**III. Ueber das Verhalten einiger Gase
zum Boyle'schen Gesetze bei niedrigen Drucken;
von Friedrich Fuchs.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 5—6.)

1. In einer dem Jahresberichte der Kgl. Realschule zu Kempten für das Schuljahr 1886/87 beigegebenen Abhandlung habe ich eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, welche die Zusammendrückbarkeit der atmosphärischen Luft und Kohlensäure zum Gegenstande hatten. Schon damals lag es in meiner Absicht, die Untersuchungen auch auf andere Gase auszudehnen; allein die Verpflichtung, die gewonnenen Resultate schon im Juli vorigen Jahres im Drucke erscheinen zu lassen, nöthigte mich, meine Arbeit einstweilen mit den genannten beiden Gasen abzuschliessen. Neuerdings habe ich nun die abgebrochenen Untersuchungen wieder aufgenommen und auch schweflige Säure, Wasserstoff, Ammoniak und Kohlenoxyd hinsichtlich ihres Verhaltens zum Boyle'schen Gesetze geprüft, und gebe in vorliegender Abhandlung ausser den schon früher mitgetheilten Versuchen, die ich hier ganz kurz zusammenfasse, von meinen neueren Beobachtungen ausführlich die Versuche mit schwefliger Säure und Wasserstoff, während ich diejenigen mit Ammoniak und Kohlenoxyd nur vorübergehend erwähne, weil verschiedene Störungen die Genauigkeit dieser Versuche in hohem Grade beeinträchtigten. Bei Kohlenoxyd bildeten sich infolge einer eigenthümlichen Adhäsion dieses Gases an der Glaswand zwischen Glas und Quecksilber flache Bläschen, welche in keiner Weise vollständig entfernt werden konnten; bewegte man das Quecksilber, so lösten sich wohl einige dieser Bläschen von dem Glase ab, dafür entstanden andere von neuem, sodass die Menge des eingeschlossenen Gases einem beständigen Wechsel unterworfen und daher eine genaue Messung der Drucke nicht möglich war. Bei den übrigen Gasen wurde eine ähnliche Erscheinung nicht beobachtet; dagegen war es bei den Versuchen mit Ammoniak ein anderer Umstand, der die Messungen ungemein erschwerte: eine graue Haut, welche

sich im Inneren der das Gas einschliessenden Glaskugeln schon nach kurzer Zeit zu bilden begann, entwickelte sich bei Fortsetzung der Versuche immer mehr und zwang mich schliesslich, dieselben ganz abzubringen. Da das benutzte Quecksilber nach mehreren Methoden sorgfältig gereinigt und gut getrocknet worden war, so kann die Entstehung der Haut nicht von einer Unreinheit des Quecksilbers herrühren, sondern wird wohl einer chemischen Einwirkung des Ammoniaks auf das Glas oder auch auf das Quecksilber zugeschrieben werden müssen.

Im Folgenden gebe ich zunächst eine kurze Beschreibung der angewandten Versuchsmethode und des Apparates; wegen einer ausführlichen Darstellung der Einzelheiten verweise ich auf meine frühere Arbeit, in welcher sich auch eine genaue Angabe der einschlägigen Literatur vorfindet.

2. Das Verfahren bestand darin, eine gegebene Gasmenge nacheinander in drei genau ausgemessene Räume einzuschliessen und aus den beobachteten Druckdifferenzen im Verein mit den bekannten Volumina die Abweichung vom Boyle'schen Gesetze zu berechnen. Die Messung absoluter Drucke, welche bekanntlich mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, war hier nicht erforderlich; es musste aber dafür die Annahme gemacht werden, dass sich bei so kleinen Druckintervallen, wie sie bei diesen Versuchen thatsächlich vorliegen, die Abweichung als eine lineare Function der Druckdifferenz darstellen lässt. Dass diese Voraussetzung genau erfüllt ist, kann wohl nicht angenommen werden; es ist dies aber auch gar nicht nothwendig, da das Resultat der Rechnung durch mässige Abweichungen von dieser Regel nur unbedeutend beeinflusst wird, und grössere Abweichungen, wenigstens solange die Zusammendrückbarkeit sich mit dem Drucke stetig ändert, nicht vorkommen können.

Regnault, Van der Waals u. a. haben nachgewiesen, dass bis zu Druckintervallen von mehreren Atmosphären die Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetze sich mit hinlänglicher Genauigkeit durch eine quadratische Function der Druckdifferenz darstellen lässt. Bedeuten also v_1 , v_2 , v_3 die Volumina einer bestimmten Gasmenge bei den Drucken

p_1, p_2, p_3 , und sind A und B gewisse Constanten, so kann man hiernach setzen:

$$\frac{v_1 p_1}{v_2 p_2} = 1 + A(p_2 - p_1) + B(p_2 - p_1)^2,$$

$$\frac{v_1 p_1}{v_3 p_3} = 1 + A(p_3 - p_1) + B(p_3 - p_1)^2.$$

In Hinsicht auf die sehr kleinen Druckdifferenzen, welche bei den vorliegenden Untersuchungen in Betracht kommen — sie werden im Maximum durch eine Quecksilbersäule von ca. 300 mm Höhe gemessen —, lassen sich diese Gleichungen durch die einfacheren:

