die Essigsäure und erhielt mit Zugrundelegung der Formel $C_2H_4O_2$ die Werthe:

von	21	bis	107° C.	. . .	0,132
„	107	„	160	„ . . .	0,132
„	160	„	230	„ . . .	0,138

Benutzen wir aber die Formel $2C_2H_4O_2$, so wird der Werth des Quotienten 0,211; es scheint demnach, dass die Molecüle der Essigsäure dieser zweiten Formel entsprechen, was wegen der anomalen Dampfdichte derselben auch wahrscheinlich ist.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich auch am Quecksilber Messungen vorgenommen habe; ich erhielt für dasselbe zwischen 0° und 300° C. den Werth 0,18. Dazu ist aber zu bemerken, dass sich dabei das Quecksilber in einem Temperaturintervalle befand, welches ausserhalb jener Grenzen liegt, innerhalb deren die Gültigkeit meines Satzes ausgesprochen wurde.

Auch Gemische von Aether und Schwefelkohlenstoff unterwarf ich der Untersuchung und fand die oben abgeleiteten Sätze auch durch diese bestätigt, wobei als Molecularvolumen der Mittelwerth $v_1 + kv_2 : 1 + k$ der beiden Molecularvolumina v_1 und v_2 genommen wurde bei dem Mischungsverhältnisse k .

IX. Ueber die Abweichung des Sauerstoffs von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei niedrigen Drucken; von Christian Bohr in Kopenhagen.

(Hierzu Taf. IV Fig. 18 u. 19.)

Bei einer Reihe absorptiometrischer Bestimmungen, die ich im Laufe der letzten Jahre über die Dissociation des locker gebundenen Sauerstoffes im Oxyhämoglobin ausgeführt habe, zeigten die unter niedrigen Sauerstoffdrucken angestellten Versuche immer Unregelmässigkeiten, die sich trotz aller angewendeten Mühe nicht entfernen liessen. Indem ich nach dem Grunde dieser Unregelmässigkeiten forschte, wurde ich darauf geführt, denselben zu suchen in der für alle

solche Versuche nothwendigen Umrechnung des Volumens des Gases von dem Drucke, worunter es vor der Absorption gemessen wurde, in den nach der Absorption vorhandenen geringeren Druck.

Die Umrechnung wurde natürlich nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze vorgenommen. Es entstand somit die Aufgabe, zu untersuchen, mit welcher Genauigkeit der Sauerstoff bei niedrigen Drucken dem genannten Gesetze folgt, um dadurch womöglich Daten zur Berechnung der Dissociationsversuche zu gewinnen. So entstand die vorliegende Untersuchungsreihe, durch welche, so weit ich sehe, unzweifelhaft erwiesen ist, dass der Sauerstoff bei den genannten Drucken bedeutend von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze abweicht. Im Verlauf der Versuche zeigte sich ferner regelmässig das unerwartete Phänomen, dass die Curve, welche die Abhängigkeit zwischen dem Volumen und der Spannung ausdrückt, bei einer bestimmten Grösse der letztgenannten eine stark ausgesprochene Discontinuität darbot, ein Verhalten, welches den Gedanken auf eine hier stattfindende Veränderung der molecularen Zusammensetzung des Sauerstoffes lenken musste. Auf die nähere Bestimmung dieses Punktes der Curve, die, wie es mir schien, ein grosses Interesse darbot, wurde daher bei den Versuchen eine besondere Rücksicht genommen.

Die in der Literatur vorliegenden Mittheilungen über die Anwendbarkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes auf Sauerstoff und Sauerstoffmischungen bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre beschränken sich, was den reinen Sauerstoff betrifft, auf einige Versuche von Siljeström¹⁾ zwischen ca. 770 mm und 18 mm Druck. Er findet bei abnehmenden Drucken eine grössere Dichtigkeit des Gases, als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz verlangt; denselben Erfolg gaben auch Versuche mit der atmosphärischen Luft. Die verwendeten Methoden dürften indessen kaum genügend sein, um weitere Folgerungen auf diese Versuche zu bauen.

Was die atmosphärische Luft betrifft, so hat Reg-

1) Siljeström, Pogg. Ann. 151. p. 451. 1874.

nault¹⁾ drei Bestimmungen zwischen einem Drucke von einer Atmosphäre und von circa 300 mm ausgeführt, die alle eine in dieselbe Richtung gehende Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze gaben; die Grösse dieser Abweichung lag jedoch nach seiner Anschauung innerhalb des Gebietes möglicher Fehlerquellen. Weitere Versuche über diese Frage hat Regnault²⁾ nicht ausgeführt; dagegen hat Mendeleeff³⁾ eine Reihe von Messungen veröffentlicht über die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei verschiedenen Drucken unterhalb einer Atmosphäre. Die Versuche, die mit sorgfältiger Rücksichtnahme auf die möglichen Fehlerquellen ausgeführt sind, gaben immer Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze in der Richtung, dass die Dichtigkeit bei abnehmendem Druck grösser war, als sie nach dem genannten Gesetze sein sollte. Die in Mendeleeff's Abhandlung ausgeführten Zahlenwerthe reichen von circa 650 bis 15 mm.

Bei noch niedrigeren Drucken hat Krajewitsch⁴⁾ vor kurzem nach einer besonderen Methode Bestimmungen ausgeführt, die, was die vorliegende Frage betrifft, in dieselbe Richtung gehen, wie die von Mendeleeff. Der Verfasser bemerkt selbst, dass die quantitativen Resultate seiner Versuche nicht sehr genau sind, wogegen die qualitativen keinen Zweifel zulassen.

Zu einem anderen Resultate ist Amagat⁵⁾, der die Frage einer sorgfältigen Prüfung unterworfen hat, gekommen. Er findet, dass die Abweichungen der atmosphärischen Luft vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei niedrigen Drucken zu klein und unregelmässig sind, als dass man sie mit Sicherheit als festgestellt betrachten kann.

1) Regnault, Mém. de l'Inst. de France. 21. p. 139. 1847.

