umfassen, so geben sie doch ein ziemlich getreues Bild derselben in großen Zügen und dürften wohl dazu beitragen, die Annahme wahrscheinlich zu machen, daß die Absorption des Lichtes herrührt von den Oscillationen, die die Aetherbewegung innerhalb der Molecüle hervorruft.

Berlin, den 17. Juni 1870.

V. *Nachtrag zu den Untersuchungen über das Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz; von Dr. Hermann Herwig.*

---

§. 1.

Zu den in diesen Annalen (Bd. 137, S. 19 und 592) gedruckten beiden Abhandlungen erlaube ich mir noch einiges Nachträgliche zu veröffentlichen, da ich wohl erst über einige Zeit meine Untersuchungen weiter werde verfolgen können und dieses dann mit einem neuen Apparate und in größerem Maafsstabe zu thun gedenke. Die jetzt zu machenden Mittheilungen schliefsen sich den früheren unmittelbar an und wurden bereits auszüglich am 2. August 1869 in einer Sitzung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn vorgetragen.

Zunächst untersuchte ich in dem früheren Apparate und nach der gewohnten Methode das Aethylbromid C_2H_5Br , wobei es mir durch zweckmäfsige Befestigungen an dem Apparate gelang, bis zu etwas höheren Drucken die Versuche auszudehnen. Das Präparat hatte Hr. Prof. Kekulé die Güte, in ganz besonderer Reinheit speciell für diese Untersuchung herstellen zu lassen. In der folgenden Tabelle sind, wie früher, die zusammengehörigen Volumen v in Cubikcentimetern und Drucke p in Millimetern Queck-

Tabelle I. — Aethylbromid.

16°,2			25°			35°			43°		
<i>v</i>	<i>p</i>	<i>p v</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>p v</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>p v</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>p v</i>
20,78	334		19,4	474,7		17,94	689,51		20,39	904,21	
45,49	334,5		19,9	474,82		21,85	688,2		32,62	895,96	
75,46	332,7		23,25	474,8		41,32	680,45		34,11	894,27	
86,69	331,3		49,63	471,25		44,13	678,85		34,31	894,56	
90,29	327,75	29593	62,95	469,47		46,07	674,16	31058	35,6	891,51	31738
104,19	285,89	29787	64,85	466,23	30235	48,33	642,69	31093	36,47	878,23	32029
117,95	252,62	29797	65,85	462,66	30466	58,30	540,44	31508	41,14	777,83	32000
134,53	221,72	29828	83,08	369,88	30730	81,23	391,26	31783	59,77	544,19	32526
143,18	208,82	29899	98,17	313,99	30825	107,47	297,55	31977	78,68	415,78	32714
			108,84	282,99	30801	131,36	243,86	32034	92,55	354,09	32771
			118,84	259,10	30791	152,55	210,35	32090	103,47	317,96	32899
			130,39	237,16	30923	160,25	200,63	32151	112,35	292,88	32905
			139,4	221,73	30909	170,63	188,69	32196	128,17	256,745	32907
			149,04	208,65	31097	182,79	176,35	32235	137,2	240,07	32937
			159,17	195,29	31085	186,62	172,35	32165	146,48	225,07	32968
			170,97	182,17	31147	199,22	162,03	32279	152,08	216,91	32988
			178,15	174,80	31140	208,25	154,80	32238	159,99	206,01	32959
			183,52	169,83	31167				172,76	191,08	33010
									183,63	179,78	33014
									191,70	172,495	33067
									196,34	168,785	33129
									203,96	161,98	33036
									208,19	158,93	33088

