

Die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes

VON

Sigmund v. Wroblewski,

Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Mit 4 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1888.)¹

§. I. Die Zusammendrückbarkeit als Untersuchungsmittel.

Die vorliegende Untersuchung ist dem Wunsche entsprungen, die Bedingungen, unter welchen das Wasserstoffgas flüssig wird, zu ermitteln. Von allen Gasen hat sich bloss der Wasserstoff bis jetzt als renitent erwiesen und allen Bemühungen Trotz geboten, ihn in den Zustand überzuführen, bei welchem eine durch die Meniscusfläche begrenzte Flüssigkeit von dem auf ihr lastenden Dampfe unterschieden werden kann. Und ohne Feststellung dieser Bedingungen hätte die lange Kette der Untersuchungen, denen ich sechs Jahre meines Lebens und alle Mittel, über die ich verfügte, geopfert habe, keinen richtigen Abschluss — in der Lehre von der Verflüssigbarkeit der Gase würde das wichtigste Endglied fehlen.

¹ Diese Abhandlung ist mit dem nachfolgenden Schreiben bei der kais. Akademie eingelangt:

Herr Prof. Dr. S. v. Wroblewski hat ein Manuscript zurückgelassen, das, obgleich noch unvollständig, die Resultate seiner letzten Arbeit umfasste. Dasselbe war für die kais. Akademie der Wissenschaften in Wien bestimmt und ich habe es, dem Wunsche des Verfassers folgend, mit Zustimmung der Familie, zum Drucke vorbereitet. Es zeigte sich nothwendig etliche Correcturen anzubringen und dem Ganzen einige Anmerkungen hinzuzufügen, welche ich so kurz wie möglich gefasst habe.

Ich habe die Ehre gleichzeitig mit diesem Schreiben das Manuscript der kais. Akademie zu übermitteln.

Krakau, 17. October 1888.

J. v. Zakrzewski,

*Assistent der Lehrkanzel für Physik an der
k. k. Universität in Krakau.*

Wenn die Ermittlung dieser Bedingungen mit Überwindung von enormen Schwierigkeiten verbunden war, so war daran nicht nur die experimentelle Seite des Gegenstandes schuld. Die bereits vorhandenen Vorstellungen über das Verhalten des Wasserstoffes trugen zur Erschwerung der Untersuchung nicht unwesentlich bei.

In der That gibt es keinen zweiten Körper, von dem man so verschiedene Ansichten hätte und dem man so verschiedene Eigenschaften beilegte wie dem Wasserstoffe.

So wäre nach der Ansicht, die sich Van der Waals ¹ auf Grund der Experimente Cailletet's ² über die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes bildete, die kritische Temperatur dieses Gases nur wenig von -273° C. entfernt. Nach Sutherland, ³ der sich auf ähnliche Versuche von Amagat ⁴ stützt, würde diese Temperatur etwa -242.4° C. betragen und der kritische Druck hätte den Werth von 22 Atmosphären. Nach Sarrau ⁵ würde aus denselben Versuchen als kritische Temperatur -174.2° C. und als kritischer Druck 98.9 sich ergeben.

Nach Pietet wäre die Erstarrung des Wasserstoffes in einer dickwandigen höchstens auf -140° C. abgekühlten Kupferöhre nicht nur möglich, sondern würde noch ausreichen, um durch die auf diese Weise entstandene Verstopfung der Röhre, das unter dem Drucke von 315 Atmosphären befindliche Gas minutenlang abzusperren. ⁶

Nach Cailletet würde schon eine Abkühlung des Wasserstoffes mittelst der flüssigen schwefligen Säure auf -29° C. und dann eine plötzliche Entlastung vom Drucke von etwa 300 Atmosphären genügen, um eine Nebelbildung zu erzielen. Dabei ist zu bemerken, dass diese Entlastung nicht auf die Weise geschieht, dass der comprimirte Wasserstoff in die Atmosphäre entweichen könnte, da das sich ausdehnende Gas das Quecksilber und das

¹ V. d. Waals, Die Continuität des gas. und flüssigen Zustandes. Deutsche Übersetzung, S. 102. 1881. Über den kritischen Druck hat v. d. Waals keine Angabe gemacht.

² Cailletet, Comptes rendus 70, p. 1131. 1870.

³ Sutherland, Phil. mag. (5), Vol. 24, p. 186. 1887.

⁴ Amagat, Ann. d. Ch. (5), Vol. 22, p. 353. 1881.

⁵ Sarrau, Compt. rend. 94, p. 847. 1882.

⁶ Pietet, Ann. de Ch. et de Phys. (5) 13. p. 219. 1878. Die Wandstärke der Röhre betrug 5.5 mm , der innere Durchmesser 4 mm . Ibid. S. 173.

Wasser aus dem Compressionsapparate in die Compressionspumpe treibt, wodurch der abkühlende Effect der plötzlichen Expansion schon unter dem Drucke von ein paar Atmosphären aufhört.¹

Nach Regnault wäre die Verflüssigung des Wasserstoffes — so weit ihm das Verhalten dieses Gases in Bezug auf Druck und Volumen bei Zimmertemperaturen zu schliessen gestattet hat — vielleicht unter sehr hohem Druck möglich, der aber weit über die Grenzen unserer Versuche (*beaucoup au-delà des limites de nos expériences*) hinausgehen müsste.²

Nach Jamin, dessen Betrachtungen wieder auf die oben erwähnten Versuche von Amagat sich stützen, muss der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur schon unter dem Drucke von drei bis vier Atmosphären in seinem Verhalten als Flüssigkeit aufgefasst werden.³

Nach Graham diffundirt der Wasserstoff durch ein rothglühendes Stück Platin als Flüssigkeit. Mit anderen Worten: Die Verflüssigung des Wasserstoffes wäre unter der Einwirkung des absorbirenden Metalls bei der Temperatur der Rothgluth möglich.⁴

Dagegen würde nach Mills aus dem Zusammenhange zwischen dem Siedepunkte und der chemischen Zusammensetzung der Körper sich ergeben, dass die Siedetemperatur des Wasserstoffes unter dem atmosphärischen Drucke bei -214.77° C. respective -211.29° C. und bei dem Drucke von 15 mm bei -219.70° C. oder auch bei -184.91° C. liege.⁵

Schliesslich wäre noch eine Anomalie zu erwähnen, welche Joule und Thomson beim langsamen Überströmen des Wasserstoffes durch einen dicken und dichten Wattedropfen von einer

¹ Cailletet, Compt. rend. 85, p. 1270—1271. 1887.

² Regnault, Relations des expériences. I, p. 402—403. 1847.

³ Jamin, Compt. rend. 97, p. 16. 1883. Auch Exner's Repert. 19, p. 733. 1883.

⁴ Vergl. die Zusammenstellung der Ansichten von Graham über das Wesen der Absorption der Gase durch Kautschuk und Metalle in meiner Abhandlung über die Natur der Absorption der Gase. Wied. Ann. 8, S. 29. 1879. Ich benutze diese Gelegenheit, um die in der soeben citirten Abhandlung S. 49, Zeile 17 und S. 52, Zeile 20 befindlichen zwei Worte „respective gasverdünnenden“ zu streichen.

⁵ Mills Beiblätter zu Wied. Ann. 9, S. 106. 1885.

Stelle zu einer anderen, wo ein niedrigerer Druck herrscht, beobachtet zu haben glaubten. Statt sich abzukühlen — wie es bei anderen Gasen der Fall war — erwärmte sich der Wasserstoff ein wenig.¹

Nicht besser steht es mit den Angaben über die wahrscheinliche Dichte des flüssigen oder sogar festen Wasserstoffes. Nach Cailletet und Hautefeuille wäre die Dichtigkeit des Wasserstoffes bezogen auf Wasser von 4° C. unter der Voraussetzung, dass in dem verflüssigten Gemische der Kohlensäure und des Wasserstoffes, der letztere im flüssigen Zustande sich befindet, unter dem Drucke von 275 Atmosphären bei 0° C. gleich 0·025 und bei —23° C. gleich 0·032.²

Nach Sarrau wäre diese Dichtigkeit im kritischen Zustande gleich 0·0497.³ Nach Dewar wäre sie in demselben Zustande gleich 0·12.⁴

Die approximative Dichtigkeit des im Palladium enthaltenen festen Wasserstoffes wäre — unter der Voraussetzung, dass die in den Legierungen enthaltenen Körper keine Verdichtung erleiden — nach Graham gleich 0·733,⁵ nach Troost und Hautefeuille 0·62.⁶

Der feste Wasserstoff wäre also dichter als Lithium, dessen Dichtigkeit bekanntlich nur 0·59 beträgt.

Alle obigen Angaben über die vermutliche Lage des kritischen Punktes stützen sich auf die Kenntniss der Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes, die bis jetzt nur in sehr engen Grenzen

¹ W. Thomson, *Mathematical and physical Papers*, Vol. 1.

² Cailletet und Hautefeuille, *Compt. rend.* 92, p. 1088. 1881.

³ Berechnet aus dem kritischen Volumen = 0·001801.

⁴ Dewar, *Phil. mag.* (5) Vol. 18, p. 215. 1884. Berechnet unter der Voraussetzung, dass die von Sarrau berechneten Werthe der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes richtig sind, und dass die Dichtigkeit der Kohlensäure im kritischen Zustande = 0·65 ist. Setzt man in die Gleichung den von Cailletet und Mathias (*Séances de la Société française de physique*, p. 183, 1886) angegebenen Werth für Kohlensäure 0·46, so wird aus der Devar'schen Zahl 0·083.

⁵ Graham, *Pogg. Ann.* 138, p. 57. 1869.

⁶ Troost und Hautefeuille, *Compt. rend.* 78, p. 970. 1874.

Nach diesen Forschern wäre sie fast ebenso (0·63) gross auch in der Legirung mit Natrium.

studirt worden ist. Die Arbeiten der Vorgänger Regnault's darf man nicht mehr in Betracht ziehen.¹ Die Untersuchungen Regnault's gehen nicht über 30 Atmosphären und waren nur zwischen $3 \cdot 86^{\circ}$ C. und 10° C. angestellt; diejenigen von Amagat stellen einen viel breiteren Raum in Bezug auf den Druck dar, indem sie zwischen 30 und 320 *m* Quecksilberdruck angestellt waren; die Temperaturgränze ist aber noch viel zu beschränkt, um richtige Aufschlüsse bieten zu können. Sie liegt zwischen $17 \cdot 7^{\circ}$ C. und $100 \cdot 1$ C., also viel zu weit von den Temperaturen, bei welchen die Trennung der durch die Meniscusfläche begrenzten Flüssigkeit von dem auf ihr lastenden Dampf zu erwarten wäre. Die für ihre Zeit klassischen Untersuchungen Natterer's² eignen sich für diese Berechnung nicht.

Viel übereinstimmender sind die Angaben in Bezug auf die Abweichung des Gases von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz. Hier zeigt sich aber eine Eigenthümlichkeit des Wasserstoffes. Während nämlich bei allen anderen Gasen bei den Temperaturen, die auf der Erdoberfläche herrschen, das Product des Volumens der zu dem Versuche genommenen Gasmenge einerseits und des Druckes, unter welchem sich dieselbe befindet, andererseits, beim Wachsen des Druckes zuerst abnimmt, und erst nachdem ein Minimum erreicht worden ist, zu wachsen beginnt, verhält es sich beim Wasserstoff so, dass dieses Product von dem Drucke einer Atmosphäre an, beständig wächst.³

Um aus dem Wasserstoff keinen Ausnahmskörper zu machen und ihn unter die allgemeinen Gesetze einzureihen, müsste man annehmen, dass das Minimum des Productes *vp* beim Wasserstoff unter einem kleineren Drucke, als dem atmosphärischen liegt. Daraus müsste man aber weiter schliessen, dass der kritische Druck bei diesem Gase verschwindend klein wäre.

¹ Vergl. Bemerkungen Regnault's über Arbeiten von Arago und Dulong in Pogg. Ann. Vol. 67, p. 534. 1846.

² Natterer, Diese Sitzber. Bd. 12, S. 199. 1854. Es verdient erwähnt zu werden, dass die grösste Dichtigkeit, welche der Wasserstoff bei diesen Versuchen, unter dem Drucke von etwa 2790 Atmosphären erreichte, circa 0·09 war.

³ Dieses Verhalten des Wasserstoffes veranlasste bekanntlich Regnault von ihm zu sagen, dass es „un fluide elastique plus que parfait“ ist. Regnault, Mémoires de l'Académie des Sciences. XXI, p. 402. 1847.

Anderseits ist es nicht zu verkennen, dass in Anbetracht der Fortschritte, welche die Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie in der allernuesten Zeit gemacht hat,¹ das Studium der Zusammendrückbarkeit das empfindlichste Mittel bildet, um beide Zustände der Materie von einander zu unterscheiden. Wo das menschliche Auge die Fähigkeit verliert, die Flüssigkeit von dem gesättigten Dampfe zu unterscheiden, gestattet die Änderung der Dichtigkeit des Körpers in Folge der Druckzunahme mit voller Sicherheit Schlussfolgerungen in Bezug auf das Verhalten des Körpers zu stellen.

