
I. *Ueber die Ausdehnungsverhältnisse überhitzter Dämpfe; von Dr. Hermann Herwig.*

§. 1.

In meinen früheren Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Dampfdichten ¹⁾ schien sich unter andern das Resultat herauszustellen, daß unter gewissen geringen Drucken Dämpfe in constantem Raum forterhitzt einen kleinern Ausdehnungscoëfficienten besitzen können, als den für vollkommene Gase geltenden 0,003663. Die damals gewonnenen Zahlen waren allerdings mehr geeignet, auf ein solches Verhalten der Dämpfe hinzuweisen, als es entschieden zu bestätigen, indem die in diesem Sinne verlaufenden Unterschiede der beobachteten Dampfdichten nur sehr geringe Werthe betrug ²⁾. Ich habe deshalb diesen immerhin noch fraglichen Punkt nach einer andern Methode weiter aufzuklären gesucht.

Das Verfahren bestand darin, die Druckausdehnung eines constanten Dampfvolomens mit der eines constanten Volumens trockener Luft direct zu vergleichen. Ueberhitzter Dampf und trockene Luft befanden sich in den beiden Schenkeln einer U-förmig gebogenen allerseits zugeschmolzenen Glasröhre und waren von einander durch eine ausgedehnte Quecksilberschicht getrennt. Die Herstellung solcher Röhren, in denen Dampf und Luft beliebige Drucke besitzen, ist sehr einfach. Man biegt eine weite, möglichst

1) Diese Ann., Bd. 137, S. 19 und 592, Bd. 141, S. 83.

2) Vgl. die Bemerkungen Bd. 141, S. 89.

cylindrische Röhre U-förmig, zieht sie an beiden Enden eng aus und füllt sie mit scharf erhitztem, ganz trockenem Quecksilber reichlich zur Hälfte an. Alsdann wird in die eine Seite eine Quantität Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden soll, eingesaugt und nun die Röhre mit Ausnahme ihrer capillaren Enden in ein geheiztes Wasserbad gebracht, um durch heftiges Sieden der Flüssigkeit aus dem einen Schenkel die Luft auszutreiben und ihn ausschliesslich mit einer gewissen Quantität Dampf zu füllen. Ist der gewünschte Grad der Füllung erreicht, so wird dieser Schenkel mit einer Stichflamme oben zugeschmolzen. Da das Sieden der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck erfolgt, so ist in den Fällen, wo man für die Versuche den halben Schenkel mit überhitztem Dampf von geringem Druck angefüllt haben will, nur ein entsprechender Bruchtheil des Schenkelraumes während des Auskochens frei vom Quecksilber zu halten, also die Röhre in geneigte Lage zu bringen. Man schmilzt in diesem Falle zu, sobald der kleine freigelassene Raum mit rein gesättigtem Dampfe unter Atmosphärendruck gefüllt ist. Handelt es sich umgekehrt um grössere Dampfdrucke, so ist der Dampfraum während des Auskochens grösser zu nehmen, man giebt der Röhre also die umgekehrte geneigte Lage; auch kann man zuschmelzen, bevor alle Flüssigkeit verdampft ist. In jedem Falle ist es leicht, den einen Schenkel mit der gerade gewünschten Quantität Dampf resp. Flüssigkeit gefüllt zu erhalten, und dass die Füllung luftfrei geschah, davon überzeugt man sich durch Erkaltenlassen der Röhre, wo dann der Dampf wieder flüssig wird und die ganze Hälfte der Röhre ausschliesslich von einer kleinen Quantität Flüssigkeit und von Quecksilber angefüllt seyn muß. Das war bei meinen Versuchen stets völlig erreicht.

Die so zur Hälfte gefüllte Röhre wird dann nach Zwischenbringung eines Trockenapparates mit ihrem andern Schenkel an der Luftpumpe befestigt, und wenn man diesen Schenkel nach mehrmaligem Auspumpen mit trockene-

ner Luft von der erforderlichen Dichtigkeit gefüllt hat, so schmilzt man ihn ebenfalls zu.

Man hat so eine ganz geschlossene Röhre, welche von einer gewissen Temperatur an für alle höheren Temperaturen einerseits überhitzten Dampf, andererseits trockene Luft, beides in fester Quantität enthält. Beide, Dampf und Luft, äufsern dann ihre Druckdifferenz für jede Temperatur durch die Niveaudifferenz des absperrenden Quecksilbers in der untern Röhrenhälfte und nehmen dabei bestimmte Räume ein. Ich zog nun zur Orientirung über diese Räume einige Diamantstriche auf der Röhre und stellte dieselbe alsdann von einem starken Messingstativ gehalten in ein großes Wasserbad, dessen vordere und hintere Wand durch planparallele Spiegelglasscheiben gebildet wurden. Das Bad stand auf einem festen Wandtische vor einem Fenster des Laboratoriums und wurde durch Gasflammen geheizt. Eine gleichmäßige Temperatur im Bade wurde durch einen Rührer mit doppeltem Rahmen hergestellt, welchen eine kleine Dampfmaschine etwa 20 bis 30 Mal in der Minute auf und ab bewegte.

Das Beobachtungsverfahren war nun das folgende. Ich stellte zunächst die höchste Temperatur im Bade her, welche während der Versuche mit der jedesmaligen Röhre überhaupt erreicht werden sollte, um allenfalls in den obern Quecksilberschichten noch zurückgehaltene einzelne Dampf- resp. Flüssigkeitstheilchen oder andererseits Lufttheilchen sich losreißen zu lassen. Auf diese Weise wurden die danach folgenden Beobachtungen sicher an constanten Dampf- und Luftmengen angestellt (soweit nicht die später zu besprechenden Adhäsionserscheinungen in's Spiel traten), wovon ich mich in vielen Fällen durch wiederholte Beobachtungsreihen mit sinkender und steigender Temperatur überzeugte.

Die Beobachtungen machte ich nun für eine Reihe von Temperaturen, deren jede unter lebhafter Thätigkeit des Rührers eine längere Zeit constant gehalten wurde, und

zwar wurde für jede Temperatur die Niveaudifferenz des Quecksilbers mit einem feinen Kathetometer abgelesen. Das Kathetometer, ein vorzügliches von Hrn. Schubart in Gent angefertigtes Exemplar, stand auf einer massiven steinernen Säule, welche direct auf das Gewölbe des Souterrains unseres Laboratoriums aufgesetzt ist. Es ist so auch die geringste Erschütterung des Kathetometers ausgeschlossen. Die Temperatur des Bades wurde an einem feinen Geißler'schen Normalthermometer, welches Zehntel Grade anzeigt, abgelesen. Die nachfolgende Berechnung zeigt übrigens, daß ein Ablesen der Temperatur auf Zehntel Grade eigentlich gar nicht nöthig gewesen wäre, daß es rücksichtlich der Temperatur vielmehr bei solchen Differenzbeobachtungen weit wesentlicher ist, eine gleiche Temperatur in allen Theilen der Röhre zu haben. Und das war dem Gesagten zufolge bei der sehr vollkommenen Wirksamkeit des Rührapparates stets erreicht.

Außer den Beobachtungen der Quecksilberniveaus war es dann nur noch nöthig, bei irgend einer der Beobachtungen gleichzeitig die Stellung derselben gegen die auf der Röhre gezogenen Diamantstriche zu notiren.

Nach Ausführung dieser Beobachtungen brach ich die zugeschmolzene capillare Spitze der Röhre auf der Dampfseite ab und brachte so diesen Theil der Röhre mit der äußern Luft in Communication. Es wurde dann, wiederum bei einer bestimmten Temperatur θ des Bades, der Druck p_0 der noch auf der andern Röhrenseite abgesperrten trockenen Luft bestimmt und die dabei stattfindende Stellung des Quecksilbers gegen die Diamantstriche notirt.

Schließlich wurden noch folgende Quecksilberwägungen ausgeführt:

- 1) Gewicht des Quecksilbers, welches die Röhre während der Versuche erfüllte; es sey W .
- 2) Gewicht des Quecksilbers, welches bei einer bestimmten Temperatur θ die ganze Röhre erfüllt; es sey x .
- 3) Gewicht des Quecksilbers, welches bei der Temperatur θ , den Raum erfüllt, den der Dampf während der-

jenigen Messung einnahm, wo man zugleich die Quecksilberstellung gegen die Diamantstriche notirte; es sey y .