Tabelle III. — Schwefelkohlenstoff

40°					50°				
v	p	$p v$		Dampfdichte	v	p	$p v$		Dampfdichte
11,35	614,509				18,92	856,64			
11,64	614,3				26,66	856,383			
21,62	614,685								
35,5	614,479				28,57	821,444	23469		2,7498
36,46	614,281				37,53	632,004	23719		2,7209
					44,58	532,985	23760		2,7162
38,11	599,198	22835		2,7387	61,39	390,332	23962		2,6933
43,3	530,218	22958		2,7240	80,43	299,012	24050		2,6834
56,95	405,219	23077		2,7100	104,2	231,574	24130		2,6745
76,64	303,304	23245		2,6904	131,68	183,694	24189		2,6680
88,99	262,097	23324		2,6813	149,77	161,779	24230	Mittel 24239	2,6625
105,72	220,834	23347		2,6786	149,87	161,885	24262		
122,29	191,575	23428		2,6694	149,92	161,712	24244		
135,42	173,232	23459		2,6658	151,69	159,659	24219		
148,43	157,968	23444			159,77	151,602	24221	24242	2,6622
148,84	157,62	23461			159,97	151,704	24268		
149,44	157,281	23504	Mittel 23476	2,6639	159,97	151,504	24236		
149,94	156,638	23486			160,07	151,104	24187		
151,25	155,453	23512			160,96	150,942	24296		
155,7	150,613	23451							
160,24	146,862	23533			166,75	145,395	24245		
160,64	146,473	23529	23525		174,61	139,259	24316	24289	2,6570
161,09	145,813	23489			184,2	131,976	24310		
161,53	145,783	23548			193,32	125,678	24296		
166,32	141,399	23517			201,28	120,614	24277		
175,08	134,338	23520		2,6587					
184,06	127,77	23517	23520						
188,65	124,607	23507							
195,74	120,359	23560							
203,25	115,608	23498							

silberhöhe bei 0°, sowie die Producte $p v$ für vier Temperaturen angegeben. Die während der Versuche in der Röhre neben dem Dampfe vorhandene Luftmenge betrug 0,29 Cubikcentim. bei 760^{mm} Druck und 0°. Das angewandte Gewicht Aethylbromid war 0,1822 Gramm.

(Siehe Tabelle I).

In den über dem ersten Horizontalstriche für jede Temperatur verzeichneten Volumen war merklich Flüssigkeit niedergeschlagen und also gesättigter Dampf vorhanden. Man sieht, daß auch hier wieder, wie beim Aethyläther und beim Wasser, eine besondere Adhäsion des Dampfes an den Wänden des Apparates auftritt; der schon gesättigte Dampf wächst noch in seiner Spannung, wenn das Volumen abnimmt.

Die drei letzten Temperaturen haben schließlic in verschiedenen Volumen constante Producte $p v$, d. h. constante Dampfdichten ergeben. Bezeichnet man diese constanten Producte mit $P V$, während p_1 und v_1 Spannung und Volumen gerade an der Sättigungsgränze bedeuten, und berechnet man mit der in den vorigen Abhandlungen verwandten Relation $\frac{P V}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a + t}$ die Volumen v_1 des rein gesättigten Dampfes für diese Temperaturen, so erhält man folgendes:

Tabelle II.

Temperatur	25	35	43
$P V$	31151	32229	33080
Dampfdichte	3,753	3,749	3,747
Mittlere Dampfdichte 3,750			
$P V$ nach dem Mittel corrigirt	31176	32220	33054
$0,0595 \sqrt{a + t}$	1,02715	1,044225	1,057696
Daraus $p_1 v_1$	30352	30855	31251
p_1	474,8	689,5	904
v_1	63,9	44,8	34,6

Diese Berechnung muß natürlich die durch die Adhäsion hervorgerufenen Störungen ausschließen und deshalb sind die größten Werthe der Spannungen als die Werthe der p_1 angenommen, welche an der Sättigungsgränze ohne eine derartige Störung stattfinden würden. Es ist vorauszusetzen, daß diese größten Spannungswerthe, die in den kleinsten Volumen beobachtet wurden, die wirklichen Maximalspannungen des Dampfes vorstellen; für die Temperatur 25° zeigen die Zahlen der Tabelle I. dieses sogar direct.