Um aus diesem Labyrinth von Thatsachen und Anschauungen herauszukommen und zur Beherrschung und Ordnung dieses so widerstrebenden und verwirrten Gegenstandes zu gelangen, habe ich mich entschlossen, die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes in möglich weiten Temperaturgrenzen zu erforschen. Die Ergebnisse der dazu verwendeten dreijährigen Arbeit enthält der vorliegende Theil der Untersuchung.

§. II. Die Untersuchungsmethode.

Zur Untersuchung der Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes wählte ich folgende vier Temperaturen: Die Temperatur des Dampfes des siedenden Wassers, Schmelztemperatur des Eises, Siedetemperatur des Äthylens und Siedetemperatur des Sauerstoffes — alles unter dem atmosphärischen Druck. Als äusserste Druckgrenze wählte ich 70 Atmosphären. Das der Untersuchung unterworfenen Gebiet erstreckte sich also hinsichtlich der Temperaturen auf das Intervall von +100 bis —183° C., hinsichtlich des Druckes auf das Intervall von 1 bis 70 Atmosphären.

Die Heranziehung der Siedetemperatur des Äthylens und des Sauerstoffes machte die Benützung der herkömmlichen und von sämmtlichen Forschern von Mariotte und Boyle an bis auf Amagat ausschliesslich angewendeten Methode unmöglich.

Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass die zu untersuchende Gasmenge in eine Glasröhre mittelst des Quecksilbers

¹ v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 94, S. 257. 1886.

auf ein grösseres oder geringeres, leicht zu bestimmendes Volumen gebracht wird. Die Ablesung der Temperatur und des Druckes liefert dann die zu suchende Relation zwischen Druck, Volumen und Temperatur. Nun setzt bei der Anwendung der niedrigen Temperaturen die Erstarrbarkeit des Quecksilbers bald die Grenze für diese Methode und man ist mit ihr nicht unter -23° C. gekommen.¹

Ich habe mir deshalb eine andere Methode, die auch bei den höchsten Kältegraden benützt werden kann, ausgedacht. Das Princip, auf welchem sie beruht, ist sehr einfach. Denken wir uns ein hinreichend festes und hinreichend unnachgiebiges Glasgefäss, welches ähnlich wie eine Thermometerkugel an eine Capillare angeschmolzen worden ist. Das Volumen dieser Capillare ist gegen dasjenige des Glasgefässes verschwindend klein und das Gefäss sammt der Capillare kann mit Hilfe der Schraubenbühne abwechselnd entweder mit einem, das comprimirte Wasserstoffgas enthaltenden Apparate, oder mit einem Eudiometerrohr verbunden werden. Hat man das Gefäss auf eine von den vier oben genannten Temperaturen gebracht, so wird die Verbindung mit dem das comprimirte Gas enthaltenden Apparate so lange offen gehalten, bis der Gasdruck im Glasgefäss die gewünschte Höhe erreicht und bis das eingelassene Gas die Temperatur des Gefässes angenommen hat. Unterbricht man jetzt diese Verbindung und setzt das Gefäss in Verbindung mit dem Eudiometer, so kann aus der in dem Gefässe enthaltenen Gasmenge die Zusammendrückung des Gases ermittelt werden.

Eine genauere Auseinandersetzung der Methode wird aus der gleich unten folgenden Beschreibung der Apparate sich ergeben.

Ich muss aber zuerst die Darstellung des benutzten Gases etwas eingehender besprechen.

§. III. Die Darstellung und Comprimirung des Gases.

Es ist keine Kunst das Wasserstoffgas rein herzustellen, wenn man von ihm einige Cubikcentimeter oder ein Paar Liter

¹ Diese Temperatur wurde einmal durch Cailletet und Hautefeuille benützt.

nöthig hat und wenn das Gas bei weiteren Manipulationen der Gefahr, mit Luft verunreinigt zu werden, nicht ausgesetzt wird.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man von ihm — wie dies bei meinen Untersuchungen der Fall war — für eine jede Versuchsreihe etwa 1000 Liter nöthig hat und wenn diese ganze Gasmenge vor dem Gebrauch auf etwa 100 Atmosphären Druck comprimirt und in den dazu bestimmten Apparaten untergebracht werden muss.

Um einen Begriff von dem ganzen Verfahren zu geben, sehe ich mich genöthigt, in ein paar Worten die Installation für die Verflüssigung der Gase, wie ich sie in meinem Institut habe, zu skizziren.

Die Installation vertheilt sich auf drei nebeneinanderliegende Zimmer. Im ersten Zimmer werden Gase dargestellt, gereinigt und in den Wassergasometern, von denen einige einen Cubikmeter Inhalt haben, gesammelt. Von den Gasometern gelangen die Gase durch Schläuche und Röhren in das zweite Zimmer, wo der vierpferdige Gasmotor und eine für hohe Drucke eingerichtete Natterer'sche Pumpe sich befinden. Mit dieser Pumpe lassen sich schwer verflüssigbare Gase auf 200 Atmosphären Druck ohne besondere Schwierigkeit bringen, wenn Asbest als Material für den Compressionskolben benützt wird.¹

Nach dem Passiren der Pumpe gelangen die Gase mittelst 10 bis 20 *m* langen, unter dem Fussboden geführten und auf den Druck von 300 Atmosphären geprüften Kupferröhren in das dritte Zimmer, welches eigentlich für Verflüssigungsversuche dient, und wo Apparate zum Aufbewahren der comprimierten Gase, Verflüssigungsapparate nebst sämtlichen dazu gehörenden Nebenapparaten und drei durch den bereits erwähnten Gasmotor in Bewegung versetzbare Bianchi'sche Pumpen zur Erzeugung

¹ Über die Details in Bezug auf die Einrichtung des Kolbens sehe man meine Abhandlung: „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffes etc.“ Diese Ber., Bd. 91, p. 673. 1885. Wiederholentlicher Anfragen halber sei es erwähnt, dass, wenn es sich um das Comprimiren des Sauerstoffes handelt, die Pumpe ganz von Öl gereinigt und der Asbestkolben von Zeit zu Zeit mit ein paar Tropfen Wasser etwas befeuchtet wird. Der Gebrauch von Lederkolben bleibt principiell ausgeschlossen.

der niedrigen Temperaturen durch Verdampfen der verflüssigten Gase aufgestellt sind.

Die in dieses Zimmer gelangenden Gase gehen, je nach Bedürfniss zuerst durch eiserne, mit Chlorcalcium und Ätzkali gefüllte Flaschen (wie dies beim Comprimiren des Sauerstoffes der Fall ist) oder direct in die Apparate zur Aufbewahrung der comprimirten Gase, wie dies mit dem Wasserstoffgas geschieht.

Der zur Zeit zum Aufbewahren des comprimirten Wasserstoffes benützte Apparat hat über 6 Liter Inhalt und musste für jede Versuchsreihe bis zum Druck von über 100 Atmosphären mit dem Gase gefüllt werden.

Der Wasserstoff wurde aus dem reinsten Zink mittelst sehr verdünnter mit etwas Platinchlorid versetzter reiner Schwefelsäure langsam in dem mit Eis gekühlten Gefässe entwickelt, mit Wasser, salpetersauren Barit, salpetersaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Silberoxyd gewaschen, dann in einem kleinen, mit Wasser gefüllten Glockengasometer gesammelt, mit Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet und dann in dem Grade, wie die Gasentwicklung vor sich ging, langsam comprimirt.

Das Comprimiren dauerte, wenn in der Pumpe keine Störung eintrat, einen ganzen Tag. Unterdessen wurden die Manometer und der Apparat, welcher zu den Versuchen dienen sollte, und welcher in Verbindung mit dem Apparat zum Aufbewahren des comprimirten Wasserstoffes sich befand, mit Wasserstoff gehörig ausgespült und von der Luft befreit. War man mit dem Comprimiren zu Ende, so wurde der Apparat mit dem Wasserstoff für 24 Stunden stehen gelassen, damit das Gas in ihm Zeit hatte sich auszumischen und in der ganzen Masse homogen zu werden.

Ich sage „homogen“, weil trotz aller Sorgfalt, welche auf die ganze Manipulation verwendet wurde, der comprimirte Wasserstoff¹ etwa ein Percent Verunreinigung enthielt, welche, aller Wahrscheinlichkeit nach, den Spuren der Luft zuzuschreiben war. Man konnte zuerst nicht wissen, ob diese Verunreinigung bei allen Darstellungen des Gases constant sein wird und es war deshalb rathsam, das Gas auf einmal in solcher Menge zu comprimiren, dass es wenigstens für eine ganze, alle Temperaturen

¹ Bei der Analyse durch Verbrennung mit Sauerstoff.

umfassende Versuchsreihe ausreichen könnte. Im Laufe der Untersuchung stellte es sich jedoch heraus, dass das benutzte Gas, bei allen Darstellungen dieselben Eigenschaften besass, so dass man die Versuche der einen Reihe mit denjenigen der anderen Reihe bei den Berechnungen combiniren konnte.

§. IV. Versuche im Wasser, Eis und Äthylen.

Für Versuche wurden Apparate von zwei Formen benutzt. Die eine Form diente für Versuche im Dampf des siedenden Wassers, im schmelzenden Eis und in siedendem Äthylen, die andere für Versuche im siedenden Sauerstoff.

Die erste Form des Apparates ist auf der Fig. 1 abgebildet. *a* ist das bereits erwähnte Glasgefäss, *b* die Capillare, an welche es angeschmolzen worden ist. Die Capillare ist mit ihrem Ende *c* mittelst Siegellack in das T-förmig durchbohrte Messingstück *d* sorgfältig eingekittet worden. *e* und *f* sind zwei mit Leder-scheibchen und Vorschrauben bei *g* und *h* versehene Stahlhähne, durch welche die Capillare bei *c* von beiden Seiten luftdicht abgeschlossen werden kann. An das Messingstück *d* sind zwei messingene Röhren *i* und *k* angelöthet, deren Fortsetzung die kupfernen Röhren *l* und *m* bilden. Die Röhre *l* führt zum Luftmanometer und zu dem Apparat mit dem comprimirt Wasserstoff und dient als Zuleitungsrohr zu dem Gefässe *a*. Die Röhre *m* taucht mit ihrem unteren, etwas nach oben gebogenen Ende in die mit Quecksilber gefüllte Porzellanwanne und dient zum Ableiten des Gases aus dem Glasgefässe *a* in das Eudiometer.

Da die auf gleiche Weise eingerichteten Stahlhähne *e* und *f* von Wichtigkeit für den Apparat sind, so will ich deren Einrichtung etwas näher beschreiben, obgleich ähnliche Hähne bereits von Natterer bei seinen Untersuchungen benützt wurden.¹ Der Hahn *e* hat nämlich den zweifachen Zweck: Erstens — wenn er geschlossen ist — die Capillare von dem Luftmanometer und von dem Apparate mit dem comprimirt Wasserstoff zu trennen und zweitens — wenn er offen ist — die Verbindung zwischen der Capillare und dem Apparate herzustellen, anderseits aber kein Gas durch die Schraubengänge, auch beim hohen Drucke nach

¹ Natterer, Wien, Ber. 6, S. 560. 1851.

aussen entweichen zu lassen. Dieser doppelte Zweck wird dadurch erreicht, dass wenn die Schraube *n* fest hineingeschraubt wird, die Öffnung bei *o* durch die Spitze der Schraube geschlossen wird, dagegen wenn die Schraube etwas im entgegengesetzten Sinne gedreht worden ist, die oben erwähnte Verbindung hergestellt wird, da der untere Theil der Schraube ohne Gewinde ist und das Gas aus der Röhre *i* in die Öffnung *o* gelangen kann. Das Entweichen des Gases an den Schraubengängen wird durch ein paar Lederscheibchen *p*, die durch die Vorschraube *g* sehr stark zusammengepresst werden, verhindert. Dieser Verschluss liess noch bei dem Druck von 70 Atmosphären das Wasserstoffgas nicht durch; bei höheren Drucken reichte er nicht aus und aus diesem Grunde konnte ich diese Untersuchung nicht über die Drucke von 70 Atmosphären ausdehnen.

Die Capillare *b* hatte bei dem Apparate Nr. III nur 0·166 *mm* im inneren Durchmesser, bei anderen Apparaten war sie von ähnlichen Dimensionen.

Das Glasgefäss *a* sammt der Capillare *b* bis zur Biegung *r* (Fig. 1) fasste bei 0° C.:

Bei dem Apparate Nr.	II	17·266	<i>g</i>	Quecksilber
„	„	„	„	III 18·0691 <i>g</i> „
„	„	„	„	VI 24·0887 <i>g</i> „

was einem Volumen von 1·270, 1·3290 und 1·7718 *cm*³ entspricht. Mit Hilfe des mittleren Glasausdehnungscoefficienten 0·0000255 wurden für Siedetemperatur des Wassers und Äthylens die Volumina beim

Apparat	II	zu	1·2732	und	1·2666	<i>cm</i> ³
„	III	„	1·3324	„	1·3255	<i>cm</i> ³
„	IV	„	1·7758	„	1·7677	<i>cm</i> ³

berechnet.

