

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

50 291-2

3) Umsetzung des Harnstoffes in kohlsaures Ammoniak unter Aufnahme von Wasser und Bildung einer fluorescirenden Materie.

Es ist für mich jedoch keinem Zweifel unterworfen, dass während der Harnghährung noch viele andere chemische Vorgänge stattfinden, von welchen wir bis jetzt Nichts wissen.

Zum Schlusse dieser Mittheilung nur noch eine kurze Bemerkung, die ich nicht unterdrücken möchte. Man wird es vielleicht für eine Uebertreibung halten, wenn ich vom Harn zu behaupten wage, dass in ihm eine ganze chemische Welt eingeschlossen sei. Unorganische und organische Materien sind darin in der mannigfaltigsten Wechselwirkung begriffen, finden Bildungen und Wiederzerstörungen organischer Wesen statt und spielen überhaupt in dieser wunderbaren Flüssigkeit chemische, physikalische und physiologische Thätigkeiten so bunt durcheinander, dass es nach meinem Dafürhalten kaum ein anderes thierisches Secret geben dürfte, welches einen so reichen Stoff der Forschung darböte, als diess der menschliche Harn thut. Schon seit geraumer Zeit mit diesem Gegenstand beinahe täglich beschäftigt, dürfte ich wohl berechtigt sein, dessen Bedeutung auf's Neue hervorzuheben und der Ansicht Ausdruck zu geben, dass wir von einer erschöpfenden Kenntniss des Harnes und seiner freiwilligen Veränderungen noch weit entfernt seien.

Herr Jolly hält einen Vortrag:

- 1) Ueber die Ausdehnung des Wassers von 30° C. bis 100° C.

Die Volumenänderungen des Wassers durch die Wärme sind seit Hallström wiederholt Gegenstand exacter experi-

menteller Untersuchung geworden. Innerhalb der Temperaturschwankungen, wie sie unsere Atmosphäre bietet, sind die Resultate, welche verschiedene Forscher erhalten haben, so genau übereinstimmend, dass voraussichtlich durch eine Wiederholung der Messungen, auch unter Benützung all der Hilfsmittel, welche heutigen Tages die Technik bietet, eine weiter reichende Genauigkeit nicht zu erreichen ist. Die Differenzen fallen in die 5. Decimale, und die noch auftretenden Differenzen sind durch unvermeidliche Fehlerquellen bedingt. Sollten Probleme auftauchen, zu deren Lösung eine noch weiter reichende Genauigkeit erforderlich wäre, so würde nur durch Vervielfältigung der Messungen der richtigere Mittelwerth zu gewinnen sein. Indess liegt hier nach dermalen ein Bedürfniss nicht vor.

Für Temperaturen über 30° C. werden die Abweichungen schon beträchtlicher, und für Temperaturen über 50° C. gehen die Abweichungen nahe bis auf eine Einheit in der 3. Decimale. Specifische Gewichte von Flüssigkeiten, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, können daher in diesen höheren Temperaturen noch nicht in der 3. Decimale als verlässlich betrachtet werden. Eine Experimentaluntersuchung über einige physikalische Eigenschaften der Salzlösungen in höheren Temperaturen erforderte eine weiter reichende Genauigkeit in der Bestimmung der specifischen Gewichte, und wurde hiermit Veranlassung zur Wiederholung der Messungen über die Volumenänderungen des Wassers in eben diesen höheren Temperaturen.

Zwei Wege bieten sich zu solchen Messungen dar. Man kann die Aenderungen der Volumina aus den Gewichten ableiten, welche Glasfläschchen von bekanntem Inhalt, gefüllt mit Wasser verschiedener Temperaturen, fassen, wie Gay-Lussac es vorschlug und zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes anwendete, oder man kann unmittelbar voluminometrisch messen, d. h. die scheinbaren

Volumenänderungen zu Grund legen, welche an einem thermometerähnlichen Instrumente, nach Kopp einem Dilatorimeter, beobachtet werden. Beide Wege wurden eingeschlagen.

Die Messungen mit Glasfläschchen wurden schon im vergangenen Winter durch Herrn Henrici aus Eberbach (Mitglied des math.-phys. Seminars) mit grösster Umsicht durchgeführt. Es wurden Gläser angewendet von beiläufig 30 CC. Inhalt. Der Hals der Gläser war in eine feine Spitze ausgezogen. Auf den Hals war eine Glaskappe aufgeschliffen, und ebenso passte auf den Hals eine aufgeschliffene, oben offene, weitere Glasröhre.¹⁾ Die Gläschen wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, die aufgeschliffenen Glasröhren wurden aufgesetzt, ebenfalls mit Wasser gefüllt, und durch anhaltendes Kochen, schliesslich unter der Glocke der Luftpumpe, wurde das Wasser luftfrei erhalten. Die Gläschen wurden hierauf zunächst in gestossenes Eis gestellt. War nach etwa zweistündigem Stehen die Temperatur 0° mit Sicherheit erzielt, so wurden die Röhren abgezogen, der Hals getrocknet und die Glaskappen aufgesetzt. Die Wägungen ergaben das Gewicht des Wassers, welches die Fläschchen, bis zur Spitze gefüllt, bei Null fassen. Das Verfahren blieb das ähnliche für Füllungen bei anderen Temperaturen. Die Glasröhren wurden wieder aufgesetzt, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, und sämtliche Gläschen wurden in ein grösseres Wasserbad, bestehend aus zwei concentrischen Gefässen, von denen das äussere beiläufig zwei, das innere einen Kubikfuss Wasser fasste, gebracht. Durch Bewegung eines Rührers war für Gleichförmigkeit