Die berechneten v_1 entsprechen durchaus den Volumen, in denen zuerst Thau an den Wänden des Apparates gesehen wurde, und man kann auch trotz der störenden Adhäsion aus dem Verlaufe der Spannungen in der Nähe dieser Volumen, d. h. eben oberhalb und unterhalb der ersten Horizontalstriche in der Tabelle I, deutlich über die Lage der Gränzvolumen urtheilen. So tritt bei 25° zwischen den um 13 Ckcentm. unterschiedenen Volumen 49,63 und 62,95 eine Spannungsdifferenz (in Folge der Adhäsion) von $1,8^{\text{mm}}$ hervor, während zwischen dem Volumen 62,95 und dem um kaum 2 Ckcentm. größeren 64,85 eine Spannungsdifferenz von $3,2^{\text{mm}}$ besteht; folglich wird hier die Gränze zwischen 62,95 und 64,85 zu suchen seyn, warauf auch der zuerst gesehene Thau hinwies. Die obige Berechnung hat 63,9 als Gränzvolumen ergeben. Ebenso deutlich sind die Verhältnisse bei 35° und 43° .

Für die Temperatur $16^\circ,2$ sind keine constanten Producte PV erreicht worden. Das Product, welches dem für die drei höheren Temperaturen gültigen Mittel 3,750 der constanten Dampfdichten (der Unterschied dieses Mittels von der theoretischen Dichte 3,766 beträgt nur etwa $\frac{1}{240}$) entsprechen würde, ist 30253. Berechnet man hiermit und mit $p_1 = 334,5$ nach der Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a+t}$ das Gränzvolum v_1 , so findet sich dafür der Werth 89,4.

Es zeigt sich die Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a+t}$ also auch beim Aethylbromid innerhalb der untersuchten Tem-

peraturen wieder bestätigt und so ist für die Stützung der in der zweiten Abhandlung ausgesprochenen Vermuthung, daß diese Relation mit derselben Constanten 0,0595 vielleicht für alle Dämpfe gelten möchte, zu den früheren fünf noch ein sechster Dampf hinzugetreten.

Was das angenäherte Eintreten des vollkommenen Gaszustandes betrifft, so ist für das Aethylbromid ganz dasselbe zu sagen, wie früher für den Aethyläther. Sind P_1 und V_1 Druck und Volumen, wobei für jede Temperatur der Dampf zuerst angenähert in den vollkommenen Gaszustand eintritt, so wachsen die V_1 mit der Temperatur und die P_1 nehmen damit ab. Schärfer noch habe ich diese auffallenden Verhältnisse für einige Temperaturen beim Schwefelkohlenstoffdampf festzustellen gesucht.

§. 2.

Der hier angewandte Schwefelkohlenstoff war derselbe, der zu der in meiner ersten Abhandlung besprochenen Untersuchung gedient hatte. Er war seit jener Zeit möglichst sorgfältig verschlossen und durchaus vor Licht geschützt aufbewahrt worden. Daß keine Veränderung mit ihm vorgefallen war, zeigten auf das Entscheidendste einige Spannungsmessungen, die ich ganz unter den früheren Umständen wiederum machte und die genau zu den frühern Resultaten führten. Die hier zu gebenden Zahlen sind also direct mit den damals gewonnenen zu vergleichen, vorausgesetzt natürlich, daß beide Reihen auf gleiche Gewichtsmengen bezogen werden. Die frühere Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff betrug 0,0717 Gramm, die jetzige 0,0928 Gramm. Dabei will ich bemerken, daß das frühere Gewicht wohl um eine Kleinigkeit anders genommen werden dürfte, da die schließliche constante Dampfdichte damals zu 2,682 gefunden wurde und jetzt zu 2,658 und die jetzige Wägung besonders scharf controllirt wurde. Um damals statt der Dampfdichte 2,682 die Dichte 2,658 zu erhalten, hätte statt des Gewichtes 0,0717 angenommen werden müssen 0,0711, und ein solcher aus zwei Wägungen herührender Fehler liegt ja nicht außer den Grenzen der Möglichkeit.