Da das Gefäss sammt der Capillare nur bis zur Stelle *r*, wo die Capillare gebogen war in Eis, in Dampf des siedenden Wassers oder in Äthylen getaucht wurde, so war es von Wichtigkeit, den Apparat so einzurichten, dass der nicht eingetauchte Theil der Capillare mit dem, durch beide Schraubenhähne absperrbaren Raume bei *c* möglichst klein wäre. Dies suchte man durch sorg-

fältige Einkittung der Capillare zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde sie zuerst am Ende *c* zugeschmolzen, in eine Spitze ausgezogen und so eingekittet, dass die Spitze in Berührung mit der inneren Seite der Bohrung im Messingstück *d* kam. Dann wurde der Siegellack aus der Bohrung vorsichtig entfernt und die Spitze mit Hilfe eines Stahldrahtes abgebrochen.

Von der Grösse dieses, für die Genauigkeit der Versuche „schädlichen Raumes“ konnte man sich erst nach der abgeschlossenen Versuchsreihe einen Begriff bilden. Die Capillare wurde nämlich dann an der Stelle *r* abgeschnitten, zugeschmolzen und der „schädliche Raum“ durch Messung der Gasmenge, welche er bei verschiedenen Drucken enthielt, ermittelt. Es zeigte sich, dass man nicht immer so glücklich war, diesen Raum verschwindend klein machen zu können. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate dieser Bestimmungen:

Apparat II		Apparat III		Apparat IV	
<i>p</i>	<i>q'</i>	<i>p</i>	<i>q'</i>	<i>p</i>	<i>q'</i>
20·36	1·495	—	—	—	—
50·21	3·329	49·55	1·816	49·73	1·204
70·06	3·852	72·44	2·23	70·08	1·616

In dieser Tabelle bedeutet *p* den Druck in Atmosphären und *q'* die aus dem schädlichen Raume in das Eudiometer hinübergegangene und in Cubikcentimetern bei 0° C. und 76 *cm* Druck ausgedrückte Gasmenge. Wie ich von diesen Zahlen Gebrauch machte, davon wird unten die Rede sein.

Die Drucke wurden mit zwei Luftmanometern gemessen, welche in dasselbe Gefäss mit Quecksilber tauchten. Das eine Manometer war empfindlich für geringere Drucke und gestattete Messungen zwischen 2 und 20 Atmosphären, das zweite für höhere Drucke empfindlich, gestattete Messungen zwischen 10 und 80 Atmosphären. Die Manometer waren vom Wasser umschlossen. Die Drucke wurden zuerst unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes berechnet. Zur Berechnung diente die Formel:

$$\text{Druck} = \frac{B(1 + \alpha \Theta')}{v} + \frac{\delta + p}{76}, \text{ wo bedeuten: } B = \frac{V}{1 + \alpha \Theta} \frac{b}{76},$$

V das Volumen des ganzen Manometers, *v* dasjenige des durch

die Luft, während des Versuches eingenommenen Theiles des Manometers, beide ausgedrückt in denselben willkürlichen Einheiten.

$\alpha = 0.00366$ (entnommen aus Bunsen's Gasom. Methoden),
 Θ die Temperatur der Luft, } beide während der Füllung
 b den in Centimetern ausge- } des Manometers mit der
drückten Barometerstand, } Luft
 Θ' die Temperatur des Manometers während des Versuches,
 δ Capillardepression in Centimetern,
 p die Differenz des Quecksilberstandes im Manometer und im Gefäß mit Quecksilber während des Versuches.

Die beiden Manometer waren total verschieden. Während z. B. der Werth von $\frac{\delta + p}{76}$ bei dem Manometer für hohe Drucke bei etwa 13 Atmosphären Druck 0.37 Atmosphären betrug, erreichte er bei dem Manometer für niedrige Drucke bei demselben Druck den Werth von 1.78 Atmosphären. In wie weit die beiden Manometer übereinstimmten, kann man aus folgenden Zahlen ersehen, die ich aus den Beobachtungsbüchern, in wie weit sie in diese eingetragen sind, ausschreibe:

Manometer		Differenz
für hohe Drucke	für niedere Drucke	
14.234 Atm.	14.248 Atm.	—0.014
12.304 „	12.367 „	—0.063
12.398 „	12.485 „	—0.087
12.895 „	12.95 „	—0.055
13.521 „	13.571 „	—0.050
12.404 „	12.475 „	—0.071
12.468 „	12.553 „	—0.085

Nachdem beide Manometer frisch mit Luft gefüllt waren fand man:

13.294 Atm.	13.331 Atm.	—0.037
14.309 „	14.348 „	—0.039
13.579 „	13.634 „	—0.055
14.034 „	14.072 „	—0.038
12.856 „	12.934 „	—0.078
12.692 „	12.763 „	—0.071

Nach der neuen Füllung:

Manometer		Differenz
für hohe Drucke	für niedere Drucke	
12·662 Atm.	12·743 Atm.	—0·081
13·259 „	13·323 „	—0·065
13·928 „	13·991 „	—0·063

Aus dieser Übereinstimmung ergibt sich die ganze Zuverlässigkeit der Druckbestimmungen. Die auf diese Weise berechneten Drucke wurden zur Berechnung aller Correctionen (wie z. B. der im schädlichen Raume während des Versuches enthaltenen Gasmenge) benützt.

Die durch Acceptirung des Mariotte'schen Gesetzes für Luft entstandene Ungenauigkeit in der Bestimmung der zum Versuch genommenen Gasmenge konnte ausser Acht gelassen werden, da die Correctionen im Vergleich zu dieser Gasmenge — wie man unten sehen wird — nur sehr klein waren.

Dagegen wurden bei der Feststellung der Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur alle in Betracht gezogenen Drucke auf absolute Druckwerthe reducirt. Dies geschah mit Hilfe folgender aus den im Jahre 1884 publicirten Versuchen von Amagat ¹ abgeleiteten Tabelle:

Wenn das Luftmanometer nach der Gleichung zeigt :	ist der wirkliche Druck kleiner um :
10 Atm.	0·042 Atm.
15 „	0·089 „
20 „	0·154 „
25 „	0·235 „
30 „	0·333 „

¹ Amagat, Comptes rendus. 99, p. 1154. 1884. Die Tabelle von Amagat reicht nur bis 65 *m* Quecksilberdruck.

(Tait, Properties, p. 169.) Zur Berechnung der Drucke, die kleiner sind als 47 Atmosphären kann folgende Formel benützt werden:

$$p - (p) = - 0\cdot00384506 + 0\cdot00119087 p + 0\cdot000334129 p^2,$$

wo *p* den mit dem Luftmanometer beobachteten und (*p*) den wirklichen Druck bezeichnen.

Wenn das Luftmano- meter nach der Gleichung zeigt:	ist der wirkliche Druck kleiner um:
35 Atm.	0·447 Atm.
40 „	0·578 „
45 „	0·726 „
50 „	0·853 „
55 „	0·979 „
60 „	1·108 „
65 „	1·237 „
70 „	1·364 „

Die auf diese Weise corrigirten Drucke werde ich weiter der Kürze halber als in „absoluten Atmosphären“ ausgedrückte bezeichnen.

Der Gang der Versuche war folgender: Ich begann die Versuchsreihe mit dem siedenden Wasser. Zu diesem Zwecke wurde das Glasgefäß *a* sammt der Capillare *b* bis zur Biegung *r* in einen Apparat gebracht, welcher für gewöhnlich zur Bestimmung des Siedepunktes eines Thermometers dient. Die Temperatur des Wasserdampfes wurde aus dem Barometerstande abgeleitet.

Gegen die Druckbestimmungsfehler war ich durch die gleichzeitige Ablesung an beiden Luftmanometern gesichert. Um die gleiche Sicherheit in Bezug auf die zu messende Gasmenge zu haben, verfuhr ich auf folgende Weise: Erstens liess ich das nach oben gekehrte Ende der Ableitungsröhre *k* immer gleich tief unter dem Quecksilberniveau in der Porzellanwanne. Dies erreichte ich einerseits dadurch, dass die Ableitungsröhre immer den Boden dieser Wanne berührte, während anderseits das aus dem Eudiometerrohr austretende Quecksilber durch eine seitliche Öffnung in der Wanne gleich abfließen konnte. Zweitens suchte ich nacheinander zwei oder drei Versuche unter möglichst demselben Druck anzustellen, wobei ich mich immer eines und des selben Endiometers bediente und die Gasmenge sofort nach dem Auffangen mass. Zu diesem Zwecke wurde das Eudiometer mit der aufgefangenen Gasmenge in ein bereits mit Quecksilber gefülltes Glas gesetzt, dann wurde über das Eudiometer ein breites Glasrohr geschoben, der Raum zwischen diesem Rohr und

Eudiometer mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt und die Gasmenge mittelst eines vorzüglichen Kathetometers gemessen. Ich konnte also gleich sehen, ob die bei dem zweiten Versuche aufgefangene Gasmenge gleich gross war, wie beim ersten Versuch. War die Differenz zwischen beiden Gasmengen zu gross, so wurde der Versuch bei möglichst demselben Druck zum dritten, respective zum vierten Male wiederholt und der abweichende Versuch unberücksichtigt gelassen.

War die Reihe der Versuche im siedenden Wasser zu Ende, so ging ich an die Versuche im schmelzenden Eis. Zum Schluss wurden die Versuche im Äthylen angestellt.

Eine wesentliche Verbesserung der Methode, sich des Äthylens als Kältemittel zu bedienen, werde ich unten bei der Beschreibung der Versuche im siedenden Sauerstoffe auseinandersetzen. Hier muss ich eine andere Frage berühren und zwar die Siedetemperatur des Äthylens.

Ich habe bereits in der Abhandlung: „Über die Verflüssigung des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenoxyds“¹ darauf aufmerksam gemacht, dass die Siedetemperatur des Äthylens unter dem atmosphärischen Drucke grossen Schwankungen unterliegt, welche man nicht im Stande ist in Einklang mit dem Barometerstand zu bringen, und welche jeder Wahrscheinlichkeit nach im Zusammenhange mit den von Faraday² beobachteten Unregelmässigkeiten in Bezug auf die Dampfspannung des Äthylens stehen. Ich suchte die gleichmässige Temperatur im siedenden Äthylen dadurch zu erreichen, dass ich in die Flüssigkeit frisch abgeschnittene kleine Stücke von Ebonit warf. Ein Stück Ebonit so gross wie ein Stecknadelkopf, wenn es auf dem Boden des Gefässes mit dem flüssigen Äthylen liegt, bildet die ununterbrochene Quelle für Luftbläschen, die durch die ganze Masse von Äthylen gehen und die Flüssigkeit beständig mischen. Zu sämmtlichen Versuchen wurde das Äthylen im Zustande dieses Siedens benutzt. Zur Bestimmung dieser Siedetemperatur habe ich das Jolly'sche Luftthermometer angewendet. Das Kugelfäss des Thermometers, welches mit Wasserstoff gefüllt war,

¹ v. Wroblewski und Olszewski. Wied. Ann. 20. p. 251. 1883.

² Faraday, Pogg. Ann. Ergzb. 2. S. 202. 1848.

hatte etwa 6 *cm* im äusseren Durchmesser. Als Siedetemperatur ergab sich (bei Benützung des Regnault'schen Ausdehnungscoëfficienten = 0·0036678) —103·55° C.

Diese Temperatur wurde später als Temperatur für sämtliche Versuche im Äthylen angenommen.

Die Berechnung der beim Versuche in Betracht kommenden Gasmenge — das heisst der Gasmenge, welche unter dem Drucke, bei welchem der Versuch angestellt war, im Glasgefässe *a* und in der Capillare bis zur Biegung *r* sich befand — geschah auf folgende Weise:

War *Q* = die in das Eudiometer hinübergegangene, *q* = die im Glasgefässe und in der Capillare bis zur Biegung gebliebene und *q'* = die aus dem „schädlichen Raume“ in das Eudiometer gleichfalls übergegangene Gasmenge, alsdann war die ganze in Betracht kommende Gasmenge gleich

$$Q + q - q'.$$

War diese Menge in Cubikcentimetern bei 0° und 76 *cm* Quecksilberdruck angegeben, so war das vom Wasserstoff eingenommene Volumen gleich

$$v = \frac{\text{das Volumen des Glasgefässes}}{Q + q - q'},$$

wobei als Volumeneinheit dasjenige Volumen gilt, welches die zu dem Versuche genommene Gasmenge bei 0° unter dem Drucke von einer Atmosphäre einnimmt.