$$\frac{v_1 p_1}{v_2 p_2} = 1 + A(p_2 - p_1), \quad \frac{v_1 p_1}{v_3 p_3} = 1 + A(p_3 - p_1)$$

ersetzen. Nach einigen geeigneten Umformungen und Einführung der Druckdifferenzen erhält man aus diesen Gleichungen zur Berechnung von A den Ausdruck:

$$A = \frac{(p_3 - p_1) \cdot v_3 \cdot (v_1 - v_2) - (p_2 - p_1) \cdot v_2 \cdot (v_1 - v_3)}{(p_2 - p_1)^2 \cdot v_2 \cdot (v_1 - v_3) - (p_3 - p_1)^2 \cdot v_3 \cdot (v_1 - v_2)}.$$

Da indessen dieser Ausdruck zur Verwerthung der Beobachtungsergebnisse wenig bequem ist, so wurde aus demselben der Quotient:

$$\frac{v_2 p_2}{v_3 p_3} = \frac{1 + A(p_3 - p_1)}{1 + A(p_2 - p_1)} = \frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_2} \cdot \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$$

abgeleitet. Derselbe gibt die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz zwischen den Druckgrenzen p_2 und p_3 und wird in den später folgenden Tabellen mit $1 + k$ bezeichnet werden. Ist dann k auf diese Weise bestimmt, so findet man den Werth von A aus der Gleichung:

$$A = \frac{k}{p_3 - p_2}.$$

3. Die Beobachtungen wurden mit dem in Fig. 5 und 6 skizzirten Apparate angestellt. Auf einem schweren, gusseisernen Dreifuss, dessen obere ebene Fläche mittelst Cylindrerlibellen und Stellschrauben horizontal gestellt werden kann, erheben sich vertical zwei Messingstäbe. Der eine, von 1,20 m Länge und rechteckigem Querschnitte, ist mit einer Milli-

metertheilung versehen und dient als Maassstab, der andere, von ca. 0,45 m Länge, hat einen kreisförmigen Querschnitt; eine Messinghülse *H* kann auf demselben verschoben und an einem beliebigen Punkte festgeklemt werden. Zwei seitliche Arme dieser Hülse sind die Träger des Glasapparates, welcher für die Aufnahme der zu untersuchenden Gase bestimmt ist. Derselbe (Fig. 6) besteht im wesentlichen aus drei Kugeln *A*, *B* und *C*, welche durch Capillarröhren *r* unter sich und mit den beiden ca. 40 cm langen Glasröhren *AD* und *CE* verbunden sind. Die Röhre *AD* ist bei *F* erweitert, und in die Erweiterung ragt eine Spitze *S* aus schwarzem Glase herein. Eine durch diese Spitze gelegte Horizontalebene und die auf den Capillaren gezogenen Marken *m*, *m'* und *m''* begrenzen drei genau abgemessene Volumina.

Die Röhren *AD* und *CE* sind in zwei einander gleiche, mit einfachen Hähnen *h* und *k* versehene, eiserne Ansatzstücke *M* eingekittet und mittelst derselben in den seitlichen Armen der Hülse *H* festgeklemt. Zwei in die freien Enden der durchbohrten Ansatzstücke eingekittete feine Glasröhrchen *a* und *b* dienen demselben Zwecke, wie die Bunten'sche Vorrichtung bei Barometern; über diese Röhrchen sind die Fassungen *J* zweier Kautschukröhren geschoben und durch Ueberwurfschrauben luftdicht an den Eisenstücken *M* befestigt.

Auf dem mit Millimetertheilung versehenen Stabe können zwei Schlitten verschoben werden; der untere derselben trägt zwei Quecksilbergefässe *G* und *G'*, welche mit den Kautschukröhren und durch diese mit dem Glasapparate communiciren. Der obere Schlitten trägt einen Nonius sowie eine Elfenbeinnadel *e* und dient zur Bestimmung der Niveauhöhe des Quecksilbers in dem Gefässe *G'*. Jeder Schlitten besteht aus zwei Theilen, von welchen der untere durch eine in der Figur nicht sichtbare Schraube am Maassstab festgeklemt wird, während eine Mikrometerschraube *c* noch kleinere Verschiebungen des oberen Theiles zulässt. Mehrere passend angebrachte Lupen ermöglichen eine genaue Einstellung und Ablesung.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass derjenige Theil, wel-

cher zur Herstellung constanter Temperatur diente, aus einem Blechcylinder mit messingener Bodenplatte T bestand und durch Führung in der hohlen Messingsäule in passender Höhe festgestellt werden konnte. Die Bodenplatte T hatte zur Aufnahme der Glasröhren AD und CE zwei Durchlochungen und ausserdem noch ein Abflussrohr; der Blechcylinder trug röhrenförmige Durchsichten zur Beobachtung der Marken m und m' .