1) Der gleiche Apparat wurde von Herrn C. v. Neumann zur Bestimmung des Maximums der Dichtigkeit des Meerwassers benützt, und in seiner Inauguraldissertation, München 1861, beschrieben und abgebildet.

der Temperatur in allen Schichten gesorgt. Die Temperaturerhöhungen wurden durch Anwendung von Gasflammen bewirkt. Je nach der Zahl und Grösse der Flammen konnten höhere Temperaturen unveränderlich auf die Dauer von 10 bis 15 Minuten erhalten werden. Mit einem Stechheber wurde das über den Spitzen der Fläschchen stehende Wasser weggenommen, und hierauf wurden gemeinsam und gleichzeitig alle Fläschchen aus dem Bad genommen. Es war nun nur noch übrig, die Röhren abzuziehen, den Hals zu trocknen und die Glaskappen aufzusetzen. Die Wägungen ergaben dann das Gewicht, welches die Fläschchen, gefüllt mit Wasser von bekannter Temperatur, fassen.

Unter Anwendung dieses Verfahrens hängt die erreichbare Genauigkeit von dreierlei ab. Nämlich von der Schärfe, mit welcher Gewichtsbestimmungen gemacht werden können, dann von der Schärfe der thermometrischen Bestimmungen und endlich von der Genauigkeit, mit welcher der Ausdehnungscoefficient der zu den Fläschchen benützten Glassorten ermittelt wurde. Gewiss ist auch die Technik des Verfahrens von Einfluss; da aber die Füllung bis zur Spitze mit grosser Sicherheit erreicht wird und da ein Verlust durch Verdampfen nicht eintreten kann, so treten die Fehlerquellen, welche mit der Technik des Verfahrens verbunden sind, weit gegen die Fehlerquellen der Wägungen und namentlich der thermometrischen Bestimmungen zurück.

Die Wage war vielfach geprüft; sie hat eine Empfindlichkeit der Art, dass sie noch bei 100 Grm. Belastung und einem Uebergewicht von $\frac{1}{10}$ Mgrm. einen deutlichen Ausschlag giebt. Die grösste Sorgfalt ist bekanntlich bei Wägungen auf die Gleichheit der Temperatur des zu wägenden Körpers mit der Temperatur der Wage zu richten. Ein Unterschied von nur wenigen Graden macht sich bemerkbar. Die Temperaturerhöhung, welche Glas durch Abscheuern mit trockenem Fliesspapier erreicht, genügt, um

eine scheinbare Gewichtsänderung von ein oder mehreren Milligrammen zu erzeugen. Immer bemerkt man, dass der wärmere Körper scheinbar leichter, und der kältere Körper scheinbar schwerer ist. Erst wenn der Körper zur Temperatur der Wage zurückgekehrt ist, erhält man das ursprüngliche Gewicht wieder. Eine Elektrizitätserregung durch Reibung ist — wie man diess vermuthungsweise aussprach — sicher nicht die Ursache dieser Erscheinung. Denn erwärmte Metalle zeigen ganz dieselbe Erscheinung. Die, je nach dem Sinne der Temperaturdifferenz, auf- oder abwärts eintretenden Luftströme scheinen dagegen bei empfindlicheren Wagen genügend die scheinbaren Gewichtsunterschiede zu erzeugen.

Die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum wurde in bekannter Weise ausgeführt. Doch ist ausdrücklich hinzuzufügen, dass nicht allein die durch den zu wägenden Körper verdrängte Luft, sondern auch die durch die Gewichtsstücke verdrängte Luft zu berücksichtigen ist. Das specifische Gewicht der Gewichtsstücke war 8,4. Der Gewichtsverlust von p . Grm. Wasser ist daher nach der Formel

$$p \cdot 0,001293 \cdot \frac{b}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0,003665 \cdot t} \left(1 - \frac{1}{8,4} \right)$$

zu berechnen, in welcher b den Barometerstand und t die Temperatur der Wage bezeichnet. Da die Temperatur des Wagenzimmers während aller Wägungen nahe bei Null oder nur wenige Grade über Null stand, und da überdiess das Zimmer trocken gelegen, auch die Luft in der Wage künstlich trocken erhalten wurde, so konnte der Einfluss der Wasserdämpfe auf den Barometerstand unbeachtet bleiben.

Unter Beachtung der bezeichneten Vorsichtsmassregeln finde ich, dass die unvermeidlichen Fehlerquellen bei Wägungen von Glasgefässen den Betrag von $\pm 0,0002$ Grm. nicht überschreiten.

