

Einige Bemerkungen über die spezifischen Wärmen der elastischen Flüssigkeiten.

Von

A. Fliegner.

§ 1.

Der Einfluss der Temperatur auf die Molekularwärme der Gase.

Im Jahrgange 1899 dieser Vierteljahrsschrift habe ich auf Seite 192 bis 210 eine Besprechung der „Versuche zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase bei hohen Temperaturen“ veröffentlicht, in der ich unter anderem aus den Versuchen von Mallard und Le Chatelier den Schluss gezogen habe, dass sich die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen bis zu einer Temperatur von etwa 2000° C. nicht merklich ändern kann. Wegen der näheren Begründung verweise ich auf die obige Veröffentlichung und namentlich auf die dortige Figur auf Seite 201. Hier muss ich aber doch wiederholen, dass die Versuche dieser Beobachter in zwei scharf getrennte Gruppen zerfallen. In der einen wurde nur Wasserstoffgas zur Verbrennung gebracht. Zwischen rund 1300 und 2000° C. liegen die hieraus berechneten Molekularwärmen der Gase so, dass, wenn überhaupt nur diese Versuche vorhanden wären, aus ihnen unbedingt auf einen konstanten Wert der Molekularwärme von im Mittel etwa $5,68$ geschlossen werden müsste. Bei der zweiten Gruppe von Versuchen enthielt das brennbare Gemenge auch Kohlenstoff in Form von Kohlenoxyd oder Methan. Diese Versuche sind in nur geringerer Zahl vorhanden, so dass die zugehörigen Punkte der Figur weniger sichere Schlüsse gestatten. Alle Punkte liegen aber bedeutend höher als die vorigen und ergeben für die Molekularwärme der Gase einen Mittelwert von $6,86$. Für niedrigere Temperaturen ist dagegen aus anderen Versuchen dafür ein Wert von nur $4,85$ gefunden worden. Diese mangelhafte Übereinstimmung:

hat mich zu der Annahme geführt, dass Mallard und Le Chatelier überall, namentlich aber bei den Versuchen mit Kohlenstoff, den Enddruck der Verbrennung zu niedrig bestimmt haben, so dass sie für die Molekularwärmen zu grosse Werte erhalten mussten. Die Beobachter selbst haben das Zerfallen ihrer Versuche in die erwähnten beiden Gruppen nicht erkannt, sondern sie alle als gleichwertig angesehen und daraus auf eine ununterbrochene Zunahme der Molekularwärme mit der Temperatur schon von 0° C. an geschlossen.

Seitdem ist noch eine weitere Versuchsreihe über die gleiche Frage von Langen ¹⁾ durchgeführt und veröffentlicht worden. Dieser Beobachter findet ebenfalls eine Zunahme der Molekularwärme mit der Temperatur von fast derselben Grösse, wie Mallard und Le Chatelier, und es ist diese Übereinstimmung von verschiedenen Seiten als ein Beweis für die Richtigkeit der Versuche und der aus ihnen gezogenen Schlussfolgerungen angesehen worden. Das wäre aber nur dann zulässig, wenn in beiden Versuchsreihen ein wesentlich verschiedener Weg zur Bestimmung der Molekularwärme eingeschlagen worden wäre.

Nun verbrennen beide Versuchsreihen ein Gasgemenge in einem geschlossenen Gefäss. Dieses ist bei der älteren Reihe ein gerader Kreiszylinder von einer Höhe gleich seinem Durchmesser, bei der neueren eine Hohlkugel mit einem kürzeren und weiteren Hals. Die Druckänderung wird dann während der Verbrennung und während des grössten Teiles der Abkühlung selbsttätig aufgezeichnet, bei den älteren Versuchen mit einem schraubenförmig um seine Längsachse gewundenen Röhrenfeder-Manometer, bei den neueren mit einem zu diesem Zwecke besonders umgebauten Indikator. Um den Wärmeverlust während der Verbrennung zu berücksichtigen, verlängern alle Beobachter an der aufgezeichneten Drucklinie den für die Abkühlung geltenden, sinkenden Teil ein Stück weit nach rückwärts und nehmen an, der so bestimmte Druck würde als höchster Druck erreicht werden, wenn während der Verbrennung

¹⁾ Arnold Langen, „Untersuchungen über die Drücke, welche bei Explosionen von Wasserstoff und Kohlenoxyd in geschlossenen Gefässen auftreten“. Inaugural-Dissertation. Ist später auch in den „Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens“, herausgegeben vom Verein deutscher Ingenieure, zum Abdrucke gekommen.

keine Wärme verloren ginge. Diese Rückwärtsverlängerung wird bei den beiden Versuchsreihen etwas verschiedenartig vorgenommen, unter Berücksichtigung der verschiedenen Form der Gefässe, beide Male aber doch nur schätzungsweise, also unsicher.

Hiernach sind die beiden Versuchsreihen wesentlich gleichartig durchgeführt und verwertet worden. Und wenn ihre Ergebnisse auch wesentlich übereinstimmen, so beweist das nur, dass die Form des Gefässes keinen merkbaren Einfluss ausübte, oder, dass sie durch die Bemessung der Rückwärtsverlängerung der Abkühlungslinie genügend ausgeglichen wurde. Dagegen erscheinen die inneren Widersprüche in der Versuchsreihe von Mallard und Le Chatelier dadurch in keiner Weise erklärt oder beseitigt. Ebenso wenig ist durch die Übereinstimmung nachgewiesen, dass der ganzen Versuchsordnung keinerlei wesentliche Fehlerquellen anhaften. Denn solche Fehlerquellen müssten alle Versuche wesentlich gleichartig beeinflussen und fälschen.

In meiner damaligen Veröffentlichung habe ich nur die Art der Rückwärtsverlängerung der Abkühlungslinie zur Bestimmung des höchsten Druckes für unrichtig gehalten. Bei der weiteren Beschäftigung mit dieser Frage bin ich aber zu der Überzeugung gekommen, dass in der ganzen Versuchsordnung tatsächlich eine wesentliche Fehlerquelle enthalten ist, welche für die Molekularwärme zu grosse Werte veranlasst. Um diese Fehlerquelle nachweisen zu können, muss ich zunächst den Wärmeübergang von den heissen Gasen durch die Gefässwand an das Kalorimeterwasser näher untersuchen. Da aber dabei vollkommene Genauigkeit ausgeschlossen ist, gestatte ich mir von vornherein einige vereinfachende Annahmen.

Zunächst setze ich voraus, dass die Wandung des Gefässes gegenüber seinem Inhalte genügend dünn sei, um ihre Krümmung unberücksichtigt lassen zu dürfen. Nimmt man dann im Abstände x von der Innenseite der Wand ein zu ihr paralleles Flächenstück vom Querschnitt F an, so geht auf ihm, wenn noch λ den Wärmeleitkoeffizienten und T die Temperatur nach Celsius bezeichnet, im Zeitelement dt eine Wärmemenge

$$dQ' = - \lambda F \frac{\partial T}{\partial x} dt \quad (1)$$

von innen nach aussen zu durch. Gleichzeitig strömt durch das um dx weiter aussen gelegene gleich grosse Flächenstück F die Wärmemenge

$$dQ'' = -\lambda F \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx \right) dt \quad (2)$$

im gleichen Sinne weiter. In der Schicht von der Dicke dx und dem Volumen $F dx$ bleibt daher in dt die Wärmemenge

$$dQ = dQ' - dQ'' = \lambda F \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx dt \quad (3)$$

zurück und erwärmt die Schicht um $(\partial T / \partial t) dt$. Ist γ das spezifische Gewicht des Wandungsmaterials, c seine spezifische Wärme, so gilt auch die Beziehung:

$$dQ = c F dx \gamma \frac{\partial T}{\partial t} dt. \quad (4)$$

Setzt man die beiden Ausdrücke für dQ aus (4) und (3) einander gleich und führt noch die kürzere Bezeichnung

$$\frac{\lambda}{c \gamma} \equiv \mu \quad (5)$$

ein, so erhält man die bekannte Differentialgleichung für die Temperaturänderung bei der Wärmebewegung durch die Wand in der Gestalt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \mu \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Diese Gleichung gestattet mehrere Lösungen. Hier kann nur eine gelten, bei der die Temperatur nach der Zeit nicht periodisch verläuft. Eine solche Lösung ist:

$$T = a + b x + \Sigma \left[e^{-\mu n^2 t} (a_n \cos n x + b_n \sin n x) \right]. \quad (7)$$

In diesem Ausdrucke bedeuten a , b und die a_n und b_n Konstanten, deren Werte aus den gegebenen Bedingungen berechnet werden müssen. Die n dagegen sind zunächst noch ganz beliebige positive Zahlen; negative Werte der n brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da sie nur das Vorzeichen der Konstanten b_n ändern würden.

