in dem Intervall von 13 bis 30° nicht möglich, ausser durch sehr grosse Häufung von Beobachtungen sichere Zahlen für die Temperaturzunahme zu gewinnen. Bei Flüssigkeiten zeigen sich noch mehr wie bei Gasen zuweilen unvermeidbare Schwankungen, die sich nur durch Mittelwerthe aus grossen Reihen von Beobachtungen eliminiren liessen. Mit Wasser habe ich überhaupt keine gut übereinstimmenden Beobachtungen erzielen können. Zum Schluss stelle ich für die untersuchten Flüssigkeiten die gefundenen Zahlen von k und a^2 zusammen, wobei die Ordnung der Flüssigkeiten die der k ist. Die Zahlen beziehen sich auf die Temperatur 13° und haben als Einheiten Centimeter, Gramm, Minute.

	k	a^2
KClO ₃ -Lösung	0,0695	0,0692
NaCl-Lösung	0,0671	0,0714
Glycerin	0,0382	0,0523
Alkohol	0,0327	0,0661
Aether	0,0227	0,0575
Petroleum	0,0213	0,0534
Terpentinöl	0,0195	0,0506
Schwefelkohlenstoff	0,0160	0,0529

Die Untersuchungen werden von anderer Seite im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

München, März 1885.

II. Die Genauigkeit der Wägungsmethode für die Bestimmung der relativen Dampfspannung und die Anwendung derselben zum Vergleiche von chemischer Affinität und mechanischer Adhäsion; von W. Müller-Erzbach.

Aus der Gewichtsabnahme wasserhaltiger Verbindungen im Vergleiche zu der des unverbundenen Wassers konnte ich die relativen Verdampfungsgeschwindigkeiten und daraus die Dampfspannungen mit unter einander gut übereinstim-

menden Resultaten bestimmen.¹⁾ Die in einer verschlossenen Flasche gegebene Verdampfungsatmosphäre wird durch Schwefelsäure trocken gehalten, und es erschien zur grösseren Genauigkeit erforderlich, den mittleren Gegendruck des während des Vorganges noch unabsorbirt in dem Versuchsgefässe vorhandenen Wasserdampfes zu ermitteln. Nach früheren Beobachtungen war derselbe zwar gering und auf die vorher erwähnten Vergleiche der Dampfspannungen ohne merklichen Einfluss, aber er durfte natürlich von vornherein nicht vernachlässigt werden. Um nun die entsprechende Correctur auszuführen, habe ich die von Regnault²⁾ über die Dampfspannungen der verschieden concentrirten Schwefelsäuren angegebenen Zahlen benutzt. Ich ermittelte die Gewichtsverluste von destillirtem Wasser und verdünnter Schwefelsäure in offenen und gleich grossen Glasröhren, welche in der durch concentrirte Schwefelsäure trocken gehaltenen Luft aufgestellt waren. Die so gefundene relative Spannung der verdünnten Schwefelsäure sei r , die von Regnault für dieselbe Temperatur beobachtete absolute Spannung der Schwefelsäure s_1 und des Wassers s , der Gegendruck des in der Versuchsflasche nicht absorbirten Wasserdampfes x , so ergibt sich die Gleichung $(s_1 - x)/(s - x) = r$, aus welcher dann für das benutzte Gefäss und die angewandte Temperatur der mittlere Gegendruck berechnet werden kann. Die nach dieser Rechnung erhaltenen Werthe für x zeigten sich von der Höhe der benutzten Flaschen nur wenig abhängig, aber sie nahmen bedeutend zu, wenn durch häufigeres Oeffnen des Versuchsgefässes die Feuchtigkeit der äusseren Luft öfter eindringen konnte. Bei sechstägigem Verschluss und einer mittleren Temperatur von 6° C. berechnete sich der Gegendruck in einer Flasche von 7 cm Durchmesser auf weniger als $\frac{1}{4}$ mm, während er bei täglichem Oeffnen und einer Temperatur von 20° über 1 mm ausmachte. Nachstehend sind nun zunächst die nach beiden Methoden erhaltenen Beobachtungswerthe ohne Berechnung des Gegendruckes zusammengestellt. Die Concentration der von mir benutzten Schwefelsäure wurde am Anfange des

1) W. Müller-Erbach, Wied. Ann. 23. p. 607. 1884.

2) Regnault Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 129. 1845.

Versuches nach dem specifischen Gewichte und zur Controle am Schluss durch chemische Analyse bestimmt, sodass sie als zuverlässig ermittelt angesehen werden darf.