Die thermometrischen Bestimmungen bieten grössere Schwierigkeiten dar. Ich hatte Thermometer von Geissler in Bonn, von Fastré in Paris, und hatte Thermometer mit willkürlicher Theilung, die ich hier von Greiner anfertigen liess, und zu welchen ich Röhren aussuchte, welche auf genügende Länge sich von gleichförmigem Kaliber zeigten. Sämmtliche Instrumente gaben Zehntel Celsius'scher Grade in solcher Grösse, dass mit einem Steinheil'schen Ableser noch ganz scharf $\frac{1}{100}^{\circ}$ beobachtet werden konnte. Aber in den Temperaturen über 50° beschränkt sich die Uebereinstimmung der Instrumente nur auf Zehntel der Grade.

Ich will hier nicht darauf eingehen, in wie weit die beobachteten Abweichungen von kleinen Ungleichheiten im Kaliber der Röhren oder von der Gestaltänderung der dünnwandigen Gefässe unter dem Druck einer langen Quecksilbersäule in höheren Temperaturen bedingt sind, ich führe nur an, dass ich den Gang der Quecksilberthermometer mit den Angaben eines Luftthermometers²⁾ verglich, in einer Tabelle die erhaltenen Resultate festhielt, und die Beobachtungen nach den Angaben der Tabelle corrigirte. Da auch das Luftthermometer höchstens auf $\frac{1}{20}^{\circ}$ C. die Temperaturen genau bezeichnet, so nehme ich an, dass in den thermometrischen Bestimmungen diess die Grenze der erreichten Genauigkeit war.

Der Ausdehnungscoëfficient der angewendeten Glassorten wurde direkt und wiederholt bestimmt. Die Fläschchen wurden zu diesem Zwecke mit Quecksilber gefüllt, die aufgeschliffenen Glasröhren wurden aufgesetzt, Quecksilber wurde bis zur Bedeckung der Spitze der Fläschchen eingegossen, und schliesslich das Ganze so vollständig wie ein Thermo-

2) Es war dasselbe Instrument, welches in der Inauguraldissertation des Herrn Dr. Recknagel „Thermometrische Untersuchungen“, München, 1863, beschrieben und abgebildet ist.

meter ausgekocht. Die Besorgniss, ob die dünnwandigen Glasfläschchen, die über 500 Grm. Quecksilber fassten, gefahrlos ein Auskochen des Quecksilbers ertragen könnten, zeigte sich unbegründet. Das Auskochen geschah unter Anwendung Bunsen'scher Brenner, und die Fläschchen waren in eisernen Schalen, deren Boden mit Sand bedeckt war, aufgestellt. Je nach der Dicke der Glaswandungen und der Grösse der Fläschchen sind zwei oder drei Brenner erforderlich. Die ausgekochten Apparate wurden in gestossenem Eis auf die Temperatur Null gebracht, die Röhren wurden hierauf abgezogen, die Kappen aufgesetzt, und durch Wägungen wurde das Gewicht des Quecksilbers bestimmt, welches die Fläschchen in der Temperatur Null fassen. In einer zweiten Operation wurden die Gläschen mit abgezogenen Glaskappen in einen Kochapparat gebracht; das Quecksilber konnte entsprechend seiner grösseren Ausdehnung aus der Spitze der Gläschen austreten; darauf folgende Wägungen ergaben die Gewichte, welche die Gläschen in der Temperatur des kochenden Wassers von Quecksilber eben dieser Temperatur fassen. Begreiflich sind die Gewichtsreduktionen auf den leeren Raum auszuführen; und die Kochwärme des Wassers ist nach dem jeweiligen Barometerstand zu bestimmen. Bezeichnen p_0 und p_t die Gewichte Quecksilber, welche die Fläschchen in den Temperaturen 0° und t° fassen, und sind α und β die Ausdehnungscoefficienten des Glases und des Quecksilbers, so hat man

$$p_t = p_0 \frac{1 + \alpha t}{1 + \beta t},$$

welche Gleichung zur Berechnung des Werthes von α benützt wurde.

Zu den Versuchen wurden im Ganzen 7 Glasfläschchen benutzt. Nr. 1 und 2 waren aus einer älteren zufällig vorhandenen Glasröhre geblasen, die übrigen aus Röhren, die aus der Glashütte bei Deggendorf bezogen waren. Für den

Ausdehnungscoëfficienten der ersten Glassorte wurde gefunden 0,0000261, und für den der andern 0,0000271.

Nach diesen Vorbemerkungen lasse ich die Zahlen folgen, welche Herr Henrici in den Messungen erhalten hat.

Temperatur des Wassers 0°.