4. In der zur Berechnung von k abgeleiteten Gleichung:

$$1 + k = \frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_2} \cdot \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$$

bedeuten die Grössen v_1 , v_2 und v_3 die durch die Quecksilbersäulen im Inneren des Kugelapparates abgeschlossenen Hohlräume. Um das Volumen derselben zu bestimmen, wurden bei geöffneten Hähnen h und k die mit Quecksilber gefüllten Gefässe G und G' langsam erhoben, sodass das in den Röhren AD und CE aufsteigende Quecksilber die Luft in den Kugeln durch eine bei o befindliche offene Spitze verdrängte. Nachdem in dieser Weise alle Kugeln und Röhren vollständig mit Quecksilber gefüllt waren, und man sich überzeugt hatte, dass nirgends an den Glaswänden Luftbläschen hängen geblieben, wurden die Hähne h und k geschlossen und die Kautschukrohre entfernt. Durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne liess man dann das Quecksilber von Marke zu Marke wieder ausfliessen. Die ausfliessenden Mengen wurden getrennt aufgefangen und ihre Gewichte mit einer analytischen Wage bestimmt. Da in der Rechnung nur die Verhältnisse der Volumina vorkommen, so ist es überflüssig, die Volumina selbst abzuleiten, man kann vielmehr direct aus den erhaltenen Gewichtszahlen den Werth des Productes $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ berechnen. Für den Apparat, der bei allen Versuchen, ausgenommen diejenigen der ersten Reihe für atmosphärische Luft, gebraucht wurde, ergaben sich so durch dreimalige Quecksilberwägung die Werthe 2,06936, 2,06939, 2,06935 mit dem Mittelwerthe 2,06937. Da diese Zahlen aus Versuchen berechnet wurden, welche nur durch kurze Zeiträume voneinander getrennt waren, die Capacität der Glaskugeln

aber im Laufe der Zeit Veränderungen erfahren haben konnte, so habe ich etwa ein halbes Jahr später nochmals zwei Volumbestimmungen mit dem benutzten Apparate vorgenommen; ich erhielt dabei für die fragliche Grösse die Zahlen 2,06931 und 2,06940 mit dem Mittelwerth 2,069355, welcher so gut mit dem früher gefundenen übereinstimmt, dass ich diesen, dem ich das grössere Gewicht beilege, auch in den weiteren Rechnungen beibehielt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dieser Werth nur dann zur Berechnung von k benutzt werden darf, wenn alle Theile des Gases die gleiche Temperatur besitzen; da dieses hier nicht der Fall war, indem immer ein kleiner Bruchtheil der Gasmenge, etwa $\frac{1}{2}$ ccm, die veränderliche Temperatur der Umgebung hatte, während sich der grössere Theil auf der Temperatur des schmelzenden Eises befand, so war an jenem Mittelwerth eine Correction „+0,0411 τ “ anzubringen, wo τ die bei jedem Versuche beobachtete mittlere Temperatur bedeutet.

5. Die Druckmessungen wurden fast ganz in derselben Weise wie bei dem Jolly'schen Luftthermometer vorgenommen. Durch geeignete Handhabung der Gefässe G , G' und der Hähne h und k stellte man das Quecksilber im Schenkel BCE der Reihe nach auf die Marken m , m' , m'' und im Schenkel AD auf die Spitze S ein. Brachte man nun auch jedesmal die Elfenbeinnadel e mit dem Quecksilber in G' zur Berührung, so gaben die Unterschiede der Ablesungen am Nonius die gesuchten Druckdifferenzen.

Die gute Uebereinstimmung der verschiedenen Mittelwerthe des Productes $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ lässt erkennen, dass ein wesentlicher Fehler von k nur durch die Ungenauigkeit des Quotienten der Druckdifferenzen herbeigeführt werden kann. Abgesehen von Ablesungsfehlern beim Messen der Drucke, welche etwa $\frac{1}{50}$ mm betragen mögen, können fehlerhafte Werthe des genannten Quotienten sowohl durch unetstetige Aenderungen des Luftdruckes während eines Versuches, als auch durch ungleiche Temperaturvertheilung im Inneren der Gasmasse verursacht werden. Wenn es sich auch nicht leugnen lässt, dass die Variationen des Luftdruckes

manchmal störend auf die Beobachtungen einwirkten, so glaube ich doch nicht, dass hierdurch die Mittelwerthe wesentlich beeinflusst wurden; denn erstens konnten in der kurzen Zeit von drei zusammengehörigen Druckmessungen im allgemeinen überhaupt nur geringe Veränderungen des Luftdruckes vorkommen, und zweitens mussten die den einzelnen Beobachtungen anhaftenden Fehler durch die grosse Zahl der Versuche aus dem Mittelwerth eliminirt werden. Uebrigens wurden die Schwankungen des Luftdruckes durch die Beobachtungen selbst fortwährend controlirt; denn immer folgte eine grössere Anzahl von Versuchen unmittelbar aufeinander, sodass man aus den kleinen Veränderungen in der Stellung des Nonius auf die Aenderungen des Luftdruckes schliessen und den Fehler der Messung der Grösse und dem Zeichen nach beurtheilen konnte. War aber die Aenderung des Luftdruckes auch nur annähernd der Zeit proportional, so fiel der Fehler infolge der Versuchsanordnung und der Eigenschaft des Quotienten der Druckdifferenzen von selbst aus der Rechnung hinaus, und eine Correction wurde überflüssig.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist es, um eine befriedigende Uebereinstimmung der Beobachtungen zu erhalten, unbedingt nothwendig, dass die einzelnen Druckmessungen durch nicht allzugrosse Zeiträume voneinander getrennt sind. Wenn nun die durch Compression und Expansion verursachten Temperaturänderungen des Gases von grösserer Dauer gewesen wären als die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Druckmessungen, so hätte durch diese Störung ein viel grösserer Fehler in die Beobachtungen hereinkommen können, als durch selbst beträchtliche Schwankungen des Luftdruckes. Dies war indessen nicht der Fall: denn, da ich die Versuche so anordnete, dass Compressionen und Expansionen fortgesetzt abwechselten, so hätten bei einigermaßen nennenswerther Temperaturverschiedenheit des Gases aus einem Versuche immer zu grosse, aus dem folgenden aber zu kleine Werthe für die Drucke gefunden werden müssen. Da nie etwas Derartiges beobachtet wurde, so darf man schliessen, dass sich die durch Compression und Ex-

