21·42	0·003526	42·74	0·004166	94·27	0·007018
28·65	3718	48·40	4387		
35·29	3956	67·65	5392		

Es zeigt sich, dass auch der Spannungscoëfficient mit wachsender Temperatur abnimmt, und mit wachsendem Drucke wächst; ein Maximum ist aber nicht nachgewiesen. Vergleicht man für gleiche Drucke und gleiche Temperaturintervalle α_v mit α_p, so findet man durchweg

$$\alpha_v > \alpha_p,$$

d. h. der Ausdehnungscoëfficient ist grösser als der Spannungscoëfficient. Dieses Resultat stimmt mit dem pag. 117 hervorgehobenen, welches sich auf den Druck einer Atmosphäre bezog, überein.

AMAGAT[1]) hat die Ausdehnung der schwefligen Säure und der Kohlensäure als Function der Temperatur bis zu 250° untersucht. Die von ihm angewandte Methode war jener ähnlich, die REGNAULT (erste Methode) benutzt hatte. Es wurden aber gleichzeitig zwei Apparate verwendet, von denen der eine mit Luft gefüllt war; hierdurch war es möglich, eine Reihe von Fehlerquellen fast vollständig auszuschliessen und sich fast ganz unabhängig von kleinen Fehlern in den Temperaturangaben zu machen. Im Folgenden sind die Ausdehnungscoëfficienten (constanter Druck) angegeben; der Anfangsdruck ist eine Atmosphäre.

Temperaturintervall	Ausdehnungscoëfficient α_v d. schweflig. Säure	Temperaturintervall	Ausdehnungscoëfficient α_v d. Kohlensäure
10 bis 60°	0·003904	0 bis 50°	0·003714
10 „ 100°	3863	0 „ 100°	3711
10 „ 150°	3832	0 „ 150°	3706
10 „ 200°	3822	0 „ 200°	3704
10 „ 250°	3798	0 „ 250°	37028

[1]) AMAGAT, Ann. de. chim. et de phys. IV. 29, pag. 252. 1873.

Berechnet man hieraus die Ausdehnungscoëfficienten für verschiedene Temperaturen, so erhält man

Temperatur	Schweflige Säure α_v	Kohlensäure α_v
0		
25	0·00413	0·003724
50	394	—
75	3846	3704
100	3757	3695
150	3718	3690
200	3695	3687
250	3685	3682

Der Ausdehnungscoëfficient nimmt mit wachsender Temperatur ab; diese Abnahme wird aber für gleiche Temperaturintervalle mit wachsender Temperatur kleiner.

Ferner ist von AMAGAT[1]) der Ausdehnungscoëfficient von Kohlensäure, Aethylen und Wasserstoff bis zu sehr hohen Drucken verfolgt, hierbei allerdings nur bis zu 100°. Der Coëfficient α'_v ist für jedes Temperaturintervall t_1 bis t_2 aus der Formel

$$v_2 = v_1 [1 + \alpha'_v (t_2 - t_1)]$$

berechnet. In der folgenden Tabelle stellt p den Druck des Gases in Meter-Quecksilber dar.

Ausdehnungscoëffiienten α'_v der Kohlensäure[2]).

	Temperaturintervall					Temperaturintervall			
p	18 bis 35°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	p	18 bis 35°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°
40	flüssig	0·0074	0·0058	0·0046	200	0·0039	0·0052	0·0071	0·0072
60	—	196	96	52	220	—	48	57	63
80	0·0113	500	176	89	240	33	45	51	56
100	72	217	238	135	260	—	40	45	48
120	62	114	151	123	280	29	39	42	46
140	—	85	128	127	300	—	38	39	44
160	43	66	95	108	320	25	37	38	40
180	—	56	79	87					

Ausdehnungscoëfficienten α_v des Aethylens[2]).

	Temperaturintervall					Temperaturintervall			
p	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	p	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°
30	0·0084	0·0064	0·0046	0·0040	160	0·0041	0·0057	0·0061	0·0058
60	366	178	97	67	200	34	43	44	44
80	121	195	132	88	240	30	35	36	34
100	79	108	121	100	280	27	31	30	29
120	62	75	95	82	320	25	27	24	24
140	48	62	76	68					

[1]) AMAGAT, Ann. de. chim. et de phys. 5. Bd. 22, pag. 353. 1381.

