

Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 3—7.
Gazetta chimica italiana. Fasc. VI, VII, VIII.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. No. 2—6.

Comptes rendus. No. 4—15.

Mittheilungen.

390. D. Mendelejeff: Ueber Siljeström's Versuche zur Ermittlung der Dichtigkeitsveränderungen verdünnter Gase.

(Eingegangen am 20. September; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im April- und Maiheft der *Annalen Poggendorff's* (1874) findet sich die Beschreibung vorläufiger Versuche Siljeströms über die Elasticitätsverhältnisse verdünnter Gase, insbesondere der Luft. Verfasser schliesst aus seinen Versuchen (S. 580), dass die Luft bei einem Druck von 7 bis 770^{mm} dieselben Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz zeigt, wie sie Regnault für Luft bei hohem Druck (1—30 Atmosphären) constatirt hat. Eine solche Schlussfolgerung steht in directem Widerspruch mit den Ergebnissen, die ich und Hr. Kirpitscheff (*Bulletin de l'Acad. des Sciences de St. Petersbourg* T. IX, 466) über diesen Gegenstand erhalten, und worüber wir im März d. J. der russischen chemischen und der physikalischen Gesellschaft Mittheilung gemacht haben. (1.) Wir fanden, dass für Luft bei geringem Druck (0.5 bis 650^{mm}) die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz in einer anderen Richtung stattfinden (mit steigendem Druck wird das Produkt aus dem Volum V und dem Drucke P grösser, d. h. $\frac{d(PV)}{d(P)}$ ist eine positive Grösse >0), als Regnault für Spannungen höher als eine Atmosphäre ermittelt hat. (Bei ihm ist $\frac{d(PV)}{d(P)} <0$).

Es stehen unsere Resultate in Uebereinstimmung mit denjenigen Erwägungen über die Natur der Gase, die schon früher von mir erörtert wurden (2) und wenn man dieselben für fortschreitende Verdünnung als maassgebend betrachtet, so ergibt sich, dass für Gase, analog den festen Körpern, eine Grenze der Expansion (sowie auch der Compression) existiren muss, d. h. es wäre die Annahme unbegründet, dass die Atmosphäre unbegrenzt ist und dass die Gase, bei fortgesetzter Verdünnung schliesslich in Lichtäther übergehen.

Eine derartige Verschiedenheit der Ergebnisse unserer Versuche und der von Siljeström erhaltenen, würde wohl zum Theil in der Unvollkommenheit der Versuchsbedingungen des Letzteren (3), in der Unvollständigkeit der Berechnung seiner gewonnenen Data (4) und überhaupt in einer gewissen Verworrenheit seiner Beobachtungsergebnisse

ihre Erklärung finden (5), was der Verfasser zum Theil auch selbst zugiebt. Alle diese Uebelstände sind bei unseren letzten Versuchen (l. c.) ausgeschlossen und wir sind gegenwärtig mit noch weiterer Vervollkommnung unserer Beobachtungsmethoden beschäftigt. Jedoch davon abgesehen existirt noch ein anderer Hauptgrund, der die Schlussfolgerungen Siljeström's zu verwerfen und die unserigen als die richtigen anzuerkennen gebietet, nämlich derjenige, dass die Versuchsergebnisse des Ersteren, so unvollkommen sie auch sein mögen, gerade zu Gunsten unserer Folgerung sprechen, wenn es überhaupt zulässig ist aus den unzulänglichen Daten Siljeström's exacte Schlussfolgerungen zu ziehen. Zum Beweise des Gesagten betrachten wir etwas die Beobachtungsweise Siljeström's; vorher möchte es jedoch geboten erscheinen, die zu erörternde Frage genauer zu formuliren.

Wenn das Mariotte'sche Gesetz richtig ist, so muss das Produkt aus Druck und Volum PV eine constante Grösse sein, (angenommen dass die Masse constant bleibt) die wir hier gleich 1 setzen wollen. Ist das Gesetz nicht stichhaltig, so wird PV veränderlich sein, und kann, innerhalb der gegebenen engen Grenzen der Druckverhältnisse, entweder ausgedrückt werden durch

$$(N) \dots \dots \dots PV = 1 - aP \tag{6}$$

welches der Ausdruck ist für die Zusammendrückbarkeit der Luft, nach den Angaben Regnault's für $P=1$ bis $P=22$ Meter; oder durch

$$(H) \dots \dots \dots PV = 1 + aP \tag{7}$$

wie die Arbeiten Regnault's für die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs bei hohem Druck ergeben haben. Est ist nun die Frage, wie gestalten sich die Zusammendrückbarkeitsverhältnisse der Luft bei geringem Druck, nach (N), was Siljeström behauptet, oder nach (H), wie ich und Kirpitscheff gefunden haben?