pansion verursachten Temperaturschwankungen des Gases binnen wenigen Minuten ausgeglichen haben.

6. Um den Apparat mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, wurde dasselbe in solcher Menge entwickelt, dass man auf einen kräftigen, mehrere Stunden anhaltenden Gasstrom rechnen durfte. Aus dem Entwicklungsapparate gelangte das Gas zunächst in eine Reihe geeigneter Trockenröhren; von diesen trat es dann durch den Schenkel *AD* in den Kugelapparat ein und wurde schliesslich durch den Schenkel *CE* wieder fortgeleitet. Sobald man annehmen konnte, dass der Apparat mit völlig reinem und trockenem Gase gefüllt war, wurden die Hähne *h* und *k* geschlossen, die Gasentwicklung unterbrochen und die beiden Kautschukrohre, welche zuvor mit gut ausgekochtem Quecksilber gefüllt worden waren, mittelst der Ueberwurfschrauben an den eiserne Ansatzstücken *M* so befestigt, dass die Glasröhrchen *a* und *b* möglichst tief in das Quecksilber eintauchten. Oeffnete man dann wieder die Hähne und hob die Quecksilbergefässe, so sperrte das in den Glasröhren aufsteigende Quecksilber das Gas ab.

Wollte man mit niedrigen Drucken arbeiten, so durfte man nur das Gas auf ein geeignetes Volumen comprimiren, die schon früher erwähnte, an der oberen Verbindungscapillaren angeschmolzene Spitze *o* öffnen und dann rasch wieder verschliessen, sobald sich der Druck des eingeschlossenen Gases mit dem Luftdruck ins Gleichgewicht gesetzt hatte.

Während der Versuche waren die Kugeln mit fein gestossenem Eis umgeben und die Glasröhren und Kautschukschläuche, soweit möglich, noch dicht mit Watte bewickelt.¹⁾ Ausserdem wurde der ganze Glasapparat von einem an beiden Enden verschlossenen Pappcylinder umhüllt, in welchem nur einige kleine Oeffnungen zur Beobachtung der Marken eingeschnitten waren; ein passend angebrachtes Thermometer mass die Temperatur desjenigen Gasvolumens, dem die Temperatur 0° nicht gegeben werden konnte.

1) Mehrere Vorversuche, bei denen diese Vorsichtsmaassregel nicht getroffen war, ergaben ziemlich schwankende Resultate.

Um weitläufige Erörterungen zu vermeiden, übergehe ich eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und wende mich zur Mittheilung der Beobachtungsergebnisse.

A. Atmosphärische Luft.

Die bei den Versuchen benutzte Luft wurde zur Entfernung der atmosphärischen Kohlensäure zunächst durch eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche geleitet und sodann durch concentrirte Schwefelsäure und zwei Chlorcalciumröhren von je 1 m Länge getrocknet.

Da die Ergebnisse dieser Versuche schon in meiner früheren Arbeit ausführlich mitgetheilt wurden, so kann ich mich hier darauf beschränken, die Gesamttresultate anzugeben. Die folgende Tabelle enthält in den drei ersten Columnen die in Millimetern Quecksilber gemessenen Drucke, zwischen welchen die Compressionen stattfanden, in der vierten Columnne die Druckdifferenz, welche dem in der fünften Columnne angegebenen Werthe von k entspricht, und endlich in der letzten Columnne den Werth von A , multiplicirt mit 10^8 .

	p_3	p_2	p_1	Druckdiff.	k	$10^8 \cdot A$
1. Reihe	1125	957	808	168	+0,00007	+ 42
2. „	592	502	418	90	—0,00015 ¹⁾	—171
3. „	469	398	331	71	—0,00022	—310
4. „	376	319	265	57	—0,00038	—666

B. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wurde nach einem von Gorup-Besanez angegebenen Verfahren aus doppelkohlensaurem Natron und verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure entwickelt; sie gelangte aus dem Entwicklungsapparat zunächst in ein Paar, concentrirte Schwefelsäure enthaltende Trockenröhren, von diesen in ein Chlorcalciumrohr und endlich durch eine Röhre mit wasserfreier Phosphorsäure in den Kugelapparat,

1) In der früheren Abhandlung ist hier unrichtigerweise $-0,0,18$ angegeben.

durch welchen das Gas fünf Stunden lang hindurchgeleitet wurde. Die folgende Tabelle enthält die Gesammtergebnisse von sechs Versuchsreihen, in derselben Weise zusammengestellt wie bei atmosphärischer Luft.

	p_3	p_2	p_1	Druckdiff.	z	$10^8 \cdot A$
1. Reihe	1048	890	742	158	0,00177	1120
2. „	849	721	601	128	0,00134	1047
3. „	754	640	533	114	0,00100	877
4. „	623	529	441	94	0,00067	713
5. „	501	425	354	76	0,00040	526
6. „	381	323	269	58	0,00023	397

C. Schweflige Säure.

Das Gas wurde durch Erhitzen von Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt und durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet.