Mittlerer Gehalt von H_2SO_4 in Procenten	Versuchedauer	Mittlere Temperatur (annähernd)	Relative Dampfspannung nach der Gewichtsabnahme	Dieselbe nach Regnault
19,9	4 Tage	$19\frac{1}{2}^{\circ} C.$	0,89	—
21,4	6 "	$16\frac{1}{4}$	0,87	—
25,4	7 "	$15\frac{1}{2}$	0,82	0,83
28,1	6 "	$13\frac{2}{3}$	0,76	0,79
31,1	4 "	$12\frac{1}{4}$	0,70	0,735
35,2	5 "	15	0,66	0,67
39,1	4 "	$15\frac{1}{2}$	0,59	0,59
43,4	6 "	$14\frac{1}{2}$	0,49	0,48
48,36	6 "	$14\frac{1}{2}$	0,39	0,40
53,6	$6\frac{1}{4}$ "	$14\frac{1}{4}$	0,28	0,30
57,8	$5\frac{3}{4}$ "	$13\frac{2}{3}$	0,195	0,21
61,7	7 "	$13\frac{2}{3}$	0,15	0,16
64,1	8 "	$13\frac{1}{4}$	0,09 (0,12)	0,135
66,3	5 "	$13\frac{1}{2}$	0,08 (0,11)	0,11
68,2	8 "	10	0,057 (0,098)	0,09
70,0	7 "	6	0,045 (0,09)	0,075

Die von mir gefundenen Zahlen sind allgemein etwas kleiner, als die Angaben von Regnault, und das erkläre ich mir durch die Wirkung des Gegendruckes der restirenden Feuchtigkeit, weil dadurch der kleinere Zähler des Bruches für die relative Spannung verhältnissmässig stärker verringert wird als der Nenner. Trotzdem ist die Uebereinstimmung beider Versuchsreihen für die Schwefelsäure bis zu einem Gehalt von 62 Proc. eine ganz befriedigende. Erst bei stärkerer Concentration wird durch die Abnahme der Dampfspannung jener Fehler für eine genaue Bestimmung zu beträchtlich. Nimmt man den nach Regnault's Angabe für den Versuch mit der 66procentigen Schwefelsäure gefundenen Gegendruck von 0,4 mm für die vier letzten Versuche allgemein an, so erhält man die eingeklammerten Werthe 0,12 — 0,11 — 0,098 und 0,09, welche von den entsprechenden Messungen Regnault's schon nicht stärker abweichen, als die einzelnen Beobachtungen desselben unter einander. Doch lässt die Wägungsmethode wahrscheinlich noch eine grössere Genauigkeit zu, wenn man durch Vergrösserung der Oberfläche von der absorbirenden Schwefelsäure den Gegendruck

vermindert, seine mit sinkender Temperatur vermuthlich stattfindende Abnahme bestimmt und mit berücksichtigt. Da von der Schwefelsäure weniger verdunstet als vom Wasser, so muss die Entfernung von der Oberfläche der Flüssigkeiten bis zum offenem Ende der Röhre bei jeder Wägung neu gemessen und in Rechnung gebracht werden, wenn die Röhren am geschlossenen Ende nicht stark erweitert sind. Auch ist es für genaue Versuche sogar bei ganz gleich erscheinenden Röhren unerlässlich, den Wasserverlust durch die Verdunstung wenigstens eine Woche lang zu vergleichen, da bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaassregel ziemlich bedeutende Abweichungen entstehen können, selbst wenn die beiden Messröhren unmittelbar hinter einander aus demselben Stück genommen sind. Das Ausmessen der Röhren mit Quecksilber allein bietet, besonders wegen der Abweichungen im Querschnitt an der geschlossenen Seite, durchaus nicht genügende Sicherheit.

Gewöhnlich habe ich, um den Druck des abströmenden Dampfes gleichmässig zu erhalten, am geschlossenen Ende kugelförmig aufgeblasene Versuchsröhren benutzt. Sind diese Erweiterungen von grösserem Querschnitt, so können die Veränderungen im Abstände der verdunstenden Flüssigkeit von dem offenen Ende der Röhren ganz unberücksichtigt bleiben, weil dann allein die Länge der engeren eigentlichen Röhre entscheidet. So hatte ich, um die Verminderung der Dampfspannung durch aufgelöstes Kochsalz zu bestimmen, 2 Röhren von 8,9 mm Durchmesser und 98 mm Länge hinter der Erweiterung. Die kugelförmige Erweiterung in der einen war bei einem Durchmesser von 19 mm fast doppelt so gross als in der anderen mit 15 mm Durchmesser, aber trotzdem verloren beide in 26 Tagen fast gleiche Wassermengen, die erste $389\frac{1}{2}$ mg, die zweite $386\frac{1}{2}$ mg, sodass in diesem Falle nur eine geringe Correctur wegen ungleicher Verdunstung erforderlich wurde. Meine so wesentlich vereinfachte und recht bequeme Methode war von dem Fehler, der die barometrischen Vergleichen von Salzlösung und Wasser störenden ungleichen Luftabsorption frei, und es erschien mir deshalb von Interesse, nach derselben die von Hrn. Wüll-

ner¹⁾ angegebene Formel für die Verminderung der Dampfspannung einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Das Resultat dieser Prüfung ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle, in welcher die mittlere Temperatur nach der Verdunstung des reinen Wassers bestimmt ist.