4) Gewicht des Quecksilbers, welches bei der Temperatur θ_2 den Raum erfüllt, den die trockene Luft bei Bestimmung ihres Druckes gegen den äußern Luftdruck einnahm; es sey z .

5) Gewicht des Quecksilbers, welches die Länge von einem Millimeter in dem cylindrischen Röhrentheile bei der Temperatur θ_3 einnimmt; es sey u .

Mit diesen Daten ist die ganze Berechnung auszuführen.

§. 2.

Es bieten sich besonders zwei Formeln dar, nach denen man das Verhalten des überhitzten Dampfes zu beurtheilen versuchen kann. Sind p , v und t die zusammengehörigen Werthe von Druck, Volumen und Temperatur (Celsius) einer bestimmten Gewichtsmenge überhitzten Dampfes, so kann man entweder setzen

$$pv = \varphi (273 + t),$$

wo φ alsdann eine Veränderliche ist, deren Aenderungsgesetz aufgesucht werden muß, oder man kann setzen

$$pv = C(E + t),$$

wo alsdann E eine solche Veränderliche, C aber eine von der Gewichtsmenge des Dampfes abhängende Constante ist.

Letztere Formel legten Fairbairn und Tate¹⁾ ihren später zu besprechenden Beobachtungen des Wasserdampfes zu Grunde. Ich habe sie nicht gewählt, weil bei den Verhältnissen meiner Versuche die nach dieser Formel berechneten Resultate weniger scharf ausgeprägte Zahlen ergeben mußten, als die nach der ersten Formel berechneten. Man wird sich aus dem Folgenden leicht davon überzeugen.

Nimmt man also die Formel

$$pv = \varphi (273 + t),$$

so wird darin φ erst dann eine von der Gewichtsmenge Dampf abhängige Constante, wenn der Dampf das Ver-

1) *Philos. Transact. Lond. for 1862, pag. 591.*

halten eines vollkommenen Gases zeigt. Bei der gleichen Temperatur t gilt für die trockene Luft

$$PV = R(273 + t),$$

wo P und V Druck und Volumen und R eine von der angewandten Luftmenge abhängige Constante ist. Diese Gleichung setzt natürlich die volle Gültigkeit des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes voraus.

Aus beiden Gleichungen erhält man

$$p - P = (273 + t) \left(\frac{\varphi}{v} - \frac{R}{V} \right).$$

Setzt man

$$p - P = H$$

so erhält man

$$\varphi = v \left(\frac{H}{273 + t} + \frac{R}{V} \right)$$

und hiernach habe ich meine Beobachtungen berechnet.

H ist die auf 0° reducirte Niveaudifferenz der Quecksilbersäulen in der Röhre bei jedem Versuche und also das eigentliche Object der Messungen. In den Rechnungen ist H in Millimetern angegeben.

v , R und V ergeben sich in folgender Weise aus den Quecksilberwägungen.

Denkt man sich die Röhre in zwei genau gleiche Theile getheilt und ist W_2 das Volumen jedes Theiles bei 0° in Quecksilbergewicht von 0° ausgedrückt, so wird bei der Beobachtungstemperatur t daraus $W_2(1 + \beta t)$, wenn β der zu bestimmende Ausdehnungscoefficient des Glases ist. Befindet sich nun während der für die Temperatur t gemachten Beobachtung in der Dampfhälfte der Röhre das absperrende Quecksilbergewicht W_1 , so nimmt dieses den Raum $W_1(1 + \gamma t)$ ein, wo γ der bekannte Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers für diese Temperatur ist. Das Dampfvolumen v bei der Temperatur t ist offenbar gleich der Differenz

$$v = W_2(1 + \beta t) - W_1(1 + \gamma t).$$

Aus den im vorigen §. erwähnten Quecksilberwägungen erhält man aber

$$W_2 = \frac{x}{2} \cdot \frac{1 + \gamma \theta}{1 + \beta \theta}$$

$W_1(1 + \gamma t) = W_2(1 + \beta t) - y[1 + \gamma \theta_1][1 + \beta(t - \theta_1)]$,
wenn für die Temperatur t zunächst gerade diejenige Beobachtungstemperatur gewählt wird, wobei man zugleich die Quecksilberstellungen gegen die Diamantstriche notirt hatte.

Ebenso ist

$$V = W_2(1 + \beta t) - (W - W_1)(1 + \gamma t)$$

und endlich

$$R = \frac{\alpha p_0 z [1 + \gamma \theta_2][1 + \beta(\theta - \theta_2)]}{1 + \alpha \theta}$$

wo α der bekannte Werth 0,003663 ist.

Man sieht zugleich, alle Raumbestimmungen sind mit derselben Einheit, Quecksilber von 0°, ausgeführt.

Für irgend ein anderes t erhalten nun v und V nur in so weit andere Werthe, als W_1 zugleich mit t sich ändert, während W_2 und W für alle Werthe von t constant bleiben. Wegen der Cylindricität der Röhrentheile, die hier in Betracht kommen, ist aber zu setzen.

$$\frac{dW_1}{dt} = - \text{const.} \frac{dH}{dt}$$

d. h. nach No. 5 der obigen Quecksilberwägungen, wenn man bedenkt, daß H in Quecksilberhöhe von 0° angegeben ist,

$$\frac{dW_1}{dt} = -u(1 + \gamma \theta_3) \frac{dH}{dt} = -c \frac{dH}{dt}.$$

Sind also für eine Beobachtungsreihe W_2 , W , R und c einmal berechnet, so wird die übrige Rechnung mit den zwei Formeln

$$\varphi = [W_2(1 + \beta t) - W_1(1 + \gamma t)] \left\{ \frac{H}{273 + t} + \frac{R}{W_2(1 + \beta t) - (W - W_1)(1 + \gamma t)} \right\}$$

und $\frac{dW_1}{dt} = -c \frac{dH}{dt}$ ausgeführt.

Man wird nun aus dem Folgenden sehen, daß das erste Glied der rechtsstehenden Klammer für φ wegen des geringen Werthes von H in der größten Zahl meiner

Beobachtungsreihen das entschieden kleinere der beiden Klammerglieder ist. Ein allenfallsiger kleiner Irrthum in der Bestimmung von t würde deshalb von gar keinem Einfluß seyn, und daher war diese Formel zur Berechnung der Versuche von besonderem Vortheil.

§. 3.

Ehe ich die Beobachtungen an Dämpfen mittheile, will ich zuvor eine doppelte Genauigkeitsprobe anführen, der ich die Methode unterzog. Einmal füllte ich eine Röhre an beiden Seiten mit trockener Luft; alsdann müssen offenbar constante Werthe von φ erhalten werden. Die nachfolgenden zwei Tabellen enthalten die Resultate von zwei Röhren. Ueber ihre Einrichtung ist nach dem Gesagten nichts mehr hinzuzusetzen.

Tabelle 1.

$W_2 = 307,6$		$W = 224,5$		$R = 414,674$		$c = 0,88$	
t	H	W_1	v	V	φ	p	
^o 30,7	^{mm} +46,35	89,59	217,75	172,1	557,90		^{mm} 778
42,5	46,45	89,5	217,7	171,9	557,21		
52,3	46,45	89,5	217,65	171,7	556,73		
65	46,65	89,31	217,7	171,3	557,04		865

Tabelle 2.

$W_2 = 309,6$		$W = 224,5$		$R = 387,472$		$c = 0,88$	
t	H	W_1	v	V	φ	p	
^o 16,3	^{mm} 55,8	81,24	228,25	166,05	576,64		^{mm} 731
28,2	56,1	80,98	228,4	165,55	577,11		
42,4	56,3	80,8	228,5	165,1	577,05		
58,7	56,4	80,71	228,4	164,7	576,17		837

Die Constanz von φ ist genügend erreicht, man sieht aber auch, innerhalb welcher Gränzen kleine Schwankungen vorkommen.