Die Resultate der Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die beiden ersten Columnen enthalten auf gleicher Horizontalreihe die zusammengehörigen Druckdifferenzen, die dritte Columnne enthält den Quotienten derselben, die vierte den mit Rücksicht auf die veränderliche Temperatur der Umgebung corrigirten Werth von $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ und die fünfte den aus den Angaben der dritten und vierten Columnne berechneten Werth von z . Dabei sind immer diejenigen Versuche zu einem Mittelwerth vereinigt, für welche $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ den gleichen Werth hatte; die Reihenfolge der Versuche ist in Folge dessen hier eine andere, als sie in Wirklichkeit war. Am Kopfe einer jeden Tabelle findet man noch die Drucke angegeben, zwischen welchen die Compressionen stattfanden.

I. Grenzdrucke: 1017 mm. 867 mm. 725 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_2}$	k
141,66	291,75	0,48556	2,06943	0,00499
62	66	557	"	
62	62	563	"	
64	64	567	"	
66	66	570	"	
61	57	568	"	
62	59	570	"	
64	70	557	"	
64	54	583	2,06944	0,00507
64	66	564	"	
63	64	563	"	
63	62	567	"	
61	62	560	"	
62	61	565	"	
66	66	570	"	
71	71	579	"	
63	63	565	"	
64	66	564	"	
65	73	555	"	
74	78	578	"	
66	60	580	"	
62	65	558	"	
67	74	560	"	

II. Grenzdrucke: 806 mm. 686 mm. 573 mm.

112,68	232,27	0,48512	2,06941	0,00391
70	28	519	2,06942	0,00406
80	51	514	2,06944	0,00384
83	60	508	"	
81	55	510	"	
81	57	506	"	
83	60	508	"	
82	60	504	"	
80	52	512	"	
79	55	502	"	
80	58	500	2,06945	0,00384
72	41	501	"	
86	62	517	"	
83	57	515	"	
81	52	517	"	
80	57	502	"	
79	46	520	"	
74	44	503	"	
82	58	508	"	
76	50	499	"	
72	38	507	"	
74	44	503	"	
76	52	495	"	
82	53	519	"	
86	59	523	2,06946	0,00416

III. Grenzdrucke: 706 mm. 601 mm. 502 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
98,96	204,08	0,48491	2,06944	0,00349
99	10	501	2,06945	
96	06	496	"	
98	07	503	"	
98	12	491	"	
99	14	491	"	
99,00	11	503	"	
02	20	491	"	
98,97	08	496	"	
93	02	491	"	
92	203,99	492	"	0,00352
93	204,02	491	"	
96	08	491	"	
90	01	478	"	
98	14	486	"	
99	18	482	"	
96	06	496	"	
96	10	486	"	
98	11	494	"	
92	00	490	"	
99	13	493	"	0,00362
99,05	23	499	2,06946	
98,91	203,98	490	"	
99,00	204,12	501	"	

IV. Grenzdrucke: 602 mm. 512 mm. 427 mm.

84,52	174,88	0,48470	2,06945	0,00303
56	45	472	"	
53	41	466	"	
52	39	466	"	
54	44	464	2,06946	
53	44	458	"	
53	42	464	"	0,00293
54	41	472	"	
50	33	471	"	
51	39	460	"	
54	46	458	"	
43	19	464	"	0,00283
52	39	467	"	
54	45	461	"	
50	37	460	"	
53	44	458	2,06947	
51	36	469	"	
48	34	457	"	0,00283
51	42	452	"	
49	37	454	"	
47	34	452	"	
49	38	452	"	
42	16	472	"	

V. Grenzdrucke: 505 mm. 429 mm. 358 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_2}$	k
71,03	146,53	0,48475	2,06943	0,00315
04	57	469	2,06944	
01	67	415	"	
09	69	463	"	
05	65	449	"	
06	65	456	"	
09	71	456	"	
08	68	459	"	
11	78	447	"	
05	70	432	"	
06	74	426	"	0,00253
10	78	439	"	
06	69	424	"	
23	94	476	"	
08	74	439	"	
09	75	443	"	
12	80	447	"	
08	74	440	"	
01	66	418	"	
16	91	438	2,06945	0,00230
70,98	57	428	"	
71,06	74	426	2,06946	0,00216