Num- mer des Gläs- chens.	Scheinbares Gewicht des Wassers.	Baro- meter in Millim.	Tem- peratur der Wage.	Gewichts- verlust.	Wahres Gewicht.
1	57,1408	712	3° C.	0,0479	57,1887
2	41,0524	»	»	0,0344	41,0868
3	37,6619	»	»	0,0316	37,6935
4	37,6175	»	»	0,0316	37,6491
5	38,6400	»	»	0,0324	38,6724
6	33,4108	716	3,5	0,0281	33,4389
7	36,9421	718	3,0	0,0312	36,9733

Temperatur des Wassers 28,3° C.

1	56,9768	716	2,0	0,0482	57,0250
2	40,9349	»	»	0,0347	40,9696
3	37,5549	»	»	0,0318	37,5867
4	37,5096	»	»	0,0317	37,5413
5	38,5287	»	»	0,0326	38,5613

Temperatur des Wassers 36,5° C.

1	56,8366	722	1,5	0,0486	56,8852
2	40,8347	»	»	0,0349	40,8696
3	37,4660	»	»	0,0320	37,4980
4	37,4210	»	»	0,0320	37,4530
5	38,4458	»	»	0,0329	38,4787

Temperatur des Wassers 40° C.

1	56,7683	724	2,0	0,0486	56,8169
2	40,7852	»	»	0,0349	40,8201
3	37,4172	»	»	0,0320	37,4492
5	38,3889	»	»	0,0329	38,4218

Num- mer des Gläs- chens.	Scheinbares Gewicht des Wassers.	Baro- meter in Millim.	Tem- peratur der Wage.	Gewichts- verlust.	Wahres Gewicht.
Temperatur des Wassers 50,6 ° C.					
1	56,5265	716	4,0	0,0475	56,5740
2	40,6111	»	»	0,0341	40,6452
3	37,2585	»	»	0,0313	37,2898
5	38,2254	»	»	0,0321	38,2575
Temperatur des Wassers 58,3 ° C.					
1	56,3220	726	5,2	0,0478	56,3698
2	40,4644	»	»	0,0344	40,4988
3	37,6409	»	»	0,0316	37,6725
5	38,0873	»	»	0,0324	38,1197
Temperatur des Wassers 75,0 ° C.					
1	55,8290	722	6,1	0,0470	55,8760
2	40,1170	»	»	0,0337	40,1444
3	36,7999	»	»	0,0309	36,8308
5	37,7553	»	»	0,0317	37,7807
Temperatur des Wassers 82,7 ° C.					
1	55,5568	720	6,0	0,0466	55,6034
2	39,9172	»	»	0,0333	39,9505
6	32,4889	»	»	0,0273	32,5162
7	35,9192	»	»	0,0301	35,9493
Temperatur des Wassers 89,6 ° C.					
1	55,3109	712	6,5	0,0458	55,3567
2	39,7381	»	»	0,0325	39,7706
6	32,3447	»	»	0,0265	32,3447
Temperatur des Wassers 98,78 ° C.					
1	54,9688	714	6,5	0,0457	55,0145
Temperatur des Wassers 98,87 ° C.					
2	39,4866	717	7,0	0,0329	39,5195

Nimmt man das Volumen des Wassers von 0° zur Einheit, und bezeichnet V_t das Volumen bei t° , bezeichnen

ferner q_0 und q_t die Gewichte des Wassers, welches die Fläschchen in den Temperaturen 0° und t° fassen, so hat man zur Bestimmung von V_t

$$V_t = \frac{q_0}{q_t} (1 + \alpha t).$$

Aus den Messungen des Herrn Henrici erhält man hiernach

Temperatur.	Volumen.	Mittel.
0°	1,00000	
28,3	1,00361	1,003622
	1,00360	
	1,00361	
	1,00364	
	1,00365	
36,5	1,00629	1,006252
	1,00627	
	1,00621	
	1,00623	
	1,00626	
40,0	1,00759	1,007597
	1,00758	
	1,00761	
	1,00761	
50,6	1,01220	1,002220
	1,01220	
	1,01221	
	1,01223	
58,3	1,01607	1,016077
	1,01606	
	1,01608	
	1,01610	
75,0	1,02549	1,025492
	1,02547	
	1,02550	
	1,02551	

Temperatur.	Volumen.	Mittel.
82,7	1,03073	1,030677
	1,03066	
	1,03068	
	1,03064	
89,6	1,03551	1,035503
	1,03551	
	1,03549	
98,78	1,04219	
98,87	1,04234	

Gestützt auf diese Ergebnisse lassen sich folgende Interpolationsformeln bilden.