[2]) Die so berechneten Ausdehnungscoëfficienten beziehen sich nicht auf das Volumen bei 0° als Einheit, sondern in jedem Falle auf dasjenige Volumen als Einheit, welches der unteren Temperaturgrenze entspricht.

Ausdehnungscoëfficienten α_v' des Wasserstoffs [1]).

p	Temperaturintervall 17 bis 60°	Temperaturintervall 60 bis 100°	p	Temperaturintervall 17 bis 60°	Temperaturintervall 60 bis 100°
40	0·0033	0·0029	260	0·0030	0·0025
100	33	28	320	28	24
180	31	27			

Aus den Ergebnissen für Kohlensäure sieht man, dass α'_v für das gleiche Temperaturintervall bei einem bestimmten Druck ein Maximum besitzt; der Druck, für den das Maximum eintritt, liegt um so höher, je höher das Temperaturintervall ist; es ist dies, wie AMAGAT hervorhebt, derjenige Druck, für den das Produkt aus Druck und Volumen ein Minimum wird. Das gleiche Resultat gilt auch für Aethylen. Die Coëfficienten für die verschiedenen Temperaturintervalle sind nicht unmittelbar mit einander vergleichbar, weil ihnen verschiedene Einheiten zu Grunde liegen. Bezeichnet man drei Temperaturen mit t_1, t_2, t_3, (wo $t_1 < t_2 < t_3$ sei) und die entsprechenden Volumina mit v_1, v_2, v_3, so hat man

$$v_2 = v_1 [1 + \alpha_{1,2} \cdot (t_2 - t_1)]$$
$$v_3 = v_2 [1 + \alpha_{2,3} [t_3 - t_2)]$$

wo $\alpha_{1,2}$ resp. $\alpha_{2,3}$ die oben mitgetheilten Coëfficienten α_v' darstellen. Daraus ergiebt sich

$$\alpha_{1,2} = \frac{v_2 - v_1}{v_1 (t_2 - t_1)}; \quad \alpha_{2,3} = \frac{v_3 - v_2}{v_2 (t_3 - t_2)}.$$

Ist nun $t_2 - t_1 = t_3 - t_2$, so ist $\alpha_{3,2}$ auch dann kleiner als $a_{1,2}$, wenn auch $v_2 - v_1 = v_3 - v_2$ wäre.

Setzt man, um vom Volumen bei 0° auszugehen,

$$\begin{aligned} v_3 &= v_o (1 + \beta t_3) \\ v_1 &= v_o (1 + \beta t_1), \end{aligned} \tag{6}$$

so setzt man

$$\beta = \frac{A - 1}{t_3 - A \cdot t_1}, \tag{7}$$

wo $A = \frac{v_3}{v_1}$ ist.

Aus den obigen Gleichungen ergiebt sich:

$$A = \frac{v_3}{v_1} = [1 + \alpha_{2,3} (t_3 - t_2)] [1 + \alpha_{1,2} (t_2 - t_1)].$$

Es lässt sich also β aus den mitgetheilten Zahlen berechnen; wenn indessen A einen grossen Werth annimmt, so wird β negativ, d. h., da die Ausdehnung nicht mehr annähernd proportional der Temperatur ist, sind die Gleichungen (6) für β unzulässig. Dieser Fall tritt z. B. ein bei der Kohlensäure, wenn man die Werthe für den Druck von 80 *m* zu Grunde legt. Indessen hat es doch ein Interesse, beim Wasserstoff die Rechnung nach der Gleichung (7) durchzuführen; man erhält

Wasserstoff.

p	β	p	β
40	0·00350	260	0·00306
100	344	320	288.
180	325		

[1]) Die so berechneten Ausdehnungscoëfficienten beziehen sich nicht auf das Volumen bei 0° als Einheit, sondern in jedem Falle auf dasjenige Volumen als Einheit, welches der unteren Temperaturgrenze entspricht.