VI. Grenzdrucke: 441 mm. 375 mm. 313 mm.

62,17	128,46	0,48397	2,06945	0,00161
14	38	403	"	
13	36	403	"	
10	32	395	"	
11	34	395	2,06946	
23	56	405	"	
20	52	397	"	
12	39	384	"	
20	54	390	"	
22	49	424	"	
12	31	414	"	0,00174
16	46	389	"	
12	31	414	"	
21	52	405	"	
17	47	393	"	
21	53	401	"	
20	46	420	"	
22	49	424	"	
27	58	429	"	
19	45	416	"	
14	40	396	"	0,00189
62,28	128,61	0,48425	2,06947	
22	54	405	"	
19	43	423	"	
14	38	403	"	
17	41	415	"	
21	52	405	"	

VII. Grenzdrucke: 361,5 mm. 307 mm. 256 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_2}$	k
51,03	105,43	0,48402	2,06946	0,00166
51,05	52	379	2,06949	
51,04	47	393	"	
51,08	50	417	"	
51,03	39	420	"	0,00171
51,09	52	417	"	
51,06	46	417	"	
51,04	43	411	"	
51,02	48	369	"	0,00121
51,04	45	403	"	
51,12	59	414	"	
51,08	57	385	2,06950	
51,03	46	388	"	0,00135
51,08	62	362	"	
51,04	54	361	"	
51,01	42	388	"	
51,04	53	366	"	0,00135
51,05	44	415	"	
51,10	66	363	"	
51,06	51	394	"	
51,06	53	385	"	0,00143
50,99	43	364	"	
50,95	32	376	2,06951	
51,08	55	394	"	
51,03	45	393	"	0,00143
51,09	55	404	"	
51,00	44	369	"	
51,06	54	380	"	

Mit Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Werthe von k ergeben sich aus diesen sieben Versuchsreihen für k und A folgende Mittelwerthe:

Reihe	Druckdifferenz	k	$10^8 \cdot A$
1	150 mm	0,00504	3360
2	119,7 "	0,00386	3228
3	105,1 "	0,00353	3359
4	89,9 "	0,00291	3237
5	75,6 "	0,00252	3333
6	66,2 "	0,00175	2644
7	54,4 "	0,00143	2630

D. Wasserstoff.

Der zu den Versuchen benutzte Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid entwickelt. Um

das Gas zu trocknen, wurde es in concentrirte Schwefelsäure geleitet und passirte dann noch zwei Trockenröhren, von denen die eine mit Phosphorsäureanhydrid, die andere mit Aetzkali gefüllt war. Wie die nachstehenden Tabellen erkennen lassen, war die Abweichung des Wasserstoffes vom Boyle'schen Gesetze so gering, dass es nicht gelang, den Sinn derselben festzustellen.

I. Grenzdrucke: 865 mm. 734 mm. 611 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_2}$	k
122,82	254,16	0,48324	2,06949	+0,00002
85	24	320	"	
93	32	337	2,06950	
85	25	318	"	+0,00020
89	24	336	"	
84	22	320	2,06951	
86	25	322	"	-0,00001
89	33	318	"	
88	31	319	2,06952	
90	28	332	"	+0,00016
88	22	336	"	
90	32	325	"	
87	27	323	2,06953	+0,00008
85	23	322	"	
83	13	334	"	
81	10	332	"	

II. Grenzdrucke: 777 mm. 659 mm. 549 mm.

110,26	228,18	0,48322	2,06946	0,00000
17	02	316	2,06948	-0,00008
19	07	314	"	
22	12	316	"	
24	14	321	"	
26	21	315	"	
34	33	325	"	
29	27	315	"	-0,00016
27	24	313	2,06950	
27	23	316	"	
33	37	313	"	
30	31	311	"	-0,00012
29	30	309	2,06951	
26	18	322	"	
13	227,97	313	"	+0,00001
28	228,22	321	2,06952	
30	26	321	"	

III. Grenzdrucke: 669 mm. 567 mm. 472 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
95,02	196,66	0,48317	2,06945	-0,00010
00	56	331	2,06946	
94,88	34	325	"	
95	53	313	"	
89	42	310	"	
94	48	321	2,06947	+0,00012
96	50	326	"	
96	46	335	"	
95,01	56	336	2,06948	
94,94	48	321	"	
96	50	326	"	+0,00015
95,02	62	327	"	
00	54	336	"	
94,98	54	326	"	

IV. Grenzdrucke: 534 mm. 453 mm. 377 mm.

75,70	156,71	0,48306	2,06948	-0,00007
76,04	157,33	332	"	
75,76	156,80	316	"	
87	157,00	325	2,06949	
79	156,82	329	2,06950	
81	94	305	"	-0,00006
80	90	311	2,06952	
85	157,01	309	"	
72	156,74	311	"	
78	88	306	"	
79	84	324	"	-0,00013
84	94	324	"	

V. Grenzdrucke: 450 mm. 382 mm. 318 mm.

63,84	132,15	0,48309	2,06948	-0,00013
86	20	305	"	
87	22	306	"	
85	14	320	"	
87	18	320	"	
88	19	325	"	
88	20	321	"	
83	14	305	2,06949	
85	20	298	"	
89	25	310	"	
86	20	305	"	-0,00016
84	16	305	"	
84	17	302	"	
86	21	302	"	
89	21	325	"	
87	23	302	"	
93	26	336	"	
90	20	336	"	
89	19	332	"	
86	14	328	2,06950	
90	24	321	"	+0,00008
87	17	325	"	

VI. Grenzdrucke: 351 mm. 298 mm. 248 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
49,83	103,10	0,48330	2,06949	+0,00018
79	02	330	2,06950	
84	11	337	"	
85	16	323	"	
82	10	322	"	+0,00016
82	07	336	"	
88	19	337	"	
79	06	312	"	
85	14	333	"	
84	12	332	"	
80	04	331	"	-0,00007
90	25	329	"	
84	12	332	2,06951	
77	03	306	"	
77	02	311	"	
78	02	320	"	

Die folgende Tabelle enthält die mittleren Werthe von k und A für Wasserstoff.