Das andere Mal handelte es sich darum, einen Fall zu realisiren, wo man ein veränderliches φ sicher erwar-

ten durfte. Ich versuchte meine frühere Erfahrung¹⁾ zu benutzen, wonach in nicht hohen Temperaturen kleine Mengen Wasserdampf außerordentliche Adhäsionskraft gegen Glas und Quecksilber zeigen. Ich füllte eine Röhre mit einer Partie trockenen Quecksilbers und an der einen Seite mit trockener Luft an. Auf die andere Seite goß ich dann noch eine Quantität etwas feuchten Quecksilbers. Im Uebrigen wurde diese Seite ebenfalls mit Luft gefüllt und zugeschmolzen. Ich erhitzte nun stark, um das Wasser aus dem Quecksilber der einen Röhrenhälfte loszureißen und so oberhalb die Luft mit einigem Wasserdampf anzufüllen. Es trat wirklich ein genügendes Quantum Wasserdampf in den Luftraum hinein, wie die folgenden Messungsreihen ergeben. Dieselben enthalten die zusammengehörigen Werthe von t und H .

Tabelle 3.

t	H	t	H	t	H
^o	^{mm}	^o	^{mm}	^o	^{mm}
41,6	—113,5	18,3	—104,8	64,9	—107,8
51,7	—115,4	14	—105,3	64,7	—107,3
61,9	—116,9	21	—104,5	70,5	—107,7
71,5	—116,4	25,1	—104	70,7	—107,8
78,3	—112,7	30,1	—103,2	76,1	—108,7
83,7	—111,3	35	—103,5	76	—109
90	—111,2	40,3	—104	75	—108,7
93	—111	46,2	—104,8	80,5	—109,5
85	—110,2	32,7	—103		
78,3	—109,6	50,4	—105,5		
13,6	—106,3	60,1	—106,9		
26,1	—103,9	70,5	—108,4		
34,8	—103,3	80,4	—109,9		
48,2	—105,1	89,8	—110,9		
58,1	—106,7	94,4	—111		
48,2	—105,1	83,6	—109,8		
41	—103,9	73,6	—108,4		
29,8	—102,7	64,1	—107,1		
26,5	—103,5	54,9	—105,4		
		54	—105,2		

Man sieht aus der Tabelle, daß bis gegen 90° hin während der ersten Aufwärtserhitzung die Luft an der

1) Bd. 137, S. 602.

Seite des feuchten Quecksilbers einen beträchtlich kleineren Druck ausübte, als später, wo der durch diese Erhitzung ausgetriebene Wasserdampf mitwirkte.

In den Zahlen, die nach dem einmaligen Erreichen dieser hohen Temperatur gewonnen wurden, erkennt man bei den wiederholten auf- und abwärtsgehenden Beobachtungsreihen eine solche Uebereinstimmung, wie sie sich nicht größer erwarten läßt bei stattfindender Adhäsion des Wasserdampfes. Diese nach dem einmaligen Erreichen der hohen Temperatur gewonnenen Zahlen sind nun in folgender Tabelle den Temperaturen nach geordnet und mit ihren Mittelwerthen (in der Colonne „corrigirte H “ angegeben) zur Berechnung der Werthe φ benutzt. In einer weiteren Colonne ist in Procenten von φ ausgedrückt die Veränderung desselben für jedesmal 10° Temperaturänderung angegeben, also $\frac{100}{\varphi} \cdot \frac{10 \Delta \varphi}{\Delta t}$.

Tabelle 4.

$W_1 = 390$			$W = 400$		$R = 144$		$c = 0,722$		p
t	H	corrig. H	W_1	v	V	φ	$\frac{100}{\varphi}$	$\frac{10 \Delta \varphi}{\Delta t}$	
13,6	—106,3	—105,7	245,73						mm 70
14	—105,3	—105,7	245,73	143,9	235,5	34,97			
18,3	—104,8		245,08	144,3	234,7	36,62	11		
21	—104,5		244,86	144,4	234,45	37,36	9		
25,1	—104		244,5						
26,1	—103,9	—103,7	244,28				8		
26,5	—103,5	—103,7	244,28	144,8	233,8	39,04			
29,8	—102,7	—102,9	243,71				9		
30,1	—103,2	—102,9	243,71	145,25	233,15	40,40			
32,7	—103	—103,1	243,85						
34,8	—103,3	—103,4	244,07				1,5		
35	—103,5	—103,4	244,07	144,7	233,4	40,70			
40,3	—104		244,5	144,1	233,7	40,96	1,2		
41	—103,9	—104	244,5						
46,2	—104,8		245,08						
48,2	—105,1		245,29				0,8		
48,2	—105,1		245,29						
50,4	—105,5	—105,2	245,37	142,9	234,4	41,30			
54	—105,2	—105,3	245,44						
54,9	—105,4	—105,3	245,44						

t	H	corr. H	W_t	v	V	φ	$\frac{100}{\varphi} \cdot \frac{10 \Delta \varphi}{\Delta t}$	p
58,1	-106,7		246,45					
60,1	-106,9		246,59	141,5	235,5	41,08		
64,1	-107,1		246,74					
64,7	-107,3	-107,6	247,1					
64,9	-107,8	-107,6	247,1					
70,5	-107,8	-108	247,39					
70,5	-108,4	-108	247,39	140,1	236,1	41,40		
70,7	-107,7	-108	247,39					
73,6	-108,4		247,68					
75	-108,7		247,89					
76	-109	-108,9	248,04					
76,1	-108,7	-108,9	248,04					
78,3	-109,6		248,54					
80,4	-109,9	-109,7	248,62					
80,5	-109,5	-109,7	248,62	138,5	237,15	41,19		
83,6	-109,8		248,69					
85	-110,2		248,98					
89,8	-110,9		249,48					
90	-111,2	-111	249,55					
93	-111		249,55					
94,4	-111		249,55	137,05	237,85	41,57		111

Die φ sind also gültig für Luft, welche eine gewisse Quantität Wasserdampf enthält, der in niederen Temperaturen zum Theil adhärirt und zwar bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenem Maße. Man sieht, welche großen Änderungen dieses Adhären, also das variable aus dem Spiele treten einer gewissen Menge Dampf, in den zu den niedrigen Temperaturen gehörigen Werthen von φ hervorruft.

Die Methode hat sich demnach durch doppelte Probe als vollständig brauchbar erwiesen, und ist dieses die directe Bestätigung einer übrigens wohl von vorn herein berechtigten Erwartung.

§. 4.

Die Dämpfe, welche ich nun nach dieser Methode untersuchte, waren die von Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aethylalkohol. Nur das Chloroform war noch ein kleiner, sorgfältig bewahrter Rest des Präparates, welches

ich bei meiner früheren Arbeit benutzt hatte; die beiden andern Stoffe waren neu präparirt. Im Folgenden sollen zunächst die Tabellen über den Schwefelkohlenstoffdampf mitgetheilt werden. In der letzten Colonne derselben sind noch die Dampfdrucke p aufgeführt, sie berechnen sich aus φ nach der Formel

$$p = \frac{\varphi (273 + t)}{v}.$$

Es möge noch bemerkt werden, daß die *absoluten* Werthe von φ und p durch allenfallsige geringe Fehler in den oben besprochenen Auswägungen der einzelnen Röhrenvolumen, die keineswegs ausgeschlossen werden dürfen, beeinflusst werden und also in diesem Punkte die Möglichkeit kleiner Fehler festzuhalten ist. Der *Verlauf* der Werthe φ dagegen, auf den es allein ankommt, hängt wesentlich von den sehr scharf beobachteten Werthen H ab. Für letztere Werthe habe ich in den Fällen, wo mehrere Beobachtungsreihen etwas differirende Zahlen ergaben, in der Colonne „corrigirte H “ die zur Rechnung benutzten Zahlen notirt (in diese Colonne sind gleichzeitig die Bemerkungen über das Aufhören der Sättigung eingefügt). Es handelt sich aber den Tabellen gemäß hier immer nur um Differenzen von $0,1^{\text{mm}}$.

Schwefelkohlenstoff.

Tabelle 5.

$W_2 = 378,4$		$W = 408$		$R = 67,425$		$c = 0,824$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	$^{\text{mm}}$						
27,2	+5,75		202,9	174,75	172,5	71,65	123
41,2	5,85		202,82	174,45	172,1	71,59	129
55,8	5,95		202,74	174,1	171,6	71,56	135
62	6		202,69	174	171,4	71,56	138
71,5	6,1		202,61				
72	6,1		202,61	173,8	171	71,60	142
74,5	6	6,1	202,61				
88,2	6,2		202,53	173,4	170,4	71,59	149

Tabelle 6.