Wenn man diese Gleichung auf einen Verbrennungsvorgang in geschlossenem Gefäss anwenden will, so kann man sie für den

vorliegenden Zweck gleich noch vereinfachen. Man muss nur voraussetzen, dass sich das Gefäss in einem Kalorimeter von unendlich grossem Wasserinhalt befindet. Dann wird die Temperatur des Wassers während des ganzen Vorganges, der Verbrennung und der darauf folgenden Abkühlung, ihren Anfangswert ungeändert beibehalten, und diesen will ich der Einfachheit wegen zu 0° C. annehmen. Diese Temperatur muss sich dann schliesslich, d. h. nach unendlich langer Zeit, in der ganzen Wanddicke wieder einstellen. Gleichung (7) muss also für $t = \infty$

$$T_\infty = 0 = \text{const. } (x) \quad (8)$$

ergeben, und da die Summation wegen $e^{-\mu n^2 \infty} = 0$ verschwindet, so muss

$$a = 0 \text{ und } b = 0 \quad (9)$$

gesetzt werden. Der äussere Wärmeleitkoeffizient zwischen der Wand und dem umgebenden Wasser ist jedenfalls sehr gross. Daher darf für den vorliegenden Zweck unbedenklich noch angenommen werden, dass die Temperatur in der Aussenschicht der Wand der Temperatur des Wassers gleich bleibe, also ununterbrochen den Wert Null besitze. Bezeichnet δ die Dicke der Wand, so müsste also die dortige Temperatur nach Glchg. (7) und wegen der Bedingungen (9)

$$T_\delta = \Sigma \left[e^{-\mu n^2 t} (a_n \cos n \delta + b_n \sin n \delta) \right] = 0 = \text{const. } (t) \quad (10)$$

sein, und dazu muss der trigonometrische Faktor verschwinden. Das geschieht für:

$$b_n = -a_n \cotg n \delta. \quad (11)$$

Mit allen diesen Annahmen vereinfacht sich Glchg. (7) in:

$$T = \Sigma \left[a_n e^{-\mu n^2 t} (\cos n x - \cotg n \delta \sin n x) \right]. \quad (12)$$

Der Verlauf der Temperatur hängt nun wesentlich mit davon ab, welche Wärmemenge jeweilen von dem Gas im Gefäss an die Wandung übergeht. Diese Wärmemenge lässt sich aber auf zwei Wegen berechnen und so auch die Temperatur des Gases in die Rechnung einführen.¹⁾ Bezeichnet man die Temperatur der Wand

¹⁾ S. Schweiz. Bauzeitung, Bd. XXIX, 1897, Seite 58 u. ff.

an ihrer Innenseite, also für $x = 0$, mit T_0 und die Derivierte $\partial T / \partial x$ für diese Stelle mit $\partial T_0 / \partial x$, so folgt die dort durchgehende Wärmemenge nach Glchg. (1) und (7) zu:

$$dQ_0' = -\lambda F \frac{\partial T_0}{\partial x} dt = \lambda F \Sigma \left(n a_n \cotg n \delta e^{-\mu n^2 t} \right) dt. \quad (13)$$

Ist ferner T_i die Temperatur des Gases, κ der äussere Wärmeleitungskoeffizient zwischen dem Gas und der Wand, so ergibt sich für diese Wärmemenge auch der Ausdruck:

$$dQ_0' = \kappa F (T_i - T_0) dt. \quad (14)$$

Man muss dabei den Wärmeübergang proportional mit der ersten Potenz der Temperaturdifferenz annehmen, sonst erhält man in der weiteren Rechnung Potenzen der Summation.

Setzt man die beiden Ausdrücke für dQ_0' aus den Glchgn. (14) und (13) einander gleich und führt dann T_0 nach Glchg. (12) mit $x = 0$ ein, so erhält man nach einfacher Umformung für die Änderung der Temperatur des Gases im Gefäss den Ausdruck:

$$T_i = \Sigma \left[a_n \left(1 + \frac{\lambda}{\kappa} n \cotg n \delta \right) e^{-\mu n^2 t} \right]. \quad (15)$$

Wäre der Verlauf von T_i gegeben, so könnte man grundsätzlich immer so viele Glieder der Summation berücksichtigen und ihre Koeffizienten a_n bestimmen, dass die berechnete Änderung von T_i mit dem wirklichen Verlaufe der Temperatur im Gefäss jeden gewünschten Grad der Übereinstimmung zeigt. Versucht man aber eine solche Rechnung, so stösst man auf eine Schwierigkeit. T_i wächst nämlich während der Verbrennung und durch diese in sehr kurzer Zeit um einen sehr grossen Betrag, während sich der exponentielle Faktor gleichzeitig nur sehr wenig ändert. Das hat aber zur Folge, dass die Koeffizienten a_n ungemein grosse Zahlenwerte annehmen, zu deren genügend genauer Berechnung sogar die zehnstelligen Logarithmen des Thesaurus logarithmorum noch nicht ausreichen.

Man gewinnt aber auf einem anderen Wege einen Einblick in die Verhältnisse, wenn man annimmt, die Verbrennung gehe plötzlich vor sich. Dabei kann man noch ganz im Rahmen der Anschauungen bleiben, welche sich Mallard, Le. Chatelier und Langen über den Vorgang gebildet und denen entsprechend sie den Betrag der Rückwärtsverlängerung der Abkühlungskurve be-

messen haben. Alle diese Beobachter nehmen nämlich an, dass sich die Verbrennung in konzentrischen Kugelschalen um den Entzündungspunkt als Mittelpunkt fortpflanzt, dass der jeweiligen verbrannte innere Teil des Gemenges, trotz seiner hohen Temperatur, weder durch Strahlung noch durch Leitung Wärme an die Gefäßwand abgibt und dass auch von dem angenähert adiabatisch komprimierten äusseren, noch nicht verbrannten Teile des Gefässinhaltes keine Wärme an die Wandungen übergeht. Der Wärmeaustausch würde also erst beginnen, wenn die Verbrennung an der Wand angelangt ist. Setzt man nun noch voraus, dass das Gefäss eine genaue Hohlkugel sei und dass die Entzündung gerade in deren Mittelpunkt eingeleitet werde, so würde nach diesen Anschauungen die Verbrennung gleichzeitig an der ganzen Oberfläche der Hohlkugel ankommen, und es würde also auch gleichzeitig an allen Stellen der Wand der Wärmeaustausch beginnen, wobei der Inhalt des Gefässes anfänglich seine höchste Temperatur besitzt. Diese Annahme ist aber, was den Wärmeaustausch anbetrifft, gleichwertig mit der Annahme einer plötzlichen Verbrennung.

Unter dieser Annahme hat man als Ausgangspunkt des ganzen Vorganges zur Zeit $t = 0$ innen eine hohe Temperatur, die Verbrennungstemperatur, die ich mit T_m bezeichnen will, während gleichzeitig in der ganzen Wanddicke die Temperatur des umgebenden Wassers herrscht, für welche vorhin der einfache Wert Null eingeführt wurde. Mit wachsender Zeit strömt nun Wärme vom Gas an die Wandungen über, wodurch T_i abnimmt, und es geht der Betrag dieser Wärmemenge auch durch die Abkühlung des Gases auszudrücken. Bezeichnet zu diesem Zwecke G das Gewicht des Gasinhaltes, c_v seine wenn nötig mittlere spezifische Wärme bei konstantem Volumen, so wird in dt vom Gas abgegeben:

$$dQ = -c_v G \frac{\partial T_i}{\partial t} dt. \quad (16)$$

Das ist aber die gleiche Wärmemenge, die sich schon in den Gleichungen (13) und (14) dargestellt findet, wenn man nur dort unter F die ganze innere Oberfläche der Gefäßwand versteht. Führt man in (16) $\partial T_i / \partial t$ aus (15) ein und setzt dann diesen Wert einem der Ausdrücke (13) oder (14) gleich, so erhält man nach einfacher Umformung die Beziehung

$$\Sigma \left\{ n^2 a_n \left[\left(\frac{\lambda F}{\mu c_v G n} - \frac{\lambda}{\alpha} n \right) \cotg n \delta - 1 \right] e^{-\mu n^2 t} \right\} = 0. \quad (17)$$

Damit diese Bedingung wirklich für jeden beliebigen Zeitpunkt erfüllt wird, muss die eckige Klammer verschwinden. Das gibt in etwas anderer Schreibung die weitere Bedingung:

$$\frac{\lambda F}{\mu c_v G n} - \frac{\lambda}{\alpha} n = \tan n \delta. \quad (18)$$

Da in dieser Gleichung alle Grössen mit Ausnahme der n durch die Verhältnisse gegeben sind, so folgt aus ihr, dass unter den gemachten Annahmen nicht mehr alle beliebigen Werte der n gelten, sondern nur noch ganz bestimmte. Immerhin bleibt aber die Anzahl der geltenden Werte nach wie vor unendlich gross, und man kann daher grundsätzlich für alle Punkte der Wanddicke am Anfang die nämliche Temperatur verlangen. Dann gehen die Gleichungen aufzustellen, aus denen die Koeffizienten a_n berechnet werden können. Man verwendet dazu die Anfangsbedingungen für $t = 0$. Dafür muss Gleichg. (15) $T_i = T_m$ ergeben. Dann ist es zweckmässig, nach Gleichg. (12) zunächst getrennt zu fordern, dass für $x = 0$: $T_0 = 0$ sein soll. Endlich muss die gleiche Bedingung noch für eine Anzahl weiterer Werte von $x \equiv x_i$ aufgestellt werden. Das gibt zur Berechnung der Koeffizienten a_n die Gleichungsgruppe:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma \left[\left(1 + \frac{\lambda}{\alpha} n \cotg n \delta \right) a_n \right] &= T_m \\ \Sigma (a_n) &= 0 \\ \Sigma [(\cos n x_i - \cotg n \delta \sin n x_i) a_n] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Dabei wird die Rechnung um so genauere Ergebnisse liefern, auf je mehr Stellen x_i der Wanddicke die letzte Gleichung angewendet wird.