Siljeström verwandte bei seinen Versuchen zwei Metallbehälter A und B , vom Volum V und V' , welche durch eine Röhre mit Hahn untereinander in Verbindung standen. Zunächst wird in A bei geschlossenem Hahn ein Luftquantum von der Elasticität E abgesperrt, während aus B die Luft ausgepumpt wird (8). Alsdann wird der Hahn geöffnet und die Elasticität E' der Luft bestimmt, die nun das Volum $V + V'$ einnimmt. Wenn das Mariotte'sche Gesetz stichhaltig ist, so müsste bei jeglichem Druck

$$VE = (V + V') E'$$

und deshalb constant

$$\frac{E}{E'} = \frac{V + V'}{V} \text{ sein;}$$

bei Abweichungen aber vom Mariotte'schen Gesetz wird das Verhältniss $\frac{E}{E'}$ grösser oder kleiner als die Constante $\frac{V + V'}{V}$ werden.

Der von Siljeström für $\frac{V+V'}{V}$ factisch gefundene Werth ist = 1.4686,

und die von ihm für das Verhältniss $\frac{E}{E'}$ (9) bei höherem Druck erhaltenen Werthe sind für Luft = 1.4721, für Sauerstoff 1.4726, für Kohlensäure 1.4695, für Wasserstoff 1.4725, d. h. für alle untersuchten Gase ist der Werth $\frac{E}{E'}$ grösser als $\frac{V+V'}{V}$. Daraus wäre zu schliessen,

dass die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz in der Formel (H) und nicht in (N) ihren Ausdruck. In der That folgt auss (H), dass:

$$EV : E'(V+V') = 1 + aE : 1 + aE' \text{ ist;}$$

bestimmt man hieraus $\frac{E}{E'}$ mit Vernachlässigung der Grössen 2. Ordnung (nach a , welche selbst sehr klein ist), so hat man

$$\frac{E}{E'} = \frac{V+V'}{V} \left[1 + aE \left(\frac{V'}{V+V'} \right) \right] \dots \text{ I.}$$

Da die Grösse $\frac{V'}{V+V'} > 0$, so folgt aus (H), dass alsdann $\frac{E}{E'}$ grösser als $\frac{V+V'}{V}$ sein wird, was mit Siljeström's Angaben auch übereinstimmt, und somit ist der Ausdruck (H) hier anwendbar. Der Verfasser ist jedoch geneigt anzunehmen (S. 580, Z. 4), dass der von ihm angeführte Werth für $\frac{V+V'}{V}$ unrichtig sei, und zwar grösser sein müsse als 1.4721, und dass daher durch directen Vergleich der beobachteten Grössen $\frac{V+V'}{V}$ und $\frac{E}{E'}$ keinerlei Schlussfolgerungen gezogen werden dürfen, sondern nur die bei variirendem Druck für $\frac{E}{E'}$ erhaltenen Werthe zu vergleichen wären. Hierauf bezüglich hat Siljeström für Luft (sowohl als auch für andere Gase) im Mittel von 16 Beobachtungsreihen gefunden, dass bei abnehmendem Druck die Werthe $\frac{E}{E'}$ einer successiven Verminderung unterliegen (S. 579, § 13). Diese Schlussfolgerung ist jedoch bei Weitem keine allgemein gültige, was sogleich in die Augen fällt, wenn man für Luft die Werthe e und f (S. 577 und 587, bei E von 37^{mm} bis 18^{mm}, $\frac{E}{E'} = 1.4612$ bei E von 18^{mm} bis 7^{mm} = 1.4651) und für Sauerstoff, (nach Maassgabe der Abnahme des Druckes im Mittel: $\frac{E}{E'} = 1.4726$; 1.4702; 1.4715 und 1.4671), Kohlensäure (1.4695; 1.4711; 1.4701; 1.4711) und Wasserstoff (1.4725; 1.4730; 1.4726; 1.4689) alle