Q wird direct gemessen, *q* lässt sich aus dem Volumen des Glasgefässes sammt der Capillare bis zur Biegung, der Temperatur und aus dem Barometerstande berechnen.¹

Der Werth von *q* betrug:

	bei dem Apparate		
	II	III	IV
im siedenden Wasser . . .	0·94 — 0·943	1·01	1·29 — 1·3
„ Eis	1·29 — 1·294	1·364	1·76
„ siedenden Äthylen . . .	2·078 — 2·08	2·18	2·83 — 2·84

¹ Zu dem Barometerstande wurde immer noch die Druckdifferenz zwischen dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne und der Ebene, in welcher die Öffnung der Ableitungsröhre sich befand, hinzugezählt. Sie betrug 23 *mm* Quecksilberdruck.

q' wurde mit Hilfe der Interpolationsgleichung berechnet, die man aus den in der Tabelle (Seite 1332) angegebenen Zahlen unter Berücksichtigung, dass bei $p = 1$ $q' = 0$, aufstellte.

Die Versuchsreihen II, III, IV *a* und IV *b* theile ich hier vollständig mit, damit man diese Versuche jederzeit, wenn sich die Nothwendigkeit dazu herausstellen sollte, umrechnen kann.

Die Reihe II wurde mit dem Apparate Nr. II, die Reihe III mit dem Apparate Nr. III, die Reihen IV *a* und IV *b* mit dem Apparate Nr. IV ausgeführt.

Für eine jede Versuchsreihe wurde der Wasserstoff frisch dargestellt und comprimirt. Aus der Übereinstimmung der Ergebnisse der Reihen IV *a* und IV *b* konnte geschlossen werden, dass das Gas bei beiden Reihen dieselben Eigenschaften hatte. Aus der Übereinstimmung dieser Reihen mit der Reihe III konnte die Richtigkeit der anzubringenden Correctionen, die bei jedem Apparate anders waren, geschlossen werden. Es versteht sich von selbst, dass die Geschicklichkeit in der Ausführung dieser höchst mühsamen Versuche mit dem Laufe der Untersuchung wuchs, und dass aus diesem Grunde ein grösseres Gewicht auf die Reihen III und besonders IV zu legen ist, als auf die Reihe II. Die Ausführung dieser Versuche fand im Winter 1886/87 statt.

Aus demselben Grunde habe ich ausser Acht gelassen, sowohl die Reihe I, wie auch mehrere frühere Reihen, die ich im Winter 1884/5 und 1885/6 wiederholentlich durchführte, bis die passendsten Bedingungen der Methode gefunden worden waren.

In folgenden Tabellen sind die Versuche nach dem wachsenden Drucke geordnet. Der in Atmosphären angegebene Druck ist auf absolute Druckwerthe noch nicht reducirt. Die Nummern bei den Versuchen bedeuten die Ordnung, in welcher sie ausgeführt waren. Ich muss ausdrücklich betonen, dass von den berechneten Versuchen kein einziger gestrichen worden ist. Bei den Versuchen im Dampfe des siedenden Wassers ist die Temperatur angegeben. Q , q und q' sind in Cubikcentimetern bei 0° und 76 *cm* Quecksilberdruck ausgedrückt.

Versuchsreihe II.
a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.
1.	12·448	11·437	0·94	0·92	0·11113	99·56
2.	12·452	11·428		0·11121		
3.	15·037	13·953		0·092242		
4.	15·042	13·938		1·09	0·092342	
5.	16·842	15·773		1·24	0·082270	
6.	16·857	15·798		0·082138		
8.	19·986	18·761		1·47	0·069826	
7.	19·99	18·809		0·069643		
9.	30·117	28·447		2·15	0·046740	
10.	30·127	28·485		0·046675		
12.	40·031	36·783	0·943	2·82	0·036476	99·59
11.	40·05	36·937		0·036315		
14.	50·593	47·066		3·35	0·028509	
15.	50·936	47·481		3·36	0·028253	
16.	60·283	55·537		3·655	0·024102	
17.	60·283	54·989		0·024355		
19.	70·087	62·712		3·85	0·021289	
18.	70·61	63·894		0·020876		
20.	71·516	64·676		3·86	0·020616	

b. E i s.

N.	Druck	Q	q	q'	v
2.	12·548	15·321	1·29	0·91	0·080886
1.	12·568	15·245		0·081280	
5.	15·054	18·564		1·095	0·067700
4.	15·057	18·588		0·067614	
7.	16·954	21·116		1·25	0·060030
8.	16·954	21·150		0·059933	
15.	19·877	24·706		1·475	0·051792
16.	19·888	24·393		0·052461	
9.	20·001	24·976		1·47	0·051217
10.	20·005	24·937		0·051298	
18.	29·992	37·422	1·294	2·15	0·034735
17.	30·00	37·468		0·034691	
12.	30·161	37·949		2·62	0·034241
11.	30·17	37·98		0·034213	
14.	36·618	45·993		2·83	0·028435
13.	37·086	46·218		0·028292	
19.	40·010	48·964		2·83	0·026779
20.	40·010	48·971		0·026773	
21.	50·147	60·356		3·33	0·021776
23.	50·213	60·100		0·021872	
25.	59·624	71·544	3·65	0·018355	
24.	59·662	71·025	0·018494		
26.	69·504	81·067	3·85	0·016176	
27.	69·504	80·653	0·016261		

c. Äthylen.

N.	Druck	Q	q	q'	v
1.	9·6507	17·684	}	} 0·69	0·066408
2.	9·6507	17·770			0·066110
16.	12·514	23·902	} 2·08	} 0·92	0·050541
15.	12·518	23·723			0·050905
17.	15·005	28·998			0·042246
18.	15·018	28·964			0·042294
19.	16·899	32·585	} 2·078	} 1·23	0·037884
13.	19·943	38·695			0·032228
14.	19·943	38·655	} 2·08	} 1·47	0·032259
8.	30·022	58·713			0·021599
12.	30·109	58·7	} 2·078	} 2·15	0·021605
9.	31·312	60·840			0·020867
10.	40·169	77·912	} 2·078	} 2·22	0·016416
11.	40·169	77·888			0·016421
3.	50·279	95·925	} 2·08	} 2·83	0·013379
4.	50·307	96·241			0·013334
6.	59·642	111·14			0·011560
7.	59·642	111·55			0·011517
					3·33
			3·65		

Versuchsreihe III.

a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.	
1.	12·325	11·253	}	} 0·535	0·11361	99·96	
2.	12·33	11·298			0·11317		
4.	14·812	13·893			0·093387		
3.	14·826	13·891		} 0·635	0·093401		
5.	16·683	15·637			0·083665		
6.	16·716	15·777			0·082936		
7.	19·681	18·635		} 0·721	0·070894		
8.	19·710	18·721			0·070571		
9.	29·698	28·509			0·047101		
10.	29·726	28·510		} 1·01	} 1·23	0·047116	99·96
11.	39·660	33·032				0·035539	
12.	39·677	33·195			} 1·55	0·035386	
14.	49·642	47·484				0·028548	
13.	49·730	47·484			} 1·82	0·028548	
15.	59·016	56·203				0·024137	
16.	59·019	56·373			} 2·01	0·024063	99·97
17.	69·46	65·986				0·020559	
18.	69·536	66·256			} 2·185	0·020480	
19.	69·82	66·375				0·020438	99·99

b. E i s.

N.	Druck	Q	q	q'	v
1.	12·315	15·344	} 1·364	0·535	0·082187
2.	12·334	15·354			0·082127
4.	14·793	18·622		0·635	0·068682
3.	14·806	18·596			0·068774
6.	16·664	21·123		0·721	0·061061
5.	16·707	21·223			0·060782
7.	19·622	25·037		0·85	0·052016
8.	19·650	25·104			0·051880
9.	29·677	38·161		1·23	0·034706
10.	29·704	38·152			0·034714
11.	39·607	50·931		1·55	0·026191
12.	39·673	51·026			0·026142
14.	49·541	63·465		1·815	0·021104
13.	49·580	63·427			0·021091
16.	58·819	74·929		2·01	0·017885
15.	58·833	74·955			0·017892
17.	68·971	85·342		2·13	0·015723
18.	69·023	85·637			0·015669

c. Äthylen.

N.	Druck	Q	q	q'	v
10.	12·291	24·086	} 2·18	0·54	0·051527
9.	12·296	24·281			0·051139
2.	14·795	29·309		0·64	0·042970
1.	14·822	29·397			0·042848
12.	19·600	39·389		0·85	0·032554
11.	19·635	39·429			0·032522
4.	29·52	59·398		1·225	0·021963
3.	29·53	59·523			0·021918
13.	39·348	78·758		1·54	0·016695
14.	39·58	78·975			0·016653
6.	49·49	96·661		1·815	0·013662
5.	49·567	97·143			0·013594
8.	68·817	129·27		2·18	0·010254
7.	69·021	129·46			0·010239

Versuchsreihe IV a.

a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.
21.	29·87	37·09	} 1·29	} 0·76	0·047204	} 99·05
22.	29·879	37·028			0·047281	
23.	29·927	36·944			0·047387	
25.	50·041	60·835		} 1·21	0·029152	
24.	50·052	61·113			0·029019	
26.	50·058	61·526			0·028825	
28.	50·075	61·168			0·028993	
27.	50·102	60·755			0·029190	
33.	69·791	85·521		} 1·6	0·020840	
32.	69·815	84·454			0·021104	
31.	69·843	85·110	0·020941			
30.	69·87	84·749	0·021030			
29.	70·051	85·421	0·020864			

b. E i s.

N.	Druck	Q	q	q'	v
1.	29·936	50·140	} 1·76	} 0·76	0·034647
3.	29·992	50·343			0·034510
2.	30·038	50·334			0·034516
8.	39·697	64·892		} 0·99	0·026984
9.	39·778	65·127			0·026888
10.	39·778	65·61			0·026692
6.	40·021	66·477			0·026348
5.	40·034	66·998			0·026146
7.	40·037	65·523		} 1·21	0·026727
4.	40·162	66·979			0·026153
12.	49·740	81·443			0·021609
11.	49·767	82·242		} 1·41	0·021401
13.	49·767	81·253			0·021660
14.	49·776	81·171			0·021681
17.	58·983	95·581		} 1·6	0·018470
16.	59·078	95·956			0·018398
15.	59·173	96·124			0·018366
20.	69·358	113·58		} 1·6	0·015578
18.	69·41	113·33			0·015612
19.	69·536	114·26	0·015485		

c. Äthylen.

N.	Druck	Q	q	q'	v
34.	29·861	79·349	} 2·83	} 0·76	0·021712
35.	29·879	78·874			0·021839
36.	29·889	79·154			0·021766
37.	50·115	131·40		} 1·21	0·013289
38.	50·115	132·10			0·013219
39.	50·212	130·82			0·013347
40.	50·212	130·66			0·013363
41.	69·64	180·49		} 1·6	0·0097279
43.	69·97	182·10			0·0096425
42.	70·08	178·77			0·0098209

Versuchsreihe IV b.

a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.
54.	29·831	36·955	} 1·3	} 0·76	0·047361	} 99·23
56.	29·897	37·148			0·047118	
55.	29·915	37·148			0·047118	
58.	50·053	61·667		} 1·21	0·028754	
57.	50·098	62·067			0·028569	
59.	50·106	61·82			0·028683	
62.	69·98	85·309			} 1·6	
60.	70·032	85·307		0·020887		
62.	70·032	85·322		0·020886		

b. E i s.

N.	Druck	Q	q	q'	v
45.	29·925	50·127	} 1·76	} 0·76	0·034656
46.	29·946	50·205			0·034603
44.	29·962	50·199			0·034687
49.	50·044	81·811		} 1·21	0·021513
50.	50·116	82·041			0·021453
48.	50·182	82·013			0·021460
47.	50·184	82·758			0·021268
51.	70·061	114·81		} 1·6	0·015411
53.	70·223	114·65			0·015493
52.	70·377	114·99			0·015387

c. Äthylen.

N.	Druck	q	q	q'	v
63.	29·773	79·099	} 2·84	} 0·76	0·021776
64.	29·829	79·435			0·021686
65.	29·866	79·582			0·021647
66.	49·802	131·69		} 1·21	0·013259
67.	49·854	131·16			0·013312
68.	49·854	130·83			0·013345
69.	49·854	130·22			0·013407
72.	69·972	180·89		} 1·6	0·0097060
70.	70·076	180·56			0·0097237
71.	70·129	181·95			0·0096499

§. 5. Die Formel $vp = a + bp - cp^2$

Vergleich mit den Versuchen von Regnault und Amagat.

Wollte man direct die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur aus den einzelnen Beobachtungen ableiten, so würden die mit jedem einzelnen Versuche verbundenen Beobachtungsfehler die Feststellung dieser Beziehung sehr erschweren, und zwar um so mehr, als die Abweichung des Wasserstoffes vom Mariotte'schen Gesetz sehr klein ist. Ich habe deshalb vorgezogen zuerst für jede Temperatur besonders die Producte aus Druck und Volumen zu bilden, und die Abhängigkeit dieser Producte vom Druck, d. h. die Gleichungen $vp = f(p)$ zu ermitteln. Die aus solchen Gleichungen sich ergebenden Werthe von p und v sollten dann das von den Beobachtungsfehlern befreite Material zur Aufstellung der Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur bieten.