Aus den Formeln allein lässt sich nun der Verlauf der Temperaturen nicht erkennen, dazu müssen Zahlenbeispiele durchgerechnet werden. Zu diesem Zwecke habe ich Verhältnisse gewählt, wie sie ungefähr einem der Versuche von Langen entsprechen, nämlich $F = 0,5237$ qm, $\delta = 26$ mm, $G = 0,035$ kg. Die Werte von δ und von den x_i sind weiterhin in Millimetern eingeführt. Die spezifische Wärme c_v des Gasinhaltes muss als unveränderlich angesehen werden, sonst kommt man mit der Rechnung überhaupt nicht durch;

ich habe sie $c_v = 0,17$ gesetzt. Für die Wandungen kann nach den Versuchen von Beglinger $\lambda \approx 10$ angenommen werden; ferner ist $\gamma = 7,25$, $c = 0,12$. Nach Beobachtungen an Dampfkesseln ist $\alpha \approx 0,01$ zu erwarten. Endlich habe ich die Anfangstemperatur des Gases zu rund $T_m = 2000$ gewählt.

Um zu umfangreiche Rechnungen zu vermeiden, habe ich die letzte Bedingung der Gruppe (19) nur auf drei gleichmässig über die Wanddicke verteilte Werte von x_i angewendet, nämlich auf:

$$\frac{x_i}{\delta} = 0,25, 0,50 \text{ und } 0,75.$$

Das ergab fünf Bedingungsgleichungen, aus denen fünf Werte der a_n berechnet werden konnten. Für n habe ich dabei die fünf ersten, kleinsten, aufeinanderfolgenden Werte benutzt. Die gefundenen Zahlenwerte sind:

| | | | |
|------------------|---|--------------------------------|-----------------|
| $n_1 = 0,060383$ | $n_1 \delta = 89^\circ 57' 9'',_{13}$ | $\cotg n_1 \delta = +0,000828$ | $a_1 = +11,571$ |
| $n_2 = 0,181086$ | $n_2 \delta = 269^\circ 45' 46'',_{13}$ | $\cotg n_2 \delta = +0,004139$ | $a_2 = +21,943$ |
| $n_3 = 0,276081$ | $n_3 \delta = 411^\circ 12' 1'',_{86}$ | $\cotg n_3 \delta = +0,804006$ | $a_3 = +65,997$ |
| $n_4 = 0,302344$ | $n_4 \delta = 451^\circ 8' 35'',_{06}$ | $\cotg n_4 \delta = -0,019953$ | $a_4 = -80,311$ |
| $n_5 = 0,626408$ | $n_5 \delta = 630^\circ 14' 11'',_{79}$ | $\cotg n_5 \delta = -0,004122$ | $a_5 = -19,180$ |

Diese Zusammenstellung zeigt zunächst, dass $\cotg n\delta$, was übrigens auch sofort aus Gleichg. (18) folgt, für kleinere n positiv, für grössere negativ ausfällt. In der Nähe des Vorzeichenwechsels nimmt $\cotg n\delta$ grosse Zahlenwerte an; je weiter man sich von dieser Stelle entfernt, desto kleiner werden sie; weil sich $n\delta$ immer mehr einem ungeraden Vielfachen von $\pi/2$ nähert. Ich mache wegen späterer Erörterungen schon hier auf diesen Umstand aufmerksam.

Die mit den obigen Koeffizienten berechneten Temperaturen sind in der nebenstehenden Tabelle I zusammengestellt, die für T_i in Spalte 2, die für T_0 in Spalte 4. Man erhält trotz der kleinen Gliederzahl doch einen ganz ordentlich stätigen Verlauf dieser beiden Grössen. T_i nimmt ununterbrochen ab, und zwar, wie die Differenzen ΔT_i in Spalte 3 zeigen, anfangs rascher, später immer langsamer, und geht schliesslich asymptotisch in den Wert Null über. Die Temperatur T_0 an der Innenseite der Wand steigt zunächst an, erreicht nach etwa 1,25 Sekunden einen grössten Wert und nimmt

Tabelle I.

| t | $\kappa = 0,01. \frac{x}{\delta} = 0,25 \ 0,50 \ 0,75$ | | | $\kappa = 0,01. \frac{x}{\delta} = 0,1 \ 0,3 \ 0,6$ | | | t | $\kappa = 1. \frac{x}{\delta} = 0,25 \ 0,50 \ 0,75$ | | |
|-----|--|--------------|-------|---|--------------|-------|------|---|--------------|--------|
| | T_i | ΔT_i | T_0 | T_i | ΔT_i | T_0 | | T_i | ΔT_i | T_0 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 0,0 | 2000,60 | 173,04 | 0,00 | 2000,00 | 177,87 | 0,00 | 0,00 | 2000,00 | 1136,22 | 0,00 |
| 0,1 | 1826,96 | 157,66 | 5,24 | 1822,63 | 159,37 | 16,72 | 0,01 | 863,78 | 436,03 | 95,08 |
| 0,2 | 1669,30 | 143,68 | 9,45 | 1662,78 | 144,41 | 34,68 | 0,02 | 427,73 | 166,20 | 133,22 |
| 0,3 | 1525,61 | 131,00 | 12,33 | 1518,35 | 130,72 | 47,82 | 0,03 | 260,53 | 64,27 | 147,68 |
| 0,4 | 1394,61 | 119,44 | 15,63 | 1387,63 | 123,32 | 55,50 | 0,04 | 196,26 | 24,49 | 153,03 |
| 0,5 | 1275,17 | 108,93 | 17,33 | 1264,81 | 102,85 | 61,28 | 0,05 | 171,77 | 9,19 | 155,12 |
| 0,6 | 1166,24 | 99,37 | 19,05 | 1161,48 | 97,89 | 64,36 | 0,06 | 162,28 | 3,70 | 155,33 |
| 0,7 | 1066,87 | 90,66 | 20,89 | 1063,67 | 89,13 | 65,87 | 0,07 | 158,58 | 1,49 | 156,03 |
| 0,8 | 976,21 | 82,37 | 21,19 | 974,44 | 81,22 | 65,78 | 0,08 | 157,09 | 0,61 | 156,03 |
| 0,9 | 893,34 | 75,88 | 22,66 | 893,22 | 74,12 | 64,89 | 0,09 | 156,45 | 0,31 | 155,97 |
| 1,0 | 817,96 | 68,98 | 23,19 | 819,10 | 67,64 | 63,44 | 0,10 | 156,14 | 0,18 | 155,89 |
| 1,1 | 749,03 | 62,33 | 23,54 | 751,48 | 61,78 | 61,81 | 0,11 | 155,98 | 0,12 | 155,80 |
| 1,2 | 686,10 | 57,47 | 23,74 | 689,68 | 56,45 | 59,72 | 0,12 | 155,84 | 0,10 | 155,71 |
| 1,3 | 628,63 | 52,38 | 23,81 | 633,28 | 51,63 | 57,42 | 0,13 | 155,74 | 0,09 | 155,63 |
| 1,4 | 576,15 | 47,94 | 23,78 | 581,60 | 47,16 | 55,29 | 0,14 | 155,66 | 0,09 | 155,55 |
| 1,5 | 528,21 | 42,93 | 23,67 | 534,44 | 43,15 | 53,21 | 0,15 | 155,56 | 0,08 | 155,47 |
| 1,6 | 485,28 | 40,33 | 23,53 | 491,29 | 39,46 | 51,25 | 0,16 | 155,48 | 0,07 | 155,40 |
| 1,7 | 444,39 | 36,56 | 23,26 | 451,33 | 36,09 | 49,47 | 0,17 | 155,41 | 0,08 | 155,32 |
| 1,8 | 407,83 | 33,48 | 22,90 | 415,74 | 33,00 | 47,31 | 0,18 | 155,33 | 0,07 | 155,25 |
| 1,9 | 374,40 | 30,55 | 22,68 | 382,74 | 30,17 | 46,34 | 0,19 | 155,26 | 0,07 | 155,18 |
| 2,0 | 343,65 | 27,93 | 22,34 | 352,37 | 27,55 | 45,07 | 0,20 | 155,19 | 0,07 | 155,11 |
| 2,1 | 315,92 | 25,53 | 21,99 | 324,99 | 25,21 | 43,96 | 0,21 | 155,12 | 0,07 | 155,04 |
| 2,2 | 290,39 | 23,30 | 21,62 | 299,78 | 23,03 | 43,02 | 0,22 | 155,05 | 0,07 | 154,98 |
| 2,3 | 267,06 | 21,36 | 21,25 | 276,75 | 21,04 | 42,26 | 0,23 | 154,96 | 0,06 | 154,91 |
| 2,4 | 245,67 | 19,56 | 20,87 | 255,71 | 19,20 | 41,61 | 0,24 | 154,92 | 0,07 | 154,83 |
| 2,5 | 226,13 | 17,87 | 20,49 | 236,51 | 17,52 | 41,18 | 0,25 | 154,85 | 0,07 | 154,76 |
| 2,6 | 208,26 | 16,36 | 20,10 | 218,99 | 15,98 | 40,81 | 0,26 | 154,78 | 0,06 | 154,71 |
| 2,7 | 191,90 | 14,97 | 19,72 | 203,01 | 14,57 | 40,43 | 0,27 | 154,72 | 0,07 | 154,64 |
| 2,8 | 176,98 | 13,70 | 19,35 | 188,44 | 13,27 | 40,53 | 0,28 | 154,65 | 0,06 | 154,58 |
| 2,9 | 163,23 | 12,55 | 18,97 | 175,17 | 12,08 | 40,52 | 0,29 | 154,59 | 0,07 | 154,51 |
| 3,0 | 150,68 | 11,52 | 18,61 | 163,09 | 10,99 | 40,60 | 0,30 | 154,52 | 0,06 | 154,45 |
| 3,1 | 139,16 | 10,19 | 18,25 | 152,10 | 10,00 | 40,76 | 0,31 | 154,46 | 0,07 | 154,38 |
| 3,2 | 128,67 | 9,68 | 17,90 | 142,10 | 9,48 | 40,99 | 0,32 | 154,39 | 0,06 | 154,32 |
| 3,3 | 119,04 | 8,63 | 17,56 | 132,62 | 7,88 | 41,27 | 0,33 | 154,33 | 0,07 | 154,25 |
| 3,4 | 110,21 | 8,03 | 17,23 | 124,73 | 7,47 | 41,61 | 0,34 | 154,26 | 0,06 | 154,19 |
| 3,5 | 102,12 | 7,41 | 16,91 | 117,32 | 6,77 | 41,99 | 0,35 | 154,20 | 0,07 | 154,12 |
| 3,6 | 94,71 | 6,80 | 16,29 | 110,55 | 6,12 | 42,40 | 0,36 | 154,13 | 0,06 | 154,06 |
| 3,7 | 87,91 | 6,23 | 16,00 | 104,43 | 5,53 | 42,85 | 0,37 | 154,07 | 0,07 | 153,99 |
| 3,8 | 81,68 | 5,72 | 15,72 | 98,90 | 5,00 | 43,32 | 0,38 | 154,00 | 0,06 | 153,93 |
| 3,9 | 75,96 | 5,25 | 15,43 | 89,39 | 4,51 | 43,80 | 0,39 | 153,94 | 0,07 | 153,86 |
| 4,0 | 70,71 | | | | | 44,30 | 0,40 | 153,87 | | 153,80 |