Interpolationsformel für Temperaturen von 28° bis 50°:

$$V = 1 + 0,00006659 t - 0,000002277 t^2 + 0,00000021264 t^3 - 0,0000000019644 t^4.$$

Für Temperaturen von 50° bis 80°:

$$V = 1 - 0,00030419 t + 0,0000194546 t^2 - 0,00000022645 t^3 + 0,00000000108731 t^4.$$

Für Temperaturen von 80° bis 100° C.:

$$V = 1 - 0,00006468 t + 0,0000067561 t^2 - 0,000000017994 t^3.$$

Man erkennt leicht die Vorzüge und die Schwierigkeiten des eingeschlagenen Verfahrens. Die Grösse, die gemessen werden soll, ein genau abgegrenztes Volumen Wasser, wird durch die in eine feine Spitze endigenden Glasfläschchen mit grosser Schärfe erhalten, und die Technik des Verfahrens ist sehr einfach. Nach der Capacität der Gefässe wird durch eine sechszifferige Zahl das Gewicht des Wassers ausgedrückt, und erst die 6. Ziffer wird unter Anwendung einer guten Wage bei Wägungen von Glaskörpern unsicher. Da bei jedem Versuche mehrere Gläser zugleich in das Bad eingesetzt sind, die hiermit alle in absolut gleicher Temperatur sich befinden, so ist Gelegenheit gegeben, durch das arithmetische Mittel der für gleiche Temperaturen berechneten Volumina mit um so grösserer Annäherung die wahren

Volumina zu erhalten. Dagegen ist die grosse Zahl der exact auszuführenden Wägungen lästig und zeitraubend. Man sieht sich hiernach veranlasst, nur für grössere Temperaturabstände die Messungen auszuführen. Die Interpolationsformeln sind also auch nur auf eine relativ geringe Zahl der Messungen gestützt.

Das voluminometrische Verfahren erfordert nur eine oder wenige exacte Wägungen, im Uebrigen beschränkt sich die Messung auf die Ablesung der Stellung des Fadens in der kalibrierten Röhre. Die Mühe des Aussuchens der Röhren von gleichmässigem Kaliber wird reichlich aufgewogen durch die einfachere Berechnung der Beobachtungen. Doch ist die Benützung der Röhren, die einfach konisch verlaufen, nicht gerade von besonderer Schwierigkeit. Man kann in diesem Falle durch Tabellen, in welchen die Aenderungen des Kalibers etwa von 10 zu 10 Theilstrichen niedergelegt sind, sich die Rechnung sehr erleichtern. Begreiflich wählt man dann nur solche Röhren aus, welche eine gleichförmige und sehr geringe Aenderung im Kaliber zeigen. Unter den Röhren, die mir zu Gebot standen, waren nur zwei auf eine Länge von etwas über 4 Decimeter von durchaus gleichmässigem Kaliber.

Eine kleine Abänderung der gebräuchlichen Dilatometer hat sich praktisch sehr bewährt. Kugel und Röhre liess ich trennen. Die Kugel wurde mit einem weiteren Halse versehen, und die kalibrierte Röhre wurde mit ihrem unteren, etwas aufgetriebenen Ende in den Hals der Kugel eingeschliffen. Für das Einschleifen ist das Verfahren auf den Glashütten, nämlich das Vorschleifen mit kupfernem Konus und kupferner Büchse sehr empfehlenswerth. Erst am Schlusse wird mit feinem Schmirgel Glas in Glas eingeschliffen. Im Anfange machte mir die Trennung der eingeschliffenen Theile zuweilen Schwierigkeiten. Fettet man das Ende der Röhre mit Luftpumpenfett schwach ein, so schwach,

dass die Gewichtszunahme des Instruments noch kaum 0,0003 Grm. beträgt, und verbindet man Kugel und Röhre unter schwachem Druck und mit sanftem Drehen, so bietet die spätere Trennung der Theile, selbst wenn sie lange verbunden waren, keine Schwierigkeiten. An dem oberen Ende der kalibrierten Röhre ist eine oben offene Kugel angeblasen. Die neben stehende Zeichnung erläutert die gebrauchte Anordnung.

Durch die Trennung der Kugel und der Röhre ist Reinigen, Füllen und Auskochen wesentlich erleichtert. Ist die Kugel durch Ausspülen mit Salpetersäure und hierauf durch wiederholtes Ausspülen mit Wasser gereinigt, und ebenso die Röhre, so wird das Austrocknen beider Stücke statt unter Anwendung der Wärme weit rascher und bequemer dadurch erreicht, dass man nach der Reihe mit Weingeist und mit Schwefeläther ausspült, und mit Hilfe des Blasetisches einen Strom trockener Luft durch die Apparate leitet. Wasser, und ebenso jede andere Flüssigkeit, deren Volumenänderung in höheren Temperaturen bestimmt werden soll, müssen vollkommen luftfrei angewendet werden, indem sonst in eben diesen Temperaturen eine Entwicklung von Luftbläschen eintritt, die die Messung illusorisch machen. Durch anhaltendes Kochen kann die am Glas haftende und die von der Flüssigkeit absorbierte Luft vollständig entfernt werden. Man kürzt diese Operation ab, wenn man die Dilatometer, nachdem sie im Kochapparat einige Zeit verweilt sind, unter die Glocke der Luftpumpe bringt, und das Kochen im luftverdünnten Raume fortsetzt. Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung in der Kochwärme sich ändern könnte, wie Weingeist, Salzlösungen u. s. w. müssen unter einer kleinen Abänderung des Apparates, einer solchen, unter welcher die Verdampfung der Flüssigkeit ver-



mieden wird, ausgekocht werden. Man erreicht diess, wenn man die obere Kugel des Dilatometers mit einer Kältemischung umgiebt. Zu dem Ende befestigt man unter Anwendung eines gespaltenen Korkes ein Blechgefäss, welches die Kältemischung aufnimmt, am oberen Ende des Dilatometers. Die Flüssigkeit in der unteren Kugel kann anhaltend im Kochen erhalten werden, während die in der oberen Kugel unter Null stehen bleibt.