Der Ausdehnungscoëfficient nimmt also beim Wasserstoff mit wachsendem Druck, wenn dieser sehr gross wird, ab; ob eine solche Abnahme auch bei wachsender Temperatur eintritt, darüber geben die mitgetheilten Zahlen keinen Aufschluss.

III. Vergleichung der Versuchsresultate mit der Formel von VAN DER WAALS.

Die Formel[1]) von VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha \cdot t). \tag{8}$$

berücksichtigt die Cohäsion und die Ausdehnung der Moleküle. Setzt man die Cohäsion gleich Null ($a = 0$) und ebenso auch die Ausdehnung ($b = 0$), so resultirt die Formel

$$p \cdot v = R(1 + \alpha \cdot t)$$

die das Gesetz von BOYLE-MARIOTTE und dasjenige von GAY-LUSSAC in sich vereinigt.

Unter der Voraussetzung, dass das Volumen resp. der Druck des Gases bei 0° gleich v_o resp. p_o sei, erhält man aus Gleichung (8)

$$\left(p_o + \frac{a}{v_o^2}\right)(v_o - b) = R(1 + \alpha \cdot t). \tag{9}$$

Um den Spannungscoëfficienten (bei constantem Volumen)

$$\alpha_p = \frac{p - p_o}{p_o \cdot t}$$

zu erhalten, hat man in Gleichung (8) v gleich v_o zu setzen und findet aus (8) und (9)

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_o \cdot v_o^2}\right)\alpha. \tag{10}$$

Um dagegen den Ausdehnungscoëfficienten (bei constantem Druck)

$$\alpha_v = \frac{v - v_o}{v_o \cdot t}$$

zu erhalten, hat man in Gleichung (8) p gleich p_o zu setzen; dies liefert

$$\alpha_v = \frac{\left(1 + \frac{a}{p_o v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_o}\right)}{1 - \frac{a}{p_o \cdot v \cdot v_o}\left(1 - b\frac{v + v_o}{v \cdot v_o}\right)} \cdot \alpha \tag{11}$$

Setzt man $a = o = b$, so wird

$$\alpha_p = \alpha_v = \alpha$$

In diesem Falle zeigen die Gase keine Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE-schen Gesetz und haben sämmtlich den gleichen Spannungs- und Ausdehnungscoëfficienten. Ein solches Gas existirt nicht.

Ist $a = o$; $b > o$, so ist

$$\alpha_p = \alpha,$$

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_o}\right)\alpha, \tag{12}$$

daher

$$\alpha_v < \alpha_p$$

Dieser Fall ist annähernd beim Wasserstoff verwirklicht; für diesen hat REGNAULT den Ausdehnungscoëfficienten kleiner als den Spannungscoëfficienten

[1]) v. d. WAALS, die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes; deutsch von ROTH, Leipzig 1881, pag. 63. — O. E. MEYER, kinetische Theorie der Gase 1877, pag. 72. — Vergl.. Bd. I dieses Handbuchs, pag. 520.

gefunden. Ferner zeigt sich beim Wasserstoff, dass das Produkt von Druck und Volumen mit wachsendem Druck bei constanter Temperatur wächst. Auch dieses Resultat wird verständlich, wenn man in der Gleichung (8) $a = 0$ setzt. Man erhält dann, wenn p_1 und p_2 zwei Drucke bezeichnen

$$p_1 v_1 = R(1 + \alpha t) + b p_1$$
$$p_2 v_2 = R(1 + \alpha t) + b p_2.$$

Ist $p_2 > p_1$, so ist hiernach auch $p_2 v_2 > p_1 v_1$, wie es der Wasserstoff schon bei kleinen Drucken zeigt, im Gegensatz zu den übrigen Gasen, bei denen zunächst $p \cdot v$ mit wachsendem Druck bis zu einem Minimum abnimmt.