Bildet man nun Producte pv und berücksichtigt man ihre Werthe unter dem Drucke von einer Atmosphäre, so bemerkt man gleich, dass sämtliche im vorigen Paragraph mitgetheilten Versuche durch die Formel:

$$vp = a + bp - cp^2$$

sich darstellen lassen, wo die Coëfficienten a , b und c Functionen der Temperatur sind und für jede Temperatur besonders bestimmt werden müssen.

Ich habe diese Coëfficienten für alle drei Temperaturen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, um aber das Verhalten des Wasserstoffes von den Angaben des Luftmanometers unabhängig zu machen, habe ich vorher sämtliche Drucke auf absolute Atmosphären reducirt.

Sollte sich später zeigen, dass die Amagat'sche Reductionstafel nicht ganz genau ist, so wird man leicht die Rechnung corrigiren können.

Nachstehende Tabellen enthalten für alle drei Temperaturen die Werthe von Volumen und Druck, die ich, als die am meisten wahrscheinlichen zur Berechnung der Formel verwendete. Neben

den Mittelwerthen aus den nicht reducirten Drucken p sind unter (p) dieselben, auf absolute Atmosphären reducirten Mittelwerthe der Drucke angeführt. Schliesslich sind die gewonnenen Formeln mitgetheilt und die aus ihnen abgeleiteten Werthe von $v(p)$ mit den beobachteten, d. h. mit den durch Multiplication von v und (p) erhaltenen zusammengestellt.

a. Siedendes Wasser, Temperatur im Mittel 99.14°.

Serie	p	Mittlerer p	v	Mittleres v	(p)	$v(p)$ durch Multiplication erhalten	$v(p)$ nach der Formel berechnet
—	1	1	1.36314	1.36314	1	1.36 ⁵ .14	1.36266
IV. a.	29.87 29.879 29.927 <hr/> M. 29.892	29.8865	0.047204 0.047281 0.047387 <hr/> M. 0.0472907	0.04724485	29.5525	1.39620	1.39791
VI. b.	29.831 29.897 29.915 <hr/> M. 29.881						

IV. a.	$\begin{array}{l} 50 \cdot 041 \\ 50 \cdot 052 \\ 50 \cdot 058 \\ 50 \cdot 075 \\ 50 \cdot 102 \\ \hline \text{M. } 50 \cdot 0656 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 029152 \\ 0 \cdot 029019 \\ 0 \cdot 028825 \\ 0 \cdot 028993 \\ 0 \cdot 029190 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0290358 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 02885225 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$	$\begin{array}{l} 49 \cdot 223 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 42029 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 41832 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$
IV. b.	$\begin{array}{l} 50 \cdot 053 \\ 50 \cdot 098 \\ 50 \cdot 106 \\ \hline \text{M. } 50 \cdot 08567 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 028754 \\ 0 \cdot 028569 \\ 0 \cdot 028683 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 02885225 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$	$\begin{array}{l} 49 \cdot 223 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 42029 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 41832 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0286687 \end{array}$
IV. a.	$\begin{array}{l} 69 \cdot 791 \\ 69 \cdot 815 \\ 69 \cdot 843 \\ 69 \cdot 87 \\ 70 \cdot 051 \\ \hline \text{M. } 69 \cdot 874 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 020840 \\ 0 \cdot 021104 \\ 0 \cdot 020941 \\ 0 \cdot 021030 \\ 0 \cdot 020864 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0209558 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 0209215 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0209558 \end{array}$	$\begin{array}{l} 68 \cdot 582 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0209558 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 43481 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0209558 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 43929 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0209558 \end{array}$
IV. b.	$\begin{array}{l} 69 \cdot 98 \\ 70 \cdot 032 \\ 70 \cdot 033 \\ \hline \text{M. } 70 \cdot 015 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 020389 \\ 0 \cdot 020887 \\ 1 \cdot 020886 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0208873 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \cdot 0209215 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0208873 \end{array}$	$\begin{array}{l} 68 \cdot 582 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0208873 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 43481 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0208873 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 43929 \\ \hline \text{M. } 0 \cdot 0208873 \end{array}$

Formel I. a. $v(p) = 1 \cdot 861299 + 0 \cdot 001360351(p) - 0 \cdot 000004099268(p)^2$.

b. Eis. Temperatur 0°.

Serie	p	Mittlerer p	v	Mittleres v	(p)	$v(p)$ durch Multi- plication erhalten	$v(p)$ nach der Formel berechnet
—	1	1	1	1	1	1	0.99869
IV. a.	29.936	}	0.034647	}	29.635	1.02546	1.03244
	29.992		0.034510				
	30.038		0.034516				
	M. 29.9887		M. 0.0345577				
IV. b.	29.925	}	0.034656	}	29.635	1.02546	1.03244
	29.946		0.034603				
	29.962		0.034687				
	M. 29.9443		M. 0.0346187				
IV. a.	39.697	}	0.026984	}	39.355	1.04535	1.04231
	39.778		0.026888				
	39.778		0.026692				
	40.021		0.026348				
IV. a.	40.034	}	0.026146	}	39.355	1.04535	1.04231
	40.037		0.026727				
	40.162		0.026153				

IV. a.	49·740 49·767 49·767 49·776 <hr/> M. 49·7625	49·947	0·021609 0·021401 0·021660 0·021681 <hr/> M. 0·02158775	0·0215056	49·097	1·05586	1·05139
IV. b.	50·044 50·116 50·182 50·184 <hr/> M. 50·1315	49·947	0·021513 0·021453 0·021460 0·021268 <hr/> M. 0·0214235	0·0215056	49·097	1·05586	1·05139
IV. a.	69·358 69·41 69·536 <hr/> M. 69·4347	69·827	0·015578 0·015612 0·015485 <hr/> M. 0·0155583	0·0154843	68·791	1·06518	1·06729
IV. b.	70·061 70·223 70·377 <hr/> M. 70·2203	69·827	0·015411 0·015433 0·015387 <hr/> M. 0·0154103	0·0154843	68·791	1·06518	1·06729

Formel L. b: $v(p) = 0.997393 + 0.001308924(p) - 0.000004257472(p)^2$.

c. Äthylen. Temperatur — 103.55° C.

Serie	p	Mittlerer p	v	Mittleres v	(p)	$v(p)$ durch Multiplikation erhalten	$v(p)$ nach der Formel berechnet
—	1	1	0.61927	0.61927	1	0.61927	0.61958
II.	19.943 19.943 M. 19.943		0.032228 0.032259 M. 0.0322435				
III.	19.600 19.635 M. 19.6175	19.7802	0.032554 0.032522 M. 0.032538	0.03239075	19.6298	0.63582	0.63484
IV. a.	29.861 29.879 29.889 M. 29.8763		0.021712 0.021839 0.021766 M. 0.0217723				
IV. b.	29.773 29.829 29.866 M. 29.8227	29.8495	0.021776 0.021686 0.021617 M. 0.021703	0.02173765	29.5201	0.64169	0.64219

II.	40·169 40·169							
III.	M. 40·169	39·8165	0·016416 0·016421	0·0165462	39·2432	0·64890		
	39·348 39·58							
IV. a.	M. 39·464	50·0025	0·013289 0·013219 0·013347 0·013363	0·0133176	49·149	0·65521		
	50·115 50·212 50·212							
IV. b.	M. 50·1635	69·978	0·0097279 0·0096425 0·0098209	0·009711815	68·618	0·66608		
	49·802 49·854 49·854 49·854							
IV. a.	M. 49·841	M. 69·897	M. 0·0133307	M. 0·0096499	M. 0·0096932			
	69·64 69·97 70·08							
IV. b.	M. 69·897	M. 70·059	0·0097060 0·0097237	0·009711815				
	69·972 70·076 70·129							

Formel I. c: $v(p) = 0·6187044 + 0·00037512(p) - 0·0000026916(p)^2$.

Die Möglichkeit, diese Versuche durch die Formel

$$vp = a + bp - cp^2$$

darzustellen, zeigt, dass der Wasserstoff zwischen den Drucken von 1 bis 70 Atmosphären nicht nur bei $+99.14^\circ$ C. und bei 0° , sondern auch bei -103.55° C. sich so verhält, wie ihn Regnault bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und Amagat bei den Temperaturen zwischen $+17.7^\circ$ C. und $+100.1^\circ$ C. fanden, mit anderen Worten, dass das Product vp bei Zunahme des Druckes auch bei der Temperatur des siedenden Äthylens immer im Wachsen begriffen ist und keine Spur von einem Minimum und von vorangehendem Sinken dieses Productes zeigt. Auf der Fig. 3 sind die Curven $vp = a + bp - cp^2$ für alle drei Temperaturen graphisch dargestellt, wobei p als Abscissen und vp als Ordinaten aufgetragen sind.

Ein Blick auf diese Figur zeigt erstens, dass die Curven in Bezug auf die p -Axe schwach concav sind, zweitens dass sie verschiedene Neigung haben, und durchaus nicht parallel laufen. Je tiefer die Temperatur, desto grössere Neigung hat die Curve.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen, welche Regnault und Amagat erhalten haben, so zeigt sich ein Unterschied. Aus den Zahlen von Regnault¹ würde man schliessen können, dass die Curve $vp = f(p)$ convex ist. Die im Jahre 1881 publicirten Zahlen von Amagat gaben keinen sicheren Aufschluss in dieser Hinsicht. So z. B. während man bei der Curve für 17.7° C. eine Convexität bemerken möchte, scheint die Curve für 100.1° C. zuerst convex und dann concav zu sein. Amagat selbst ist der Meinung, dass diese Curven im unteren Theile concav sind und erst bei hohen Drucken geradlinig und parallel werden.²

¹ Vergl. die Zusammenstellung in Violle, Cours de Physique. Tome I, p. 865. 1884.

² „Pour l'hydrogène cette rectitude des lignes est aussi complètement vérifiée, que peut le comporter l'exactitude des resultats, depuis 100 atm. environ, dès la temperature ordinaire; aux pressions plus faibles il paraît rester encore une trace de la concavité de la courbe. qui est encore plus affaiblie à 100° , quoique non absolument disparue“.

Amagat, Ann. d. Ch. et de Physique (5) V. 22, p. 377. 1881.

§. 6. Versuche im siedenden Sauerstoffe.

Der Apparat für Versuche im siedenden Sauerstoffe ist auf Fig. 2 abgebildet. Er unterscheidet sich von dem oben im §. 4 beschriebenen Apparate nur dadurch, dass das T-förmig durchbohrte Messingstück *d* in dem Deckel *t* meines zur Verflüssigung der permanenten Gase in grösserer Menge construirten und in der Abhandlung „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs etc.“¹ beschriebenen Apparates eingelöthet ist. Nur ist das Glasgefäss *a*, welches bis zum Boden der Verflüssigungsröhre *r* mit dem Reagenzglasröhrchen *r''* reicht, beträchtlich kleiner, als beim vorherbeschriebenen Apparate.

Es wäre hier überflüssig, die in der soeben citirten Abhandlung gegebene Beschreibung sowohl des Verflüssigungsapparates wie auch des ganzen Verfahrens bei Anwendung des flüssigen Sauerstoffes als Kältemittel zu wiederholen.²

Ich habe am Verfahren seit derzeit nichts geändert, da keine Abänderung sich als vortheilhaft erwies. Nur das Rohr *y* wird kürzer genommen; sonst ist das Einzige, was ich abgeändert habe, die Methode, das Äthylen zu giessen.

Wie man sich erinnern wird, bestand die Methode darin, dass man das bis auf etwa -18° C. mit Eis und Kochsalz abgekühlte flüssige Äthylen durch ein mit fester Kohlensäure und Äther auf -80° C. abgekühltes Schlangenrohr gehen liess. Ich habe diese Kühlvorrichtung in der Weise umgeändert, dass ich einen Schraubenhahn *A* (Fig. 2) hinter den Kühler *r'* (d. h. zwischen den Kühler und das Ausflussröhrchen *c'*) setzte. Wird beim geschlossenen Hahn *A* das Reservoir mit dem flüssigen Äthylen mit dem Schlangenrohr *r'* in Verbindung gesetzt, so füllt sich dasselbe mit dem Äthylen, welches die Temperatur von -80° C. annimmt. Rührt man jetzt an der Schraube *A*, so fliesst Äthylen fast wie Wasser.

¹ v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 91, S. 677. 1885.

² Da die Buchstaben auf dem Theile der Figur, welcher den Verflüssigungsapparat darstellt, dieselben sind, wie an den entsprechenden Theilen des Apparates in der citirten Abhandlung, so wird der Leser, welchem dieses Verfahren fremd ist, sich mit Leichtigkeit orientiren können.