$W_2 = 503,8$		$W = 572$		$R = 124,956$		$c = 1,087$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
°	mm						mm
11,2	-31,1		283,1	220,3	214,45	104,26	134
18	-31,3		283,32	219,8	214,4	104,39	138
25,4	-31,7		283,75	219,05	214,55	104,31	142
26,6	-31,7		283,75	219	214,5	104,41	143
34,3	-31,9		283,97	218,5	214,4	104,66	147
38,2	-32,1		284,19	218,1	214,5	104,56	149
44,8	-32,35		284,46	217,6	214,5	104,61	153
55	-32,6		284,73	216,9	214,35	104,88	159
57,2	-32,7		284,84	216,7	214,4	104,83	160
59,2	-32,7		284,84	216,6	214,3	104,98	161
64,9	-33		285,16	216,2	214,4	104,89	164
80,4	-33,2		285,88	215,2	213,8	105,56	173
89	-33,6		285,82	214,45	214,1	105,25	178

Tabelle 7.

$W_2 = 1110$		$W = 1251$		$R = 230,241$		$c = 2,408$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
°	mm						mm
12,6	+7,3		593,52	515,5	451,4	276,11	153
18	7,4		593,28	515,3	450,6	276,40	156
19,8	7,4		593,28				
25,8	7,55	7,5	593,04				
30,2	7,45	7,5	593,04	514,5	449,25	276,40	163
32,2	7,55	7,5	593,04				
42,1	7,55		592,92				
53,5	7,7		592,56				
56,3	7,6	7,7	592,56	512,9	446,4	276,53	178
57,5	7,7		592,56				
74,6	7,8		592,32				
76,3	7,9	7,8	592,32	511,6	444,3	276,54	189
87,6	7,85		592,2				
94,7	7,85		592,2	510,3	442,4	276,47	199

Tabelle 8.

$W_2 = 1023,7 \quad W = 1160 \quad R = 209,6 \quad c = 2,76$							
t	H	corr. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						mm
9,3	+15,2		529,6	493,45	392,5	290,07	166
19,7	15,25		529,46	492,85	391,4	289,61	172
24,6	15,3		529,32				
28,7	15,3		529,32	492,35	390,5	289,23	177
34	15,3		529,32				
35,5	15,4		529,05				
43,3	15,5		528,77	491,9	388,6	289,42	186
50,1	15,65	15,6	528,5				
53,6	15,55	15,6	528,5	491,4	387,4	289,34	192
64,2	15,8		527,94				
65,2	15,8		527,94	491,2	385,8	289,81	199
79,3	15,95		527,53	490,6	384,1	289,83	208

Tabelle 9.

$W_2 = 386,4 \quad W = 404 \quad R = 146,78 \quad c = 0,743$							
t	H	corr. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						mm
16,6	— 2,4		231,23	154,6	213,3	105,10	197
28,3	— 2,4		231,23	154,25	213	105,14	205
39,7	— 2,3		231,15				
49,2	— 2,2		231,08	153,7	212,4	105,16	220
57	— 2,2		231,08				
65,8	— 2,1		231,01				
76,5	— 2		230,86	153	211,6	105,25	240

Tabelle 10.

$W_2 = 525,4 \quad W = 576 \quad R = 134,187 \quad c = 1,02$							
t	H	corr. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						mm
17,6	+ 7,3	7,26	250,9	273,9	199,5	191,07	203
25,2	7,2	7,26	250,9	273,7	199,15	191,07	208
25,6	7,3	7,26	250,9				
32	7,25	7,26	250,9				
34,8	7,15	7,26	250,9				
45	7,2	7,26	250,9				

t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	$^{\text{mm}}$						$^{\text{mm}}$
45,2	+ 7,25	7,26	250,9	273	198,2	191,06	223
48,5	7,25	7,26	250,9				
55,5	7,3	7,26	250,9				
67,5	7,4	7,26	250,9				
77,7	7,3	7,26	250,9	271,95	196,7	191,15	246

Tabelle 11.

$W_2 = 381,4$

$W = 367$

$R = 181,432$

$c = 0,903$

t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	$^{\text{mm}}$						$^{\text{mm}}$
16,6	+ 4,8		200,71	180,2	214,75	155,23	250
28,3	5		200,53	180,1	214,35	155,43	260
39,7	5,1		200,45	179,3	214	155,45	270
49,2	5,15		200,4	179,7	213,8	155,37	278
53,5	5,05	5,15	200,4				
57	5,15		200,4	179,5	213,6	155,27	285
65,8	5,2		200,35	179,3	213,4	155,19	293
71,2	5,3	5,25	200,31				
76,5	5,2	5,25	200,31	179	213,1	155,09	303

Tabelle 12.

$W_2 = 1029,7$

$W = 1149$

$R = 509,402$

$c = 2,452$

t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	$^{\text{mm}}$						$^{\text{mm}}$
36,6	+12,7		564,35	462,5	442,1	551,88	369
45	12,8		564,1	462,1	441,2	552,13	380
51	12,8		564,1				
55	12,9		563,85	461,6	440,1	552,44	393
68	13		563,61				
70,3	13		563,61	460,7	438,6	552,65	411
78,6	13,2		563,12	460,1	437,5	553,59	423

Tabelle 13.

$W_2 = 574$		$W = 621$		$R = 175,824$		$c = 1,166$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						mm
30,6	+ 94,4	satt					
33	noch ganz	satt					
36,6	+105,9		183,5	389,8	134,1	644,41	512
45,2	106,2		183,15	390	133,2	644,96	526
55,6	106,6		182,7	390,25	132,1	646,02	544
64,6	106,9		182,33	390,45	131,1	647,28	560
67,4	106,9		182,33	390,4	130,9	646,98	564
79,4	107,3		181,9	390,6	129,7	648,40	583

Tabelle 14.

$W_2 = 730,1$		$W = 864$		$R = 441,582$		$c = 1,527$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						mm
51,6	+24,85		338	389,9	200,1	890,28	741
61	24,9		337,92	389,5	199,3	892,04	765
72	25,05		337,7	389,3	198,2	895,61	794
80,7	25,2		337,47	389,1	197,3	898,57	817

Tabelle 15.

$W_2 = 391,9$		$W = 316$		$R = 537,183$		$c = 0,853$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						mm
54,3	+ 6,9		155,74	235,15	230,6	552,74	769
63	7,1		155,57	235,15	230,25	553,58	791
70,4	7,3		155,4	235,2	229,9	555,56	810
80,2	7,45		155,27	235,1	229,6	555,01	834
90,1	7,55		155,19	235	229,3	555,43	858

Tabelle 16.

$W_1 = 570$		$W = 447$		$R = 766,94$		$c = 1,168$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$55,8^\circ$	$+65,5^{\text{mm}}$	gerade über der Sättigung	143,48	425,85	264,2	1321,03	1020^{mm}
62	65,7		143,25	426	263,7	1322,52	1040
71,5	66		142,9	426,2	263	1324,45	1061
74,5	66		142,9	426,2	262,85	1324,51	1080
88,2	66,4		142,43	426,5	261,8	1327,83	1125

Tabelle 17.

$W_1 = 719,6$		$W = 759$		$R = 1709,13$		$c = 1,656$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$70,8^\circ$	$+10,3^{\text{mm}}$	beschla- gen ohne Hauch					
71,7	13,05		410,18	305,4	367,5	1431,88	1616^{mm}
77,5	13,05		410,18	305	367,2	1430,97	1644
83,6	13,45	13,4	409,6	305,3	366,4	1435,59	1677
84	13,35	13,4	409,6				
89,5	13,5		409,44	305,1	365,9	1436,49	1706
96,1	13,9		408,77	305,4	364,9	1447,93	1743

Tabelle 18.

$W_1 = 669$		$W = 724$		$R = 1525,47$		$c = 1,525$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$83,6^\circ$	$+76,8^{\text{mm}}$	stark be- schlagen					
84,4	78,6		306	359,7	246	2309,63	2295^{mm}
84,9	78,6		306				
87,6	78,55		306				
89,5	78,6		306	359,5	245,7	2309,97	2329
90,8	78,6	78,6	306	359,4	245,6	2309,95	2338
96,8	78,6		306				
97,3	78,6		306	359,2	245,2	2310,95	2382

Tabelle 19.