Reihe	Druckdifferenz	k	$10^3 \cdot A$
1	131 mm	+0,00010	+ 76
2	118 "	-0,00009	- 76
3	101,5 "	+0,00007	+ 69
4	81 "	-0,00009	-111
5	68 "	-0,00012	-176
6	53 "	+0,00010	+188

Um von der Zusammendrückbarkeit der untersuchten Gase ein anschaulicheres Bild zu geben, als es die vorstehenden Versuchsreihen vermögen, habe ich aus den Elementen derselben für verschiedene Drucke zwischen 250 und 1000 mm den Werth des Productes aus Druck und Volumen berechnet. Dieses Product wäre für ein ideales Gas bei allen Drucken eine Constante, für die wirklichen Gase aber ist es mit dem Drucke veränderlich, und der Grad seiner Zu- und Abnahme kann als Maass der Abweichung des Gases vom Boyle'schen Gesetze betrachtet werden. Die für Luft, Kohlensäure und schweflige Säure gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; der Anfangsdruck beträgt 1000 mm, das Anfangsvolumen 10 Volumeneinheiten.

Druck in mm	$p \cdot v$		
	Luft	Kohlensäure	schwefl. Säure
1000	10000	10000	10000
900	10000,4	10011	10033,6
800	10000,8	10022,4	10067
700	10001	10033	10100
600	10000	10042,4	10133
500	9998,3	10052	10166,4
400	9996	10057	10198
300	9991	10061	10225
250	9988	10063	10251

Für Luft nimmt das Product aus Druck und Volumen mit abnehmendem Drucke zunächst etwas zu, dann ab, für die beiden anderen Gase nimmt es fortwährend zu, und zwar bei niedrigen Drucken langsamer als bei höheren.

Ehe ich diese Ergebnisse weiter bespreche, möchte ich zuvor noch zeigen, in welcher Weise die Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetze den Werth mancher Grösse beeinflusst, die man gewöhnlich als Constante zu betrachten pflegt. Zu dem Ende gebe ich in der folgenden Tabelle die auf atmosphärische Luft bezogenen Dichtigkeiten der Kohlensäure und schwefligen Säure, berechnet auf Grund der Resultate vorliegender Versuche. Für die Dichtigkeit der Kohlensäure unter Atmosphärendruck ist die Zahl 1,5291, für diejenige der schwefligen Säure die Zahl 2,230 angenommen.

Druck in mm	Dichtigkeit der	
	Kohlensäure	schwefl. Säure
760	1,5291	2,2300
700	1,5282	2,2256
600	1,5266	2,2181
500	1,5250	2,2104
400	1,5239	2,2031
300	1,5224	2,1962
250	1,5217	2,1899

Wie man sieht, nehmen die Dichten der beiden Gase mit dem Drucke ab.

7. Ueberblickt man die für das Product aus Druck und Volumen hergestellten Reihen oder auch die Tabellen, welche die Mittelwerthe von k und A enthalten, so bemerkt man, dass bei zunehmender Dichte in dem Druckgebiete zwischen

250 und 700 mm die Elasticität der atmosphärischen Luft stets höher, diejenige der Kohlensäure und schwefligen Säure stets niedriger ist, als sie nach dem Boyle'schen Gesetze sein müsste. Während also die beiden letzten Gase auch bei den niedrigsten Drucken dieser Versuche noch in demselben Sinne vom Boyle'schen Gesetze abweichen, wie bei sehr viel höheren, hat die atmosphärische Luft, welche erwiesenermassen bei Drucken über einer Atmosphäre stärker comprimierbar ist, als das Boyle'sche Gesetz verlangt, ihr Verhalten beim Uebergang von hohen Drucken zu niedrigen geändert, und es wird daher dieses Gas in der Nähe eines bestimmten Druckes, der nicht sehr viel von dem atmosphärischen Drucke verschieden sein kann, dem genannten Gesetze mit grosser Annäherung folgen.

