

Miller's Körper aufgefunden. Da die ersten drei wohl inactiv sein werden, handelt es sich darum, die weitere Vergleichung mit Miller's Körper zu verfolgen.

Utrecht, Thierarznei-Schule.

**352. D. Mendelejeff und V. Hemilian: Ueber die Zusammendrückbarkeit der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre.**

(Eingegangen am 18. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski).

Der Mangel an experimentellen Daten über diesen Gegenstand hatte den einen von uns bewogen in den Jahren 1872 und 1873 successive drei Apparate zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit der Luft zu construiren. Diese vorläufigen Versuche erwiesen hierbei, dass die Zusammendrückbarkeit der Luft bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre eine positive sei, d. h.  $\frac{d(pv)}{dp} > 0$ , wenn  $p$  den Druck und  $v$  das Volum bezeichnet. Es wächst also  $pv$  zugleich mit  $p$  und bleibt nicht constant ( $\frac{d(pv)}{dp} = 0$ ), wie das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordern würde. Die Abweichungen von dem genannten Gesetze sind also für Luft unterhalb einer Atmosphäre nicht negativ ( $\frac{d(pv)}{dp} < 0$ ), also nicht wie sie von Regnault für Luft bei Drucken zwischen 1 und 30 Atmosphären gefunden wurden.

Dieses unerwartete Resultat, welches für die Theorie von Interesse sein konnte, bedurfte jedoch einer Bestätigung. Zu diesem Zwecke haben Mendelejeff und Kirpitscheff im Jahre 1874 einen vierten Apparat construirt und im Jahre 1875 haben wir die Untersuchungsmethoden noch in vielen Einzelheiten vervollkommenet. Durch Arbeiten mit verschiedenen Apparaten suchte man nicht nur eine grössere Präcision in den Beobachtungen zu erreichen, sondern auch aus den Resultaten den Einfluss der Eigenthümlichkeiten der Apparate möglichst zu eliminiren.

Die Anwendung von einer Reihe von Apparaten hat jedoch das Resultat nicht wesentlich geändert: die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze für Luft bei Drucken unterhalb 600 Millimeter sind stets positiv gefunden worden. Da aber die Grösse dieser Abweichungen klein ist, so muss bei ihrer Bestimmung die Sorgfältigkeit der Beobachtungen eine möglichst grosse sein. Um Letzteres zu erreichen, wurde bei der Construction der Apparate besonders auf folgende Punkte geachtet.

1) Das Volum des Gases muss möglichst gross genommen und jedes Mal durch direkte Wägung des aus dem Gefässe abgeflossenen

und durch Gas ersetzten Quecksilbers bestimmt werden. (Das kleinste angewandte Ausgangsvolum betrug in den verschiedenen Versuchen ca. 1000 Grm. Quecksilber.) Das so bestimmte Volum muss corrigirt werden hinsichtlich der Veränderung der Form des Meniskus im Manometer, hinsichtlich der Zusammendrückbarkeit des Gefässes (wegen Veränderung des Druckes und wegen des Abfließens des Quecksilbers), und hinsichtlich der Veränderung der Temperatur.

2) Der Unterschied zwischen den Drucken in den verschiedenen Beobachtungspunkten muss möglichst gross sein (z. B. 600, 200, 60, 20 Millimeter). Die Quecksilbersäule muss mit Hilfe des Kathetometers gemessen werden, und zwar nicht durch direktes Ablesen am Massstabe des Kathetometers, was stets mehrere Fehlerquellen bedingt, sondern durch Comparation mit einem sorgfältig calibrirten Meter unter Anwendung eines Ocularmikrometers, welches eine Präcision bis zu den tausendsten Theilen des Millimeters gestattet. Die also gemessene Höhe der Quecksilbersäule muss corrigirt werden, nicht nur hinsichtlich ihrer Temperatur, sondern auch hinsichtlich der verschiedenen Capillardepression in den beiden Zweigen des Barometers<sup>1)</sup> (der Durchmesser der barometrischen Röhren betrug in den verschiedenen Versuchen 18 — 22 Millimeter) und der Spannung der Gase in der Barometerleere<sup>2)</sup>.

3) Die Temperatur des Wasserbades, welches das Gefäss mit dem Quecksilber und dem Gase einschliesst muss sorgfältig regulirt und bis zu tausendsten Theilen des Grades genau bestimmt werden.

4) Zum vollständigen Austrocknen der Apparate und des Gases muss Phosphorsäureanhydrid angewendet werden, um der Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit sicher zu sein.

Erfüllt man nicht strenge alle diese Bedingungen, so gelangt man bei den Versuchen leicht zu wenig übereinstimmenden Zahlen<sup>3)</sup>.