Ist $a > 0$; $b = 0$, so wird

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_o \cdot v_o^2}\right) \cdot \alpha,$$
$$\alpha_v = \frac{1 + \dfrac{a}{p_o v_o^2}}{1 - \dfrac{a}{p_o v \cdot v_o}} \cdot \alpha, \tag{13}$$

daher

$$\alpha_v > \alpha_p > \alpha.$$

Der Fall $\alpha_v > \alpha_p$ trifft bei allen Gasen mit Ausnahme des Wasserstoffs zu, so lange die Drucke nicht zu gross werden; man darf daraus aber nicht schliessen, dass bei diesen Gasen b nahezu Null sei, sondern nur, dass der Einfluss von a gegenüber dem von b vorwiegend ist.

Die Gleichung (10) zeigt, dass α_p mit wachsendem Drucke p_o wächst, so lange $p_o \cdot v_o^2$ mit wachsendem Drucke abnimmt. Da aber das Produkt $p_o v_o$, wenn man zunächst vom Wasserstoff absieht, mit wachsendem Druck bis zu einem Minimum abnimmt, v_o selbst gleichfalls mit wachsendem Druck kleiner wird, so wird

$$\frac{a}{p_o \cdot v_o^2} \text{ und damit auch } \alpha_p$$

mit wachsendem Drucke bis zu sehr hohen Drucken wachsen. Die Beobachtungen von REGNAULT für Luft und Kohlensäure (pag. 118), die bis zu einem Drucke von 3·6 *m* reichen, bestätigen dies. Auch die Beobachtungen von ANDREWS (pag. 123) bestätigen das gewonnene Resultat: die Spannungscoëfficienten wachsen, wenn der Anfangsdruck von 16 bis 33 resp. 94 Atmosphären gesteigert wird.

Die Ausdehnungscoëfficienten α_v zeigen nach der Gleichung (11) eine complicirtere Abhängigkeit vom Druck als die Spannungscoëfficienten. So lange der Einfluss von a gegenüber b vorherrschend ist, wird α_v mit wachsendem Druck wachsen; erst, wenn der Einfluss von b der stärkere wird, wird α_v mit wachsendem Druck abnehmen. Nach den Versuchen von ANDREWS (pag. 122) wächst der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure bis zu dem höchsten Druck, der erreicht wurde, nämlich bis zu 34·5 Atmosphären. AMAGAT hat aber den Druck so weit gesteigert, dass eine Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Drucke eintrat. In niedrigen Temperaturen bis 60° liegt der betreffende Grenzdruck für Kohlensäure etwa bei 80 *m* Quecksilber, in höheren Temperaturen (zwischen 60 und 100°) etwa bei 100 *m* Quecksilber. Nach dem gleichen Beobachter zeigt der Wasserstoff schon bei niedrigeren Drucken eine Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Druck (vergl. pag. 125). Es entspricht dies der Gleichung (12), in welcher $a = 0$ gesetzt ist; hiernach nimmt α_v mit abnehmendem v_o, also mit wachsendem Druck, fortwährend ab.

IV. Abhängigkeit der Spannungs- und Ausdehnungscoëfficienten von der Temperatur. Vergleichung der Gasthermometer.

Nach der Formel

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_o \cdot v_o^2}\right) \alpha$$

ist der Spannungscoëfficient α_p unabhängig von der Temperatur, wenn a nicht von der Temperatur abhängt. Dies gilt nicht bloss für Luft, sondern auch für alle anderen Gase.

Aus den Untersuchungen REGNAULT's[1]) über den Gang verschiedener Gasthermometer (bei constantem Volumen) ergiebt sich, dass die Spannungscoëfficienten von Wasserstoff und Kohlensäure unabhängig von der Temperatur sind, wenn die Temperatur nach dem Luftthermometer gemessen wird. Die folgende Tabelle giebt eine Vergleichung zwischen den Angaben des Luftthermometers und der Thermometer, die mit Wasserstoff resp. Kohlensäure gefüllt sind.