Im Sauerstoff sind zwei Versuchsreihen in zwei verschiedenen Glasgefässen ausgeführt worden. Ich veröffentliche hier nur die zweite Reihe, welche aus 50 Versuchen bestand, von denen 41 im Sauerstoff und 9 zur Controle der Methode in Eis angestellt wurden.

Das Glasgefäss *a* fasste bei 0° C. 5·6302 *g* Quecksilber, sein Volumen war also bei 0° C. 0·41412 *cm*³, in Siedetemperatur des Sauerstoffes 0·41221 *cm*³. *q* (die im Gefäss bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffes gebliebene Gasmenge) war 1·2297 *cm*³. Aus dem „schädlichen Raume“ gingen in das Endiometerrohr hinüber:

bei 50·05 Atmosphären	2·595 <i>cm</i> ³
„ 69·89 „	„3·641 „

Die Versuche geschahen auf folgende Weise:

Nachdem das Verflüssigungsrohr *r* mit flüssigem Sauerstoff, so weit es ging, gefüllt war und der flüssige Sauerstoff noch unter dem Drucke von 40 Atmosphären sich befand, habe ich den Wasserstoff aus dem Reservoir in das Glasgefäss *a* so lange eingelassen, bis das Quecksilber im Luftmanometer auf der vorher bestimmten Marke stand. War dies der Fall, so gab mein Assistent, Herr Dr. Theodor Aleksandrowicz, dem ich bei dieser Gelegenheit für alle Hilfe, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen wärmsten Dank ausspreche, ein Zeichen, worauf ich den Hahn *B* vom Wasserstoffreservoir schloss und mittelst des Hahnes *v'* den flüssigen Sauerstoff auf den atmosphärischen Druck überführte. Die entstandene Abkühlung bewirkte das Sinken des Manometers und der Wasserstoff wurde wieder soweit zugelassen, dass das Quecksilber im Luftmanometer bis 2 *mm* oberhalb der vorher erwähnten Marke zu stehen kam. Jetzt wurde der Hahn *B* definitiv geschlossen und im Augenblicke, wo das Quecksilber, sehr langsam sinkend, der Marke sich näherte, schloss ich auf ein Zeichen des Herrn Aleksandrowicz den Hahn *c*, worauf im Augenblicke des Schliessens, er das Manometer ablas. Jetzt wurde der Hahn *f* aufgemacht und das Gas in das Endiometerrohr hinübergelassen.

Die Dimensionen des Glasgefässes wurden so gewählt, dass, nachdem das letzte Bläschen des Wasserstoffes in das Endio-

meterrohr hinübergang, das Glasgefäß a noch unter dem Niveau des flüssigen Sauerstoffes sich befand.

Die nachstehende Tabelle (f.S.) ist auf dieselbe Weise wie die des §. 4 eingerichtet, nur sind die Versuche in Gruppen getheilt und neben den Mittelwerthen der Volumina und Drucke, die absoluten Druckwerthe von letzteren angegeben.

Aus den Versuchen, welche im §. . . * dieser Untersuchung beschrieben worden sind, musste gefolgert werden, dass die Temperatur des siedenden Sauerstoffes bei diesen Versuchen gleich 182.446° C. war.

Berücksichtigt man, dass bei dieser Temperatur das Product vp unter dem Drucke einer Atmosphäre gleich 0.330645 ist und bildet man Producte aus Mittelwerthen von v und (p) , so bekommt man nachstehende Tabelle:

v	(p)	$v (p)^1$	$v (p)^2$	Differenz berechn. — beob.
0.330645	1	0.330645	—	—
0.0229956	14.173 **)	0.32591 **)	—	—
0.0200676	16.676	0.33464	0.3366944	+0.00205
0.019799	17.087	0.33729	0.3367910	-0.00050
0.0172297	19.637	0.33833	0.3374973	-0.00083
0.017095	19.8429	0.33921	0.3375533	-0.00166
0.011447	29.646	0.33935	0.3402515	+0.00090
0.00567935	39.656	0.34418	0.3430679	-0.00112
0.0067587	49.4207	0.33402	—	—
0.0066634	50.3605	0.33557	—	—
0.0059248	58.7086	0.34783	0.3485997	+0.00076
0.0050778	69.378	0.35228	0.3517956	-0.00049

¹ Erhalten durch Multiplication von v und (p) .

² Berechnet nach der Formel.

*) [Anmerkung am Ende der Abhandlung Z.]

***) [Corr. $(p) = 14.983$, $v (p) 0.344542$. Siehe Anmerkung zu der Tabelle auf f. Seite. Z.]

Siedender

N.	Druck	Q	q	q'
25.	14·899	17·728	1·2297	0·74
23.	15·026	17·335		
26.	15·027	17·456		
24.	15·028	16·727		0·75
22.	15·044	17·497		
34.	15·191	17·836		
35.	15·198	17·532		0·833
29.	16·77	20·25		
30.	16·776	20·299		
28.	16·786	19·379		0·85
27.	16·789	20·367		
29. bis	16·810	20·462		
37.	17·13	20·427		0·855
36.	17·174	20·457		
16.	19·687	23·801		
21.	19·799	23·729		
17.	19·833	23·750		
20.	19·833	23·464		0·992
18.	19·868	23·065		
39.	19·98	24·401		
19.	19·985	23·791		1·002
38.	20·153	24·331		
8.	29·899	37·048		
10.	29·902	36·912		
40.	30·045	35·876		
41.	30·065	35·491		1·53
42.	40·092	47·947		
43.	40·391	48·708		
45.	49·895	61·113		1·533
46.	50·213	62·802		
47.	50·365	63·063		
44.	50·65	62·418		1·538
12.	51·235	63·326		
11.	51·252	63·204		
48.	59·027	73·045	2·053	
49.	59·064	73·273		
33.	59·871	70·001		
31.	60·409	70·264	2·07	
32.	60·682	70·699		
15.	70·441	84·004		
13.	71·085	83·217	2·56	
			2·575	
			2·585	
			2·603	
			2·63	
			2·636	
			3·04	
			3·044	
			3·089	
			3·115	
			3·13	
			3·64	
			3·68	

*) [Ein Rechnungsfehler, der aus der Verschiebung des Decimalpunktes. Hiermit erscheint das Minimum in der Tabelle, S. 1355, vielleicht zweifelhaft.]

Sauerstoff.

v	Mittleres v	Mittlerer p	Mittleres (p)
0·022626	0·0229956	15·073	14·173 *)
0·023125			
0·022969			
0·023942			
0·022917			
0·022 05			
0·022885	0·0200676	16·786	16·676
0·019964			
0·019917			
0·020844			
0·019852			
0·019761			
0·019811	0·019799	17·152	17·037
0·019787			
0·017147	0·0172297	19·788	19·637
0·017199			
0·017184			
0·017391			
0·017692	0·017095	19·9965	19·8429
0·016736			
0·017161			
0·016792			
0·011217			
0·011258	0·011447	29·978	29·646
0·011587			
0·011716			
0·0087473			
0·0086114	0·00867935	40·241	39·656
0·0068951			
0·0067073	0·0067587	50·2807	49·4207
0·0066800			
0·0067525			
0·0066565	0·0066634	51·2435	50·3605
0·0066703			
0·0057866	0·0059248	59·8106	58·7086
0·0057685			
0·0060492			
0·0060283			
0·0059915			
0·0050519			
0·0051037	0·0050778	70·763	69·378

in der Reductionstafel, S. 1334, entsprungen ist. Es sollte sein 14·983. Der hohe Werth des experimentellen Materials bleibt aber unangegriffen. Z.]

Ein Blick auf diese Tabelle (S. 1355) zeigt, dass der Wasserstoff bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs bereits sich so verhält, wie alle Gase bei der gewöhnlichen Temperatur. Das Product vp nimmt zuerst mit der Druckzunahme ab, in der Nähe von 14 Atmosphären liegt ein Minimum, dann beginnt dieses Product zu steigen und die Beobachtungen von 16 Atmosphären an, lassen sich durch die Formel:

$$v(p) = 0.3322739 + 0.0002599317(p) + 0.0000003091856(p)^2$$

darstellen, welche in Bezug auf die p -Achse convex ist.¹

In wie weit diese Formel Versuche wiedergibt, erhellt am besten aus den Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen von $v(p)$. Die ganze Curve ist auf der Fig. 3 abgebildet. Der rechte Zweig ist noch mehr geneigt als die Curve beim Versuche im Äthylen.

Die genaue Feststellung der Lage des Minimums von $v(p)$ muss für spätere Untersuchungen beibehalten werden.

§. 7. Gleichung der Isotherme.

Sämmtliche Resultate der Untersuchung lassen sich also durch die vier folgenden Formeln darstellen:

$$\text{bei } 99.14^\circ \text{ C. } v(p) = 1.361299 + 0.001360051(p) - 0.000004099268(p)^2$$

$$\text{bei } 0^\circ \quad v(p) = 0.997393 + 0.001308924(p) - 0.000004257472(p)^2$$

$$\text{bei } -103.55^\circ \text{ C. } v(p) = 0.6187044 + 0.00087512(p) - 0.0000026916(p)^2$$

$$\text{bei } -182.446^\circ \text{ C. } v(p) = 0.3322739 + 0.0002599317(p) + 0.0000003091856(p)^2$$

von denen drei ersten für Drucke von 1 bis 70 und die vierte für Drucke von 16 bis 70 Atmosphären gültig sind. Sie stellen die Beziehung zwischen Druck und Volumen für jede von vier Temperaturen einzeln dar.

¹ Nur weichen die Beobachtungen bei dem Drucke von circa 50 Atmosphären von der Curve ab. Obgleich ich diese Abweichung irgend einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben geneigt bin, so hielt ich es nicht für angezeigt, diese Versuche zu streichen, da ich den vermuthlichen Fehler nicht auffinden konnte. Die Aufklärung dieses Punktes muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, da ich augenblicklich nicht in der Lage bin, diese Versuche wieder aufzunehmen.

Das in allen diesen Formeln enthaltene Beobachtungsmaterial lässt sich durch folgende empirische Gleichung darstellen:

$$(p) = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K}{\varepsilon^T v^2}.$$

Es bedeuten: T die absolute Temperatur des Gases (gezählt von -273° C.). $R = \frac{1}{273}$; $\alpha = 0.00111665$; $K = 0.00051017$; $\varepsilon = 1.003892$.

Die nachstehende Tabelle (auf f. S.) zeigt, in wie weit diese Isotherme den Beobachtungen entspricht.

Obgleich diese Gleichung auffallend gut die Beobachtungen wiedergibt, so bin ich weit davon entfernt zu behaupten, dass man aus dem von mir hier mitgetheilten Material nicht eine noch besser sich an die Beobachtungen anschliessende Isotherme ableiten könnte.

Indess bin ich überzeugt, dass die von mir vorgeschlagene Gleichung mit etwas abgeänderten Werten der Constanten das Verhalten des Wasserstoffs in den Beobachtungsgrenzen ebenso gut, oder vielleicht noch besser wiedergeben kann.

Was die Form der hier vorgeschlagenen Gleichung anbelangt, so unterscheidet sie sich von der Clausius-Sarran'schen Gleichung¹ nur dadurch, dass die in dieser Gleichung vorkommende fünfte Constante β den Werth Null hat. Dadurch nähert sich die Isotherme wieder der alten Form, welche ihr zuerst Rankine² gegeben hat.

§. 8. Der kritische Zustand.

Es gehört unstreitbar zu den grössten Errungenschaften der neueren Physik, dass man aus der Gleichung der Isotherme eines Gases die für seinen kritischen Zustand charakteristischen Daten ableiten kann.

Bei der gegenwärtigen Kenntniss der Beziehung zwischen Volumen, Temperatur und Druck eines Gases kann die Isotherme

¹ Sarran, Comptes rendus. Vol. 101, p. 943. 1885.

² Bericht von Helmholtz in Berl. Ber. 1854. S. 362.