Die neuen Reihen für den Schwefelkohlenstoff beziehen sich auf die Temperaturen 40° und 50° , sie gehen also zu höheren Drucken hinauf, als es früher möglich war. Mit Absicht nahm ich diese Messungen in derselben Röhre vor, worin auch die für das Aethylbromid gemacht waren. Die Röhre nämlich, worin die drei ersten durch Adhäsion nicht gestörten Dämpfe (erste Adhandlung) gemessen waren, zerbrach nach diesen Messungen, so dafs es nöthig wurde, für die weiteren Dämpfe, bei denen die Adhäsion in das Spiel trat, neue Röhren zu wählen. Und so wäre es möglich gewesen, dafs es wesentlich von der mehr oder weniger guten Beschaffenheit des Glases abgehangen hätte, dafs in dem einen Falle die Adhäsion auftrat, in dem anderen nicht. Die folgende Tabelle III. zeigt indessen, dafs in der Röhre, worin das Aethylbromid bedeutend durch die Adhäsion gestört war, der Schwefelkohlenstoff ebenso wenig eine Spur einer solchen Störung erkennen liefs, wie bei den früheren Versuchsreihen. Die Tabelle ist, wie gewöhnlich, eingerichtet, nur enthält sie auch noch die Werthe der Dampfdichten aufgeführt. Die Luftblase betrug 0,371 Cubikcentimeter bei 760^{mm} Druck und 0° .

(Siehe Tabelle III, S. 85.)

Die Volumen, welche unmittelbar über dem ersten Horizontalstriche stehen, sind möglichst genau an der Sättigungsgränze genommen; es war das ja hier, wo nicht durch Adhäsion Störungen verursacht wurden, sehr viel besser möglich.

Berechnet man nun mit der Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a + t}$ die Gränzvolumen v_1 , so erhält man folgende Resultate, wodurch also wiederum das scharfe Eintreten jener Relation dargethan wird.

	40°	50°
PV	23522	24289
$0,0595 \sqrt{a + t}$	1,052674	1,06933
$p_1 v_1$	22342	22715
p_1	614,45	856,5
v_1	36,4	26,5

Eine specielle Aufmerksamkeit habe ich hier auf das angenäherte Eintreten des vollkommenen Gaszustandes verwandt. Der Schwefelkohlenstoff hatte bei den früheren Versuchen bereits jene auffällige Art der Abhängigkeit der Drucke P_1 und der Volumen V_1 , bei denen in den verschiedenen Temperaturen der Dampf zuerst in den Gaszustand eintritt, von der Temperatur gezeigt. Die V_1 wuchsen mit der Temperatur, während die P_1 damit abnahmen, so daß der bei constantem Drucke oder bei constantem Volumen weiter erhitze Dampf immer größere Abweichungen vom Gaszustande annehmen konnte. Und damit im Zusammenhange mußte die Möglichkeit von kleineren Ausdehnungscoëfficienten, als 0,003663, sowohl für constanten Druck, als für constantes Volumen beim Schwefelkohlenstoffdampf angenommen werden. Der Schwefelkohlenstoffdampf ferner hat nach Regnault's Versuchen ¹⁾ eine specifische Wärme bei constantem Drucke ergeben, die mit der Temperatur wächst. Die von Regnault gefundenen Werthe sind:

0,1534 zwischen 80° und 147°

0,1602 „ 80° „ 193°

0,1613 „ 80° „ 229°.

Dieses wäre nicht möglich, wenn man annehmen wollte, der unter constantem Drucke erwärmte Dampf näherte sich immer mehr dem vollkommenen Gaszustande, da in diesem Falle sowohl die innere Disgregationsarbeit wie die äußere Arbeit mit steigender Temperatur kleiner werden müßten. Also auch hier weisen die Versuche auf jene überraschenden Verhältnisse hin.