Temperaturangaben des Thermometers mit								
Luft	Wasserstoff	Differenz	Lutt	Kohlensäure	Differenz	Luft	Kohlensäure	Differenz
0°	0°		0°	0°		0°	0°	
112·37	112·25	+ 0·12	102·63	102·73	— 0·10	108·52	108·39	+ 0·13
141·75	141·91	— 0·16	133·18	133·41	— 0·23	183·52	183·15	— 0·03
185·66	185·78	— 0·12	159·78	160·00	— 0·22	181·84	181·85	— 0·01
185·21	185·29	— 0·08	185·11	185·48	— 0·37	236·09	235·93	+ 0·16
209·45	209·51	— 0·06	210·69	210·80	— 0·11	307·62	307·66	— 0·04
228·87	228·88	— 0·01	241·37	241·44	— 0·07			
277·42	277·41	+ 0·01	267·35	267·45	— 0·10			
325·40	325·21	+ 0·19	298·78	298·86	— 0·08			
			322·80	322·91	— 0·11			
Druck des Gases bei 0° für die vorstehenden Versuche in *mm*.								
754·22	754·48			741·19			463·82	

Die erste Gruppe der Versuche, die sich auf Luft und Wasserstoff bezieht, zeigt im Maximum eine Differenz von 0·019; die Differenzen sind bald positiv, bald negativ und werden durch Beobachtungsfehler erklärt. Der Spannungscoëfficient des Wasserstoffs ist also unabhängig von der Temperatur.

Die zweite Versuchsgruppe zeigt, dass das Kohlensäurethermometer immer etwas höhere Temperaturen geliefert hat, als das Luftthermometer. REGNAULT hat als Spannungscoëfficient für Kohlensäure bei diesen Versuchen (Anfangsdruck der Kohlensäure 741·19 *mm*) 0·003 695 eingeführt. Würde man einen etwas grösseren Werth für α_p verwenden, so würden die Differenzen bald positiv, bald negativ werden. In der dritten Versuchsreihe, die sich gleichfals auf Kohlensäure bezieht, ist die Uebereinstimmung der beiden Angaben sehr gut; REGNAULT hat hier (Anfangsdruck der Kohlensäure 463·82 *mm*) für den Spannungscoëfficienten 0·003 682 eingeführt. REGNAULT schliesst aus den Vergleichungen, dass der Spannungscoëfficient der Kohlensäure ebenfalls von der Temperatur unabhängig sei.

Für schweflige Säure erhielt REGNAULT Spannungscoëfficienten, die mit wachsender Temperatur abnehmen. Indem er zwei Thermometer mit Luft und schwefliger Säure mit einander verglich und aus den Beobachtungen bei 0 und

[1]) REGNAULT, Mém. de l'Académ. XXI, pag. 185. 1847.

100° den Spannungscoëfficienten der schwefligen Säure berechnete, ergaben sich folgende Resultate.

Temperatur des Thermometers mit					
Luft	schwefliger Säure	Differenz	Luft	schwefliger Säure	Differenz
0°	0°		0°	0°	
98·12	98·12	0·00	97·56	97·56	0·00
102·45	102·38	+ 0·07	137·24	136·78	+ 0·46
185·42	184·20	+ 1·22	195·42	194·21	+ 1·21
257·17	254·93	+ 2·16	228·16	226·59	+ 1·57
299·90	297·18	+ 2·72	229·38	227·65	+ 1·73
310·31	307·41	+ 2·98	260·84	258·75	+ 2·09
			320·68	317·73	+ 2·95
	Druck bei 0° 751·47 *mm*			Druck bei 0° 588·70 *mm*	

Die Differenzen der beiden Thermometer wachsen mit wachsender Temperatur. REGNAULT hat für die erste Versuchsreihe die mittleren Spannungscoëfficienten berechnet zwischen 0° und den entsprechenden Temperaturen.

Spannungscoëfficient der schwefligen Säure.

zwischen den Temperaturen	α_p	zwischen den Temperaturen	β_p
0° und 98·12°	0·0038251	102·45 und 185·45	0·003769
0° „ 102·45°	38225	102·45 „ 257·17	3771
0° „ 185·42°	37999	102·45 „ 299·30	3773
0° „ 257·17°	37923	102·45 „ 310·31	3771
0° „ 299·90°	37913		
0° „ 310·31°	37893		

Nach dieser Berechnung nimmt der mittlere Spannungscoëfficient von 0·003825 bis auf 0·003789 ab, wenn von 0° ausgehend, die zweite Temperatur von 98 bis 310° wächst.