$W_2 = 425$		$W = 487$		$R = 874,93$		$c = 0,938$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
ⁿ 88	^{mm} +73,7	stark be- schlagen an der Spitze					
89	76,75		193,45	229,3	127,6	1620,89	^{mm} 2359
91,2	76,8		193,4	229,3	127,5	1621,86	2576
98	77,1		193,12	229,46	126,92	1629,48	2635

Eine Durchsicht der vorstehenden Tabellen ergibt, daß man in den einzelnen Beobachtungsreihen annähernd constante Dampfvolumen hatte. In diesen constanten Räumen forterhitzt zeigt der Dampf nun für kleinere Drucke, etwa bis 300^{mm}, constante Werthe von φ , während in höhern Drucken φ in geringem Maasse mit zunehmender Temperatur wächst. Das Wachsthum von φ ist in diesen Fällen aber entschieden gleichmäfsig über das ganze Intervall der jedesmaligen Beobachtungen ausgedehnt und keineswegs in den ersten Graden der Ueberhitzung stärker hervortretend. In vielen Reihen lassen die Tabellen erkennen, daß unmittelbar von der noch beobachteten Sättigung an sich eben nur diese ganz geringe Aenderung von φ einstellt. Die folgende Tabelle giebt die Veränderungen von φ in Procenten des für die niedrigste Temperatur jedesmal geltenden Werthes φ an. Die Veränderungen sind aus dem nebenangefügten Temperatur- resp. Druck-Intervall entnommen und für 10 Grade Forterhitzung berechnet. In einigen Fällen, wo sich für den ersten Theil der Beobachtungen ein etwas anderes $\frac{\Delta \varphi}{\Delta t}$ zu ergeben schien, ist derselbe Ausdruck $\frac{100}{\varphi} \cdot \frac{10 \Delta \varphi}{\Delta t}$ für diesen ersten Theil gesondert berechnet und in der Tabelle in Klammern eingeschlossen. Man wird aber sehen, daß von den fünf hierher gehörigen Fällen vier Mal dieser Werth noch klei-

ner, als der aus dem ganzen Beobachtungsintervall entnommene ist, so daß die obige Behauptung wohl entschieden aufrecht erhalten werden kann. Ein an einzelnen Stellen um $0,1^{\text{mm}}$ anders genommenes H (und das ist dem Gesagten zufolge ja als die Gränze der hier möglichen Beobachtungsfehler aufzufassen) würde den Verlauf der Werthe φ ganz regelmäfsig in dem angegebenen Sinne erscheinen lassen.

Tabelle 20.

Druckgränzen	Temperaturgränzen	$\frac{100}{\varphi} \cdot \frac{10 \Delta \varphi}{\Delta t}$
123 bis 149 ^{mm}	27,2 bis 88,2°	0
134 „ 178	11,2 „ 89	+ 0,12
153 „ 199	12,6 „ 94,7	0
166 „ 208	9,3 „ 79,3	0
(„ „ 192	„ „ 53,6	— 0,06)
197 „ 240	16,6 „ 76,5	0
203 „ 246	17,6 „ 77,7	0
250 „ 303	16,6 „ 76,5	0
369 „ 423	36,6 „ 78,6	+ 0,07
(„ „ 411	„ „ 70,3	+ 0,04)
512 „ 583	36,6 „ 79,4	+ 0,15
741 „ 817	51,6 „ 80,7	+ 0,32
(„ „ 794	„ „ 72	+ 0,29)
769 „ 858	54,3 „ 90,1	+ 0,14
(„ „ 810	„ „ 70,4	+ 0,32)
1020 „ 1125	55,8 „ 88,2	+ 0,16
1616 „ 1743	71,7 „ 96,1	+ 0,3
(„ „ 1706	„ „ 89,5	+ 0,18)
2295 „ 2382	84,4 „ 97,3	+ 0,05
2559 „ 2635	89 „ 98	+ 0,59

Ehe ich diese Ergebnisse weiter bespreche, mögen zuvor noch die Beobachtungen an den zwei andern Dämpfen hinzugenommen werden. Für das zunächst angeführte

Chloroform konnte ich wegen geringen Materials nur 4 Reihen ausführen. Die Tabellen 21 bis 24 enthalten die Zahlen.

Chloroform.

Tabelle 21.

$W_2 = 659,4$		$W = 673$		$R = 325,307$		$c = 1,605$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm	entschie- den satt noch Hauch klar					
38	+ 25,2						
41,2	37,1						
42,2	37,9						
42,9	38		325,16	332,4	309,55	389,33	mm 370
45,3	38,2		324,84	332,6	309,1	389,95	373
48,8	38,25		324,76	332,5	308,8	389,80	377,5
58,6	38,6		324,2	332,7	307,85	390,29	389
70	39		323,56	332,9	306,7	390,95	403
79,8	39,25		323,16	332,85	305,8	391,11	415
90	39,65		322,52	333,05	304,6	392,07	427

Tabelle 22.

$W_2 = 438,6$		$W = 432$		$R = 606,982$		$c = 1,275$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm	satt					
62	— 9,9						mm
63	— 8,9		258,39	177,9	263,7	404,77	765
64	— 8,9		258,39	177,9	263,65	404,86	767
68,1	— 8,8		258,26	177,9	263,45	405,29	777
80,1	— 8,4		257,75	177,95	262,65	407,01	807
90,1	— 8,15		257,43	177,9	262,1	407,99	833

Tabelle 23.

$W_2 = 549,5$

$W = 494$

$R = 1231,89$

$c = 1,259$

t	H	corr. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						
73,8	—20	} sehr satt Schein von Hauch, aber un- sicher klar	313,11	233,15	367,15	774,75	mm 1158
74,8	—14,6						
75,4	—11,25						
75,9	—11,05		312,86	233,4	366,9	776,26	1160
79,2	—11		312,8	233,3	366,75	776,35	1172
94,9	—10,3		312,41	233	366	777,61	1228

Tabelle 24.

$W_2 = 498$

$W = 485$

$R = 1226,468$

$c = 1,18$

t	H	corr. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
$^{\circ}$	mm						
90	+58,4	satt					mm
91,6	59		251,61	243,3	261,8	1179,16	1767
92,8	59,05		251,55	243,35	261,7	1179,75	1773
94,7	59,2		251,37	243,45	261,5	1181,00	1784
97,3	59,3		251,25	243,5	261,3	1182,35	1798
98	59,35		251,19	243,5	261,2	1182,22	1801

Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie beim Schwefelkohlenstoff. Die folgende Tabelle 25 entspricht der Tabelle 20 für Schwefelkohlenstoff.

Tabelle 25.

Druckgrößen	Temperaturgrößen	$\frac{100}{p} \cdot \frac{10 \Delta p}{\Delta t}$
370 bis 427 ^{mm}	42,9 bis 90°	+ 0,15
(„ „ 415	„ „ 79,8	+ 0,12)
765 „ 833	63 „ 90,1	+ 0,29
(„ „ 777	„ „ 68,1	+ 0,25)
1158 „ 1228	75,4 „ 94,9	+ 0,2
(1160 „ „	75,9 „ „	+ 0,09)
1767 „ 1801	91,6 „ 98	+ 0,4

In Betreff der Schwankung, welche die beiden aus der Tabelle 23 entnommenen Zahlen hier zeigen, kann die dort in der Rubrik „corrig. II“ gemachte Bemerkung zur Aufklärung dienen.

Anders gestalten sich die Dinge beim Alkohol. Hier traten nämlich in deutlich erkennbarer Weise Adhäsionserscheinungen auf. Folgende sind z. B. die der Zeit nach geordneten Zahlen einer Beobachtungsreihe mit den meinem Beobachtungsjournale entlehnten Bemerkungen.

Tabelle 26.

<i>t</i>	<i>H</i>
^o	^{mm}
98,5	— 2,65
95,8	— 2,85

Bei 95° scheint schon auf der Alkoholseite am Glase ein ganz schwacher Hauch sich zu bilden von einzelnen condensirten Dampftheilchen.

92,9	— 3,15	
90	— 3,65	
88,2	— 7,1	entschieden gesättigt
90,1	— 3,55	
93,2	— 3,25	

Man sieht während des Aufwärtserhitzens von $90,1^{\circ}$ auf $93,2^{\circ}$ und weiter, daß auf der Alkoholseite sich um die oberste Quecksilberschicht ein schmaler matter Ring herumgelegt hat, herrührend von vorhin beim Erkalten von 95° auf 90° vorzeitig niedergeschlagenen Dampftheilchen, die auch jetzt noch festgehalten werden. Während des fortgesetzten Erwärmens sieht man dort, also unter dem Quecksilberniveau, sich allmählich gröfsere Dampfblasen bilden.