Mittlerer Gehalt von NaCl auf 100 Wasser	Mittlere Temperatur	Gewichtsverlust des Wassers	Gewichtsverlust der Kochsalzlösung	Beobachtete Verminderung der Dampfspannung	Nach Wüllner's Formel berechnet	Nach Wüllner's Beobacht. bei 19,9° für d. vorstehenden Temp. ber.
7,86	11 $\frac{1}{3}$ ⁰	102 mg	97 mg	0,49 mm	0,47 mm	0,73
8,55	13 $\frac{1}{2}$	195 "	187 "	0,46 "	0,57 "	0,89
9,51	12	116,5 "	111 "	0,49 "	0,59 "	0,86
10,07	8 $\frac{4}{5}$	72 "	69,5 "	0,33 "	0,51 "	0,72
10,53	6	98 "	90,5 "	0,53 "	0,44 "	0,54
11,89	12 $\frac{1}{5}$	179 "	165 "	0,82 "	0,75 "	1,02
13,42	12 $\frac{1}{2}$	106 "	96,5 "	0,97 "	0,87 "	1,17
15,10	13 $\frac{3}{5}$	146,5 "	131,5 "	1,20 "	1,05 "	1,51
17,55	13 $\frac{4}{5}$	131 "	116 "	1,35 "	1,24 "	1,91
20,89	14 $\frac{1}{4}$	152,5 "	131 "	1,70 "	1,51 "	2,22
25,28	13 $\frac{8}{9}$	115 "	96 "	1,95 "	1,78 "	2,37 (bis 2,58)
31,78	13 $\frac{1}{5}$	190 "	144 "	2,73 "	2,17 "	2,86
36 gesätt.	13 $\frac{7}{8}$	181 "	134 "	3,05 "	2,53 "	3,28

Aus dieser Vergleichung ergibt sich mit aller Bestimmtheit, dass die für die Spannungsverminderung durch Chlor-natrium von Hrn. Wüllner für die Spannkraft T und 1 Proc. Salz abgeleitete Formel $V = 0,006 T$ bei niederen Temperaturen mit meinen Beobachtungen besser übereinstimmt als mit denjenigen der barometrischen Methode. Die aus Wüllner's Beobachtungen berechneten Abweichungen sind sämmtlich positiv und in keinem einzigen Falle geringer als bei den von mir gefundenen Zahlen, die bald über, bald unter dem Formelwerth stehen. Die Formel erscheint aber noch den Beobachtungen in höherer Temperatur durchaus berechtigt, und man wird deshalb darauf hingewiesen, dass für derartige geringere Spannungsdifferenzen bei gewöhnlicher Lufttemperatur die Wägungsmethode gegenüber der barometrischen nicht nur bequemer ist, sondern auch genauer und zuverlässiger. Für die Messung ganz geringer Spannungen ist sie ausserdem die einzige überhaupt mögliche.

1) Wüllner, Pogg. Ann. 103. p. 529. 1858.

Dass die Dampfspannung des gebundenen Wassers, welche für die chemische Verwandtschaft desselben einen brauchbaren Maassstab¹⁾ abgibt, trotzdem nicht direct die Energie der Anziehung nach Quecksilberhöhen bestimmen lässt, folgt schon daraus, dass der die Verdampfung aufhebende Druck des in der Atmosphäre vorhandenen Wassers nicht durch den Druck eines anderen Gases ersetzt werden kann, sondern er muss gerade vom Wasserdampf ausgeübt werden. Daher kann man natürlich auch eine Quecksilbersäule nicht an seine Stelle setzen. Indirect hat Hr. van't Hoff²⁾ in einer interessanten Weise die Ermittlung des der chemischen Anziehung äquivalenten mechanischen Druckes dadurch versucht, dass er die Verminderung der Spannkraft des Wassers in einer Lösung mit dem endosmotischen Druck des durch eine poröse Wand in die Lösung eindringenden Wassers vergleicht. Allerdings geht er dabei von der nicht unbedenklichen Annahme aus, dass bei den zu Grunde liegenden Versuchen von Hrn. Pfeffer³⁾ die besonders hergestellte poröse Scheidewand als ein durch seine chemische Beschaffenheit den Vorgang gar nicht beeinflussendes Sieb angesehen werden könnte, und deshalb ist die Vergleichung nicht einwurfsfrei. Die abgeleitete Gleichung heisst $D = 10,5 T \log Se/Sz$, wobei D den gesuchten Druck in Atmosphären bedeutet, Se den Dampfdruck des reinen Wasser, Sz den der Salzlösung und T die vom absoluten Nullpunkt an gezählte Temperatur. Für eine einprocentige Zuckerlösung erhält Hr. van't Hoff nach der von ihm aus der Gefrierpunktserniedrigung gefolgerten Dampfspannung dieser Lösung für verschiedene Temperaturen nach seiner Formel Zahlenwerthe, welche mit Pfeffer's Beobachtungen hinreichend übereinstimmen, benutzt man jedoch in der Formel die von Hrn. Wüllner an der Zuckerlösung direct beobachtete Dampfspannung, so werden die Resultate um $\frac{1}{3}$ höher. Freilich gehen auch die letztgenannten Abweichungen nicht wesentlich über die