VAN DER WAALS hat aber gezeigt, dass diese Abnahme von α_p keinen Widerspruch gegen seine Gleichung begründen kann, nach der α_p unabhängig von der Temperatur sein soll. Denn die Werthe, welche REGNAULT für α_p erhielt, beziehen sich nicht auf eine constante Gasmenge und sind deshalb nicht vergleichbar. Während nämlich das Gasthermometer, welches die schweflige Säure enthält, von 0 auf 100° erwärmt wird, lösst sich ein Theil des an den Gefässwänden condensirten Gases los; hierdurch ist bei 100° mehr wirksam als bei 0°, und daher muss der Spannungscoëfficient zwischen 0 und 100° grösser gefunden werden, als ohne eine solche Loslösung des condensirten Gases geschehen wäre. Bei weiterer Erwärmung über 100° löst sich nur mehr wenig Gas von den Wänden ab und desshalb wird der Spannungscoëfficient kleiner gefunden. Bezeichnet man mit p_0, p_1, p_2 drei Drucke, die den Temperaturen o, t_1, t_2 entsprechen, so hat man

$$p_1 = p_o(1 + \alpha_1 \cdot t_1)$$
$$p_2 = p_o(1 + \alpha_2 \cdot t_2).$$

Daher

$$p_2 - p_1 = p_o(\alpha_2 t_2 - \alpha_1 t_1) = p_o \beta_p \cdot (t_2 - t_1)$$

oder

$$\beta_p = \frac{\alpha_2 t_2 - \alpha_1 t_1}{t_2 - t_1}.$$

Berechnet man nach dieser Formel die Spannungscoëfficienten β_p, indem man in jedem Falle $t_1 = 102{\cdot}45$ setzt, so erhält man die Werthe, welche in der vierten Verticalreihe der obigen Tabelle angegeben sind. Wie man sieht, zeigt β_p keinen ausgesprochenen Gang mit der Temperatur mehr; die Werthe steigen und fallen und sind sämmtlich kleiner als die von REGNAULT berechneten α_p. VAN DER WAALS hat gezeigt, dass unter Berücksichtigung der oben genannten Eigenschaft der schwefligen Säure auch die Temperaturangaben des Schwefelsäurethermometers mit denen des Luftthermometers gut übereinstimmen.

Dagegen zeigen die Versuche von ANDREWS (pag. 20) für Kohlensäure, dass der Spannungscoëfficient mit wachsender Temperatur abnimmt, wenn der Anfangsdruck bedeutend grösser als eine Atmosphäre ist. Ist z. B. der Anfangsdruck bei 0° gleich 21·48 Atmosphären, so ist der Spannungscoëfficient

zwischen	0°	und	6·5°	gleich	0·00537
„	0	„	64	„	524
„	64	„	100°	„	497

Nach diesen Versuchen ist die Grösse a in der Gleichung von VAN DER WAALS

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha,$$

doch nicht für alle Gase unabhängig von der Temperatur. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass auch bei der Kohlensäure eine Oberflächen-Verdichtung, deren Grösse mit der Temperatur abnimmt, dazu beigetragen hat, die Veränderung des Spannungscoëfficienten herbeizuführen.

Der Ausdehnungcoëfficient α_v ist nach der Formel von VAN DER WAALS gegeben durch Gleichung (11). Um die Abhängigkeit des α_v von der Temperatur zu erkennen, ist in dieser Gleichung v durch

$$v = v_o(1 + \alpha_v \cdot t)$$

zu ersetzen. Dies liefert

$$\alpha_v = \frac{\left(1 + \frac{a}{p_o \cdot v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_o}\right)}{1 - \frac{a}{p_o \cdot v_0^2 (1 + \alpha_v \cdot t)}\left[1 - \frac{b}{v_o}\left(\frac{2 + \alpha_v \cdot t}{1 + \alpha_v \cdot t}\right)\right]} \cdot \alpha.$$