Es würde nun für die Entscheidung dieser Verhältnisse genügen, bei zwei Temperaturen den angenäherten Eintritt des vollkommenen Gaszustandes zu kennen, wenn nämlich dieser Eintritt in der niederen Temperatur bei kleinerem Volumen und größerem Drucke erfolgte, als in der höheren Temperatur. Freilich wird der Uebergang eines Dampfes aus dem unregelmäßigen Zustande in den regelmäßigen Gaszustand ein allmählicher seyn und die Differenzen der

1) *Mém. de l'acad. tome XXVI, pag 183.*

Zahlen, auf welche es ankommt, können unmöglich groß ausfallen. Allein bis zu einem gewissen Grade läßt sich doch die Unsicherheit, die hierdurch in diese Untersuchung gebracht ist, durch Vervielfältigung der Messungen heben. Deshalb habe ich an den Stellen, welche die entscheidenden zu seyn schienen, eine Reihe von Messungen gemacht, die alle in der Tabelle III. angegeben sind. Diese sämtlichen Messungen wurden unabhängig von einander gemacht.

Das Resultat der Messungen scheint mir nun folgendes zu seyn. Bei 40° ist in der Nähe des Volumen 150 die schließliche constante Dampfdichte noch nicht erreicht, bei dem Volumen 160 ist sie hingegen erreicht, die vier in der Nähe von 160 gemachten Messungen reihen sich ganz zwischen die in den nachfolgenden größeren Volumen gemachten ein. Bei 50° zeigen fünf in der Nähe des Volumen 160 gemachte Messungen, daß dort noch nicht die Dampfdichte besteht, welche als Mittel für die fünf größeren Volumen von 166 bis 201 gefunden ist; und will man hier vielleicht die Messung für 166,75 ausschließen, da der dortige Werth von $p v$ noch mit dem für 160 genommenen Mittelwerthe $p v$ übereinstimmt, so ist der Unterschied zwischen der Dampfdichte für 160 und der schließlichen kleinsten Dampfdichte noch um so größer. Das Volumen 160 zeigt also bei 40° keine merkliche Abweichung vom regelmäßigen Gaszustand mehr, während bei 50° dort noch eine solche existirt. Es würde das ungefähre Eintreten des Gaszustandes bei 40° zwischen die Volumen 150 und 160, bei 50° etwa zwischen 160 und 170 zu legen seyn.

Hält man hierneben die in der ersten Abhandlung für den Schwefelkohlenstoff gefundenen Resultate, so würde sich folgende Tabelle für die Lage des zweiten Horizontalstriches, der dem Eintreten des Gaszustandes in den verschiedenen Temperaturen entspricht, ergeben, wobei die früheren Werthe auf die gegenwärtige Gewichtsmenge Dampf reducirt sind.

Temperatur	14°,2	20°,1	32°	35°,9	40°	50°
Volumen im unregelmäßigen Zustande	120,3	133,8	144,3	149,9	150	160
Volumen im regelmäßigen Gaszustande	138,1	159,7	164,3	165,3	160	170

Die früheren Messungen haben natürlich die Grenzen nicht so eng zu erreichen gesucht, man sieht indessen deutlich den übereinstimmenden Verlauf der damals und der jetzt gewonnenen Zahlen.

Noch möge folgende Zusammenstellung den Verlauf der veränderlichen Dampfdichten bei 40° und 50° zeigen, die Horizontalstriche deuten das Eintreten der constanten Dichten an.

v	Dichte bei	
	40°	50°
38	2,739	2,721
43	2,724	2,717
61	2,697	2,693
80	2,687	2,683
105	2,679	2,674
130	2,667	2,668
150	2,664	2,663
160	2,659	2,662
180	2,659	2,657

Die hier besprochenen Resultate, welche allerdings überraschend genug sind, scheinen mir um so beachtenswerther, als die verschiedenartigsten Versuche dahin geführt haben. Ich brauche außer an die erwähnte Regnault'sche Bestimmung der specifischen Wärmen des Schwefelkohlenstoffdampfes nur an die in der ersten Abhandlung besprochenen Versuche Hirn's zu erinnern, die sich auf die Ausdehnung des überhitzten Wasserdampfes beziehen.

Aachen, den 27. Mai 1870.