für $\frac{E}{E'}$ erhaltenen mittleren Werthe untereinander vergleicht. Selbst wenn man mit Siljeström annimmt¹⁾, dass bei Abnahme von E die Werthe $\frac{E}{E'}$ immer kleiner werden, so wird hiermit nur unsere Formel (H) bestätigt und Siljeströms Aufstellung (N) widerlegt. In der That ergiebt die Formel I, welche auf der Zugrundelegung von (H) basirt, dass

$$\frac{E}{E'} = \frac{V + V'}{V} + a \frac{V'}{V} E$$

d. h. dass mit dem Kleinerwerden von E die Werthe $\frac{E}{E'}$ abnehmen, während wenn (N) maassgebend wäre, diese Werthe bei steigender Verdünnung grösser werden müssten.

Werden in die von Siljeström gefundenen Zahlenwerthe für Luft alle nöthigen Correctionen eingeführt, mit Berücksichtigung der annähernd wahrscheinlichen Beobachtungsfehler, so erhält man (10) folgende mittlere Werthe für PV , wenn derselbe für 760^{mm} gleich 1000 gesetzt wird:

	Druck	Mittelwerthe für PV aus 32 Beobachtungs- reihen v. Siljeström	Wahrscheinliche Fehler in PV .
	760 ^{mm}	1000	—
gegen	450 -	997	± 0.1
	200 -	992	± 0.4
	100 -	991	± 1.0
	45 -	990	± 2.6
	25 -	996	± 5.0
	15 -	898 (11)	± 10.0

Man sieht, dass die Grösse der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler in den Angaben Siljeström's denselben für die Entscheidung der Frage über die Zusammendrückbarkeit der Luft überhaupt nur einen geringen Werth beizulegen gestattet. Die von ihm für 760 bis 100^{mm} erhaltenen Data, die noch am meisten auf Genauigkeit Anspruch machen können, sprechen aber gerade gegen die Folgerungen Siljeström's und zu Gunsten der Formel (H), bestätigen also das, was ich und Kirpitscheff gefunden haben.

Mithin erlauben 1) die Versuche Siljeström's bei ihrer Unzulänglichkeit, keinerlei Schlüsse zu ziehen in Betreff der Zusammendrückbarkeit der Luft bei geringem Druck (unter 25^{mm}) und müssen

¹⁾ Er nimmt an, dass überhaupt $\frac{E}{E'}$ kleiner ist als $\frac{V + V'}{V}$ und kleiner wird, wenn E abnimmt; darin liegt eben ein directer logischer Fehlgriff, wenn Ersteres richtig ist, so kann das Letztere nicht statthaben und umgekehrt, was auch aus Formel I ersichtlich ist.

alle vom Verfasser in §§ 14, 15 und 17 der bezüglich gemachten Aufstellungen jeder thatsächlichen Grundlage entbehren.

2) Die richtige Schätzung der gesammten von Siljeström für Spannungen von 760^{mm} bis 100^{mm} gewonnenen Data bestätigt die von mir und Kirpitscheff gegebene Aufstellung (H) und widerlegt direct die vom Verfasser gemachte Annahme entsprechend der Formel (N) und

3) Die Untersuchungsmethode Siljeström's für geringe Spannungen, die sich nur wenig von Regnault's Beobachtungsweise für hohe Tensionen unterscheidet, (Volum und Masse der Gase variiren bei beiden innerhalb einer Beobachtungsreihe) schliesst die erhebliche Mangelhaftigkeit in sich ein, dass in einer gegebenen Beobachtung immer die Fehler aller vorhergehenden mit inbegriffen sind, wesshalb der mögliche Beobachtungsfehler, von der Ausgangsbeobachtung an unverhältnissmässig rasch wächst.

Ich halte schliesslich für nothwendig zu bemerken, dass die Versuche mit andern Gasen als Luft und bei andern Druckverhältnissen als 0.5^{mm} bis 650^{mm} von mir und Hrn. Kirpitscheff fortgesetzt werden, und wir haben ebenfalls eine Reihe von Beobachtungen begonnen, um die Ausdehnung der Gase durch die Wärme bei verschiedenen Spannungen zu bestimmen und so die Lösung der Frage über die Elasticität der Gase in vollständiger Weise zu erreichen.