1) Müller-Erbach, Wied. Ann. 23. p. 612. 1884.

2) Van't Hoff, Études de dynamique chimique, p. 181. 1884.

3) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig, p. 85. 1877.

Grenze der Versuchsfehler hinaus, aber es ist doch unter solchen Umständen nicht zu übersehen, dass nach der gegenwärtigen Kenntniss jener Constanten eine genauere experimentelle Prüfung der Formel unmöglich ist. Obgleich hiernach der der Dampfspannung entsprechende mechanische Werth der chemischen Verwandtschaft mit Bestimmtheit noch nicht anzugeben ist, so konnte dagegen die relative Grösse der Verwandtschaften bei allen durch Dissociation zersetzbaren Wasserverbindungen aus den Spannungsunterschieden mit Sicherheit abgeleitet werden, weil die Resultate durch die vorliegenden Erfahrungen sowohl bei der Zerlegung der Salze als auch bei ihrer Bildung bestätigt wurden.

In ähnlicher Weise lassen sich die Dampfspannungen benutzen, um die Stärke der Adhäsion bei der Absorption von Wasserdampf zu messen, und es wird dadurch möglich, die Kraft der Absorption mit der der Affinität in eigentlichen chemischen Verbindungen direct zu vergleichen. Das Resultat dieser Vergleichung veranschaulicht einerseits das vielfach analoge Verhalten beider Kräfte, und andererseits bestätigt es durch bestimmte Angaben die aus früheren Versuchen abgeleiteten Folgerungen über die starke Anziehung, welche feste Körper auf die sie berührenden Gasschichten ausüben. Meine bisherigen Versuche beschränkten sich zwar hauptsächlich auf die Absorption von Wasserdampf unterhalb seines Siedepunktes, aber die Aufnahme desselben erfolgt genau unter den bekannten Erscheinungen der Absorption, anfangs viel lebhafter, wird sie in baldiger Abnahme von einer gewissen Grenze an fast unmerklich, und deshalb liegt kein Grund vor, diese Adhäsion des Wasserdampfes von der Absorption der für gewöhnlich gasförmigen Stoffe zu unterscheiden. Schwefelkohlenstoff wird unter analogen Erscheinungen unterhalb seines Siedepunktes absorbirt, die Aufnahme seines Dampfes erfolgte nach den bis jetzt angestellten Beobachtungen nur wesentlich schneller und in grösseren Mengen. Auch Aetherdampf verhält sich ähnlich, und alle diese Dämpfe gewähren für das Studium der Absorption den grossen Vortheil, dass die Einzelheiten des Vorganges an den Gewichtsveränderun-