dann wieder ab, um schliesslich ebenfalls asymptotisch zu verschwinden. Der grösste Wert von T_0 bleibt aber mit noch nicht ganz 24° C. ungemein niedrig.

Es frägt sich, ob dieses Ergebnis vielleicht durch die Auswahl der Werte von x_i veranlasst ist. Da durch die Bedingung (11) an der Aussenseite der Wand eine vollständige Unveränderlichkeit der Temperatur gesichert ist, so könnte man glauben, dass sich dadurch die Temperatur in den äusseren Teilen der Wand von selbst weniger ändern sollte, und dass es vielleicht richtiger gewesen wäre, die Werte von x_i nach innen zu immer dichter anzunehmen. Ich habe daher die Rechnung noch einmal für

$$\frac{x_i}{\delta} = 0,1, 0,3 \text{ und } 0,6$$

durchgeführt. Dabei gelten die vorigen Werte der n auch hier, die Koeffizienten a_n erhalten dagegen andere, und zwar bedeutend grössere Zahlenwerte. Es wird nämlich:

$$\begin{aligned} a_1 &= + 91,770 & a_2 &= - 183,916 & a_3 &= + 139,021 \\ a_4 &= + 240,473 & a_5 &= - 287,348. \end{aligned}$$

Die hiermit für T_i und T_0 gefundenen Werte sind in den Spalten 5 und 7 der Tabelle I angegeben. Es zeigt sich, dass T_i jetzt auch wesentlich gleich verläuft, wie vorhin, nur ändert es sich anfangs etwas rascher, später etwas langsamer. T_0 dagegen steigt rascher an, erreicht früher einen grösseren Höchstwert von fast 66° C. und sinkt dann zunächst wieder. Später steigt es aber neuerdings an, muss sich jedoch schliesslich ebenfalls asymptotisch der Null nähern. Der Verlauf von T_0 erscheint also weniger ausgeglichen, als vorhin. Als Grund davon könnte man die zu geringe Gliederzahl der Summationen vermuten. Wahrscheinlich hängt das aber von der Verschiedenheit in der anfänglichen Verteilung der Temperatur über die Wanddicke ab, welche den verschiedenen Annahmen über die x_i entspricht. Es ergibt sich nämlich in den beiden Fällen für $t = 0$ und

| $x_i/\delta =$ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|----------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 1) $T_w =$ | -20,8 | -9,9 | +8,0 | +11,1 | 0 | -9,2 | -5,2 | +4,9 | +7,7 |
| 2) $T_w =$ | 0 | +60 | 0 | -183 | -256 | 0 | +496 | +827 | +642 |

Für $x_i/\delta = 0$ und $= 1$ verschwindet T_x in beiden Fällen nach den gestellten Bedingungen. Diese Zusammenstellung zeigt zunächst, dass die gleichförmige Verteilung der x_i eine weit geringere Verschiedenheit der Anfangstemperatur in der Wand zur Folge hat, dass sich also die erste Annahme jedenfalls besser an die wirklichen Verhältnisse anschliesst. Nach ihr schwankt die anfängliche Wandungstemperatur um den Mittelwert von $- 2.4^{\circ}$ C. in zwei ganzen Wellen von gleicher Länge, aber von nach aussen hin abnehmender Höhe; an der Innenseite liegt ein Wellental: Das muss die Temperatur T_0 gegenüber einer anfangs gleichmässigen Verteilung etwas herunterziehen.

Bei der zweiten Annahme zeigt die Anfangstemperatur in der Wand auch zwei ganze Wellen, aber mit nach aussen zunehmender Länge und Höhe und mit einem Mittelwerte von $+ 144^{\circ}$ C. Um die weiteren Verhältnisse besser übersehen zu können, habe ich noch in Tabelle II die Temperaturverteilung in der Wand für einige in der ersten Spalte angegebene Zeitpunkte berechnet. Aus

Tabelle II.

| t | Temperaturen für $\frac{x}{\delta} =$ | | | | | | | | | | |
|-----|---------------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | + 59,6 | 0 | - 183,4 | - 256,4 | 0 | + 586,8 | + 826,8 | + 641,6 | 0 |
| 0,2 | + 34,7 | + 16,0 | + 28,5 | - 27,0 | - 138,3 | - 149,2 | + 69,5 | + 494,4 | + 654,4 | + 492,0 | 0 |
| 0,4 | + 55,5 | + 24,8 | + 8,6 | - 41,5 | - 104,5 | - 76,7 | + 112,6 | + 426,5 | + 532,4 | + 387,6 | 0 |
| 0,6 | + 64,3 | + 29,0 | - 1,0 | - 43,8 | - 74,9 | - 25,9 | + 135,9 | + 371,3 | + 439,9 | + 310,8 | 0 |
| 0,8 | + 65,7 | + 30,4 | - 4,1 | - 38,6 | - 48,8 | + 10,2 | + 149,1 | + 325,6 | + 368,2 | + 253,0 | 0 |
| 1,0 | + 63,4 | + 30,5 | - 3,4 | - 29,7 | - 26,1 | + 35,6 | + 153,6 | + 287,6 | + 311,9 | + 209,0 | 0 |
| 1,5 | + 53,2 | + 29,7 | + 6,0 | - 3,8 | + 15,4 | + 70,9 | + 148,0 | + 216,8 | + 215,8 | + 142,2 | 0 |
| 2,0 | + 45,1 | + 30,4 | + 17,8 | + 18,4 | + 40,7 | + 84,2 | + 133,3 | + 169,3 | + 157,8 | + 96,4 | 0 |
| 2,5 | + 41,2 | + 32,8 | + 28,2 | + 34,4 | + 55,2 | + 87,6 | + 118,3 | + 136,3 | + 120,6 | + 71,5 | 0 |
| 3,0 | + 40,6 | + 36,3 | + 36,5 | + 44,9 | + 62,8 | + 86,3 | + 105,4 | + 112,7 | + 95,6 | + 55,3 | 0 |
| 3,5 | + 42,0 | + 40,1 | + 42,8 | + 51,6 | + 66,3 | + 83,0 | + 94,0 | + 95,3 | + 78,1 | + 44,3 | 0 |
| 4,0 | + 44,3 | + 43,8 | + 47,5 | + 55,7 | + 67,3 | + 78,9 | + 84,5 | + 82,1 | + 65,5 | + 36,5 | 0 |

dieser Zusammenstellung geht deutlich zu erkennen, dass die äussere Welle mit abnehmender Höhe langsam, aber stätig nach einwärts zu fortschreitet. Auch der erste, niedrigere Wellenberg scheint sich gleich zu verhalten, während der Einfluss des ersten, sehr niedrigen Wellentales sofort verschwindet. Man wird hieraus

schliessen müssen, dass das im ganzen höhere Ansteigen von T_0 , namentlich dadurch veranlasst wird, dass der grosse Wärmeverrat im äusseren Teile der Wand auf die Wärmebewegung im inneren Teile nicht nur einen stauenden Einfluss ausübt, sondern dass sogar unmittelbar Wärme von aussen nach innen hin strömt. Der erste grösste Wert von T_0 bei etwa $t = 0,75$ ist jedenfalls mit durch den inneren, niedrigeren Wellenberg veranlasst, der kleinste Wert bei etwa $t = 2,85$ durch das äussere, tiefere Wellental, während das darauf folgende Wiederansteigen der Einwirkung des äusseren Wellenberges zugeschrieben werden muss.