$95,1^{\circ}$	— $2,95^{\text{mm}}$
$97,1$	— $2,95$
$97,6$	— $2,95$

Man hat ersichtlich jetzt eine etwas geringere Dampfmenge im Spiel, als beim Beginn der Versuche, und das giebt sich in der geringern Spannung des Dampfes auch zu erkennen.

Auch in den andern Reihen der nachfolgenden Alkoholtabellen zeigt sich der Einfluß dieser Adhäsion. Ich habe mich auch durch einfaches scharfes Betrachten der Röhrenwände jedesmal davon überzeugen können; für ein geübtes Auge ist der Unterschied im Verhalten eines derartig adhäreirenden Körpers und eines nicht adhäreirenden in der Nähe der Sättigung und beim Uebergang in die Sättigung unverkennbar. Es bleibt nur auffallend, daß ich bei meinen früheren Untersuchungen den Alkohol als nicht zu den adhäreirenden Substanzen zählend fand. Indessen ist zu bemerken, daß ich damals und jetzt zwei verschiedene Präparate untersuchte und daß es ja wohl denkbar ist, wie die geringste Nüancirung in der Präparation diese Eigenschaft hervorrufen kann. Die Tabellen 27 bis 33 enthalten die Beobachtungen über den

A l k o h o l.

Tabelle 27.

$W_1 = 597,1$		$W = 668$		$R = 51,465$		$c = 1,2545$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
20 ^o	bedeutendes negati- ves H	satt					
36,2	+39,7						
38	45,1						
39,5	48,7						mm
43	52,3		277,98	317,6	204,7	132,41	132
52,5	53,5		276,48	318,75	202,6	133,36	136
64,5	55,6		273,85	321	199,3	135,77	143
82,5	56,4		272,85	321,35	197,2	135,84	149

Tabelle 28.

$W_1 = 700,5$		$W = 761$		$R = 299,388$		$c = 1,633$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
54,6 ^o	negativ	sehr satt					mm
58,6	+ 7,5		381,59	315,9	318,1	304,46	320
60	7,8		331	316,3	317,6	305,57	322
67,3	8,4		380,12	316,9	316,15	307,72	330
70,5	8,4		380,12				
78,2	8,7	8,9	379,63	316,85	315,1	308,90	342
88	8,9		379,3	316,6	314,2	309,38	353
92,1	8,8		379,3				
98	8,9		379,3	316,1	313,7	309,26	363

Tabelle 29.

$W_1 = 708,5$		$W = 404$		$R = 1143,34$		$c = 1,706$	
t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
77,9 ^o	mm + 1	beschlag. beschlag. Spur					
78,8	4,5						
79,5	5,1		227,44	479,15	530,75	1039,12	mm 764
80,1	5	5,1	227,44				
80,7	5,2		227,27	479,3	530,55	1039,94	767,5
82	5,4		226,93	479,6	530,2	1041,52	771

t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
84,4	^{mm} + 5,8		226,25	480,25	529,5	1044,79	^{mm} 777
86	5,9		226,08				
87	6,1		225,73	480,7	528,9	1047,29	784
88,3	6,3		225,39				
90	6,4		225,22	481,15	528,3	1049,78	792
92,5	6,8		224,54				
93	6,8		224,54	481,8	527,6	1053,04	800
96,4	7,05		224,11				
98	7,15		223,94	482,25	526,9	1055,74	812

Tabelle 30.

 $W_2 = 621,2$ $W = 401$ $R = 846,97$ $c = 1,479$

t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
78,7	^{mm} +14,3	satt					
79,2	15,9	do.					
79,5	scheint ohne Hauch fast						
80,3	16,55	16,55	174,99	444,9	393,1	979,42	^{mm} 778
80,8	16,45		174,99				
82	16,75		174,69	445,15	392,75	980,97	782
83	16,95		174,4	445,4	392,4	982,57	785
84,8	17		174,32				
86	17,2		174,03	445,65	392	984,24	793
87,4	17,2		174,03				
88,9	17,6		173,44	446,3	391,3	987,72	801
90,7	17,8		173,14	446,6	390,95	989,39	805
93,8	18		172,84	446,8	390,55	990,89	813
97,2	18,2		172,55	447,1	390,2	992,45	826

Tabelle 31.

 $W_2 = 597,1$ $W = 635$ $R = 809,849$ $c = 1,388$

t	H	corrig. H	W_i	Dampf- volumen v	Luftvol. V	φ	Dampf- druck p
81,5	^{mm} -56,2	satt					
82,1	-54,8		372,35	220,4	381,7	504,10	^{mm} 812
82,4	-54,8		372,35				
83	-54,35		371,73				
84,4	-54,25		371,73	220,9	381,05	506,79	820
87,4	-54,1		371,38	221,1	380,6	508,42	829
89,3	-53,9		371,1	221,3	380,2	509,84	835
91,8	-53,8		370,96	221,3	380	510,45	841
97,7	-53,6		370,68	221,2	379,4	511,85	858

Tabelle 32.

$W_2 = 685$		$W = 400$		$R = 1023,76$		$c = 1,515$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	q	Dampf- druck p
°	mm						
80,8	+12,7	sehr satt					
82,5	20,3	noch Spur					
83	21,2	zweifel-					
		haft					
83,6	21,9	kein	175,2	508,5	458,2	1167,37	mm 819
		Hauch					
		mehr					
84	21,9		175,2	508,5	458,15	1167,46	820
89,5	22,4		174,14	509,2	457,25	1171,54	834
96,1	23,3		173,08	510,5	455,7	1179,10	853

Tabelle 33.

$W_2 = 597,1$		$W = 635$		$R = 809,849$		$c = 1,388$	
t	H	corrig. H	W_1	Dampf- volumen v	Luftvol. V	q	Dampf- druck p
°	mm						
88,2	— 7,1	satt					mm
90	— 3,65		299,57	293,95	257,5	921,53	1138
90,1	— 3,55		299,43	294,05	257,35	922,46	1139
92,9	— 3,15	— 3,2	298,95	294,5	256,75	926,34	1151
93,2	— 3,25	— 3,2	298,95				
95,8	— 2,85	} gemessen bei Er- kalten	298,46	294,8	256,1	929,95	1163
98,5	— 2,65		298,18	295	255,7	932,21	1174
95,1	— 2,95	} gemessen bei Er- hitzen	298,6	294,7	256,3	928,82	1160
97,1	— 2,95		298,6				
97,6	— 2,95		298,6	294,7	256,15	929,38	1169

Die Werthe für $\frac{100}{q} \cdot \frac{10 \Delta q}{\Delta t}$ sind in der Tabelle 34 gegeben.

Tabelle 34.

Druckgrößen	Temperaturgrößen	$\frac{100}{p} \cdot \frac{10 \Delta p}{\Delta t}$
132 bis 149 ^{mm}	43 bis 82,5°	+ 0,47
320 „ 363	58,6 „ 98	+ 0,4
(„ „ 330	„ „ 67,3	+ 1,2)
(330 „ 363	67,3 „ 98	+ 0,16)
(342 „ 363	78,2 „ 98	0)
764 „ 812	79,5 „ 98	+ 0,9
778 „ 826	80,3 „ 97,2	+ 0,8
(785 „ „	83 „ „	+ 0,7
812 „ 858	82,1 „ 97,7	+ 0,99
(835 „ „	89,3 „ „	+ 0,47)
819 „ 853	83,6 „ 96,1	+ 0,8
1138 „ 1174	90 „ 98,5	+ 1,36
(1151 „ „	92,9 „ „	+ 1,13)

Man erkennt namentlich aus einem Vergleich der eingeklammerten Zahlen dieser Tabelle mit den jedesmal darüber stehenden Zahlen (welche einer Beobachtungsreihe entsprechen), daß das Verhalten des Alkoholdampfes von dem der beiden andern untersuchten Dämpfe ganz abweicht.