2) Regnault, l. c. p. 415.

3) Mendeleeff u. Kirpitschoff, Ann. de chim. et de phys. 2. p. 427. 1874. Mendeleeff u. Hemilian, Ann. de chim. et de phys. 9. p. 111. 1876.

4) Krajewitsch, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 14. p. 60. 1884. Citat nach Beibl. 9. p. 315. 1885.

5) E. H. Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) 28. p. 480. 1883.

Meine Versuche geben für den Sauerstoff zwischen der Spannung 0,1 und 15 mm eine Abweichung vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz; die Richtung der Abweichung ist mit derjenigen identisch, welche die meisten der oben citirten Autoren für die atmosphärische Luft angegeben haben.

Bei einer grösseren Reihe von Vorversuchen, auf die ich hier näher einzugehen keinen Grund finde, habe ich verschiedene Apparate angewendet, darunter auch einen, welcher in mehreren Hinsichten mit dem von Amagat übereinstimmte; ich wurde aber bei den Versuchen dazu geführt, auf immer grössere Einfachheit der benutzten Apparate hinzustreben, um es dadurch möglich zu machen, die benutzten Gefässe mit Quecksilber auszukochen.

Besonders nothwendig ist dies für das Rohr, durch welches das Quecksilber bei Volumenveränderung der eingeschlossenen Gasmenge aus- und eintritt, weil eine absolute Trockenheit der Wände dieses Rohres natürlich unentbehrlich ist.

Das Verfahren, das ich bei den endgültigen Versuchen verwendete, war im wesentlichen folgendes:

Der Arbeitsraum war ein gegen Norden gelegenes Zimmer im Kellergeschoss des Universitäts-Laboratoriums in Kopenhagen. Seine Temperatur schwankte sehr wenig. An einer Stelle des Fussbodens war ein Granitblock eingelassen und mit Cement umgossen. In einer in den Stein gebohrten Vertiefung war ein Eisenrohr eingelassen, das vermittelt Klammern den in der Figur 18 abgebildeten Apparat trug. Nur die Kugel *A* wurde von einem besonderen, neben dem Steine aufgestellten Stativ gehalten. Der Apparat selbst bestand aus dem 500 mm hohen U-Rohr *B*, das unten durch den Hahn *C* abgeschlossen war. Dieser Hahn stand durch einen Kautschukschlauch mit der Quecksilberkugel *A* in Verbindung. Durch Heben oder Senken der Kugel *A* (während der Hahn *C* geöffnet wurde) konnte das Quecksilberniveau in *B* nach Belieben eingestellt werden. In jedem der beiden Schenkel des U-Rohres war ein Barometerrohr (α und β) von der in der Figur gezeichneten Form angebracht. Diese Barometerröhren waren mit Sorgfalt in gewöhnlicher Weise an der Hagen'schen Pumpe ausgekocht. In der einen unten

citirten Versuchsreihe war der Durchmesser der beiden Röhren 18,5 mm (diese Röhren werden in dem Folgenden Rohr Nr. 1 genannt); in der anderen Versuchsreihe war der Durchmesser der beiden Röhren 32 mm (Rohr Nr. 2).

Auf einem der Rohre (α) war eine Eintheilung, welche Rohr Nr. 2 in sieben, Rohr Nr. 1 in vier beinahe gleiche Abschnitte theilte; für jeden Theilstrich der Eintheilung war das Volumen genau bestimmt. Die Feuchtigkeit der Atmosphäre wurde vom Rohre *B* ferngehalten, indem seine beiden Oeffnungen mit Kautschukmembranen überbunden waren. Durch dieselben waren ausser den Barometerröhren noch zwei weitere Glasröhren gesteckt, welche mit der atmosphärischen Luft durch das Chlorcalciumrohr *E* in Verbindung standen.

Zu Anfange des Versuches wurden einige Blasen völlig trockenen Sauerstoffes in das Rohr α eingeführt, und nachdem man den ganzen Apparat lange genug sich selbst überlassen hatte, um sicher zu sein, dass er die Temperatur der umgebenden Luft angenommen, wurde mit einem Kathetometer, das auf denselben Granitblock aufgestellt war, welcher den oben beschriebenen Apparat trug, zur Ablesung geschritten. Abgelesen wurde der Unterschied zwischen dem Quecksilberstand im Rohre α und dem Barometer β ; zur selben Zeit wurde der Abstand des Quecksilbermeniscus in α vom nächsten Theilstrich, zur Bestimmung des Volumens abgelesen. Darauf wurde das Quecksilberniveau im U-Rohr *B* verändert, bis das Quecksilber in dem Rohre α sich auf einen anderen Theilstrich einstellte, und der Unterschied der Höhe zwischen dem Stand im Rohre α und dem Barometer wurde wieder abgelesen. Indem man auf diese Weise von einem Theilstrich zum anderen ging, fand man eine Reihe von Drucken und entsprechenden Volumen für dieselbe Gasmenge. Hierauf wurden wieder einige Sauerstoffblasen ins Rohr α hineingeführt und eine Reihe zusammengehöriger Werthe bestimmt. Durch Einführung einer passenden Menge Sauerstoffes gelang es in dieser Weise, die Abhängigkeit zwischen Volumen und Druck zu bestimmen für einen Werth des letztgenannten zwischen 0,1 und 15 mm.

Wie einfach das Verfahren auch scheint, muss man doch Rücksicht auf einige Fehlerquellen nehmen, falls die Bestimmungen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen sollen.

1. Der verwendete Sauerstoff wurde durch Erwärmen von reinem Quecksilberoxyd dargestellt; zu diesem Zwecke wurde das Quecksilberoxyd als eine ziemlich gleichmässige Schicht in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr gefüllt, dessen eines Ende zugeschmolzen war, während das andere vermitteltst eines dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Capillarrohre in Verbindung gesetzt war, das mit seinem umgebogenen Ende unter Quecksilber mündete.