Berücksichtigt man alle diese Verhältnisse, so wird man daraus folgern dürfen, dass, wenn am Anfang in der ganzen Wanddicke überall die Temperatur Null geherrscht hätte, die Temperatur an der Innenseite der Wand um kaum mehr als 30 bis höchstens 40° C. gewachsen wäre. Der genaue Wert ginge nur durch bedeutend umfangreichere Rechnungen festzustellen.

Allerdings habe ich vielleicht bei den obigen Rechnungen den äusseren Wärmeleitungskoeffizienten κ zwischen dem Gasinhalt und der Wandung mit 0,01 zu klein angenommen. Es muss daher noch untersucht werden, ob ein grösserer Wert von κ wesentlich andere Ergebnisse liefert. Um diesen Einfluss möglichst hervortreten zu lassen, habe ich daher gleich mit einem hundertmal so grossen, also dem jedenfalls viel zu grossen Werte $\kappa = 1$ noch einmal gerechnet. Dabei konnte ich aber nicht mehr, wie vorhin, die ersten fünf aufeinanderfolgenden Werte der n benutzen. Denn für $\kappa = 1$ tritt der Vorzeichenwechsel von $\cotg n\delta$ erst bei einem späteren Werte von n auf. Bei den ersten fünf Werten bleibt daher $\cotg n\delta$ sehr klein, und das hat zur Folge, dass die Zahlenfaktoren der a_n in der ersten Gleichung der Gruppe (19) nur wenig grösser werden, als die Einheit. In der zweiten Gleichung dieser Gruppe haben aber alle a_n die Einheit als Faktor. Und das führt auf sehr grosse Zahlenwerte der a_n , die sich mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht mehr genügend genau berechnen lassen. Will man nun nicht mit sehr vielen Gliedern arbeiten und sehr umfangreiche Rechnungen durchführen, so bleibt daher nichts Anderes übrig, als die n in grösseren Zwischenräumen auszuwählen. Dann erhält man auch einzelne grössere und auch negative Werte für $\cotg n\delta$, und dass ergibt kleinere Werte für die a_n . Ich habe mit folgenden Werten gerechnet:

| | | | |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| $n_1 = 0,060385$ | $n_1 \delta = 89^\circ 57' 17'',_2$ | $\cotg n_1 \delta = + 0,000789$ | $a_1 = + 156,402$ |
| $n_2 = 0,664232$ | $n_2 \delta = 989^\circ 29' 59'',_6$ | $\cotg n_2 \delta = + 0,008749$ | $a_2 = + 1,406$ |
| $n_3 = 1,288618$ | $n_3 \delta = 2068^\circ 36' 38'',_3$ | $\cotg n_3 \delta = + 0,024254$ | $a_3 = - 0,443$ |
| $n_4 = 2,111994$ | $n_4 \delta = 3146^\circ 12' 57'',_1$ | $\cotg n_4 \delta = + 0,066142$ | $a_4 = + 2,618$ |
| $n_5 = 2,773657$ | $n_5 \delta = 4131^\circ 53' 19'',_0$ | $\cotg n_5 \delta = - 7,016202$ | $a_5 = - 159,982$ |

Die Koeffizienten a sind dabei unter der Voraussetzung bestimmt, dass am Anfang die Temperatur Null an den Stellen $x_i/\delta = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ und 1 herrscht, weil sich diese Verteilung vorhin als zweckmässiger ergeben hatte. Der unter diesen Annahmen gefundene Verlauf der Temperaturen T_i und T_0 ist in den letzten Spalten der Tabelle I zusammengestellt, nur musste ich hier die Zeit in Hundertsteln von Sekunden zunehmen lassen.

In Folge des grossen Wertes von κ ändern sich jetzt beide Temperaturen anfangs bedeutend rascher, als vorhin. T_0 erreicht seinen höchsten Wert mit reichlich 156° C. schon nach $0'',_{075}$. In diesem Augenblicke ist T_i nur noch etwa $1^\circ,_3$ grösser als T_0 . Weiterhin nehmen beide Temperaturen immer langsamer ab, nähern sich aber gegenseitig immer mehr; im letzten Teile der Tabelle beträgt ihr Unterschied nur noch $0^\circ,_{07}$ bis $0^\circ,_{08}$.

Um zu entscheiden, wie weit der grösste erreichte Wert $T_0 = 156^\circ$ C. von der Annahme über κ beeinflusst wird, muss noch die anfängliche Verteilung der Temperatur über die Wanddicke untersucht werden. Das geht hier aber nicht mehr mit einer so einfachen Zahlenreihe zu erledigen, wie vorhin, weil die späteren Glieder in dem Ausdrucke für T_0 auf diesem Gebiete eine grössere Anzahl von Wellen zeigen. Dem fünften Gliede entsprechen schon fast $11\frac{1}{2}$ ganze Wellen. Doch kann man sich leicht auf anderem Wege einen Einblick in die Verhältnisse verschaffen. Aus der obigen Zusammenstellung ist nämlich sofort ersichtlich, dass die drei mittleren Glieder wegen der Kleinheit der Koeffizienten a auf den Verlauf der Temperatur keinen wesentlichen Einfluss ausüben können. Es bleiben daher nur das erste und das letzte, fünfte übrig. Das erste entspricht nun fast genau einem Viertel einer ganzen Welle, sein Wert nimmt von $156^\circ,_{402}$ an nach einer Kosinuslinie, unmittelbar nach deren höchstem Punkt beginnend, bis Null ab. Dieses Glied ergibt als Mittelwert für die Temperatur

fast $a_1 \cdot 2/\pi$, also rund 100° C. Das letzte Glied fügt bedeutende Schwankungen um diese Kosinuslinie hinzu. Da es aber auf der ganzen Wanddicke beinahe $11\frac{1}{2}$ ganze Wellen durchläuft, beginnend innen mit einem Teil eines Wellentales, so wird es den obigen Mittelwert zwar etwas verkleinern, aber doch nur wenig. Im Verlaufe von T_0 in der Tabelle zeigt sich nun keinerlei Einfluss der verschiedenen Wellen des letzten Gliedes. Sie scheinen sich zu dicht zu folgen; auch nehmen sie wegen des grossen Wertes von n_5 mit der Zeit sehr rasch ab. Daher muss T_0 sehr bald so verlaufen, als wenn die Wandungstemperatur nur vom ersten Gliede bestimmt werden würde, d. h. die Temperatur wird in der Wand nach aussen hin schon nach kurzer Zeit von T_0 bis Null ange nähert nach dem vierten Teile einer Kosinuslinie abnehmen. Hieraus muss man aber folgern, dass der grosse Wert von 156° C., den die Temperatur an der Innenseite der Wand erreicht, namentlich durch die anfängliche Temperaturverteilung in der Wand veranlasst wird, aber nicht durch die Grösse des Wertes von α . Dieser hat wesentlich nur zur Folge, dass die innere Temperatur weit rascher sinkt.

Wenn man die Werte der n und die Stellen der Wanddicke, an denen man anfänglich die Temperatur Null verlangt, ungünstig wählt, so kann es vorkommen, dass der Koeffizient a_1 allein oder auch mehrere der ersten Koeffizienten negativ ausfallen und nur die späteren positive Werte annehmen. Da sich der exponentielle Faktor bei den ersten Gliedern am langsamsten ändert, so ergibt sich dabei ein sofortiges Sinken der Temperatur T_0 und ein schliessliches asymptotisches Anlegen an den Nullwert von der negativen Seite her. Ein solcher Verlauf kann natürlich der Wirklichkeit nicht entsprechen. Wenn ungünstige Annahmen trotzdem auf ihn führen, so wird man das, neben den vorhergehenden Untersuchungen, gleichfalls als Beweis dafür ansehen dürfen, dass sich bei einer Verbrennung in einem geschlossenen Gefäss im Wasserbade die Gefässwandungen verhältnismässig nur sehr wenig erwärmen. Und das führt nun auf die oben angedeutete Fehlerquelle bei den besprochenen Versuchen zur Bestimmung der Molekularwärmen.

Bei all diesen Versuchen liegen nämlich für die Verbrennung ähnliche Verhältnisse vor, wie bei einer Gasmaschine für eine erste

Explosion nach mehreren aufeinanderfolgenden Aussetzern. Während der Aussetzer müssen die Wandungen des Zylinders durch die fortdauernde Einwirkung des Kühlwassers eine niedrigere Temperatur annehmen, wodurch die Anfangs- und Endtemperatur der Kompression vor der ersten Zündung ebenfalls heruntergezogen werden. Die Indikatordiagramme einer ersten Explosion zeigen nun, dass der Druck dabei langsamer ansteigt und auch an sich und gegenüber dem Anfangsdruck einen kleineren Höchstwert erreicht, als in den späteren Diagrammen. Weiterhin sinkt er auch gelegentlich viel langsamer, als sonst; manchmal erhält man sogar vom Ende der Kompression bis zum Anfang des Vorausströmens fast eine horizontale gerade Linie.¹⁾ Da ausser den niedrigeren Temperaturen alle Verhältnisse wesentlich gleich liegen, wie sonst, so kann der abweichende Verlauf solcher Indikatordiagramme nur durch diese geringere Höhe der Temperaturen veranlasst werden. Dabei wird das langsamere Ansteigen des Druckes namentlich der Einwirkung der Kälte der Wandungen zugeschrieben werden müssen, während sein gelegentlich langsames Sinken, das eine Verzögerung der Verbrennung bis weit in die sonstige Expansionsperiode hinein bedeutet, vielleicht mit durch die niedrigere Anfangstemperatur der Gase veranlasst wird.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Molekularwärmen sind nun die Anfangstemperaturen noch niedriger, als bei einer solchen ersten Explosion in einer Gasmaschine, weil in den Wandungen keine Wärme von einer früheren Verbrennung zurückbleiben kann. Man wird also erwarten müssen, dass auch bei ihnen die aufgezeichnete Druckkurve von Anfang an tiefer liegt, als es in einem wärmeundurchlässigen Gefässe der Fall sein würde.