Die Werthe $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ sind in der Nähe der Sättigung für die ersten Forterhitzungsgrade entschieden größer in Folge der Adhäsion, für die höhern Temperaturintervalle werden sie zum Theil beträchtlich kleiner. Man ersieht ferner, daß selbst in den kleinen Drucken zwischen 132 und 149^{mm}, wo ich nach meinen frühern Untersuchungen ¹⁾ den Dampf schon ganz im Gaszustand fand, noch ein starker positiver Werth von $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ sich zeigt. Die Adhäsionserscheinungen überdecken also hier gänzlich das Verhalten des Dampfes.

1) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 28.

Wenn es sich deshalb um eine weitere Besprechung der gewonnenen Resultate handelt, so muß von den Alkoholzahlen durchaus abgesehen werden. Wo Adhäsion im Spiele ist, dort hat man es eben mit variablen Dampf-mengen und darum mit ganz unberechenbaren Verhältnissen zu thun.

Es knüpft sich hieran übrigens eine Bemerkung über die Untersuchung, welcher Fairbairn und Tate den Wasserdampf in gleicher Richtung unterzogen haben. Nachdem diese Experimentatoren bei Gelegenheit ihrer Versuche ¹⁾ über die specifischen Volumina des Wasserdampfes von der Sättigungsgränze aus geringe Ueberhitzungen (um wenige Grade Fahrenheit) des Dampfes vorgenommen und dabei beträchtlich große Ausdehnungscoëfficienten zu finden geglaubt hatten, verfolgten sie in einer späteren Arbeit ²⁾ diese Verhältnisse genauer, da ihnen selbst die früheren Ergebnisse nicht sicher genug erschienen.

Sie kamen dabei zu dem Resultate, von der Sättigungsgränze an zeige der in constantem Raum erhitze Wasserdampf für die ersten paar Grade einen erheblich größeren Ausdehnungscoëfficienten als die Luft, von da ab sey der Ausdehnungscoëfficient für Wasserdampf und Luft gleich. In meine Berechnungsformel übersetzt würde das heißen, γ nehme für die ersten Grade erheblich zu mit der Temperatur, und werde von da ab constant. Ich will davon absehen, daß der zweite Theil dieses Satzes eigentlich nicht der Ausdruck ihrer Beobachtungen ist und nur rücksichtlich des ersten Theiles darauf hinweisen, daß die Anfangsdrucke des Dampfes bei ihren Versuchen nur bis weniger als einer halben Atmosphäre heraufgehen. Das entspricht Anfangstemperaturen von höchstens 70 und einigen Graden Celsius, und in solchen Temperaturen ist nach meinen frühern Versuchen ³⁾ über Wasserdampf stets Adhäsion im Spiele. Das Resultat von Fairbairn und

1) *Philos. Transact. Lond. for 1860, p. 185.*

2) *Philos. Transact. Lond. for 1862, p. 591.*

3) *Pogg. Ann. Bd. 137, S. 602.*

Tate ist also ganz selbstverständlich, klärt aber nichts über das eigentliche Verhalten des Wasserdampfes auf. Uebrigens würden diese Experimentatoren nach ihrer Methode auch für nicht adhärirende Dämpfe möglicherweise keine Resultate erzielt haben. Denn sie begehen den schon öfters gemachten und eben so oft gerügten Fehler, die druckmessende Quecksilbersäule mit ihrem obern Theile in dem erhitzten Bade, mit ihrem untern in der Zimmer-temperatur zu halten.

§. 5.

Beschränkt man sich also auf die Betrachtung der für Schwefelkohlenstoff und Chloroform gefundenen Werthe $\frac{\Delta q}{\Delta t}$, so gelten dieselben, wie gesagt, für annähernd constant bleibenden Dampfdruck. In niedern Drucken zeigt sich nun der Quotient $\frac{\Delta q}{\Delta t} = 0$ d. h. also, dort erfährt der überhitzte Dampf ganz gleiche Druckausdehnung für constantes Volumen, wie die trockene Luft, mit welcher er verglichen wurde. Es entscheidet sich somit die Eingangs erwähnte durch meine frühern Versuche aufgeworfene Frage jetzt dahin, daß der überhitzte Dampf in geringen Drucken allerdings insofern kleinere Ausdehnungscoefficienten für constantes Volumen, wie 0,003663 besitzen kann, als auch der trockenen Luft solche kleinere Coefficienten zukommen können, daß aber eine noch geringere Ausdehnung des Dampfes nicht anzunehmen ist. Die trockene Luft zeigt nun aber nach Regnault¹⁾ unter diesen kleinen Drucken entschieden kleinere Coefficienten, als 0,003663, bei einem Anfangsdruck von 110^{mm} z. B. den Werth 0,003648, so daß meine frühern stets nur auf die Vergleichung mit der Zahl 0,003663 gerichteten Resultate hierdurch allerdings bestätigt werden, zugleich aber auch die Grenzen ihrer Gültigkeit in dem Verhalten der trockenen Luft vorge-schrieben erhalten.

1) *Mém. de l'Acad. XXI, pag. 110.*

Für höhere Drucke, d. h. für solche, wo an der Sättigungsgränze der Dampf nach meinen frühern Versuchen schon eine erhebliche Abweichung vom Gaszustande zeigt, erhält der Quotient $\frac{d\rho}{dt}$ einen zwar kleinen, aber doch wohl unleugbaren positiven Werth. Dort ist also die Druckausdehnung des in constantem Volumen befindlichen Dampfes größer, als die der trockenen Luft. Und zwar wird man wohl nicht fehl greifen, wenn man den positiven Werth $\frac{d\varphi}{dt}$ um so größer voraussetzt, je größer der Dampfdruck wird. Das deuten die Tabellen 20 und 25 genügend an. Auch meine frühern Versuche stehen hiermit im Einklang (man muß bedenken, daß die dort gefundenen Veränderungen der Dampfdichten in ihrer Bedeutung den jetzt gefundenen Veränderungen von φ umgekehrt proportional sind).

Es ergibt sich aber aus den jetzigen oft über ein weites Intervall ausgedehnten Beobachtungen ferner, daß diese geringe Veränderung von φ durchaus nicht auf die ersten paar Grade Ueberhitzung von der Sättigungsgränze aus beschränkt ist, sondern sich im Durchschnitt gleichmäßig über das ganze Intervall vertheilt. Man wird nun natürlich das nur so zu verstehen haben, daß der allmähliche Uebergang von φ in seinen constanten Maximalwerth, dessen Eintreten für die Forterhitzung in constantem Raume durch die gegenwärtigen Versuche eben sicher gestellt erscheint, nur sehr langsam erfolgt. Das positive $\frac{d\varphi}{dt}$ wird allerdings abnehmen und schließlich Null werden, aber letzteres erst bei sehr weit getriebener Ueberhitzung.

Annähernd läßt sich die untere Gränze feststellen, bis wohin die Ueberhitzung sicher geführt werden muß, um zu constanten Werthen φ zu gelangen. Für eine Sättigungstemperatur von 90° z. B. würde nach meiner früheren Formel der rein gesättigte Dampf eine Dichte besitzen, die gleich $0,0595 \sqrt{273 + 90}$ oder 1,13 Mal der schließlich im Gaszustande erreichten constanten Dichte seyn würde.

Zwar ist diese Formel gerade für Schwefelkohlenstoff und Chloroform nicht bis zu dieser Temperatur herauf verfolgt worden, aber bei 50° wurde bereits die Verhältnißzahl 1,07 direct gefunden, so daß man mit der obigen Zahl für 90° nach allen damals gemachten Erfahrungen wohl sicher nicht weit von der Wahrheit entfernt ist. Danach würde also für rein gesättigten Dampf bei 90° die Function φ einen 1,13 Mal kleinern Werth besitzen, als der constante Werth beträgt, dem sich φ immer mehr nähert. Erhitzt man nun solchen Dampf in constantem Volumen, so nimmt nach den Tabellen 20 und 25 φ anfangs für je 10 Grade Ueberhitzung bis auf etwa 1,004 seines Werthes zu. Und da der Werth $\frac{A\varphi}{At}$ dem Bemerkten zufolge später kleiner werden muß, so kann man also sagen, zum Erreichen des schließlichen constanten Werthes von φ bedarf es hier einer Ueberhitzung von mehr als $\frac{130}{4} \cdot 10$ Graden oder von mehr als 325 Graden.