Nachdem das Verbrennungsrohr in einen Verbrennungsofen für Elementaranalyse gelegt worden war, wurde es auf einer beschränkten Strecke erwärmt, indem man am hinteren Ende des Rohres anfang, bis alles im erwärmten Stück befindliche Quecksilberoxyd verschwunden war. Da die Menge des Quecksilberoxyds im ganzen Rohre annähernd bestimmt war, konnte man durch die Länge der gebrauchten Strecke einen ungefähren Ueberschlag über den schon entwickelten Sauerstoff haben.

Dies war nothwendig, um zu wissen, wann die im Apparat sich befindende atmosphärische Luft wahrscheinlich als vertrieben zu betrachten war; es wurde keine besondere Vorlage angewendet, da das destillirte Quecksilber Platz genug im vordersten Ende des Verbrennungsrohres fand.

Wenn einige Liter des Sauerstoffs entwichen waren, wurde dasselbe in einem Bunsen'schen Quecksilbergasometer gesammelt. Mein Gasometer wich nur insofern von der Form, die in den „Gasometrischen Methoden“ beschrieben wird (1877 p. 23), ab, als die Kautschukverbindung am oberen Ende des Gasometers von Quecksilber umgeben war. Das Rohr, durch welches das aufgesammelte Gas während des Gebrauchs aus dem Gasometer geleitet wurde, war ein sehr enges Capillarrohr, sodass die langsam austretenden Blasen beim Atmosphärendrucke nur eine Grösse von circa 0,01 ccm hatten. Um die Luft zu trocknen, war ein etwas weiteres Rohr, das Phosphorsäureanhydrid enthielt, zwischen das Gasometer und das Capillarrohr eingeschaltet.

Die austretende Luft kam auf diese Weise während längerer Zeit mit dem Phosphorsäureanhydrid in Berührung und muss deshalb vollständig trocken gewesen sein. Sollte der Sauerstoff aus dem Gasometer ins Rohr α übergeführt werden, so wurde, bei den Versuchen mit dem engeren Rohre (Nr. 1), dieses aus dem U-förmigen Rohre B genommen und in eine Eisenschale mit Quecksilber gesetzt, die durch eine Gasflamme über 120° C. erwärmt wurde, um auf diese Weise die Feuchtigkeit der Quecksilberoberfläche und der Schale zu vertreiben. Durch das erwärmte Quecksilber wurde erst etwas Sauerstoff aus dem Gasometer geleitet, um die atmosphärische Luft aus dem Phosphorsäureanhydridrohre zu vertreiben, und dann eine passende Anzahl von Blasen in das Rohr geleitet. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde das Rohr wieder aus der Eisenschale in das U-förmige Rohr übertragen, wo die Ablesung stattfand.

Bei der Versuchsreihe mit dem Rohre Nr. 2 war das Verfahren ungefähr dasselbe. Nur wurde hier das Erwärmen bis 120° C. unterlassen.

2. Die Bestimmung der den Theilstrichen des Rohres entsprechenden Volumina ist für jeden Theilstrich durch wiederholtes Auswägen mit Quecksilber direct ausgeführt. unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln. was die Temperatur betrifft, und mit Anbringung einer Correction für die Krümmung des Meniscus nach Bunsen's Methode (Gasometrische Methoden 1877, p. 35). Wenn der Quecksilberstand, wie es am öftesten der Fall war, nicht genau einem Theilstrich entsprach, wurde der Abstand bis zu dem nächsten Theilstrich durch Messung mit dem Kathetometer bestimmt, wonach eine für diesen Abstand entsprechende Correction eingeführt wurde.

Ein besonderer Versuch zeigte, dass die angewendeten Röhren bei einer Variation des inwendigen Druckes von beinahe einer Atmosphäre ihr Volumen nicht merkbar veränderten. Die auf die obige Weise ausgeführten Volumbestimmungen können wahrscheinlich nur mit kleinen Fehlern behaftet sein, die im Vergleich mit den durch die Druckmessung eingeführten als verschwindend gelten müssen.

3. Was die Bestimmung der Temperatur während der Versuche betrifft, so ist Folgendes zu bemerken: Das Zimmer, in welchem der Apparat aufgestellt war, und in welchem sich bis für die kurze Zeit der Ablesungen niemand aufhielt, hatte eine sehr konstante Temperatur, die ganze Tage hindurch nur innerhalb weniger Zehntel eines Grades variierte. Wenn dann mehrere Ablesungen desselben Luftvolumens, mit Pausen von Stunden gemacht, denselben Werth für den Quecksilberstand im Rohr und für die Lufttemperatur in der unmittelbaren Nähe des Apparates gegeben hatten, so war die Annahme gerechtfertigt, dass der ganze Apparat die abgelesene Temperatur hatte. Auf die Vortheile, welche eine Umgebung des Rohres mit Wasser zu leisten scheint, habe ich aus folgenden Gründen verzichtet. Ursprünglich liess ich bei einer längeren Reihe einleitender Versuche den obersten erweiterten Theil der beiden Rohre (α und β) in einen mit Glasscheiben versehenen Wasserkasten hineinragen. Es gelang mir indessen nicht, eine überall so gleichmässige Glasscheibe und eine so vollständig normale Einstellung derselben zu erlangen, dass ich bei Ablesung mit dem Kathetometer durch das Glas hindurch Fehler von mehreren Hunderteln von Millimetern vermeiden konnte. Natürlich wird es möglich sein, wenn alles mit besonderer Sorgfalt eingerichtet wird, die Fehler wegzuschaffen; es ist aber sehr schwierig, und man darf sich auf solche Messungen nicht verlassen, wenn man sich nicht vorher durch directe Proben an verschiedenen Stellen der Glasscheibe versichert hat, dass keine störende Verschiebung des Bildes stattfindet.