Die ausführliche Beschreibung der von Mendelejeff und Kirpitscheff angewandten Apparate und Methoden befindet sich im 1. Bande des Werkes „Experimentelle Untersuchungen über die Elasticität der Gase“ 1875 (russisch) und eine kurze Mittheilung der von

<sup>1)</sup> Die neuerdings von Fräulein Gutkowska im hiesigen Laboratorium über die Capillardepression des Quecksilbers ausgeführten Untersuchungen haben präzise Daten zur Berechnung dieser Correction geliefert.

<sup>2)</sup> Die Anwendung offener Manometer ist weniger genau, da ihre Benutzung einen doppelten Fehler, im Manometer selbst und im Barometer, in das Resultat einführt.

<sup>3)</sup> Die Nichterfüllung derselben genügt zur Erklärung der widersprechenden Resultate der HH. Siljeström (Pogg. Annal. 1874, April und Mai und diese Berichte VII, 1339 und VIII, 576 und 744) und Amaga (Comptes rendus T. XIX, p. 466).

ihnen gewonnenen Resultate ist in einer Correspondenz von Kuhlberg in diesen Berichten enthalten <sup>1)</sup>

Im Laufe des verflossenen Arbeitsjahres haben wir in einem neu construirten Apparate mehrere Verbesserungen eingeführt, unter denen die wesentlichsten folgende sind. *a)* Das Barometer, die Meterskala und das Gefäss mit dem Gase und dem Quecksilber sind von einem und demselben Wasserbade umgeben worden. *b)* Es ist uns gelungen eine absolute Leere im Baromanometer herzustellen; ausserdem haben wir die Versuche so eingerichtet, dass das Resultat von der Elasticität der in der Barometerleere sich etwa vorfindender Gase unabhängig ist. *c)* Die Temperatur des Wasserbades wurde durch eine Mischvorrichtung während der ganzen Versuchsreihe fast vollständig constant erhalten und die sehr geringen Schwankungen wurden mit Hilfe eines Differentialthermometers genau bestimmt. *d)* In der Verbindung des Gasbehälters mit dem Baromanometer wurde nicht nur eine Hahnvorrichtung, sondern auch eine Kittung vermieden, so dass das Gas nur mit Gaswänden und Quecksilber in Berührung war.

Eine eingehende Beschreibung des Apparates und der Beobachtungsmethoden wird demnächst in dem 2. Bande des oben erwähnten Werkes „über die Elasticität der Gase“ erscheinen. Wir begnügen uns hier nur die Resultate der mit Wasserstoff, Luft, Kohlensäure und schwefliger Säure zwischen 650 und 20 Millimetern angestellten Versuchen mitzuthemen.

1) Wenn man, von einem bestimmten, unterhalb einer Atmosphäre liegenden Drucke ausgehend, denselben noch verkleinert, so findet man für alle untersuchten Gase positive Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze. Es ist also  $\frac{d(pv)}{dp} > 0$  und die Zusammendrückbarkeit der Gase ist eine geringere, als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordert. Abweichungen derselben Art wurden bekanntlich von Regnault für Wasserstoff zwischen 1 und 30 Atmosphären und von Natterer für alle Gase zwischen 100 und 3000 Atmosphären gefunden.

2) Für alle Gase wächst die Grösse der positiven Abweichungen, d. h. der numerische Werth von  $\frac{d(pv)}{dp}$ , wenn die Grösse des Ausgangsdruckes sich verringert. So ist z. B. für Wasserstoff bei  $p = 400$  Millimeter  $\frac{d(pv)}{dp} = + 0,000002$  und bei  $p = 120$  Millimeter  $\frac{d(pv)}{dp} = + 0,000010$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 486.

3) Für Gase, wie Kohlensäure und schweflige Säure findet man in der Nähe des Atmosphärendruckes negative Abweichungen:

$$\begin{aligned} \text{z. B. für CO}^2 \quad p_0 &= 635 \text{ Millim.}, & p_1 &= 200 \text{ Millim.} \\ p_0 v_0 &= 10000 \text{ Millim.}, & p_1 v_1 &= 10029 \text{ Millim.}, \end{aligned}$$

aber auch bei diesen Gasen werden bei geringeren Drucken die Abweichungen positiv: z. B. für  $\text{CO}^2$

$$\begin{aligned} p_0 &= 190 \text{ Millim.}, & p_1 &= 64 \text{ Millim.}, & p_2 &= 22 \text{ Millim.}, \\ p_0 v_0 &= 10000 \text{ Millim.}, & p_1 v_1 &= 9996 \text{ Millim.}, & p_2 v_2 &= 9983 \text{ Millim.}, \end{aligned}$$

und für  $\text{SO}^2$

$$\begin{aligned} p_0 &= 190 \text{ Millim.}, & p_1 &= 60 \text{ Millim.}, & p_2 &= 22 \text{ Millim.}, \\ p_0 v_0 &= 10000 \text{ Millim.}, & p_1 v_1 &= 10010 \text{ Millim.}, & p_2 v_2 &= 9996 \text{ Millim.} \end{aligned}$$

4) Das Auffinden positiver und negativer Abweichungen für ein und dasselbe Gas je nach der absoluten Grösse des angewandten Druckes und die nahe Uebereinstimmung der Data in den Versuchen überzeugen uns, dass die erhaltenen Resultate nicht etwa von irgend einer constanten Fehlerquelle der Untersuchungsmethoden beeinflusst werden, sondern in der Natur der untersuchten Gase selbst begründet sind.