Nach dem Auskochen bringt man in einem Bad die Temperatur rasch zurück. Meist bleibt ein Luftbläschen an der Verbindungsstelle von Kugel und Röhre hängen. Um diess zu entfernen, wird Röhre und Kugel getrennt, was schon aus dem Grunde erforderlich ist, um die benutzte Röhre ausspülen und austrocknen zu können. Der eingeschliffene Theil der Röhre wird nun schwach eingefettet und vorsichtig in den Hals der Kugel eingesteckt. Das Messinstrument ist hiermit hergestellt. Es bedarf weiter nichts, als ein Einsetzen des Dilatometers in ein Bad, welches successiv in höhere und immer genügend lange dauernde Temperaturen versetzt wird. Ich habe bei den folgenden Versuchen zwei Dilatometer angewendet, die Temperatur wurde mit einem Thermometer von Geissler, welches nach den Angaben eines Luftthermometers geeicht war, bestimmt. In dem Bad war beständig ein Rührer in Bewegung. Um ungetheilt die Aufmerksamkeit den Dilatometern und dem Thermometer zuwenden zu können, wurde der Rührer des Bades durch eine kleine Dampfmaschine³⁾ in Bewegung erhalten.

Von hier an war die Ausführung der Beobachtungen

3) Die Dampfmaschine ist eine kleine Hochdruckmaschine, die, geheizt mit zwei Bunsen'schen Brennern, eine Arbeit von 2 Klgm. verrichtet. Ich habe die Maschine nicht wegen der paar Versuche, die ich mit Wasser ausführte, sondern wegen einer ausgedehnteren Versuchsreihe mit Salzlösungen construiren lassen.

so äusserst einfach, dass ich sie meist dem Diener des Instituts übertragen konnte. In allen Fällen wurde zur Vermeidung der Parallaxe mit einem Steinheil'schen Ableser, der ungefähr eine 10fache Vergrösserung bot, das Ablesen der Instrumente ausgeführt. Um die Verdunstung des Wassers abzuhalten, die in höheren Temperaturen selbst durch die engen Röhren der Dilatometer hätte erfolgen können, wurden die Röhren durch einen Quecksilberfaden von ungefähr 30 Millim. Länge geschlossen. Zwischen dem Quecksilber und dem Wasser war eine Luftblase, so dass also der Quecksilberfaden nicht unmittelbar auf dem Wasser aufsass.

Zunächst wurde für beide Dilatometer das wahre Gewicht des Wassers, welches sie fassen, und der Stand des Wassers in den Dilatometerröhren in der Temperatur Null bestimmt. Es wurde gefunden:

Nummer des Dilatometers.	Wahres Gewicht des Wassers.	Wasserstand bei der Temp. 0°.
1	31,6661 Grm.	110,5
2	18,1240 »	114,2

Beide Instrumente wurden auf eine Temperatur von etwas über 30° C. gebracht. In dieser Temperatur wurden Röhren und Kugeln getrennt, die Röhren wurden ausgetrocknet und hierauf wieder mit den Kugeln verbunden. Das vorbereitete, auf mehr als 30° C. verdünnte Bad nahm beide Dilatometer auf und die Beobachtung begann. Es wäre sehr zeitraubend, wenn man mit dem Bad genau voraus bezeichnete, etwa von 5 zu 5 Grad steigende Temperaturen successiv erreichen wollte. Dagegen hat es keine Schwierigkeit, Temperaturen herzustellen, die nur um wenige Zehntel von jenen abweichen, die man zu erreichen wünscht. Die Interpolation, durch welche der Stand des Wassers im Dilatometer, entsprechend einer bestimmten Temperatur des

Bades, gefunden wird, ist höchst einfach. War etwa beobachtet

Thermometer	Dilatometer
29,92	41,6
30,24	44,5

so entspricht einer Temperaturdifferenz von 0,32 eine Aenderung des Dilatometers von 2,9, also einer Temperaturdifferenz von 0,08 entsprechen 0,7248 Theilstriche des Dilatometers, und für die Temperatur 30° C. ist der Stand des Wassers im Dilatometer 42,3.

Die Beobachtungen ergaben:

Temperatur.	Dilatometer Nr. 1.	Dilatometer Nr. 2.
30°	42,3	34,5
35°	96,4	87,3
40°	158,8	148,6
45°	228,8	217,8
50°	306,0	294,6
55°	392,2	378,6
60°	484,7	469,3

Wahres Gewicht des in den Dilatometern enthaltenen Wassers
in Nr. 1 31,5023,
in Nr. 2 18,0264.