<i>(P)</i>												
Volumen	bei 99·14° C.			bei 0° C.			bei — 103·55° C.			bei — 182·446° C.		
	beob.	n. d. F.	Δ	beob.	n. d. F.	Δ	beob.	n. d. F.	Δ	beob.	n. d. F.	Δ
	0·1374501	10	9·992	— 0·008	7·325	7·326	+ 0·001	4·530	4·539	+ 0·009	—	—
0·03522356	40	39·863	— 0·137	29·297	29·173	— 0·124	17·935	17·983	— 0·002	—	—	—
0·02052023	70	69·967	— 0·033	51·333	51·117	— 0·116	31·359	31·361	+ 0·002	16·404	16·243	— 0·161
0·01459677	—	—	—	73·337	73·354	+ 0·017	44·698	44·806	+ 0·108	23·188	22·920	— 0·268
0·01137010	—	—	—	—	—	—	58·087	58·492	+ 0·405	29·932	29·574	— 0·358
0·00992731	—	—	—	—	—	—	67·013	67·768	+ 0·755	34·409	34·006	— 0·403
0·00756286	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45·587	45·182	— 0·405
0·00590979	—	—	—	—	—	—	—	—	—	59·002	58·927	— 0·075
0·00517134	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67·994	68·387	+ 0·393

mit einer für die erste Näherung hinreichenden Genauigkeit durch eine Gleichung dargestellt werden, welche in Bezug auf das Volumen eine Gleichung des dritten Grades ist.¹

Zeichnet man mit Hilfe einer solchen Gleichung ein System von Isothermen, indem man für gegebene Werthe von v und T die zugehörigen p berechnet, und trägt man p auf der Abscissen- und v auf der Ordinatenachse eines rechtwinkligen Coordinatensystems auf, so bekommt man ein Diagramm, welches sich nur dadurch von dem bekannten Andrews'schen Diagramm für das Verhalten der Kohlensäure unterscheidet, dass der Theil jeder Curve, welcher bei niedrigeren Temperaturen dem sichtbaren Condensationsvorgange entspricht und in dem Andrews'schen Diagramm durch eine gerade Linie dargestellt wird, hier durch eine gekrümmte ersetzt wird, die theilweise oberhalb, theilweise unterhalb dieser geraden Linie verläuft und dieselbe in drei Punkten schneidet.

Man übergeht von einem solchen Diagramm zu dem Andrews'schen über, indem man — wie dies von Clerk-Maxwell² und von Clausius³ gezeigt worden ist — die Andrews'sche gerade Linie so zieht, dass die beiden von dieser und von der gekrümmten Linie eingeschlossenen Flächenräume gleich gross werden.

Bei höheren Temperaturen rücken die drei Schnittpunkte der gekrümmten Linie aneinander immer näher, und wo sie schliesslich auf einer Isotherme zusammenfallen, da liegt auf dem Diagramm der Andrews'sche kritische Punkt.

Man erhält ihn aus der Gleichung der Isotherme auch direct, indem man in dieser Gleichung p nach v zweimal differenzirt und die erhaltenen Werthe von $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{d^2p}{dv^2}$ gleich Null setzt. Die auf diese Weise enthaltenen zwei Gleichungen verbunden mit der Gleichung der Isotherme liefern die Werthe für das kritische Volumen, den kritischen Druck und die kritische Temperatur.

¹ Nach einer brieflichen Mittheilung von Prof. Tait an den Verfasser, hätte die wahre Isotherme weder eine solche, noch die seit Andrews gewöhnlich angegebene Form.

² Clerk-Maxwell, „Nature“ vom 4. und 11. März 1875.

³ Clausius, Wied. Ann. Bd. 9., S. 337. 1880.

Wendet man dieses Verfahren auf die im vorigen Paragraph aufgestellte Isotherme für den Wasserstoff an, so erhält man für den kritischen Zustand:

$$T_c T = \frac{8K}{27R\alpha}$$

$$P = \frac{RT}{8\alpha}$$

$$V = 3\alpha$$

oder nach dem Einsetzen der Werthe der Constanten:

kritische Temperatur = $32 \cdot 6$ oder $-240 \cdot 4^\circ$ C.,

kritischer Druck . . . = $13 \cdot 3$ Atmosphären,

kritisches Volumen . = $0 \cdot 00335$ woraus

kritische Dichte . . . = $0 \cdot 027$.

Es fragt sich jetzt in wie weit ein auf diese Weise gewonnenes Resultat als zuverlässig betrachtet werden kann.

Wollte man als Mass der Zuverlässigkeit die auf ähnliche Weise von Sarrau ausgeführten Berechnungen der kritischen Zustände nehmen, so würde man allerdings zunächst keine sehr vortheilhafte Vorstellung von dieser Zuverlässigkeit erhalten.

Sarrau¹ hatte bekanntlich im Jahre 1882, also genau ein Jahr vor der Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase aus den Amagat'schen Versuchen über die Compressibilität dieser Gase, ihre kritischen Zustände berechnet. Er fand als kritische Temperatur und Druck:

für Sauerstoff — $105 \cdot 4^\circ$ C. und $48 \cdot 7$ Atmosphären,

„ Stickstoff — $123 \cdot 8^\circ$ C. und $42 \cdot 1$ Atmosphären,

während nachher aus meinen Messungen²

für Sauerstoff . . . — 118° C. und 50 Atmosphären,

„ Stickstoff etwa — 146° C. und 33 Atmosphären

sich ergaben. Dieselben Berechnungen von Sarrau lieferten für Wasserstoff — wie bereits erwähnt — $174 \cdot 2^\circ$ C. und $98 \cdot 9$

¹ Sarrau, Comptes rendus. Vol. 94, p. 639, 718 und 845. 1882.

² v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 91, S. 696 und 701. 1885.

Atmosphären. Selbst für Äthylen und Sumpfgas erhielt Sarrau unrichtige Zahlen: für das erstere $1\cdot5^{\circ}$ C. und 43·5 Atmosphären, während nach Dewar¹ $10\cdot1^{\circ}$ C. und 51 Atmosphären und nach Van der Waals² $9\cdot2^{\circ}$ C. und 58 Atmosphären als die richtigen Zahlen gelten; für das zweite $-75\cdot7^{\circ}$ C. und 46·8 Atmosphären, während die wahrscheinlichsten Zahlen etwa -82° C. und 55 Atmosphären betragen. Nur für die Kohlensäure, deren Zusammendrückbarkeit so bekannt ist, wurde die richtige Zahl 32° C. und 77 Atmosphären ermittelt.³

Berücksichtigt man noch, dass neulich aus denselben Versuchen von Amagat, Sutherland für Wasserstoff $-242\cdot4^{\circ}$ C. und 22 Atmosphären ableitete, so müssen beim ersten Anblick solche Berechnungen als sehr unsicher erscheinen. Dagegen lässt sich bemerken, dass, wenn die Berechnungen für Sauerstoff und Stickstoff so schlecht ausfielen, daran der Umstand schuldig ist, dass die sonst sehr werthvollen Messungen von Amagat bloss in dem Temperaturintervall zwischen 17 und 100° C. angestellt wurden, also viel zu weit von der kritischen Temperatur und dass andererseits die zur Berechnung der Versuche gewählte ältere Clausius'sche Formel — wie dies Clausius später selbst erkannte⁴ — die Abhängigkeit von der Temperatur unvollkommen wiedergibt. Deshalb sind bei beiden Gasen die Fehler in der Angabe der kritischen Drucke geringer als in den Angaben der kritischen Temperaturen ausgefallen.⁵

Die Abweichungen bei Äthylen und Sumpfgas können auf unreinen Zustand dieser Gase zurückgeführt werden. Bekanntlich wollte Regnault mit dem Äthylen — wegen der Unmöglich-

¹ Dewar, Phil. Mag. [5]. Vol. 18, p. 214. 1884.

² Van der Waals, Die Continuität etc. p. 100. 1881.

³ Die nachherigen Berechnungen von Sarrau (Comptes rendus Vol. 101, p. 944, 1885), lieferten für dieses Gas $32\cdot7^{\circ}$ C. und $75\cdot64$ Atm.

⁴ Clausius, Wied. Ann. Bd. 14, S. 281. 1881.

⁵ Als Curiosum mag erwähnt werden, dass bei manchen französischen Physikern die Zahlen von Sarrau noch als die richtigen angeführt werden. So z. B. in einer im Jahre 1886 erschienenen Abhandlung streichen die Herren Vicent und J. Chappnis aus einer von Dewar mitgetheilten Tabelle die von mir bestimmten Zahlen und ersetzen sie durch die Sarrau'schen. Journal de Physique [2]. Vol. 5, p. 64. 1886.

keit, es rein zu haben — gar nicht experimentiren.¹ Über das Sumpfgas beklagte er sich wiederholentlich.²

Es kann desshalb sein, dass die Beobachter mit nicht ganz identischen Gasen zu thun gehabt haben und desshalb ist eine genaue Übereinstimmung unmöglich.

Was den Wasserstoff anbetrifft, so bestand der von Sarrau hier begangene Fehler darin, dass er in der Formel

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K}{T(v + \beta)^2}$$

nach welcher er rechnete, bei der grossen Unsicherheit, welche in Bezug auf die Constante β bei dem Wasserstoff herrscht, ihr den negativen Werth beilegte. In Folge dessen bekam er für kritische Temperatur und Druck, von welcher die erstere zu $(\alpha + \beta)^{-\frac{1}{2}}$ und letztere zu $(\alpha + \beta)^{-\frac{3}{2}}$ proportional sind — wobei α und β Grössen von derselben Ordnung sind — sehr grosse Zahlen.³

Mit diesen Zahlen werden selbstverständlich auch die Dewar'schen Speculationen über die Dichte des Wasserstoffes beseitigt.⁴

Es bleiben noch die Zahlen von Sutherland zu discutiren. Obleich diese Zahlen sich sehr nahe mit den meinigen berühren, so scheint mir diese Übereinstimmung nur eine ganz zufällige zu sein, da dieselbe Gleichung, nach welcher Sutherland rechnet, bei Anwendung auf die atmosphärische Luft für kritische Temperatur und Druck -154° C. und 40 Atmosphären und bei der Anwendung auf die Kohlensäure 42.8° C. und 82.23 Atmosphären geliefert hat. Nun liegt aber die kritische Temperatur der Luft in der Nähe von -141° C. und der kritische Druck zwischen 37.8 und 41.3 Atmosphären⁵ und für die Kohlensäure werden

¹ „Je n'ai pas déterminé la compressibilité de ce gas, parce que les procédés employés pour sa preparation ne les donnent pas avec une composition constante“. Regnault, II, p. 243. 1862.

² Regnault, II, p. 242, 1862; III, p. 778, 1870.

³ Vergl. was er selbst sagt darüber in Comptes rendus. Vol. 94, p. 847. 1882.

⁴ Vergl. oben §. 1.

⁵ v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 92, S. 641. 1885.

bekanntlich seit Andrews 30.92° C. und 75 — 77 Atmosphären als zuverlässige Zahlen angenommen. Die Abhandlung von Sutherland enthält keine Angaben, aus welchen man ersehen könnte, in wie weit seine Formel die Beobachtungen von Amagat bei Wasserstoff und Luft wiedergibt. Sie enthält aber eine Tabelle,¹ welche den Vergleich zwischen der Formel und der Beobachtung für die Kohlensäure ermöglicht. Bei 100° C. stimmt die Formel mit den Versuchen von Amagat gut überein. Bei 64° C. gehen die Abweichungen bei den beobachteten und berechneten Drucken bis zu 6 Atmosphären. Bei 35.5° C. ist schon gar keine Übereinstimmung vorhanden, wie folgende Tabelle zeigt:

Volumen	0.01368	0.00496	0.00303	0.00263	0.00235	0.002053
Druck in Atm. nach Amagat . .	42.8	61	70	91	140	320
Druck in Atm. n. d Gleichung . .	43.29	53.34	67.57	106.8	176	338

Eine Gleichung, die auf solche Weise die Beobachtungen wiedergibt, braucht nicht auf ihre Consequenzen geprüft werden. Sutherland übersieht es und sucht nur die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Angaben für den kritischen Punkt zu erklären. Er findet die Ursache dieser Abweichungen in der Behauptung, die kritische Temperatur der Substanz sei abhängig von den Dimensionen des Gefäßes, in welchem die Bestimmung gemacht worden ist. Die Zahl von Andrews sei falsch, weil sie in einer Capillare ermittelt worden ist. Die „wahre“ kritische Temperatur², d. h. 42.8 würde sich ergeben haben, wenn der Versuch im breiteren Rohre angestellt wäre. Nun lehrt aber der bekannte zur Demonstration des kritischen Punktes bestimmte Vorlesungsversuch mit der Natterer'schen Glasröhre, welche an beiden Enden zugeschmolzen flüssige Kohlensäure enthält, dass dies nicht der Fall ist. Taucht man

¹ Sutherland, l. c. p. 130—131.

² „The true critical temperature“, l. c. p. 132.

eine solche Röhre ganz unter Wasser von 32° C., so verschwindet der Meniscus, obgleich die Röhre mehrere Millimeter breit ist.

Ich darf deshalb nicht die von Sutherland für den Wasserstoff berechneten Zahlen, als Bestätigung meiner Resultate betrachten.

Es bliebe also nur der Fall der Kohlensäure als Beweis dafür, dass, wenn die Zusammendrückbarkeit des Gases hinreichend bekannt ist und die Gleichung der Isotherme die Beobachtungen gut wiedergibt, der berechnete kritische Zustand mit der Erfahrung übereinstimmt.

Zu Gunsten der Wahrscheinlichkeit des von mir berechneten Resultates spricht der Umstand, dass er auf der Untersuchung der Zusammendrückbarkeit in sehr weiten Temperaturgrenzen basirt ist. Die richtige Beurtheilung dieser Frage, kann sich aber erst aus den Betrachtungen, denen der nächste Paragraph gewidmet ist, ergeben.