gen leicht verfolgt werden können. Wie bei der Bildung und Zerlegung der wasserhaltigen Salze habe ich die Grösse der Absorptionskraft auf zweierlei Weise bestimmt, erstens aus der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme in einem mit Wasserdampf nahezu gesättigten Raume, und zweitens aus der Geschwindigkeit der Verdunstung des aufgenommenen Wassers in einer durch concentrirte Schwefelsäure trocken gehaltener Atmosphäre. Bei dieser Verdunstung erwies sich die Dampfspannung nicht constant wie bei der Zersetzung der Salze innerhalb bestimmter Grenzen der Zusammensetzung, sondern sie nahm stetig ab, aber dennoch liessen sich für die nacheinander abgegebenen Wassermengen mittlere Spannungen ermitteln, die denjenigen gewisser wasserhaltigen Molecülverbindungen gleich gesetzt werden konnten. Werden aber die auf der einen Seite durch Absorption und auf der anderen durch chemische Verwandtschaft gebildeten wasserhaltigen Stoffe unter gleicher Spannung des verdunstenden Wassers zerlegt, so ist die Annahme begründet, dass die Anziehungskräfte in beiden Fällen sich ebenfalls gleich sind. Die Absorption, welche auf der Anziehung heterogener Stoffe beruht, und welche ich als eine Vorstufe der chemischen Verbindung bezeichnen möchte, lässt sich demnach auch mit der Affinität durch dasselbe Maass messen, und es ist unbedenklich, dieses zunächst der Dampfspannung entnommene Maass durch eine bekannte chemische Verwandtschaft zu ersetzen. Nur muss man, um möglichst zahlreiche Fälle vergleichen zu können, eine Verbindung wählen, die zahlreiche Abstufungen der Verwandtschaft unterscheiden lässt, z. B. die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser. Wenn die relative Spannung einer Schwefelsäure von gegebenem Procentgehalt mit der Spannung eines absorbirten Dampfes oder eines durch Dissociation sich zersetzenden Salzes übereinstimmt, so sind die mit solcher Spannung verdunstenden Wassermengen als durch gleich grosse Anziehungskräfte gebunden anzusehen. Die neun letzten Molecüle Wasser der krystallisirten Soda z. B. verdampfen nach meinen Versuchen mit der relativen Spannung 0,67, welche nach Regnault's Messungen auch der 35,4procentigen Schwefelsäure eigen-

thümlich ist. Daher sehe ich die chemische Affinität jener 9 Molecüle Krystallwasser und der aus der 35,4procentigen Schwefelsäure zuerst verdampfenden Wassermenge als gleich gross an. In derselben Weise findet man dann die Verwandtschaft des kohlensauren Natrons mit dem ersten Wassermolecül fast gleich mit der der 85procentigen Schwefelsäure.

Da der Wasserdampf von einigen Oxyden sehr lebhaft und in beträchtlicher Menge angezogen wird, so möchte ich nach meinen Versuchen vorschlagen, die besonders hygroskopischen Pulver, wie namentlich Thonerde, nur nach dem Erhitzen in einer Glasröhre zu wägen, da sie in einem offenen Tiegel kaum vor der Aufnahme erheblicher Wassermengen geschützt werden können. Ob die einzelnen Metalloxyde den Wasserdampf stärker oder schwächer anziehen, suchte ich zunächst mit Proben, wie ich sie käuflich haben konnte, durch Vorversuche festzustellen, machte sich dabei ein stärkeres Absorptionsvermögen bemerklich, so führte ich dann die weiteren Versuche mit möglichst rein dargestellten Präparaten aus.

0,389 g von schwach ausgeglühtem Kupferoxyd nahmen in einer 65 mm langen Glasröhre von 7 mm Durchmesser in 24 Stunden aus ganz feucht gehaltener Luft 3 mg Wasserdampf auf, am folgenden Tage $1\frac{1}{2}$ mg und dann in 3 Tagen noch $\frac{1}{2}$ mg, im ganzen 5 mg. Im Vergleiche mit anderen Oxyden war es weniger, als ich erwartet hatte, und bei einer anderen Darstellungsmethode ist das Kupferoxyd auch vielleicht hygroskopischer. In die durch concentrirte Schwefelsäure ausgetrocknete Flasche gebracht, verlor die Röhre in den drei ersten Stunden 2 mg mit einer Spannung, die von der des freien Wassers nicht merklich abwich, in den folgenden 3 Stunden gab sie unter etwas geringerer Spannung $1\frac{1}{2}$ mg ab, aber von den letzten $1\frac{1}{2}$ mg verdunstete selbst in 4 Tagen keine irgend erkennbare Menge, während sie beim schwachen Glühen leicht verdampften. Der letzte Rest des Wassers ist demnach fester gebunden als das Wasser in 80procentiger Schwefelsäure oder als das zweite Molecül Wasser in der Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

1,250 g Bleiglätte nahmen in 2 Tagen nur $2\frac{1}{2}$ mg Wasser auf, von denen sich $1\frac{1}{2}$ mg fester gebunden erwiesen.