Die Kalibrirung ergab den Logarithmen des cubischen Inhalts zwischen zwei Theilstrichen

in Nr. 1 zu 0,9263822 — 4,
in Nr. 2 zu 0,6916360 — 4.

Zur Einheit ist hierbei wie in allen folgenden Fällen der Raum angenommen, den ein Gramm Wasser in der Temperatur Null einnimmt.

Das Dilatometer Nr. 1 fasst, bis zum Theilstrich 110,5 mit Wasser von 0° gefüllt, 31,6661 Grm. Würde es nur bis zum Theilstrich 42,3 gefüllt, so würde es fassen 31,6085 Grm. Bezeichnet V_t das Volumen des Wassers bei

t° , wenn das Volumen bei 0° zur Einheit angenommen wird, so hat man

$$p_t = p_0 \frac{(1 + \alpha t)}{V_t},$$

wo p_0 , p_t die Gewichte des Wassers bei 0° und t° , und α den Ausdehnungscoefficienten des Glases bezeichnet. Da p_0 , p_t aus den Beobachtungen bekannt sind, und α zu 0,0000271 für 1° C. gefunden ist, so giebt die oben angeführte Gleichung das Mittel zur Berechnung des numerischen Werthes von V_t .

Die Berechnung der mit den Dilatometern gemachten Beobachtungen ergibt:

Temperat.	Vol. des Wassers nach Dilat. Nr. 1	Vol. des Wassers nach Dilat. Nr. 2	Mittel
0°	1,000000	1,000000	
30°	1,004126	1,004111	1,004118
35°	1,005714	1,005684	1,005699
40°	1,007522	1,007498	1,007510
45°	1,009536	1,009523	1,009529
50°	1,011745	1,011753	1,011749
55°	1,014193	1,014191	1,014197
60°	1,016813	1,016801	1,016807

Ein zweite Reihe von Beobachtungen ergab:

Temperatur	Dilatometer Nr. 1	Dilatometer Nr. 2
60°	48,5	50,5
65°	145,6	146,2
70°	248,5	247,4
75°	357,3	354,3
80°	470,5	465,6

Wahres Gewicht des Wassers

im Dilatometer Nr. 1 31,1380,

im Dilatometer Nr. 2 17,8218.

Das Instrument Nr. 1, gefüllt bis zum Theilstrich 48,5 mit Wasser von 0° , fasst 31,6108 Grm., und das Nr. 2, gefüllt

bis zum Theilstrich 50,5, fasst 18,0927 Grm. Gestützt auf diese Zahlen und auf die an den Dilatometern gemachten Beobachtungen, erhält man für die Volumina des Wassers in den Temperaturen von 60° bis 80°:

Temperat.	Vol. des Wassers nach Dilat. Nr. 1	Vol. des Wassers nach Dilat. Nr. 2	Mittel
60°	1,016834	1,016854	1,016844
65°	1,019608	1,019638	1,019623
70°	1,022542	1,022573	1,022557
75°	1,025626	1,025656	1,025641
80°	1,028850	1,028880	1,028865

Eine dritte Reihe von Beobachtungen ergab:

Temperatur	Dilatometer Nr. 1	Dilatometer Nr. 2
80°	28,2	38,4
85°	145,6	153,4
90°	267,4	272,9
95°	393,3	396,0
100°	522,7	522,7

Wahres Gewicht des Wassers

im Dilatometer Nr. 1	30,7763,
im Dilatometer Nr. 2	17,6190.

Das Dilatometer Nr. 1, mit Wasser von 0° bis zum Theilstrich 28,7 gefüllt, fasst 31,5966 Grm., und das Nr. 2, bis zum Theilstrich 58,4 mit Wasser von 0° gefüllt, fasst 18,0877 Grm.

Die mit den Dilatometern in den bezeichneten Temperaturen gemachten Beobachtungen führen hiernach zu folgenden Resultaten:

Temperat.	Vol. des Wassers nach Dilat. Nr. 1	Vol. des Wassers nach Dilat. Nr. 2	Mittel
80°	1,028881	1,028830	1,028855
85°	1,032248	1,032184	1,032219
90°	1,035737	1,035660	1,035698
95°	1,039337	1,039248	1,039342
100°	1,043034	1,042934	1,042984

Man bemerkt, dass die mit den beiden Dilatometern erhaltenen Resultate sehr gut übereinstimmen, und dass überhaupt Differenzen erst in der 5. Decimale oder in der 6. Ziffer der Zahlen, welche die Volumina ausdrücken, bemerkbar werden. Die Abweichungen traten also genau erst in derselben Ziffer ein, in welcher auch die Gewichtsbestimmungen des in den Dilatometern enthaltenen Wassers beginnen, unsicher zu werden. Die Abweichungen, welche Herr Henrici nach dem oben beschriebenen Verfahren erhielt, sind noch geringer, als die unter Anwendung der Dilatometer, dagegen ist die Anzahl der beobachteten Temperaturen die doppelte von jener des Herrn Henrici, und es ist nicht wie dort eine Interpolation zwischen weit abstehenden Gliedern erforderlich.