Allerdings besteht zwischen den beiden Arten von Verbrennungen insofern ein Unterschied, als die Entzündung in einer Gasmaschine in der Nähe der Zylinderwandung eingeleitet wird, bei den hier berücksichtigten Versuchen zur Bestimmung der Molekularwärmen dagegen im Inneren der Gasmasse. Das müsste bei einer Gasmaschine die Wärmeabgabe an die Wandungen gegenüber den Versuchen ungemein begünstigen, wenn der ganze Vor-

¹⁾ S. z. B. Schweiz. Bauzeitung, 1886, Bd. VII, Seite 48, Fig. 6 und die Bemerkung auf Seite 49, links oben.

gang wirklich so verlaufen würde, wie es Mallard, Le Chatelier und Langen annehmen, wenn die Verbrennung wirklich in konzentrischen Kugelschalen um die Entzündungsstelle fortschreiten und eine nennenswerte Wärmeabgabe an die Wandungen erst in dem Augenblicke beginnen würde, in welchem die Verbrennung an der Wand angelangt ist. So kann aber der Vorgang unmöglich ablaufen.

Bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier müsste die Verbrennung gleichzeitig in den Mittelpunkten des Bodens und des Deckels und in der Kreislinie in der Mitte der Höhe des Zylinders anlangen. Der starke Wärmetübergang würde daher auf unendlich kleinen Flächen beginnen, die erst allmählich bei fortschreitender Verbrennung bis zur ganzen inneren Oberfläche des Zylinders anwachsen. Danach müsste man bei diesen Versuchen eine vollkommen stätige Änderung des Druckes erwarten, wie sie in der Tat auch aufzutreten scheint. In der von Langen benutzten Kugel dagegen müsste deren ganze innere Oberfläche, so weit sie wegen des Halses überhaupt vorhanden ist, gleichzeitig von der Verbrennung getroffen werden. Dann müsste der Wärmeverlust plötzlich auf einer endlichen und zwar sogar verhältnismässig grossen Fläche beginnen, und man sollte daher in dem Verlaufe des Druckes an dieser Stelle irgend eine Unstätigkeit erwarten, der Druck sollte plötzlich weniger rasch anzusteigen oder plötzlich zu sinken beginnen. Die aufgezeichneten Drucklinien zeigen trotzdem, wie bei dem zylindrischen Gefäss, einen durchaus stätigen Verlauf, der auch auf eine vollkommen stätige Änderung des Wärmeaustausches hindeutet. Ein solcher geht auch sehr leicht zu erklären.

Zunächst wird die jeweilen noch nicht verbrannte Gasmasse durch die Verbrennung der übrigen auf einen immer höheren Druck gebracht und muss sich dabei erwärmen. Bei den verschiedenen Versuchen ist der Druck auf das fünf- bis zehnfache seines anfänglichen Wertes gestiegen. Dadurch würde die Temperatur bei adiabatischer Kompression und wenn wieder von 0° C. ausgegangen wird, auf rund 160 bis 260° C. steigen. Und das muss von Anfang an eine von Null an sofort wachsende Wärmeabgabe an die Wandungen zur Folge haben, die zwar gegenüber der späteren keinen hohen Betrag erreicht, die aber auch nicht verschwindend

klein bleibt. Ob gleichzeitig die Wärmestrahlung von dem inneren, verbrannten Teile wirklich keinen merkbar abkühlenden Einfluss ausübt, kann ich dahingestellt sein lassen, weil noch ein weiterer Grund für einen stärkeren Wärmeverlust während der Verbrennung vorhanden ist.

Sobald nämlich ein Teil des Gasmengens im Inneren verbrannt ist, nimmt er eine höhere Temperatur an und wird daher spezifisch leichter, als die noch nicht verbrannte, kältere Umgebung. Dadurch muss er aber von dieser einen Auftrieb erfahren und aufzusteigen beginnen; es müssen sich im Inneren des Gefässes Konvektionsströme ausbilden. Der ganze Bewegungsvorgang lässt sich rechnerisch nicht genauer verfolgen, dagegen kann man wenigstens die Beschleunigung der aufsteigenden Bewegung leicht angenähert angeben. Ist V das verbrannte Volumen, γ sein spezifisches Gewicht, γ_0 das spezifische Gewicht der noch nicht verbrannten Umgebung, so wird der Auftrieb:

$$P = V(\gamma_0 - \gamma) = V\gamma\left(\frac{\gamma_0}{\gamma} - 1\right). \quad (20)$$

Dividiert man ihn durch die Masse $V\gamma/g$ des verbrannten Teiles, so erhält man seine Beschleunigung zu:

$$p = g\left(\frac{\gamma_0}{\gamma} - 1\right). \quad (21)$$

Für den vorliegenden Zweck erscheint es nun zulässig, angenähert anzunehmen, dass sich die Konstante der Zustandsgleichung des Gasinhaltes durch die Verbrennung nicht ändert. Ebenso darf die angenähert adiabatische Erwärmung des noch nicht verbrannten Teiles unberücksichtigt bleiben, weil sie doch das hier allein nötige Verhältnis der beiden spezifischen Gewichte nicht wesentlich beeinflussen kann. Da ausserdem beide Bestandteile gleichzeitig je unter dem gleichen Drucke stehen, so verhalten sich die spezifischen Gewichte angenähert umgekehrt wie die zugehörigen absoluten Temperaturen, die ich hier auch mit T und T_0 bezeichnen will. Das gibt aus Gleichg. (21):

$$\frac{p}{g} = \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (22)$$

Nimmt man, um sich den wirklichen Verhältnissen besser anzuschliessen, die Anfangstemperatur zu 15° C. an, so erhält man für Verbrennungstemperaturen von

$$T = 1000 \quad 2000 \quad 3000 \quad 4000 \text{ Graden Celsius:}$$

$$\frac{p}{g} = 3,42 \quad 6,89 \quad 10,36 \quad 13,84$$

Das sind Beschleunigungen, die unbedingt kräftige Konvektionsströme erzeugen müssen. Dann verläuft aber der Vorgang ganz anders, als es Mallard, Le Chatelier und Langen angenommen haben. Sowie nämlich nach erfolgter Zündung der verbrannte, noch kleine Kern der Gasmasse aufzusteigen beginnt, verdrängt er die nicht verbrannte Gasmasse aus dem oberen Teile des Gefässes und zwingt diese, an den Wandungen hin nach abwärts zu strömen. Dabei geht schon Wärme an die Wandungen verloren, aber nur so viel, als der angenähert adiabatischen Erwärmung des unverbrannten Gasgemenges entspricht. Immerhin begünstigt aber die eingetretene Bewegung den Wärmeübergang. In Folge der aufsteigenden Bewegung des Kernes langt nun die Verbrennung zuerst am oberen Teile der Gefässwand an, so dass dort schon eine starke und immer zunehmende Wärmeabgabe begonnen haben muss, während unten die Verbrennung noch im Inneren der Gasmasse andauert. Hat sich die verbrannte Gasmasse oben an den Wandungen genügend abgekühlt, so wird sie auch an den Seitenwandungen nach abwärts strömen, sich unten vielleicht mit dem noch nicht verbrannten Teile vermischen und dadurch dessen vollständige Verbrennung noch bedeutend verzögern. Ob dabei die Flamme mit den untersten Teilen der Wandungen überhaupt noch in Berührung tritt, wird von den besonderen Verhältnissen abhängen.

Wenn der Vorgang in der eben entwickelten Weise abläuft, so muss während der ganzen Verbrennung und namentlich während ihres letzten Teiles eine bedeutende Wärmemenge an die Wandungen verloren gehen. Daher muss eine aufgezeichnete Drucklinie in ihrer ganzen Ausdehnung und namentlich im sinkenden Teile bedeutend tiefer liegen, als wenn die Gefässwandungen vollkommen wärmedicht wären. Durch eine einfache Rückwärtsverlängerung des sinkenden Teiles der Linie um einen gewissen, noch dazu auch nur geschätzten Betrag, muss sich daher der Enddruck für eine verlustlose Verbrennung unbedingt zu klein ergeben und daher die daraus berechnete Molekularwärme zu gross.