Bei solchen directen Versuchen durch Vergleichung des Standes zweier im Wasserkasten angebrachten Normalbarometer wurde ich auf diesen Fehler aufmerksam. Wegen der Schwierigkeit, den Fehler zu corrigiren (da er ja an verschiedenen Stellen des Glases verschieden sein kann), gab ich es auf, die Rohre in Wasser zu tauchen. Ferner haben mir vorläufige Versuche gezeigt, dass der Ausdehnungscoefficient bei niedrigen Drucken sich nicht sehr bedeutend von dem für höhere Drucke gefundenen ($\frac{1}{273}$ für jeden Grad) entfernte. Hieraus folgt, dass bei den höchsten der untersuchten

Drucken eine Aenderung von 0,1 Grad eintreten konnte, ohne dass die dadurch verursachten Veränderungen bei den Ablesungen zu merken sind, deren Genauigkeit man nicht über 0,01 mm setzen durfte. War aber der Druck bis auf ein Paar Millimeter gesunken, so wurden Variationen der Temperatur bis zu einem ganzen Grad nicht bemerkbar. Da nun bei gehöriger Vorsicht Schwankungen der Zimmertemperatur von mehr als 0,1 Grad während einer Ablesungsreihe vermieden werden konnten, so wurde durch ein Umgeben der Rohre mit Wasser keine bemerkbare Vergrösserung der Genauigkeit der Versuche erreicht. Es war daher richtiger, durch Weglassen des Wasserkastens, die Gefahr der damit verbundenen Fehlerquellen zu vermeiden.

4. Bei Bestimmung der Spannung der eingeschlossenen Luft kommt zuerst in Betracht die Genauigkeit, mit der es überhaupt möglich ist, mit dem angewendeten Kathetometer zu messen. Hat man hinreichende Uebung, so wird man ohne Schwierigkeit mit einem guten Instrumente 0,01 mm ablesen können. Bei den hier vorliegenden Versuchen, wo nur kleinere Abstände zu bestimmen gewesen sind, konnte die wechselseitige Uebereinstimmung der Scala an verschiedenen Stellen durch Vergleich mit dem Nonius gesichert werden. Durch Bestimmung der besonders bemerkbaren Punkte hat man dafür gesorgt, dass Ablesungen an verschiedenen Stellen der Scala stattgefunden haben.

Schwieriger war es, den obersten Rand des Quecksilbermeniscus völlig genau in den Focus des Fernrohres einzustellen. Wenn nicht die grösste Vorsicht angewendet wird, ist man hierdurch den grössten Irrthümern ausgesetzt. Das untenstehende Verfahren hat sich bei dem 18,5 mm weiten Rohre brauchbar gezeigt. Das Rohr wurde überall, mit Ausnahme zweier schmalen, diametral entgegengesetzten Längsstreifen, mit schwarzem Papier bekleidet. Der hintere Streif, welcher der Lichtquelle zugewendet war, wurde mit geöltem Papier überklebt; hinter diesem konnte ein Schirm längs der Hinterfläche des Rohres auf und ab bewegt werden; dieser Schirm wurde auf solche Weise eingestellt, dass der Abstand zwischen seinem unteren scharfen Rande und dem

Meniscus nur circa 0,1 mm war. Man sah dann im Fernrohr durch den vordersten Streif den Meniscus schwarz ohne Spur von irgend einem Reflex, und sein oberer Rand bildete einen scharfen Gegensatz zum matt erleuchteten geölten Papier. Auch der vorderste Streif konnte, um das unnöthige Licht fernzuhalten, in verschiedener Ausdehnung mit einem Schirm überdeckt werden. Diese Beobachtungsweise erlaubt eine besonders scharfe Einstellung. Man muss nur darauf achten, dass der alleroberste Theil der Wölbung des Meniscus nicht durch das von oben kommende Licht beleuchtet wird, in welchem Falle derselbe wegen der spiegelblanken Quecksilberoberfläche leicht übersehen werden kann. Dieses wird am leichtesten geprüft, indem man das Fadenkreuz des Fernrohres auf den vermutheten oberen Rand des Meniscus einstellt und dann den hintersten Schirm noch ein wenig senkt. Dieses darf keine Aenderung in der Lage des Meniscusrandes geben.

Beim 32 mm weiten Rohre erhielt ich indessen selbst auf diese Weise kein sicheres Resultat. Trotz lange fortgesetzter Uebung gelang es mir durch keine Beleuchtungsweise, zuverlässige Bestimmungen zu erlangen. Es waren immer Unsicherheiten von einigen Hunderteln von Millimetern vorhanden, und zuweilen wurden noch gröbere Fehler begangen. Ich führte dann eine kleine Glaskugel in jedes der Rohre (α und β) ein (Fig. 18), um dadurch eine Einstellungsmarke zu gewinnen.

Das Verfahren hierbei war folgendes: Beide Rohre wurden in eine Eisenschale mit Quecksilber gestellt, die bis auf 120° erwärmt wurde. Gleichzeitig wurden in unmittelbarer Nähe zwei kleine Glaskugeln (jede vom Gewicht 0,04 g und vom Volumen 0,07 ccm) bis ca. 400° erwärmt. Mit einer Eisenpincette wurde jede der Glaskugeln so schnell wie möglich unter das erwärmte Quecksilber getaucht, worauf man sie in ihr Rohr aufsteigen liess. Es kam jetzt darauf an, die Glaskugeln, welche auf der fast planen Oberfläche des Quecksilbers schwammen, gerade in die Mitte des Rohres zu bringen. Letzteres wurde erreicht, indem man die äussere Seite des Rohres ein paarmal mit einem wollenen Läppchen

leicht bestrich. Nach einiger Zeit stellte sich die Glaskugel gerade mitten ins Rohr und strebte immer dahin, wenn sie durch kleine Erschütterungen in Bewegung gesetzt wurde. Beim scharfen Einstellen des Fernrohres auf den Rand der Kugel hatte man eine Sicherheit dafür, die Mitte des Rohres im Focus zu haben. Die Oberflächenlinie, die man gleichzeitig deutlich sah, war also der oberste Rand des Meniscus. Die Einstellung des Fadenkreuzes wurde übrigens durch die scharfe Grenzlinie zwischen dem Glaskugelrand und dem Meniscus erleichtert. Auf diese Art gelang es, die Messung mit hinlänglicher Genauigkeit auszuführen. Nach meinem Ermessen scheint es mir indessen, dass die Einstellung sich mit weit grösserer Präcision beim engeren Rohr (Nr. 1) ausführen lässt.