Da bei atmosphärischer Luft k mit abnehmendem Drucke sich rasch vergrössert, so könnte man vielleicht geneigt sein, hieraus zu schliessen, dass für dieses Gas die Proportionalität zwischen der Grösse der Abweichung und der Druckdifferenz auch nicht einmal annähernd gewahrt bleibt, und dass infolgedessen die zur Berechnung von k und A abgeleiteten Formeln für atmosphärische Luft ihre Gültigkeit verlieren. Dieser Schluss scheint mir jedoch mit Rücksicht auf den grossen Einfluss der Beobachtungsfehler bei den niedrigen Drucken nicht statthaft; aber selbst wenn auch die Voraussetzung einer angenäherten Proportionalität zwischen Abweichung und Druckdifferenz nicht mehr bestände, so würde hierdurch doch nur der absolute Werth, nicht aber das Vorzeichen von k unrichtig werden. Man darf daher aus den Versuchen wenigstens schliessen, dass die atmosphärische Luft bei niedrigen Drucken in negativem Sinne vom Boyle'schen Gesetze abweicht. Wahrscheinlich ist es dabei, dass der absolute Werth der Abweichung grösser wird, wenn der Druck abnimmt.

Bei der Kohlensäure ist, wie man aus dem langsamen Abnehmen von A ersieht, die Abweichung innerhalb der Grenzen eines einzelnen Versuches schon mit hinreichender Genauigkeit der Druckdifferenz proportional; je kleiner aber die Drucke werden, um so schneller fällt der Werth von k

im Verhältniss zur Druckdifferenz, ein Umstand, der darauf hinzudeuten scheint, dass auch für die Kohlensäure ein noch endlich grosser Druck existirt, bei welchem die positiven Abweichungen in negative übergehen. Der Druck, bei dem dieser Uebergang stattfinden würde, müsste jedenfalls unter 200 mm liegen.

Eine ähnliche Erscheinung, wenn auch weniger stark ausgeprägt, bietet die schweflige Säure. Auch hier kann man aus dem raschen Abnehmen von A bei den Versuchen der zwei letzten Reihen schliessen, dass das Gas den Zustand eines idealen zu erreichen strebt, noch ehe der Druck unendlich klein wird. Im Druckbereiche der fünf ersten Reihen aber findet die Proportionalität zwischen Abweichung und Druckdifferenz nicht nur innerhalb der Grenzen eines einzelnen Versuches, sondern im ganzen Intervalle von 1000 mm bis herab zu 350 mm statt; denn die geringen Schwankungen von A sind offenbar nur durch Beobachtungsfehler hervorgerufen. — Es ist dieses Verhalten gerade bei der schwefligen Säure sehr merkwürdig, da der höchste hier angewendete Druck nicht mehr weit von dem Condensationsdrucke entfernt war, und man eigentlich eine rasche Zunahme der Zusammendrückbarkeit bei Annäherung an den Verflüssigungspunkt erwarten sollte.

Für den Wasserstoff haben die Beobachtungen zu keinem positiven Resultate geführt, indem es nicht, wie bei den übrigen Gasen, gelang, den Sinn der Abweichung festzustellen. Aus der ersten, dritten und sechsten Reihe ergaben sich positive, aus der zweiten, vierten und fünften negative Werthe von k . Absolut genommen waren diese Werthe alle kleiner als der kleinste Werth von k bei atmosphärischer Luft, sodass die Versuche wenigstens beweisen, dass auch bei niedrigen Drucken der Wasserstoff weniger von dem Boyle'schen Gesetze abweicht als die atmosphärische Luft.

Zum Schlusse fasse ich die wichtigsten aus diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate kurz also zusammen:

1) Bei mittleren Temperaturen definirt das Boyle'sche Gesetz im allgemeinen nicht den Grenzzustand, welchem sich die Gase bei fortgesetzter Verdünnung nähern, sondern den

Uebergang von positiven Abweichungen zu negativen. Dieser Uebergang kann sowohl bei hohen, als auch bei niedrigen Drucken stattfinden, aber immer nur in kleinen, eigentlich unendlich kleinen Druckintervallen, weil jede endlich grosse Veränderung des Volumens auch die Kräfte verändert, welche zwischen den Molecülen des Gases thätig sind.

2) Bei atmosphärischer Luft von 0° findet ein solcher Zeichenwechsel der Abweichung unter einem Drucke statt, der wenig kleiner ist als der atmosphärische. Wenn auch für die Kohlensäure und schweflige Säure ein Zustand existirt, der den Uebergang von positiven Abweichungen zu negativen vermittelt, so tritt derselbe bei Drucken ein, die jedenfalls beträchtlich kleiner sind als die niedrigsten bei diesen Versuchen.

3) Die Abweichung des Wasserstoffes vom Boyle'schen Gesetze ist bei niedrigen Drucken so gering, dass man dieses Gas ohne merklichen Fehler als ein ideales betrachten kann.

Speyer, im April 1888.

IV. *Zur Frage über die electriche Leitungsfähigkeit hoch evacuirter Räume;* von K. Wesendonck.

(Hierzu Taf. IV Fig. 7—10.)

Im Repert. der Physik, 19. p. 119. 120. 1883, sind Versuche von Krajewitsch beschrieben, deren Hr. G. Wiedemann¹⁾ in seinem Werke über Electricität an hervorragender Stelle Erwähnung thut, was mich schon vor ca. drei Jahren veranlasste, eine Wiederholung derselben anzustellen. Krajewitsch experimentirte mit einer Glasröhre, in deren Enden Bleiröhren als Electroden eingekittet waren, während eine dritte solche an einer zwischen den Enden gelegenen Stelle sich befand. Der Abstand *ab* (Fig. 7) betrug 330 mm,

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 4. p. 592. 1885.