Ebenso für eine Gränztemperatur von 50°, wo die Gesamtabweichung von φ 1,07 seines endlichen Werthes beträgt, weisen die Tabellen 20 und 25 im Durchschnitte eine anfängliche Zunahme $\frac{A\varphi}{At}$ von 1,002 für 10° Ueberhitzung auf. Dort bedarf es also für das Erreichen des Gaszustandes einer weiter gehenden Ueberhitzung, als um $\frac{70}{2} \cdot 10$ oder 350 Grade.

Man sieht also, in allen Fällen, wo eine merkliche Abweichung des rein gesättigten Dampfes vom Gaszustande stattfindet, hat man eine sehr beträchtliche Temperaturerhöhung nöthig, wenn man ihn durch Ueberhitzung bei constantem Volumen in den Gaszustand überführen will.

Für die praktische Anwendung ergibt sich hieraus das nicht unwichtige Resultat, daß man, wenigstens so lange die Gränzen dieser Versuche nicht überschritten werden, also bis zu etwa 4 Atmosphären Druck hin, nur geringe Fehler begeht, wenn man den Druckausdehnungscoëfficien-

ten für constantes Volumen einfach gleich dem Ausdehnungscoefficienten der Luft setzt, vorausgesetzt, daß die in Betracht kommenden Temperaturgrößen nicht zu viel, etwa höchstens 50 Grade betragen.

Für die theoretische Seite der Sache genügt aber ein solch geringes Wachsen von φ vollständig, um die Verhältnisse ganz anders erscheinen zu lassen, als sie bei constantem φ seyn würden. Um das zu übersehen, thut man am besten, die zwei Richtungen in's Auge zu fassen, in denen ich bisher die Veränderlichkeit der Dampfdichten verfolgt habe. Die frühern Versuche geben die stattfindende Veränderlichkeit an, wenn man jedesmal bei constanter Temperatur den Dampf sein Volumen ausdehnen läßt, die jetzigen, wenn man jedesmal in constantem Volumen den Dampf seine Temperatur erhöhen läßt. Auf beiden Wegen gelangt man allmählich in den Gaszustand. Auf dem letztern Wege der Constanthaltung des Volumens scheint das nun besonders langsam zu gehen. Indessen ist bis jetzt doch nur zu sagen, daß man in den besprochenen Fällen reichlich eine Verdoppelung der absoluten Temperatur des Dampfes nöthig hat. Sieht man aber auf die bei Einschlagung des erstern Weges eintretenden Veränderungen, so zeigen die frühern Versuche, daß in einzelnen Fällen eine 5 bis 6 fache Vermehrung des Volumens erforderlich seyn kann, um den Gaszustand zu erreichen.

Betrachtet man demnach in

$$p v = \varphi (273 + t)$$

φ als Function von v und t , so hat man die partiellen Differentialquotienten $\left(\frac{d\varphi}{dv}\right)$, für constante Temperatur und $\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)$, für constantes Volumen als gleichmäßig zu beachtende vor sich, und darf durchaus nicht etwa den letztern wegen der oben gewonnenen kleinen Werthe von $\frac{d\varphi}{dt}$ vernachlässigen.

Schließlich mag noch der Zahlenwerth des Druckaus-

dehnungscoefficienten der Dämpfe, welcher sich aus den Veränderungen von φ nicht so direct ersehen läßt, festgestellt und mit den von Regnault für Gase gegebenen Zahlen verglichen werden, um auch nach dieser Seite hin Anhaltspunkte zu gewinnen. Für den Druckausdehnungscoefficienten bei constantem Volumen hat man bekanntlich die allgemeine Formel

$$\alpha = \frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)_c}{p - t \left(\frac{dp}{dt}\right)_v}.$$

Nun ergibt sich aus der für die Dämpfe eingeführten Formel

$$p v = \varphi (273 + t)$$

für constantes Volumen

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{273 + t}{v} \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v + \frac{\varphi}{v}.$$

Für die Dämpfe wird also

$$\alpha = \frac{(273 + t) \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v + \varphi}{p v - (273 + t) \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v t - \varphi t},$$

d. h. mit Berücksichtigung von $p v = \varphi (273 + t)$

$$\alpha = \frac{1 + \frac{273 + t}{\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v}{273 - \frac{273 + t}{\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v t}.$$

Dieser Werth wird bei $\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v = 0$ zu $\frac{1}{273} = 0,003663$.

Für positive Quotienten $\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v$ ist er größer. Setzt man beispielsweise $t = 90^\circ$ und, wie vorhin, $\frac{1}{\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_v = 0,0004$ (entsprechend den Tabellen 20 und 25, deren Werthe $\frac{100}{\varphi} \cdot \frac{10 d\varphi}{dt}$ jetzt durch 1000 zu dividiren sind), so wird

$$\alpha = \frac{1 + 0,1452}{273 - 0,1452 \cdot 90} = 0,0044.$$

Unter einem Drucke von etwa 3 Atmosphären, dem diese Zahl beim Schwefelkohlenstoffdampfe zukommen

würde, findet Regnault ¹⁾ für Kohlensäure den Druckausdehnungscoefficienten 0,0038. Für die Kohlensäure würde nach der mit der obigen gleichbedeutenden Formel

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dq}{dt} \right)_r = \frac{273 \alpha - 1}{(1 + \alpha t) (273 + t)},$$

bei Einsetzung von $\alpha = 0,0038$ sich ergeben

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dq}{dt} \right)_r = 0,00008,$$

oder den Tabellenwerthen entsprechend

$$\frac{100}{q} \cdot \frac{10 \Delta q}{\Delta t} = 0,08.$$

Der Schwefelkohlenstoffdampf zeigt demnach in diesem Falle nur etwa die 5fache Veränderlichkeit der Dampfdichte, wie das Kohlensäuregas.

Aehnlich ist für die Temperatur 50° und mit Benutzung des mittleren Tabellenwerthes für diese Temperatur

$$\frac{100}{q} \cdot \frac{10 \Delta q}{\Delta t} = 0,2$$

beim Schwefelkohlenstoff

$$\alpha = 0,00395.$$

Setzt man nach Regnault für den gleichen Druck bei Kohlensäure etwa die Zahl 0,0037, so wird dort

$$\frac{100}{q} \cdot \frac{10 \Delta q}{\Delta t} = 0,03.$$

Man sieht an allem, es sind durchaus vergleichbare Abweichungen von den Gasgesetzen, denen in dieser Richtung Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure unterworfen sind.

Ueber den zweiten bei Dämpfen zur Sprache kommenden Coefficienten, nämlich über den Raumausdehnungscoefficienten bei constantem Druck, ist den jetzt vorliegenden Ergebnissen nach wenigstens etwas generelles zu sagen. Für ihn gilt die allgemeine Formel

$$\alpha = \frac{\left(\frac{dv}{dt} \right)_r}{v - t \left(\frac{dv}{dt} \right)_p},$$

1) *Mém. de l'Acad. XXI. pag. 112.*

welche bei

$$pv = \varphi (273 + t)$$

zu

$$\alpha = \frac{1 + \frac{273+t}{\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)_p}{273 + t - \frac{\varphi}{\left(\frac{d\varphi}{dt} \right)_p}}$$

wird.

Wenn man nun von einem bestimmten Anfangspunkte aus φ für die Erwärmung in constantem Volumen verfolgt, so gelangt man zu einem größern Enddrucke bei der schließlichen Temperatur, als wenn man von demselben Anfangspunkte aus unter constantem Drucke dieselbe Endtemperatur erreicht. φ wächst aber bei constanter Temperatur mit abnehmendem Drucke nach meinen frühern Versuchen. Folglich ist für dieselben Temperaturgränzen

$$\left(\frac{d\varphi}{dt} \right)_p > \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)_v.$$

Daher ist auch allgemein α für constanten Druck größer, als für constantes Volumen.

Physikalisches Laboratorium des Polytechnicums
Aachen, den 5. Juni 1872.

II. *Diosmotische Untersuchungen;* *von J. Baranetzky.*

Die vorliegende Abhandlung wurde schon vor zwei Jahren als eine Inauguraldissertation in russischer Sprache publicirt. Da aber die in genannter Sprache publicirten Arbeiten sich nur weniger Leser zu erfreuen scheinen, so schien es mir nicht überflüssig, meine diosmotischen Untersuchungen durch eine wiederholte Publication in dieser