Die oben beschriebenen Ausführungen der einzelnen Ablesungen, besonders ihre häufige Wiederholung, machen den Einfluss der Schwankungen des atmosphärischen Druckes unschädlich.

Auf die capillare Depression war bei dem 32 mm weiten Rohre keine Rücksicht zu nehmen. Bei dem 18,5 mm weiten Rohr zeigten besondere Messungen (verglichen mit einer directen Bestimmung der Depression in einem gleichweiten Glasrohre), dass die Correction den unvermeidlichen Ablesungsfehler des Kathetometers nicht erreichte, weshalb sie ganz fortgelassen wurde. Ihre Einführung würde übrigens die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze noch grösser erscheinen lassen.

Die Aufmerksamkeit wurde ferner auf den Fehler gelenkt, welcher davon herrühren konnte, dass die Quecksilbersäulen in den beiden Röhren verschiedene Temperaturen hatten, indem ein Unterschied der Temperatur auf $0,1^{\circ}$ C. bei einer Quecksilbersäule von 760 mm einen Unterschied im Druck von ca. 0,01 mm bedingt. Nach dem oben Angeführten über die Temperatur des Versuchszimmers und der Ablesungsweise sieht man, dass eine solche Gefahr nicht vorhanden war. Bei Anwendung künstlicher Beleuchtung waren die Rohre immer durch Schirme geschützt.

Die Barometer sind vor der Sauerstoffeinleitung auf

etwa zurückgebliebene Luft in folgender Weise geprüft: das Quecksilber in dem einen Rohre (α) wurde durch Aenderung des Niveaus in B in verschiedene Höhen eingestellt, während das Quecksilber im anderen Rohre (β) durch Heben oder Senken dieses Rohres immer an einer bestimmten Stelle im Rohre gehalten wurde. Wäre eine messbare Luftmenge in einem der Rohre gewesen, so hätte nicht die Kathetometerablesung, wie es der Fall war, überall genau dieselbe Höhe für beide Rohre gegeben.¹⁾

5. Die in den untenstehenden Versuchstabellen an mehreren Stellen aufgeführten zurückgehenden Controlversuche (siehe z. B. 1 B, 6 und 18) zeigen mit vollständiger Sicherheit, dass das Quecksilber während des Versuches keinen Sauerstoff absorbirte. Dieses war schon aus dem Umstand ersichtlich, dass die Quecksilberoberfläche in dem Rohre mit Sauerstoff während des ganzen Versuches vollständig blank blieb; das Quecksilber legte sich, wenn es im Rohre auf und ab bewegt wurde, überall an die Wand als Spiegel.

Während des Hinaufsteigens der Sauerstoffblasen durch das Rohr, zu Beginn des Versuches, wurde dagegen zuweilen ein wenig Quecksilber oxydirt, was sich durch hier und da eintretende kleine Flecken am Rohre kundgibt.

6. Aus den eben genannten Controlversuchen ergibt sich ferner, dass während der Versuche sich keine bemerkbaren Mengen von Luft an der inneren Glasoberfläche verdichtet haben können. Uebrigens ergeben die Versuche für die Abhängigkeit zwischen Volumen und Druck so übereinstimmende Resultate, mit welchen Gasmengen und welcher Glasoberfläche bei gegebenen Druck auch experimentirt werden mochte, dass keine störende Oberflächencondensation vorhanden sein konnte.

1) In dieser Weise werden auch etwaige, durch Unregelmässigkeiten der Barometerglaswände hervorgerufene Verschiebungen des Bildes der Quecksilberkuppe bemerkt; nach dem Versuche werden nach Entleerung des Quecksilbers die benutzten Theile der Barometerröhren einer eingehenden Prüfung in dieser Richtung unterworfen. Bei den von mir benutzten Barometerröhren wurden übrigens keine störenden Unregelmässigkeiten dieser Art gefunden.

Besonders ist hervorzuheben, dass die Grösse der Glasoberfläche auf die (p. 460) erwähnte Discontinuität keinen Einfluss ausübt, was aus dem Vergleich der mit Rohr Nr. 1 und den mit Nr. 2 ausgeführten Versuchen hervorgeht. Bei dem 18,5 mm weiten Rohre vergrössert sich nämlich (siehe Versuchsreihe I, Abtheilung C, Nr. 23 und 25) das Volumen bei einem Drucke von 0,70 mm um 11,5 Proc., während eine numerisch sehr naheliegende Vergrösserung (etwas mehr als 10,9 Proc., siehe Versuchsreihe II, Abtheilung A, Nr. 7 und 11) sich unter entsprechenden Verhältnissen bei den Versuchen mit dem 32 mm weiten Rohre zeigte. Im ersteren Falle entspricht aber jeder Cubikcentimeter des Volumens ca. 2,2 qcm Glasoberfläche; im zweiten dagegen ca. 1,5 qcm. Hieraus geht die Unabhängigkeit der Grösse der Discontinuität von der Glasoberfläche hervor.

Bei der Beurtheilung der Versuchsfehler ist sehr zu berücksichtigen, dass analoge Bestimmungen sowohl in zwei verschiedenen Rohren, wie auch an verschiedenen Stellen desselben Rohres ausgeführt sind.

In den unten citirten Versuchen können die Druckbestimmungen wohl durchgängig mit keinem grösseren Fehler als 0,01 mm behaftet sein, indem jeder einzelne Druck sehr häufig bestimmt wurde. Wie schon oben bemerkt, war die Versuchsreihe mit den engeren Röhren in jeder Beziehung die genauere.

Die nicht wenigen einleitenden Versuchsreihen, zum Theil mit anderen Apparaten, als die hier beschriebenen, habe ich fortgelassen, da sie sich mit den später ausgeführten Versuchen nicht an Genauigkeit messen konnten. Immerhin haben sie auch Resultate gegeben, die in der Hauptsache mit den unten angeführten übereinstimmen.