Berechnet man nach den Interpolationsformeln die Volumina für die gleichen Temperaturen, welche direkt bei den Dilatometern beobachtet wurden, so ergeben sich Differenzen, welche weder aus den unvermeidlichen Fehlerquellen der Wägungen, noch aus der Technik des jeweils eingeschlagenen Verfahrens sich erklären, welche also ohne Zweifel in den Fehlerquellen der thermometrischen Bestimmungen begründet sind. Die Differenzen betreffen meist erst die 5. Decimale, und treten in einer Grösse auf, dass sie einem Fehler in der Temperaturbestimmung $0,1^{\circ}$ bis $0,2^{\circ}$ C. entsprechen, nur in den Temperaturen von 40° bis 50° sind sie noch bedeutender und entsprechen im äussersten Falle einem Fehler in der Temperaturbestimmung von $0,4^{\circ}$ C.

Ich halte die dilatometrisch gefundenen Zahlen für die richtigeren, und zwar nicht des Verfahrens halber, sondern weil ich mich bei diesen Versuchen eines Thermometers bediente, dessen Angaben mit denen eines Luftthermometers unmittelbar zuvor verglichen waren.

Von den vielfachen Messungen über die Aenderung des

Volumens des Wassers in höheren Temperaturen nahm ich hier zur Vergleichung nur die Resultate der Arbeit des Herrn Pierre⁴⁾ und der des Herrn Kopp⁵⁾ auf, weil beide Arbeiten mit allen Hilfsmitteln der Technik des heutigen Tages und von den bewährtesten und umsichtigsten Forschern ausgeführt sind.

Temp.	Volumen.	Temp.	Volumen.	Temp.	Volumen.
0°	1,000000				
30°	1,004071 P. 4064 K. 4098 H. 4118 J.	55°	1,014359 P. 4100 K. 4393 H. 4192 J.	80°	1,029360 P. 8581 K. 8767 H. 8873 J.
35°	1,005677 P. 5697 K. 5710 H. 5699 J.	60°	1,017118 P. 6590 K. 6963 H. 6825 J.	85°	1,032769 P. 1894 K. 2377 H. 2216 J.
40°	1,007512 P. 7531 K. 7601 H. 7510 J.	65°	1,019946 P. 9302 K. 9643 H. 9623 J.	90°	1,036294 P. 5397 K. 5786 H. 5698 J.
45°	1,009562 P. 9541 K. 9705 H. 9529 J.	70°	1,022937 P. 2246 K. 2468 H. 2255 J.	95°	1,039924 P. 9094 K. 9402 H. 9342 J.
50°	1,011815 P. 1747 K. 1940 H. 1749 J.	75°	1,026078 P. 5440 K. 5487 H. 5641 J.	100°	1,043649 P. 2986 K. 3099 H. 2984 J.

Die grössten Differenzen der Resultate des Herrn Pierre und des Herrn Kopp gehen bis auf neun Einheiten in der

4) Ann. Ch. Ph. XV. 1845.

5) Pogg. Ann. LXXII. 1847.

4. Decimale, sie entsprechen einer Temperaturdifferenz von $1,2^{\circ}$ C. Dagegen sind die Differenzen der Resultate des Herrn Kopp und des Herrn Henrici weit geringer und zeigen überhaupt kaum grössere Abweichungen, als die, welche zwischen den von Herrn Henrici erhaltenen und den dilatometrisch gefundenen auftreten. Im Ganzen halte ich es für entschieden, dass die von Herrn Pierre erhaltenen Zahlen von 50° C. an aufwärts sämmtlich, und nicht unbeträchtlich, zu gross sind.

Da die Messungen mit den beschriebenen zerlegbaren Dilatometern wenig Mühe machen, und die erreichbare Genauigkeit wesentlich von der sorgfältigen Vorbereitung der Instrumente, der exacten Wägung, der Kalibrirung u. s. w. abhängt, so bereitete ich drei solcher Instrumente vor und liess mit denselben von 0° bis 45° , und zwar von Grad zu Grad, die Volumenänderungen verfolgen. Ich begnüge mich, in der folgenden Tabelle die erhaltenen Resultate zusammenzustellen.

Temp.	Volumen.	Temp.	Volumen.	Temp.	Volumen.
0°	1,000000	16°	1,000868	32°	1,004728
1°	0,999972	17°	1,001030	33°	5052
2°	0,999904	18°	1209	34°	5376
3°	0,999884	19°	1399	35°	5700
4°	0,999874	20°	1605	36°	6050
5°	0,999880	21°	1812	37°	6405
6°	0,999902	22°	2026	38°	6766
7°	0,999933	23°	2253	39°	7131
8°	0,999983	24°	2487	40°	7500
9°	1,000045	25°	2729	41°	7880
10°	1,000128	26°	2969	42°	8271
11°	1,000210	27°	3229	43°	8673
12°	1,000323	28°	3506	44°	9094
13°	1,000431	29°	3802	45°	9514
14°	1,000569	30°	4107		
15°	1,000720	31°	4412		