5) Da die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei geringen Drucken sehr klein sind, so müssen bei ihrer Bestimmung die Messungen der Drucke, Volumina und absoluten Temperaturen bis zu den zehntausendsten Theilen dieser Grössen genau sein; ist zum Beispiel  $p_0 = 200$  Millim.,  $p_1 = 100$  Millim.,  $v_0 = 2500$  Grm.,  $v_1 = 5000$  Grm. Quecksilber, so müssen die Drucke bis 0,01 Millim., die Volumina bis 0,1 Grm. Quecksilber und die Temperaturen bis zu 0,01 Grad genau gemessen werden. Ist die Präcision in den Bestimmungen geringer, so werden die erhaltenen Resultate zweifelhaft.

6) Was die Zusammendrückbarkeit der atmosphärischen Luft betrifft, so muss bemerkt werden, dass die für dieselbe gefundenen Zahlen weniger scharf mit einander übereinstimmen, als es für andere Gase der Fall ist. Man könnte denken, dass dieses von irgend einer Reaction zwischen dem Sauerstoffe der Luft und dem Quecksilber abhängt. Dessenungeachtet sind die Abweichungen für Luft zwischen 600 und 20 Millimetern stets positiv. Bekanntlich hat Regnault in seinen Versuchen für Luft zwischen 760 und 22000 Millimetern negative Abweichungen gefunden; dieselben Resultate erhielt Mendelejeff (Ueber die Elasticität der Gase Bd. I) und neuerdings Mendelejeff und Bogussky<sup>1)</sup> zwischen 760 und 2200 Millimetern. Die Untersuchungen von Natterer und von Cailletet mit Luft zwischen 100 — 3000 Atmosphären ergaben dagegen wieder positive Abweichungen. Man sieht also, dass wenn man den Druck von 20 Mil-

<sup>1)</sup> Diese Untersuchungen werden im 2. Bande des Werkes „über die Elasticität der Gase“ beschrieben werden.

limeter an vergrössert, die Luft sich erst weniger, dann stärker und endlich wieder weniger als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordert, zusammendrückt; die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze wechseln also für Luft zweimal das Vorzeichen: in der Nähe des Atmosphärendruckes und das zweite Mal zwischen 30 und 100 Atmosphären.

Von allen untersuchten Gasen bleiben die Abweichungen nur für den Wasserstoff bei allen Drucken positiv.

Es muss noch bemerkt werden, dass eine etwa vorhandene Condensation der Gase an den Glaswänden, wie sie von mehreren Gelehrten zugelassen wird, jedenfalls negative Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze hervorbringen würde, das Vorhandensein positiver Abweichungen ist dabei weniger zweifelhaft, als eine negative Zusammendrückbarkeit.

Es lässt sich aus den Versuchen von Natterer und den theoretischen Betrachtungen <sup>1)</sup> für starke Drucke einerseits, und aus unseren Versuchen für geringe Drucke andererseits schliessen, dass für das Volum, welches eine bestimmte Masse eines Gases einnehmen kann, so wohl ein Minimum, wie ein Maximum existirt. Folglich ist eine bestimmte Masse eines Gases, wenn sie durch einen starken Druck comprimirt, oder wenn sie in einem grossen Raume zerstreut ist, gewissermaassen einem starren oder flüssigen Körper analog: eine bedeutende Veränderung des Druckes ändert unter diesen Bedingungen nur unbedeutend ihr Volum.

St. Petersburg, im August 1876.

### 353. Carl Wachendorff: Ueber einige Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole.

(Eingegangen am 18. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Anknüpfend an eine vorläufige Notiz über nitrirte Benzylchloride, welche ich der Gesellschaft vor einiger Zeit <sup>2)</sup> vorzulegen die Ehre hatte, theile ich heute in möglichst knapper Form die weiteren Resultate meiner Versuche mit.

Lässt man Chlor oder Brom auf die verschiedenen Nitrotoluole bei Temperaturen über 100<sup>0</sup> resp. 150<sup>0</sup> einwirken, so treten in den meisten Fällen, wofern eine Reaction überhaupt stattfindet, die Halogene in die Seitenkette des Nitrotoluols ein.

So erhielt ich aus Paranitrotoluol, das einige Stunden mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 125—130<sup>0</sup> erhitzt worden war, Para-

<sup>1)</sup> Siehe „Ueber die Elasticität der Gase“ Bd. I, Cap. I und II und diese Berichte V, 332.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1101.