Unten folgt tabellarisch geordnet das Resultat zweier definitiver Versuchsreihen, die eine (I) mit einem 18,5 mm. die andere (II) mit einem 32 mm weiten Rohre angestellt. Jede Versuchsreihe besteht aus mehreren Abtheilungen (A, B u. s. w.), und in jeder Abtheilung ist die Gasmenge verschieden, weil immer mehr Sauerstoff in die Röhre geleitet wurde. Die in der ersten Columne der Ta-

belle aufgeführten Nummern geben die Ordnung an, in welcher die einzelnen Beobachtungen innerhalb der Abtheilungen stattgefunden haben. Die mit p überschriebene Columnne enthält die Drucke, die mit v überschriebene die entsprechenden Volumina, und zuletzt ist unter der Rubrik $p v$ das Product beider aufgeführt.

Tabelle I.

p ist in Millimetern ausgedrückt, v in Cubikcentimetern.

Die angeführten Quecksilbersäulen haben die Temperatur, die in der Tabelle steht.

Versuchsreihe I.

Die Weite des Rohres = 18,5 mm. Temp. 14° C.

	Nr.	p	v	$p v$
Abtheilung A	2	0,63	23,240	14,641
	5	0,34	39,872	13,557
	1	0,23	57,456	13,215
	3	0,17	66,184	11,251
	4	0,12	74,939	8,993
Abtheilung B	14	1,15	20,010	23,012
	6	1,14	20,145	22,965
	18	1,14	20,112	22,927
	8	1,135	20,174	22,897
	13	0,92	24,625	22,655
	11	0,84	26,629	22,368
	10	0,70	32,536	22,775
	17	0,695	34,421	23,922
	16	0,67	35,528	23,799
	15	0,62	37,707	23,378
	12	0,55	42,010	23,105
Abtheilung C	9	0,40	56,901	22,761
	7	0,30	74,077	22,223
	19	1,82	19,913	36,242
	26	1,795	20,200	36,258
	24	1,79	20,174	36,111
	20	0,88	38,669	34,029
	23	0,70	46,998	32,899
Abtheilung D	25	0,70	52,412	36,688
	21	0,62	57,698	35,773
	22	0,48	73,588	35,323
	27	7,45	18,786	139,958
	29	7,00	19,960	139,719
	30	3,38	40,468	136,781
	28	1,93	70,218	135,522

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Versuchsreihe II.

Die Weite des Rohres = 32 mm. Temp. 11,5° C.

	Nr.	p	v	$p v$
Abtheilung A	9	1,08	25,863	26,689
	8	0,84	31,145	26,162
	7	0,71	34,723	24,654
	11	0,70	38,489	26,943
	10	0,70	38,264	26,785
	14	0,65	41,086	26,706
	12	0,61	42,960	26,205
	15	0,53	48,644	25,782
	13	0,46	56,534	26,006
	6	0,35	72,015	25,205
	5	0,28	86,386	24,188
	4	0,23	100,356	23,082
	3	0,19	116,810	22,194
	2	0,145	147,595	21,402
	1	0,085	206,488	17,551
Abtheilung B	17	1,415	56,494	79,940
	18	0,90	87,045	78,340
	21	0,72	101,720	73,238
	19	0,70	118,130	82,691
	20	0,54	146,778	79,260
Abtheilung C	25	15,02	20,761	311,829
	22	13,95	22,396	312,350
	23	5,07	61,017	309,357
	24	3,04	100,026	304,073

Die einzelnen Beobachtungen sind je das Resultat mehrerer in Intervallen von ca. einer Stunde ausgeführten Ablesungen. Kein Druck wurde nach kürzerer Zeit als zwei Stunden gemessen, und in vielen Fällen sowohl bei hohen wie bei niedrigen Drucken wurde die Ablesung der einzelnen Drucke während 12 bis 24 Stunden mit grösseren und kleineren Unterbrechungen fortgesetzt. Diese lange Beobachtungszeit erwies sich nothwendig aus Gründen, die erst Erwähnung finden können, wenn die Versuchsergebnisse angeführt sind.

Ausserdem ist zu bemerken, dass in Versuchsreihe I alle beobachteten Drucke, ohne Ausnahme, angeführt sind. In Versuchsreihe II sind von 27 Drucken zwei fortgelassen (einer von 3,07 und einer von 0,45 mm). Diese beiden geben nämlich so grosse Abweichungen von den übrigen Werthen,

dass ein gröberer Messungsfehler wahrscheinlich zu Grunde liegen mag.

Um den Ueberblick über die Versuche zu erleichtern, habe ich sie an der beigefügten Curventafel, Fig. 19, graphisch dargestellt, indem die verschiedenen Werthe von p als Abscissen und die entsprechenden Werthe von $p v$ als Ordinaten aufgetragen sind. Die Curve Nr. 1 gibt die Versuchsreihe I wieder, die Curve Nr. 2 Versuchsreihe II. Da dieselben Druckwerthe innerhalb mehrerer Abtheilungen derselben Reihe bestimmt sind, hat die Verbindung der einzelnen Abtheilungen zu einem Ganzen keine besondere Schwierigkeiten dargeboten; sie ist übrigens in der unten angeführten Art ausgeführt.

Zu bemerken ist für beide Versuchsreihen, dass an der Curventafel die Punkte der Abtheilung A mit $\times \times \times$, die der Abtheilung B mit $\dots$ und die der Abtheilungen C und D (die sich nicht verwechseln lassen) mit $+++$ bezeichnet sind. Der Maassstab der Curve ist so gewählt, dass eine Einheit von $p v$ in der Reihe I, Abtheilung C 3 mm, eine Einheit (1 mm) von p 20 mm entspricht.

Die Curven zeigen, dass die Werthe von $p v$, statt in einer geraden Linie parallel zur Abscissenaxe zu liegen, wie es nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze sein müsste, im allgemeinen eine gegen die Abscissenaxe concave Linie bilden. Für den Werth $p = 0,70$ mm hat die Curve eine deutliche Discontinuität, welche sie in zwei Zweige theilt. Der eine Zweig, den Werthen $p > 0,70$ mm entsprechend, wird im Folgenden „langer Zweig“ genannt, der andere, den Werthen $p < 0,70$ mm entsprechend, „kurzer Zweig“.