Infolge der Konvektionsströme muss die Verbrennung beim zylindrischen Gefäss von Mallard und Le Chatelier zuerst in der Mitte des Deckels an den Wandungen anlangen, bei der Kugel von Langen ebenfalls dort, oder vielleicht auch in dem Kreise, in welchem der Hals an der Kugel ansetzt. Jedenfalls beginnt aber die Wärmeabgabe in beiden Gefässen auf einer unendlich kleinen Fläche, die erst allmählich und stätig zu einem endlichen grösseren Betrage anwächst. Dadurch erklärt es sich leicht, dass der Druck auch bei Langen immer vollkommen stätig verlaufen ist, ebenso, dass die besondere Gestalt des Gefässes keinen nachweisbaren Einfluss auf die Druckzunahme und die danach berechnete Molekularwärme ausgeübt hat, da bei allen diesen Versuchen die Zündung in der Mitte der Gasmasse erfolgt ist. Hätte dagegen die Zündstelle an einer Wand gelegen, so hätte schon vom ersten Augenblicke an eine bedeutendere Wärmemenge verloren gehen und die Drucklinie noch weiter heruntergezogen werden müssen.

Das Auftreten der Konvektionsströme macht es aber auch leicht erklärlich, warum Mallard und Le Chatelier auf die eingangs erwähnten gegenseitigen Widersprüche kommen mussten. Würde jedes einzelne verbrannte Gasteilchen unbehindert durch Widerstände dem Auftriebe nachgeben können, so würde es aus der Ruhelage gleichförmig beschleunigt mit der Acceleration p der Glehg. (22) aufsteigen. Es soll nun zunächst angenähert angenommen werden, dass der Mittelpunkt des verbrannten Teiles eine solche beschleunigte Bewegung ausführt. Pflanzt sich dabei die Verbrennung mit der Geschwindigkeit c fort, und befindet sich die Endzündungsstelle genau in der Mitte der Höhe des Gefässes in einem Abstände h von der oberen und unteren Wandfläche, so würde sich die Zeit t_o , nach der die Verbrennung oben angelangt ist, berechnen aus der Gleichung:

$$h = ct_o + \frac{1}{2} p t_o^2. \quad (23)$$

Unten würde dagegen die Verbrennung anlangen nach einer Zeit t_u , die zu berechnen wäre aus:

$$h = ct_u - \frac{1}{2} p t_u^2. \quad (24)$$

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass unten überhaupt wenn auch verdünnte, doch immerhin noch brennbare Bestandteile vor-

handen sind, dass sie nicht schon vorher durch die niedersteigenden abgekühlten Verbrennungsprodukte verdrängt wurden. Aus den beiden Gleichungen (23) und (24) berechnen sich die beiden Zeiten zu:

$$t_o = \frac{1}{p} \left(-c + \sqrt{c^2 + 2ph} \right) \quad (25)$$

und

$$t_u = \frac{1}{p} \left(c - \sqrt{c^2 - 2ph} \right). \quad (26)$$

In beiden Gleichungen ist bei der Wurzel nur je ein Vorzeichen aufgenommen, weil für $h = 0$ beide Zeiten verschwinden müssen. Bildet man die Differenz t der beiden Zeiten, so erhält man in

$$t = t_u - t_o = \frac{1}{p} \left(2c - \sqrt{c^2 - 2ph} - \sqrt{c^2 + 2ph} \right) \quad (27)$$

die Zeit, während der oben schon eine starke Wärmeabgabe stattfindet, noch bevor die Verbrennung den Boden des Gefässes erreicht hat.

Damit t reell wird, muss

$$c^2 \geq 2ph \quad (28)$$

bleiben, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung muss grösser sein, als die Geschwindigkeit, die der Mittelpunkt der Verbrennung bei seiner aufsteigenden Bewegung von der Ruhe aus auf dem Wege h erreicht. An der Grenze wird

$$t = \frac{1}{p} \left(2 - \sqrt{2} \right) \sqrt{2ph}. \quad (29)$$

Wie sich t mit wachsendem c ändert, lässt sich aus Gleichg. (27) nur für die andere Grenze unmittelbar erkennen. Je grösser c wird, desto mehr tritt unter den Wurzeln $2ph$ gegenüber c^2 zurück, so dass man es schliesslich vernachlässigen darf. Das gibt dann

$$t = 0, \quad (30)$$

und es zeigt sich also, wie zu erwarten war, dass die Zeit t mit wachsendem c abnimmt. In Wirklichkeit verläuft zwar die Bewegung jedenfalls viel verwickelter, der zuletzt abgeleitete Zusammenhang muss aber doch im Wesentlichen seine Geltung behalten.

Die hier eingeführte Beschleunigung p des Aufsteigens hängt nun nach Gleichg. (22) ausschliesslich von der erreichten Verbrennungs-

temperatur ab, aber nicht, oder doch nur ganz unwesentlich von der besonderen Zusammensetzung der Brenngase. Diese beeinflusst dagegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Verbrennung bekanntlich in hohem Grade. Wenn die brennbaren Gase Kohlenstoff enthalten, wird c bedeutend kleiner, als wenn nur Wasserstoffgas verbrennt. Daher muss bei gleicher Verbrennungstemperatur, also auch gleichem p , die Zeit t im ersten Falle bedeutend grösser ausfallen, als im zweiten, und es muss folglich im ersten vor dem Ende der Verbrennung bedeutend mehr Wärme an die Wandungen verloren gehen. Im ersten Falle liegt dann auch die aufgezeichnete Drucklinie fast in ihrer ganzen Länge bedeutend niedriger, als im zweiten. Bestimmt man nun den gesuchten Enddruck einer verlustlosen Verbrennung beide Male einfach durch eine gleichartige Rückwärtsverlängerung der Abkühlungslinie, so muss sich dieser Enddruck bei Anwesenheit von Kohlenstoff in den Brenngasen noch bedeutend niedriger ergeben, als bei Verbrennung von Wasserstoffgas. Daher muss die Molekularwärme im ersten Falle grösser ausfallen, als im zweiten, und das ist genau das, was Mallard und Le Chatelier aus ihren Versuchen hergeleitet haben.

Dass bei einer explosionsartigen Verbrennung in einem abgeschlossenen Raume „sofortige erhebliche (Wärme-) Verluste durch Strahlung und Konvektion“ auftreten, wird auch von Herrn Prof. Dr. W. Nernst in einem Vortrage angenommen, den er an der 46. Hauptversammlung des Vereines deutscher Ingenieure gehalten hat ¹⁾. Der Redner führt auch noch einen weiteren Grund dafür an, dass „zu kleine Maximaldrücke, daher zu niedrige Temperaturen und somit zu hohe spezifische Wärmen gefunden werden“, nämlich die „ausserordentlich starken Kompressionswellen und entsprechend lebhaftige Massenbewegungen“, deren „Energieinhalt . . nicht ganz unbeträchtlich sein dürfte“. Wenn aber Nernst trotzdem derartige Versuche als „ein sehr elegantes Verfahren zur Messung der spezifischen Wärme der Gase bei sehr hohen Temperaturen“ bezeichnet, so kann ich mich einem solchen Urteile nicht anschliessen. Es wäre doch nur richtig, wenn es möglich wäre, aus einer aufgezeichneten Drucklinie und aus einer Kenntnis der

¹⁾ Zeitschrift d. Vereines deutscher Ingenieure, 1905, Seite 1426—1431.

Zusammensetzung des Gasgemenges mit genügender Sicherheit zu bestimmen, wieviel Wärme während der Verbrennung verloren gegangen ist und um wieviel der verlustlose Enddruck höher angenommen werden muss. Nun fehlen aber alle Anhaltspunkte für eine solche genügend sichere Bestimmung, und ich komme daher umgekehrt zu dem Schlusse, dass Verbrennungen in einem geschlossenen Gefäss überhaupt kein brauchbares Mittel zur Bestimmung der Molekularwärme der Gase bilden.

Mit diesem abfälligen Urteil über solche Versuche stehe ich übrigens durchaus nicht allein da. So bezeichnet Zeuner¹⁾ die Angaben von Mallard und Le Chatelier als „unsicher“ und sagt, trotzdem diese Versuche vorliegen, dass „eine direkte Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen bis jetzt noch nicht gelungen“ sei. Und Duhem²⁾ macht gegenüber diesen Beobachtern, die Versuche von Langen waren damals noch nicht veröffentlicht, den Einwand: „mais leurs expériences très complexes ne peuvent s'interpréter qu'au moyen d'un certain nombre d'hypothèses, dont quelques-unes sont en désaccord avec des faits connus“.

Allerdings beruft sich Langen am Schlusse seiner Arbeit auf die gute Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit denen von Versuchen, welche Stevens³⁾ über die Abhängigkeit des Quotienten c_p/c_v von der Temperatur angestellt hat. Danach soll c_p/c_v bei einer Zunahme der Temperatur von 0° bis 1000° C. von 1,40 bis 1,34 abnehmen. Mit diesen Ergebnissen stehen aber Versuche von Kalähne⁴⁾ nicht im Einklange, da dieser Beobachter findet, c_p/c_v scheinbar für Luft bis 900° C. kaum merklich abzunehmen. Hiernach ist diese Frage doch noch nicht genügend abgeklärt, um schon einwandfreie Schlüsse zu gestatten.

Wie sich nun die Molekularwärme gegenüber der Temperatur wirklich verhält, lässt sich aus diesen Versuchen und den obigen angenäherten Rechnungen nicht erkennen. Höhere Verbrennungs-

¹⁾ Technische Thermodynamik, 1900, Bd. I, Seite 146 und 117.

²⁾ Thermodynamique et Chimie, Paris, A. Hermann, 1902, Seite 39.

³⁾ Verhdlgn. d. deutschen physik. Ges. 1901, S. 54 u. Ann. d. Physik, 1902, Bd. 7, S. 285—320.