0,260 g Zinkoxyd wurden in dem analogen Versuche selbst bei längerer Berührung mit ganz feuchter Luft nur $2\frac{1}{2}$ mg schwerer, dagegen zeigten sich Eisenoxyd und besonders Thonerde viel hygroskopischer, und sie wurden deshalb einer genaueren Untersuchung unterworfen. Das käuflich erhaltene Aluminiumoxyd fand ich nach schwachem Erhitzen viel hygroskopischer als nach vollem Rothglühen, aber dieser Unterschied war fast unmerklich, als ich das möglichst rein dargestellte Oxyd verwandte. Ich hatte dazu das durch kohlen-saures Natron gefällte Hydrat sorgfältig ausgewaschen durch Salzsäure gelöst, nach dem Fällen mit Ammoniak wieder gut ausgewaschen und erhitzt. Trotzdem es dabei hell rothglühend geworden war, blieb seine Absorptionskraft nach der Lebhaftigkeit der Aufnahme von Wasserdampf zu schliessen, fast ebenso gross wie die eines anderen, das bei einer nicht über 400° C. hinausgehenden Temperatur dargestellt war. Auch hat ja H. Rose¹⁾ bereits angegeben, dass die Schwierigkeit, die Thonerde genau zu wägen, erst durch das Glühen im Porzellanofen beseitigt werden könnte. Vielleicht ist bei dem nicht vollständig ausgewaschenen Aluminiumoxyd das an der Oberfläche haftende kohlen-saure Natron oder ein anderes in der Glühhitze schmelzendes Salz die Ursache, dass das von demselben dadurch überzogene Pulver seine Anziehung zum Wasserdampf verloren hat. Die meisten Versuche machte ich mit dem Oxyde, welches eine Stunde lang bei ungefähr 400° erhitzt war, aber doch noch $15\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthielt, welche es beim Erhitzen bis zur vollen Rothgluth verlor. Wurde es mit nachher absorbirtem Wasser nur auf 300° erwärmt, so war dieses Wasser in kurzer Zeit verschwunden, während, wie bemerkt, das chemisch gebundene zurückblieb. Die Absorptionsgeschwindigkeit konnte nach den für gleiche Zeitabschnitte bestimmten Gewichtszunahmen an gleichmässig feuchter Luft ermittelt werden. Sie nahm im allgemeinen mit zunehmender Dicke der Absorptionsschicht ab, doch war sie ausserdem wie die

1) H. Rose, Pogg. Ann. 74. p. 430. 1848.

Dichte des in der feuchten Luft vorhandenen Wasserdampfes von der Temperatur innerhalb ziemlich enger Grenzen stark abhängig. Das Absorptionsvermögen scheint in diesen Grenzen der gewöhnlichen Luftwärme mit steigender Temperatur weniger abzunehmen, als die Dampfdichte zunimmt, wenigstens wurde wiederholt bei höherer Temperatur eine relativ grössere Gewichtszunahme beobachtet. Damit nicht durch Temperaturdifferenzen an der Innenwand der Glasröhre oder an der Thonerde selbst Wasserdampf verdichtet würde, war die Versuchsflasche oben bloß mit dickem Papier zugebunden, sodass die Luft nur bis ungefähr zu 97 Proc. mit Feuchtigkeit gesättigt war. Diese Vorsichtsmaassregel war vollständig ausreichend, um für die Wasseraufnahme einen bestimmten Abschluss herbeizuführen. Die Gewichtszunahme betrug nun beispielsweise bei 280 mg Thonerde am ersten Tage $7\frac{1}{2}$ mg, am zweiten $6\frac{1}{2}$ mg, nach 2 Wochen noch täglich 3 mg, nach 4 Wochen 2 mg, nach 5 Wochen 1 mg, nach 54 Tagen $\frac{1}{2}$ mg und nach 59 Tagen war im Laufe von 5 Tagen nichts mehr aufgenommen. Im ganzen hatte die wasserhaltige Thonerde $44\frac{1}{3}$ Proc. ihres Gewichts an Wasser gebunden, durch stärkeres Glühen mehr entwässert 48,9 Proc., ganz wasserfreies und $\frac{1}{2}$ Stunde rothglühend erhaltenes Aluminiumoxyd aber 47,3 Proc., während in den vorhergehenden Versuchen auf 100 Theile des wasserfrei gerechneten Oxyds über 52 und über 53 Gewichtstheile Wasser absorbirt waren. Man könnte diesen grösseren Procentsatz dem Umstande zuschreiben, dass die absorbirenden Oxyde weniger stark erhitzt waren, aber ich bin der Meinung, dass man nicht so ohne weiteres vergleichen darf, sondern dass es näher liegt, im ersten Falle nicht das Aluminiumoxyd allein, sondern sein Hydrat als absorbirenden Körper anzusehen. Vielleicht wird ein Theil des zuerst absorbirten Wassers bei längerer Berührung fester gebunden¹⁾ und dringt in die oberste Schicht der Thonerde hinein, sodass dadurch nachher eine neue schwächere Absorption möglich ist. Bei einer solchen Annahme liesse sich die auffallend lange Dauer des Absorptionsvorganges erklären, doch hätte man nach dem analogen

1) Neesen, Verhandl. d. phys. Ges. in Berlin. 1885. p. 32.