Rücksichtlich der graphischen Darstellung ist zu bemerken, dass die ausgezogene Linie (die für beide Curven identisch ist) in beiden Zweigen folgender Relation zwischen den Ordinaten ($p v$) und deren Abscissen (p) genügt:

$$(p + \alpha) v = k.$$

Die Constanten α und k haben für jeden Zweig verschiedene Werthe. Der Unterschied der Genauigkeit zwischen den Bestimmungen im kurzen und langen Zweige ist nur gering, wie man aus den untenstehenden Tabellen 2 und 3 ersieht;

durch die graphische Darstellung wird man vielleicht den Eindruck erhalten, dass die Genauigkeit der Druckbestimmungen des kurzen Zweiges geringer als der des langen sei. Dieser Anschein wird erweckt infolge der Multiplication der kleinen Drucke mit relativ grossen Volumen.

Die Discontinuität selbst, die, wie die Curve zeigt, durch zahlreiche Beobachtungen sicher gestellt ist, bietet folgende bemerkenswerthe Verhältnisse dar. Wenn man bei einer gewissen Sauerstoffmenge im Rohre α das Quecksilber erst in der Art einstellt, dass der Druck einen etwas geringeren Werth als 0,70 mm hat, und dann durch Verringern des Volumens den Druck über 0,70 mm steigert (z. B. bis 0,8 mm), so zeigt sich, dass dieser Druck nicht constant bleibt, sondern im Verlaufe von 3—5 Stunden bis zu einem Werthe sinkt, der ungefähr 10 Proc. kleiner ist, als der ursprüngliche. Während dieser Zeit ist der Druck mehr oder weniger veränderlich, zwischen dem Anfangs- und dem Schlusswerthe schwankend. Ob diese Schwankungen eine Regelmässigkeit darstellen, war aus naheliegenden Gründen mit dem angewendeten Apparate nicht zu bestimmen. Nach fünf Stunden höchstens hält sich der Druck constant, solange er beobachtet wurde (24 bis 36 Stunden).

Ist der Endwerth des Druckes eben gleich 0,70 mm, so zeigt sich bei einer passenden Volumenvermehrung keine Verringerung des Druckes, wie man es erwarten sollte; er bleibt gleich 0,70 mm. Wird die Vergrösserung des Volumens noch weiter fortgesetzt, so findet man ein Sinken des Druckes. Dieses ganz regelmässig eintreffende Phänomen kann, so oft man will, wiederholt werden.

Es scheint mir hierdurch bewiesen, dass der Sauerstoff unter den genannten Umständen eine Veränderung seines Zustandes von der Art erleidet, dass man für die Ueberführung der Zustandsform bei höheren Drucken in die bei geringeren keine oder in jedem Falle nur sehr kurze Zeit braucht, wogegen für die Veränderungen im entgegengesetzten Sinne mehrere Stunden nöthig werden. Dass diese Verhältnisse mit einer eintretenden Veränderung der molecularen Zusammensetzung des Sauerstoffes in Verbindung stehen, ist

wahrscheinlich. Versuche bei höheren Temperaturen als die hier angedeuteten würden ohne Zweifel für die Frage bedeutungsvoll sein, ich habe jedoch bis jetzt solche nicht anstellen können.

Eine Betrachtung der Curven sammt einigen vorläufigen Versuchen schienen zu zeigen, dass die Versuchsergebnisse mit guter Annäherung durch die Gleichung: $(p + \alpha)v = k$ ausgedrückt werden konnten, wo p der Druck, v das Volumen und α für dieselbe Zustandsform eine absolute Constante ist, während k nur für dieselbe Luftmenge in derselben Zustandsform constant ist; k hat dann, solange wir uns in demselben Zweig der Curve befinden, denselben Werth für dieselbe Versuchsabtheilung, nicht aber denselben Werth für die verschiedenen Abtheilungen.

Da eine solche Gleichung, ohne Rücksicht auf ihren theoretischen Werth, ein gutes Hülfsmittel bei der Anwendung der Versuchsergebnisse abgibt, so wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate der wahrscheinlichste Werth für α berechnet. Indem gleichzeitig die Werthe k für jede Abtheilung bestimmt wurden, gewann man die Möglichkeit einer Verbindung der einzelnen Abtheilungen innerhalb der Versuchsreihen.

Da die Versuche in der Reihe I voraussichtlich die zuverlässigsten waren, wurde nur diese Reihe zur Bestimmung der Constante α benutzt. Versuchsreihe II ist nur zur Vergleichung mit dem von der Reihe I gewonnenen Resultate angewendet. Dazu ist der für α der Reihe I gefundene Werth auf die Reihe II angewendet, in welcher dann nur die Bestimmung der Werthe von k vorgenommen wurde, um die verschiedenen Abtheilungen verbinden zu können. Eine Vergleichung der beiden Reihen ergibt sich also durch Gegenüberstellung der für die Reihe II vermittelst der Formel gefundenen Druckwerthe mit den direct beobachteten. Für die Versuchsreihe I scheint der beste Werth von α :

für den langen Zweig: $\alpha = 0,109$,

„ „ kurzen „ : $\alpha = 0,070$ zu sein.

Die Gleichungen der einzelnen Abtheilungen sind für den langen Zweig:

für die Abtheilung B: $(p + 0,109) v = 25,146$.

" " " C: $(p + 0,109) v = 38,368$.

" " " D: $(p + 0,109) v = 141,923$.

In dem kurzen Zweig findet man:

für die Abtheilung A: $(p + 0,070) v = 16,250$.

" " " B: $(p + 0,070) v = 26,321$.

" " " C: $(p + 0,070) v = 40,161$.

Untenstehend findet man für die Reihe I eine Tabelle zur Vergleichung zwischen den direct beobachteten und den von den Formeln gefundenen Druckwerthen.