1) Siehe Journal der russ. chem. Gesellsch. 1874 I, S. 124 und II, S. 72; Correspondenz von Kuhlberg in diesen Berichten VII, S. 486. Correspondenz von Louginin im *Bullet. de la Société chim. de Paris* 1874.

2) Artillerie-Journal 1872, August (russ); Journal der russ. chem. Gesellsch. 1872, S. 809¹⁾. Eine detaillirte Entwicklung der von mir bei meinen Arbeiten über die Zusammendrückbarkeit der Gase zu Grunde gelegten Principien findet sich in meinem demnächst über diesen Gegenstand erscheinenden Bericht Cap. I und II.

3) Siljeström selbst weist in seiner Abhandlung wiederholt auf diesen Umstand hin. Sein Manometer hatte einen zu geringen Durchmesser (4.8^{mm}), das Barometer war nicht selbständig controlirt und enthielt unreines Quecksilber; die Messungen wurden ohne Kathetometer ausgeführt u. s. w.

4) So fehlen die Correctionen für die Temperatur der Luft ausserhalb des Bades, so wie auf die Zusammendrückbarkeit der Behälter bei wechselndem Druck.

5) Siljeström giebt selbst zu (S. 579), dass seine absoluten Zahlenwerthe keinen Anspruch auf unbedingte Genauigkeit machen können, und dass für die Schlussfolgerung nur die Gasammtheit der

¹⁾ Siehe diese Ber. V, Corresp. von Richter.

erhaltenen Data zu berücksichtigen wäre, während die einzelnen Beobachtungsreihen keine Regelmässigkeit bieten.

6) Unter a ist im Allgemeinen die Function des Druckes zu verstehen. So lassen sich die Beobachtungen Regnault's von $P = 1$ Meter bis $P = 8$ Meter recht gut interpretiren, wenn man $a = 0.0015$ oder noch besser $a = 0.001965 - 0.0000982$ setzt.

7) Nach meinen und Kirpitscheff's Untersuchungen erweist sich, dass die Grösse a von 650^{mm} an bis 0.5^{mm} beständig und rasch wächst, sodass der Ausdruck nach den Graden, bei einer gewissen Genauigkeit der Beobachtungen, nur innerhalb sehr enger Grenzen Anwendung finden kann. Dies beweist unzweifelhaft, dass a eine Function des Druckes ist.

8) In Wirklichkeit war bei den Versuchen im Behälter B Luft von einer gewissen, geringen Elasticität $e = 1 - 2^{\text{mm}}$ zurückgeblieben, das Resultat ist jedoch auf diese Complication corrigirt. Das macht aber die Versuchsmethode Siljeström's für genaue Bestimmungen unbrauchbar, da es dabei erforderlich ist die Abhängigkeit der Grösse PV von E bei geringen Spannungen vorher zu bestimmen, was eben am schwierigsten zu erreichen ist.

9) Ich glaube annehmen zu dürfen, dass das Irrthümliche in den Schlussfolgerungen Siljeström's von dem einfachen Fehler herrührt, dass er überall das gefundene (und corrigirte) Verhältniss $\frac{E'}{E}$ durch $\frac{V + V'}{V}$ ausdrückt und somit möglicher Weise das Verhältniss der Volume mit dem der Spannungen verwechselt. Anders scheint es mir unmöglich sich die Folgerungen des Verfassers zu erklären.

10) Als Beispiel führe ich die Berechnungen der 16. (der letzten) Beobachtungsreihe für Luft bei höheren Spannungen an. Wird PV bei $777.7^{\text{mm}} = 10000$ zersetzt, so erhält man nach den Angaben auf Seite 481 und 482, bei 529.2^{mm} $PV = 9969$, bei 360.2^{mm} $PV = 9941$, bei 245.5^{mm} $PV = 9920$ u. s. w.

11) Diese Zahlenwerthe sind unmittelbar aus dem Mittel der Angaben Siljeström's auf Seite 577 und 578 zu erhalten, indem $PV : P_0 V_0 = \frac{V + V'}{V} \cdot \frac{E'}{E} : 1000$. Die Mittelwerthe $\frac{E'}{E}$ sind gegeben, die Grösse $\frac{V + V'}{V}$ aber ist constant.

St. Petersburg, August 1874.