Verhalten des Schwefelkohlenstoffes zu Thonerde und Eisen-oxyd jedenfalls nur eine geringe Menge von Wasser als in das Innere der festen Körper eingedrungen anzusehen. Die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffes und des gewöhnlichen Aethers brauchen übrigens zur Absorption durch Thonerde viel weniger Zeit, denn das Gewicht wurde bei ähnlicher Versuchsanordnung schon nach wenigen Tagen ziemlich constant, die Absorption von Schwefelkohlenstoff durch Eisen-oxyd dauert dagegen wieder länger, und es scheint demnach jene Verlängerung des Vorganges von dem chemischen Verhalten der Dampfbestandtheile zu der absorbirenden festen Substanz abhängig zu sein. Ob dabei, wie in Bunsen's Versuchen, eine adhärende Wasserschicht von Einfluss ist, habe ich bisher nicht untersucht.¹⁾

Die durch die Ungleichheit in der Geschwindigkeit der Wasseraufnahmeschon angezeigte Verschiedenheit in der Stärke der Wasseranziehung erkennt man aus der relativen Dampfspannung in der nachstehenden Tabelle mit voller Bestimmtheit.

<i>a</i>	<i>W</i>	<i>s</i>	<i>w</i>	<i>a</i>	<i>W</i>	<i>s</i>	<i>w</i>
0,280 ¹⁾	0,124	0,77	42,5	—	—	(0,0017)	(7,2)
—	—	0,60	38,9	—	—	(in 3 Tagen nichts verloren)	(7,0)
(0,129 ¹⁾	(0,0565)	0,55 (0,55)	35,7 (34,5)	0,176 ²⁾	0,086	0,73	46,0
—	—	0,51	32,5	—	—	0,60	40,4
—	—	0,47 (0,48)	29,4 (29,1)	—	—	0,55	35,9
—	—	0,44	23,9	—	—	0,51	30,7
—	—	0,38	19,3	—	—	0,44	26,1
—	—	0,29 (0,26)	17,2 (17,4)	—	—	0,22	16,5
—	—	0,21	14,3	—	—	0,09	12,9
—	—	0,11 (0,12)	13,2 (13,6)	—	—	0,05	12,5
—	—	0,08	11,4	—	—	0,03	10,8
—	—	0,05	10,2	—	—	0,014	9,4
—	—	0,025 (0,03)	9,3 (11,1)	—	—	0,003	9,1
—	—	0,014	8,6	—	—	0,003	8,6
—	—	0,006 (0,005)	8,0 (7,5)	—	—	—	—

1) Mit 15 $\frac{1}{2}$ Proc. Hydratwasser. 2) Mit 8 $\frac{1}{2}$ Proc. Hydratwasser.

In dieser Tabelle ist *a* das Gewicht der Thonerde in Grammen, *W* das Gewicht des absorbirten Wassers in Grammen, *s* die relative Dampfspannung und *w* der der Dampfspannung entsprechende mittlere Wassergehalt in Procenten. Der mitt-

1) R. Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 321.

lere Wassergehalt ist dabei nach der Formel $((p_1 + p_2)/2a)$ 100 berechnet, wenn a das Gewicht der Thonerde, p_1 und p_2 das Anfangs- und Endgewicht des Wassers bezeichnen.

Die eingeklammerten Werthe in der ersten Versuchsreihe beziehen sich auf 0,129 g einer Thonerde von gleichem Gehalt an Hydratwasser ($15\frac{1}{2}$ Proc.). Das geringere Gewicht lässt stärkere Abweichungen zu, und es sind deshalb die nicht eingeklammerten Zahlen als die genaueren anzusehen. Auch die Abweichungen bei dem letzten Versuche können auf denselben Grund zurückgeführt werden, und so findet sich in allen Versuchsreihen eine ganz befriedigende Uebereinstimmung. Vom letzten Fünftel des absorbirten Wassers an zeigte sich eine rasche Abnahme der Dampfspannung, und die letzten 8 Proc. sind fester gebunden als das letzte Wasser der 84 procentigen Schwefelsäure, sodass unter dieser Grenze die weitere Wasserabscheidung durch concentrirte Schwefelsäure ganz wie bei den festesten chemischen Verbindungen unmöglich wird. Dass die Anziehung zwischen absorbirten Gasen oder Dämpfen und festen Körpern sehr stark ist, konnte nach früheren Versuchen nicht auffallen, nachdem z. B. Jamin und Bertrand¹⁾ festgestellt hatten, dass die Luftpumpe einen beträchtlichen Theil des absorbirten Gases dem pulverisirten Glase nicht zu entziehen vermag, dass aber die Wasseranziehung noch über die des Chlorcalciums zum zweiten Wassermolecül hinausgeht, war mir eine unerwartete und interessante Thatsache. Die in meinen Versuchen zuerst beobachtete grösste Dampfspannung war ungefähr der der 30 procentigen Schwefelsäure gleich, doch ist dieses Resultat der Durchschnitt unter sich verschiedener Spannungen, sodass man den Anfangswerth jedenfalls höher annehmen muss.