Für nicht zu hohe Drucke kann man den Nenner N des obigen Ausdrucks gleich

$$N = 1 - \frac{a}{p_o \cdot v_o^2 (1 + \alpha_v \cdot t)}$$

setzen. Es wird N mit wachsendem t grösser, folglich wird α_v mit wachsender Temperatur abnehmen. Dieses Resultat wird auch schon bei gewöhnlichen Drucken (Druck von 1 Atmosphäre) eintreten. Die Versuche von AMAGAT bestätigen dies für Kohlensäure und schweflige Säure (pag. 123) bei dem Druck von 1 Atmosphäre; für stärkere Drucke ist die Abnahme der Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure durch ANDREWS bewiesen (pag. 122).

Aus der obigen Darlegung folgt:

1) Gasthermometer, bei denen die Temperaturmessung durch Druckbestimmungen bei constantem Volumen des Gases ausgeführt wird, geben auch bei Füllung mit verschiedenen Gasen übereinstimmende Resultate, wenn der Anfangsdruck nicht zu hoch gewählt wird. Für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure ist dies durch REGNAULT direkt nachgewiesen. Die Spannungscoëfficienten dieser Gase sind daher, wenn zu hohe Drucke ausgeschlossen werden, von der Temperatur unabhängig. (Vergl. aber weiter unten.)

2) Gasthermometer, bei denen die Temperaturmessung durch Volumbestimmung bei constantem Druck des Gases ausgeführt wird, geben unter sich keine übereinstimmenden Resultate, weil der Ausdehnungscoëfficient von der Temperatur abhängt und zwar für die verschiedenen Gase in verschiedener Weise.

Indessen ist *ad* 1) zu bemerken, dass nach sehr genauen neueren Versuchen von M. P. CHAPPIUS auch die Spannungscoëfficienten verschiedener Gase nicht unabhängig von der Temperatur sind. CHAPPIUS bestimmte die Temperaturen mit einem Wasserstoffthermometer und fand für die Spannungssoëfficienten von Stickstoff und Kohlensäure folgende Werthe (der Anfangsdruck überschritt nicht 1 *m* Quecksilber):

	Mittlerer Spannungscoëfficient.	
	Stickstoff	Kohlensäure
zwischen 0° und + 20°	0·00367641	0·00373275
„ 0° „ + 40°	567	3029
„ 0° „ + 100°	466	2477

Die Zahlen zeigen, dass die Spannungscoëfficienten des Stickstoffs und der Kohlensäure mit wachsender Temperatur abnehmen.

Berechnet man aus den vorstehenden Zahlen die Temperaturangaben des Stickstoff- und des Kohlensäurethermometers, indem man die mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100° einführt und diese als constant ansieht, so findet man

Temperaturangaben des Thermometers mit		
Wasserstoff	Stickstoff	Kohlensäure
0°	0·000	0·000
20°	20·009	20·043
40°	40·011	40·059
100°	100·000	100·000.

Nach diesen Resultaten ist anzunehmen, dass entgegen den Beobachtungen REGNAULT's die Gasthermometer mit Wasserstoff, Luft und Kohlensäure auch oberhalb 100° kleine Differenzen in den Temperaturangaben zeigen werden Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

A. WINKELMANN.

Vergleichung der Flüssigkeitsthermometer mit dem Luftthermometer.

1) Quecksilberthermometer.

Eine Vergleichung des Quecksilberthermometers mit dem Luftthermometer hat gezeigt, dass beide unter gleichen Umständen nicht dieselbe Temperaturangabe machen, sondern dass das Luftthermometer bald höher als das Quecksilberthermometer zeigt, bald niedriger. Ausgenommen sind natürlich die beiden festen Punkte 0° und 100°.

Beim Quecksilberthermometer geschieht die Messung der Temperatur durch die scheinbare, nicht durch die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Die

[1]) M. P. CHAPPUIS, Trav. et Mém. du Bureau internat. 6. 1888; Beibl. 13, pag. 70. 1889.