⁴⁾ Ann. d. Physik, 1903, Bd. 11, S. 225.

temperaturen haben nach Gleichg. (22) eine grössere Beschleunigung p der aufsteigenden Bewegung zur Folge. Um höhere Temperaturen zu erreichen, muss man bei gleichen Gasarten dem Gemenge mehr brennbare Gase beimischen, wodurch dann auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Verbrennung vergrössert wird. Nun treten aber die Grössen p und c in der Gleichg. (27) für t so auf, dass man aus ihr nicht entscheiden kann, in welchem Sinne sie die Zeit beeinflussen. Daraus wird man jedoch den Schluss ziehen dürfen, dass sich die Zeit, gleiche Gasarten nur in verschiedenem Mischungsverhältnis vorausgesetzt, mit der Temperatur nur wenig ändern kann. Dann müssen aber die von Mallard und Le Chatelier bestimmten Molekularwärmen je für gleiche Gasarten um angenähert gleiche Beiträge zu gross ausgefallen sein, wenigstens so lange, als sich die Dissoziation nicht merklich fühlbar macht. Und das ist in der Tat ein Verhalten, das ich schon damals aus einer Betrachtung von allein der gegenseitigen Lage der gefundenen Werte als wahrscheinlich nachgewiesen habe.

Zum Abschlusse dieser Erörterungen muss ich noch eine andere Versuchsreihe erwähnen, die unlängst veröffentlicht worden ist, und die meine damaligen Schlussfolgerungen im wesentlichen durchaus bestätigt. Holborn und Austin haben nämlich die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Drucke bis zu Temperaturen von 800° C. untersucht ¹⁾. Die Gase, Stickstoff und Sauerstoff, wurden durch Wärmemitteilung von aussen her auf die gerade gewünschte höhere Temperatur gebracht und darauf in einem Kalorimeter abgekühlt, so dass also bei diesen Versuchen keine störenden Konvektionsströme auftreten konnten. Aus einer Zusammenstellung der Mittelwerte für c_p auf Seite 176 scheint nun allerdings eine ganz geringe Zunahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur hervorzugehen. Die Änderung bleibt aber doch so klein, dass die Beobachter selbst, gestützt auf den Verlauf der unmittelbaren Versuchsergebnisse und mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, zu dem Schlusse kommen (Seite 177): „Man kann deshalb aus den vorliegenden Versuchen noch nicht mit Bestimmtheit schliessen, dass die spezifische Wärme der einfachen Gase mit wachsender Temperatur zunimmt“.

¹⁾ Sitzgsbrichte d. Akad. d. Wissenschaften, Berlin, 1905, S. 175—178.

Wenn hiernach die vom kinetischen Standpunkte aus zusammengesetztere spezifische Wärme bei konstantem Drucke bis 800° C. keine nachweisbare Zunahme zeigt, so ist das für die einfachere spezifische Wärme bei konstantem Volumen noch weniger zu erwarten. Dem gegenüber ergibt aber die spätere Formel von Mallard und Le Chatelier für die augenblickliche Molekulärwärme, nämlich:

$$m c_v = 4,8 + 0,0012 t, \quad (31)$$

bei $t = 800^{\circ}$ C.: $mc_v = 5,76$, also das 1,2-fache des Wertes 4,8 bei $t = 0^{\circ}$ C. Das ist eine Abweichung, die weit ausserhalb der Grenze der möglichen Fehler bei den Versuchen von Holborn und Austin liegt, und es kann daher die Formel (31) unmöglich auch nur angenähert richtig sein.

Aus allen diesen Gründen glaube ich nach wie vor meine damals (Jahrgang 1899, Seite 205 und 206) gezogenen Schlüsse aufrecht erhalten und bis auf weiteres, namentlich für alle technischen Anwendungen, annehmen zu dürfen, dass sich die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volumen bis zu einer Temperatur von etwa 2000° C. nicht merklich ändert. Für die spezifische Wärme bei konstantem Drucke gilt voraussichtlich das Gleiche.

§ 2.

Der Einfluss der Dichte auf die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

Über diese Frage sind mir zwei Versuchsreihen bekannt, deren eine von Berthelot und Vieille¹⁾, die andere von Joly²⁾ durchgeführt wurde. Aus der ersten liess sich kein Einfluss der Dichte nachweisen, während die zweite auf eine Zunahme der spezifischen Wärme mit wachsender Dichte führte. Die Ergebnisse stimmen also nicht miteinander überein, und es erscheint daher nötig, die Ursache dieses Widerspruches aufzusuchen und festzustellen, welche Versuchsreihe das grössere Zutrauen verdient.

Nun haben Berthelot und Vieille, wie die vorhin erwähnten Beobachter, mit Verbrennungen in geschlossenen Gefässen gear-

¹⁾ Ann. d. Chim. et d. Phys. 1885, Sér. VI, t. IV, Seite 50—53.

²⁾ Proc. Roy. Soc. 1886, Bd. 41, S. 352. — Philos. Transact. 1892, Bd. 182, Seite 73 und 1894, Bd. 185, Seite 943.

beitet; sie haben sich aber darauf beschränkt, auf dynamischem Wege nur den höchsten erreichten Druck zu bestimmen und haben dann aus diesem, ohne Berücksichtigung eines Wärmeverlustes während der Verbrennung, die spezifischen Wärmen berechnet. Auch haben sie nur sehr hohe Endtemperaturen erzeugt, die nach ihrer eigenen Rechnung zwischen 2800 und 4400° C. lagen. Diesen Versuchen haftet allerdings die gleiche Fehlerquelle an, wie denen von Mallard und Le Chatelier und von Langen. Die von Berthelot und Vieille für die spezifischen Wärmen angegebenen Zahlenwerte müssen daher ebenfalls zu gross sein; sie müssen sogar noch weiter vom wirklichen Werte abweichen, weil bei diesen Versuchen die Zündung in der Nähe der Wandungen des Gefässes eingeleitet wurde. Bei der vorliegenden Frage handelt es sich aber um vergleichende Versuche, bei denen die Wärmeverluste voraussichtlich verhältnismässig wesentlich gleich gross geblieben sind, so lange gleich hohe Temperaturen erreicht wurden. Die Beobachter haben nun gefunden, dass für gleichartige Gasgemenge das Verhältnis des Druckes nach der Verbrennung zu dem vorher von der Dichte unabhängig war. Ihre Schlussfolgerung, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volumen von der Dichte gleichfalls unabhängig sein müsse, erscheint daher kaum anfechtbar.

Joly hat dagegen zu seinen Versuchen ein Dampfkalorimeter benutzt. Er hat das zu untersuchende Gas in ein Gefäss eingeschlossen und sich auf dessen Oberfläche Wasserdampf niederschlagen lassen. Aus der gemessenen Niederschlagsmenge hat er die im ganzen verbrauchte Wärmemenge bestimmt und mit dieser dann, nach Abzug des zur Erwärmung der Gefässwandungen nötigen Teiles, die spezifische Wärme des Gasinhaltes berechnet. Dabei hat er aber stillschweigend vorausgesetzt, dass der Dampf im trockenen gesättigten Zustande am Gefäss ankommt.

Diese Annahme kann jedoch den wirklichen Verhältnissen unmöglich entsprechen. Denn der Dampf wurde in einem besonderen kleinen Kessel erzeugt und musste aus diesem in den Raum strömen, in welchem sich das Gefäss befand. Eine solche Bewegung kann nun nur dadurch zu stande kommen, dass sich am Gefäss ein, wenn auch nur wenig kleinerer Druck einstellt, als im Kessel herrscht. Das hat aber eine Kondensation zur Folge, die, weil noch unvermeidliche Wärmeverluste in der Leitung dazu kommen,

stärker ausfallen muss, als bei rein adiabatischer Zustandsänderung. Am Gefäss kommt daher gar kein reiner Dampf an, sondern ein Gemenge von Dampf und Wasser, und es hätte eigentlich der Wassergehalt durch besondere Versuche mitbestimmt und dann dessen Verdampfungswärme in Abzug gebracht werden sollen. Da dies nicht geschehen, da dieses Wasser vielmehr auch als am Gefäss kondensiert in Rechnung gebracht worden ist, so müssen sich zunächst für die spezifischen Wärmen überhaupt zu grosse Werte ergeben haben. Und in der Tat sind auch alle von Joly errechneten Werte von c_p grösser, als die auf anderem Wege gefundenen.

Je dichter ferner das Gas im Gefäss ist, desto leichter wird es den Wandungen Wärme entziehen, und desto rascher muss die Kondensation des Dampfes vor sich gehen. Das erzeugt eine raschere Strömung und einen grösseren Druckunterschied zwischen Kessel und Kalorimeter, und daher muss der Wassergehalt des Dampfes bei Ankunft im Kalorimeter mit zunehmender Dichte wachsen. Berücksichtigt man diesen Wassergehalt nicht, so muss der so unrichtig berechnete Wert der spezifischen Wärme mit wachsender Dichte gleichfalls immer grösser ausfallen. Dieses von Joly auch wirklich behauptete Verhalten lässt sich also leicht durch die Vernachlässigung der Dampfmasse erklären.

Es erscheint daher richtiger, sich einstweilen an die Versuche von Berthelot und Vieille zu halten und die spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Volumen von der Dichte unabhängig anzusehen, bis etwa weitere, in jeder Beziehung einwandfreie Versuche zu einer anderen Annahme zwingen.