Reines Eisenoxyd absorbirte 3 Proc. an Wasserdampf, von denen 0,3 bis 0,4 Proc. so fest gebunden waren, dass in 3 Tagen keine bestimmbare Gewichtsmenge an die ganz trockene Luft abgegeben wurde.

Mit zunehmender Entfernung von der absorbirenden Oberfläche nimmt die Anziehung des absorbirten Wassers

1) Jamin u. Bertrand, *Compt. rend.* **36.** p. 994. 1852.

ab, doch erfolgt diese Abnahme nach einer annähernden Berechnung der Entferungsverhältnisse, die ich später mittheilen will, wenigstens für das letzte Drittel des Wassers nicht schneller, sondern wesentlich langsamer als nach dem Quadrate der Entfernung. Absorbirter Schwefelkohlenstoff oder Aether liessen ebenfalls eine zunehmende Dampfspannung in den obersten Schichten erkennen; aber zu weiteren Schlüssen über das Gesetz der Abnahme gaben die bisherigen Versuchsergebnisse dieser Absorptionen keine Berechtigung.

Allotropische Modificationen derselben Verbindung absorbiren ganz ungleiche Mengen von Dämpfen, ein in Säuren leicht lösliches Eisenoxyd, z. B. das fünffache Gewicht von Schwefelkohlenstoff im Vergleiche zu dem schwer löslichen *caput mortuum*. Die Absorption hat demnach mit dem chemischen Process grosse Aehnlichkeit, aber sie unterscheidet sich davon wesentlich in zwei Punkten, die durch Absorption vereinigten Stoffe sind in ihren einzelnen Theilen mit sehr ungleicher Festigkeit verbunden, und die verdichteten Gase oder Dämpfe liegen erweislich¹⁾ wenigstens grösstentheils an der Oberfläche der festen Körper. Die Anziehung ist in beiden Vorgängen anscheinend gleichartig und theilweise von grosser Intensität, aber es fehlt bei der Absorption durch feste Substanzen die leichte Beweglichkeit der Molecüle, und deshalb ist die wirksame Molecularkraft nicht im Stande, auch in das Innere der festen Körper die Gruppierung der heterogenen Wassertheilchen weiter zu tragen.

Die wichtigsten der vorstehend mitgetheilten Ergebnisse sind demnach die folgenden:

1. Durch den Gewichtsverlust bei dem Verdampfen können geringe Unterschiede in der Dampfspannung von unverbundenem und von chemisch gebundenem Wasser sicherer und genauer erkannt werden als durch barometrische Messung.

2. Für die Bestimmung ganz geringer Dampfspannungen ist die Wägungsmethode die allein brauchbare.

3. Einzelne Metalloxyde absorbiren beträchtliche Mengen

1) W. Müller-Erbach, Verhandl. d. phys. Ges. in Berl. 1882. p. 33.

von Wasserdampf, und die Anziehung derselben kann nach der Dampfspannung mit der chemischen Verbindung verglichen werden.

4. Von reiner Thonerde werden 8 Proc. an absorbirtem Wasser fester gebunden als das Wasser in der 84 procen-tigen Schwefelsäure.

Bremen, im April 1885.

**III. Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel;
von Sigmund von Wroblewski.¹⁾**

(Hierzu Taf. IV Fig. 1 u. 2.)

§ 1. Allgemeine Bemerkungen über das Giessen der verflüssigten Gase.

Die Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase und die genaue Ermittlung der Verflüssigungsbedingungen hat die Darstellung dieser Gase als Flüssigkeiten in grösseren Mengen und ihre Benutzung als Kältemittel möglich gemacht. Hiermit war auch die Möglichkeit geboten, die Temperaturerniedrigungen hervorzubringen, die alle bis jetzt erreichbaren Kältegrade bei weitem übertreffen, uns zu dem Temperaturminimum, welches mit den irdischen Stoffen überhaupt zu erreichen ist, führen und uns nur unweit von dem absoluten Nullpunkt stehen lassen.

In der vorliegenden Abhandlung will ich einen Theil der Methoden der Darstellung und Benutzung dieses Kältemittels so vollständig beschreiben, dass jeder im Stande sein wird, diese Versuche nachzumachen und sich dieser neuen Kältequelle zu bedienen.

Zu diesem Zwecke beginne ich mit einigen Bemerkungen

1) Auszug des Hrn. Verf. aus der in der Sitzung am 12. März 1885 der Wiener Akademie der Wissenschaften vorgelegten und im 91. Bande der Wien. Ber. veröffentlichten Abhandlung.