Tabelle 2.
Versuchsreihe I.

	Nr.	p (beob.)	p (berechnet)	Differenz
Der lange Zweig				
Abtheilung B	14	1,15	1,1477	$\div 0,0023$
	6	1,14	1,1393	$\div 0,0007$
	18	1,14	1,1413	$\div 0,0013$
	8	1,135	1,1375	$\div 0,0025$
	13	0,92	0,9121	$\div 0,0079$
Abtheilung C	11	0,84	0,8353	$\div 0,0047$
	19	1,82	1,8178	$\div 0,0022$
	26	1,795	1,7904	$\div 0,0046$
	24	1,79	1,7929	$\div 0,0029$
	20	0,88	0,8832	$\div 0,0032$
Abtheilung D	23	0,70	0,7074	$\div 0,0074$
	27	7,45	7,4454	$\div 0,0046$
	29	7,00	7,0012	$\div 0,0012$
	30	3,38	3,3979	$\div 0,0179$
	28	1,93	1,9121	$\div 0,0179$
Der kurze Zweig				
Abtheilung A	2	0,63	0,6292	$\div 0,0008$
	5	0,34	0,3376	$\div 0,0024$
	1	0,23	0,2128	$\div 0,0172$
	3	0,17	0,1755	$\div 0,0055$
	4	0,12	0,1468	$\div 0,0268$
Abtheilung B	17	0,695	0,6947	$\div 0,0003$
	16	0,67	0,6709	$\div 0,0009$
	15	0,62	0,6281	$\div 0,0081$
	12	0,55	0,5566	$\div 0,0066$
	9	0,40	0,3926	$\div 0,0074$
Abtheilung C	7	0,30	0,2853	$\div 0,0147$
	25	0,70	0,6963	$\div 0,0037$
	21	0,62	0,6261	$\div 0,0061$
	22	0,48	0,4758	$\div 0,0042$

Die angegebene Formel erweist sich hierdurch sehr brauchbar.

In Bezug auf Versuchsreihe II ist schon oben gesagt, dass der Werth des α aus der Reihe I genommen wurde. Die Gleichungen der einzelnen Abtheilungen innerhalb der Reihe waren dann mit Rücksicht auf den langen Zweig:

für die Abtheilung A: $(p+0,109) v = 29,055$

„ „ „ B: $(p+0,109) v = 86,656$

„ „ „ C: $(p+0,109) v = 314,500$.

Den kurzen Zweig betreffend, fand man:

für die Abtheilung A: $(p+0,070) v = 29,785$

„ „ „ B: $(p+0,070) v = 88,740$.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Druckwerthe für Versuchsreihe II.

Tabelle 3.
Versuchsreihe II.

	Nr.	p (beob.)	p (berechnet)	Differenz
Der lange Zweig				
Abtheilung A	9	1,03	1,0144	-0,0156
	8	0,84	0,8239	-0,0161
	7	0,71	0,7278	+0,0178
Abtheilung B	17	1,415	1,4233	+0,0083
	18	0,90	0,8855	-0,0145
	21	0,72	0,7420	+0,0220
Abtheilung C	25	15,02	15,040	+0,020
	22	13,95	13,934	-0,016
	23	5,07	5,045	-0,025
	24	3,04	3,035	-0,005
Der kurze Zweig				
Abtheilung A	11	0,70	0,7039	+0,0039
	10	0,70	0,7084	+0,0084
	14	0,65	0,6549	+0,0049
	12	0,61	0,6233	+0,0133
	15	0,53	0,5423	+0,0123
	13	0,46	0,4569	-0,0031
	6	0,35	0,3436	-0,0064
	5	0,28	0,2748	-0,0052
	4	0,23	0,2268	-0,0032
	3	0,19	0,1850	-0,0050
	2	0,145	0,1318	-0,0132
	1	0,085	0,0742	-0,0108
Abtheilung B	19	0,70	0,6812	-0,0188
	20	0,54	0,5346	-0,0054

Die Resultate der Reihe II stimmen, wie man hieraus sieht, in der Hauptsache mit den für Reihe I gefundenen überein.

Die Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Bei einer Temperatur zwischen 11 und 14° C. weicht der Sauerstoff innerhalb der beobachteten Druckgrenzen von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze ab. Die Abhängigkeit zwischen Volumen und Druck für einen Werth des letztgenannten, grösser als 0,70 mm, kann man annähernd durch die Formel:

$$(p + 0,109) v = k$$

ausdrücken, während die Formel für Werthe der Drucke, welche kleiner als 0,70 mm sind:

$$(p + 0,070) v = k \text{ ist.}$$

2. Sinkt der Druck unterhalb 0,70 mm, so erleidet der Sauerstoff eine Zustandsveränderung; er kann wieder durch ein Erhöhen des Druckes bis über 0,70 mm in die ursprüngliche Zustandsform übergeführt werden.

X. Ein Vorlesungsversuch über Gasdiffusion; von A. Winkelmann.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche dazu dienen sollten, die Dampfspannung in mit Gasen erfüllten Räumen zu bestimmen, wurde ich darauf aufmerksam, dass der Druck der Dämpfe oft erst nach sehr langer Zeit constant wird. Bringt man in ein mit Quecksilber gefülltes Rohr, welches Luft unter einem Drucke von etwa 300 mm enthält, von unten her eine überschüssige Menge Flüssigkeit, so füllen die Dämpfe nicht sofort den ganzen Raum oberhalb des Quecksilbers aus; vielmehr erfolgt dies nur allmählich entsprechend dem Fortschritt der Diffusion der Dämpfe in die darüber befindliche Luft. Solange aber die Dichtigkeit des Dampfes nicht überall die gleiche ist, ist der Druck des Gemisches von Gas und Dampf nicht im Maximum.

Man kann nun diesen Vorgang sehr gut benutzen, um den Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen, z. B. in Luft und Wasserstoff, zu zeigen.¹⁾

1) Es scheint mir der im Folgenden dargestellte Versuch noch anschaulicher zu sein, als derjenige, welchen Hr. Stefan (Wien. Ber.