Ich will hier noch hinzufügen, dass ich die Versuche auch nach anderen Gleichungen berechnet habe und zu ganz ähnlichen Resultaten in Bezug auf den kritischen Zustand gekommen bin. Die grössten Abweichungen von dem oben mitgetheilten Werthe für die kritische Temperatur betragen bloss ein Paar Grade, die kritischen Drucke varirten mehr. Sie waren aber alle kleiner als der oben angeführte. Wenn ich schliesslich bei der oben mitgetheilten Isotherme stehen geblieben bin, so geschah es, weil sie unter den anderen Gleichungen am besten den Beobachtungen entsprach.

§. 9. Die übereinstimmenden Zustände.

Ob nun aber die kritische Temperatur des Wasserstoffes — $240 \cdot 4^{\circ}$ C. und der kritische Druck $13 \cdot 3$ Atmosphären beträgt, ob es andere, nur wenig verschiedene Werthe sind: in jedem Falle drängt sich jetzt folgende, beim ersten Anblick unaufklärliche Frage auf: Wie kann dies in Einklang damit gebracht werden, dass das Minimum für das Product $v(p)$ beim Wasserstoff bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes ($-182 \cdot 54^{\circ}$ C.) in der Höhe von circa 14 Atmosphären Druck liegt, und dass es bei $-104 \cdot 55^{\circ}$ C. und bei höheren Temperaturen gar nicht vorhanden zu sein scheint? Dieses Product beginnt nämlich schon

bei der Temperatur des siedenden Athylens von dem Drucke einer Atmosphäre an mit dem Wachsen des Druckes auch zu wachsen.

Diese Frage wird noch deutlicher auftreten, wenn man sich des Diagrammes erinnern wird, welches ich kürzlich für den Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie ¹ gegeben habe. Nehmen wir als Beispiel die Kohlensäure, so zeigen die Versuche von Amagat, ² dass bei jeder Temperatur, die höher als die kritische ist, das Minimum des Productes $v(p)$ bei einem höheren Drucke, als der kritische liegt, und dass der Druck um so höher ist, je höher die Temperatur steigt.

So liegt dieses Minimum

bei der Tempe- ratur von ... 35·1	42	50	60	70	80	90·2	100° C.	
bei dem Drucke von 92·1	105·2	128·9	151·3	171	184·2	197·3	210·5	Atmo- sphären,

während der kritische Druck bekanntlich bloss 75—77 Atmosphären beträgt.

Trägt man diese Drucke auf ein Diagramm auf, auf welchem die absoluten Temperaturen als Abscissen und die Drucke als Ordinaten bezeichnet werden, so bekommt man eine mit dem Wachsen der Temperatur aufsteigende Curve, die ihre concave Seite zu der Abscissenachse kehrt. Diese Curve bildet — wie ich es gezeigt habe — die Fortsetzung der Spannkraftcurve des gesättigten Dampfes der flüssigen Kohlensäure, oder der Verflüssigungcurve der Kohlensäure. Diese beiden Curven, d. h. die Curve der kleinsten Werthe des Productes $v(p)$ und die Verflüssigungcurve sind verschiedene Zweige einer und derselben Curve, die ich die Hauptcurve des Diagramms genannt habe. Diese Curve theilt das ganze Diagramm in zwei Theile, die auf eine ganz charakteristische Weise sich von einander unterscheiden. Die Substanz in einem jeden Zustande, welcher auf dem Diagramm oberhalb dieser Curve liegt, ändert bei

¹ v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 94, S. 257. 1886.

² A. a. O. p. 374.

gleichbleibender Temperatur ihre Dichte auf die Weise, dass wenn der Druck wächst, das Product $v(p)$ gleichfalls wächst. Dagegen in einem jeden Zustande, welcher auf dem Diagramm unterhalb der Hauptcurve liegt, nimmt das Product $v(p)$ bei gleichbleibender Temperatur mit dem wachsenden Druck ab.

Wenden wir dasselbe Diagramm auf den Wasserstoff an, so müsste man erwarten, dass bei den Temperaturen, welche höher sind, als die berechnete kritische (-240.4° C.) das Minimum von $v(p)$ bei höheren Drucken, als der berechnete kritische (13.3 Atm.) liege.

Der Versuch hat aber gezeigt, dass bei -182.55° C. dieses Minimum bei etwa gleichem Drucke sich befindet, und dass es bei höheren Temperaturen (z. B. -103.55° C.) schon gar nicht zu finden ist, also bei einem kleineren Drucke, als der atmosphärische sein muss, mit anderen Worten bei einem kleineren Drucke, als der kritische.

Dieses abweichende Verhalten des Wasserstoffes verschwindet aber sobald man es mit dem Verhalten anderer Gase in „übereinstimmenden Zuständen“ vergleicht.

Es war ein glücklicher Gedanke von Van der Waals zu zeigen, dass man von den Körpern in „übereinstimmenden Zuständen“ reden kann. Man hat schon lange vor ihm nach solchen Zuständen, besonders bei den Dämpfen gesucht und eine Reihe empirischer Regeln über correspondirende Drucke, correspondirende Siedetemperaturen u. s. w. aufgestellt.

Van der Waals war aber der erste, welcher gezeigt hatte, dass man für den Ausgangspunkt für solche Betrachtungen den kritischen Zustand der Körper nehmen muss. Man kann jetzt seinen Betrachtungen folgende verallgemeinerte Form geben:

Körper im kritischen Zustande sind auch im übereinstimmenden Zustande. Der Unterschied in der physikalischen und optischen Dichtigkeit der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes in diesem Zustande ist verschwindend klein oder — wie man es früher behauptete — gar nicht vorhanden. Um andere übereinstimmende Zustände der Körper zu finden, muss man für Drucke, Volumina und Temperaturen, für jeden Körper besondere Einheiten einführen und zwar, als Einheit für Temperatur die kritische Temperatur, als Einheit für Druck den kriti-

sehen Druck und als Einheit für Volumen, das kritische Volumen des betreffenden Körpers nehmen, wobei die Temperaturen vom absoluten Nullpunkt an zu zählen sind. Körper sind jedesmal in übereinstimmendem Zustande, sobald ihre Temperaturen und Drucke, unter welchen sie sich befinden, gleich grosse Theile, oder gleich grosse Multipla ihrer kritischen Temperaturen und ihrer kritischen Drucke bilden. Dann bilden ihre Volumina oder ihre Dichten ebenfalls gleich grosse Theile oder gleich grosse Multipla ihrer kritischen Volumina oder ihrer kritischen Dichten.

Nehmen wir als Beispiel Sauerstoff und Kohlensäure. Beide Körper sind im übereinstimmenden Zustande, wenn der Sauerstoff auf -118°C . abgekühlt ist und sich unter dem Drucke von 50 Atmosphären befindet, die Kohlensäure dagegen eine Temperatur von 30.92°C . hat und unter dem Drucke von 75 bis 77 Atmosphären steht. Dies ist ihr kritischer Zustand. Nehmen wir jetzt an, dass der Druck, unter welchem der Sauerstoff steht, um 50 Atmosphären grösser geworden ist, dann ist die Kohlensäure im übereinstimmenden Zustande mit dem Sauerstoff, wenn der Druck, unter welchem sie sich befindet, gleich 150 bis 154 Atmosphären geworden ist. Lassen wir den früheren Druck bei beiden Körpern bleiben, erwärmen wir aber den Sauerstoff bis 37°C ., dann wird die Kohlensäure erst dann im übereinstimmenden Zustande sein, wenn sie die Temperatur von 334.84°C . hat. Selbstverständlich bleiben beide Körper wieder im übereinstimmenden Zustande, wenn der Sauerstoff bei 37°C . unter dem Drucke von 100 Atmosphären und die Kohlensäure bei 334.84°C . unter dem Drucke von 150—154 Atmosphären stehen. Volumina und Dichten beider Körper in allen diesen vier Fällen befinden sich immer im übereinstimmenden Zustande.

Die Richtigkeit dieser Betrachtung lässt sich am leichtesten prüfen, wenn man das Verhalten zweier Körper bei den Temperaturen und Drucken vergleicht, welche kleiner als kritische sind, das heisst bei den Bedingungen, bei welchen die zu dem Versuche genommene Menge Substanz in zwei Theile zerfällt, in Flüssigkeit und gesättigten Dampf, beide getrennt durch eine scharfe Meniscusfläche. Man muss dann die Dampfspannungen bei den correspondirenden Temperaturen vergleichen. Die Dampf-

spannungen beider Körper müssen dann in demselben Verhältnisse stehen, welcher zwischen den kritischen Drucken besteht.

Van der Waals hat die Dampfspannungen verschiedener Flüssigkeiten, wie schweflige Säure, Äther, Chloräthyl, Kohlensäure und Wasser zu diesem Zwecke untereinander verglichen und fand die Übereinstimmung „immerhin so gross, dass man das aufgestellte Gesetz, wenn nicht als streng gültig, so doch annäherungsweise als den Verlauf der Dampfcurve bestimmend ansehen muss.“¹

Eine ganz vollkommene Übereinstimmung bei solchen Vergleichen kann übrigens nicht erwartet werden, und zwar nicht etwa deshalb, weil die auseinandergesetzte Beziehung nur annäherungsweise gültig wäre, sondern weil das ganze vorhandene Beobachtungsmaterial für solche Vergleiche sehr wenig geeignet ist.

Diese Bemerkung gilt zuerst für die Spannkraftbestimmungen der verflüssigten Gase, wo die Druckbestimmungen oft aller Genauigkeit entbehren und auf eine Weise gemessen worden sind, die einen Vergleich zweier Substanzen unmöglich macht. Noch unsicherer sind die Angaben in Bezug auf die kritischen Temperaturen und am wenigstens sicher sind die Bestimmungen der kritischen Drucke.²

Dazu kommt noch der Umstand, dass die Substanzen, mit welchen man arbeitete, nicht immer rein waren. Die Angaben der einzelnen Forscher gehen aus diesem Grunde oft sehr weit voneinander. Mit dem definitiven Urtheil über den Grad der Exactheit der auseinandergesetzten Beziehung muss bis zur Durchführung der eigens zu diesem Zwecke angestellten Untersuchungen abgewartet werden. Vorläufig wird für unsere weiteren Betrachtungen der von van der Waals nachgewiesene Grad der Genauigkeit genügen.

¹ Van der Waals, a. a. O. p. 131.

² Über die ganze Unsicherheit, welche auf den Bestimmungen der kritischen Temperaturen und vor allem der kritischen Drucke lastet — sehe man meine Abhandlung: „Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.“

Zeichnet man also auf einem Diagramm, dessen Ordinaten Drucke und dessen Abscissen absolute Temperaturen sind, Spannkraftscurven des gesättigten Dampfes für verschiedene Körper und drückt man die zugehörigen Drucke und Temperaturen in oben festgestellten Einheiten aus, so fallen sämmtliche Curven zusammen, sie sind für alle Körper identisch. Das dem Körper eigenthümliche „das spezifische“ wie dies Van der Waals bemerkt hat, ist hiemit weggefallen.¹

Die auf diese Weise gezeichnete Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes gibt uns also das Bild vom Verhalten eines ideellen Körpers, dem man alles im Zusammenhange mit seiner chemischen Natur, mit seiner Zusammensetzung, mit seinem spezifischen Gewicht befindliche entzogen hat.

Das dieser Abhandlung beigelegte Diagramm (Fig. 4) veranschaulicht uns das Verhalten eines solchen ideellen Körpers. Als Einheit der Temperatur ist auf dem Diagramm die kritische Temperatur, als Einheit des Druckes der kritische Druck angenommen worden. Der Einfachheit wegen sind Temperatur- und Druckeinheit durch gleiche Strecken dargestellt. Dort wo sowohl die Ordinate wie die Abscisse gleich eins ist, liegt auf dem Diagramm der kritische Punkt. Die Curve links des kritischen Punktes ist die Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes.

Van der Waals wusste nichts von Thatsachen, aus welchen man das Vorhandensein der übereinstimmenden Zustände bei den Temperaturen und Drucken, die grösser sind als die kritischen nachweisen könnte. Deshalb hat er seine Betrachtungen nur auf den Fall beschränkt, bei welchem die Flüssigkeit durch eine scharf sichtbare Meniscusfläche von dem gesättigten Dampfe getrennt ist.² Wir können aber diese Beschränkung fallen lassen

¹ Van der Waals, a. a. O. p. 127.

² Van der Waals'schen Sätze lauten: „Ist für verschiedene Körper die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen Temperatur, so ist auch der Druck des gesättigten Dampfes für dieselben ein gleich grosser Theil des kritischen Druckes.“ „Ist bei verschiedenen Körpern die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen absoluten Temperatur, so ist auch das Volumen, sowohl des gesättigten Dampfes, wie das der Flüssig-

und den Nachweis des Vorhandenseins dieser Zustände auch in dem Falle, wo die Substanz in zwei, durch eine sichtbare Meniscusfläche von einander getrennte Theile nicht zerfällt, liefern.

Zu diesem Zwecke wird es genügen, bei verschiedenen Gasen die Drucke zu vergleichen, bei welchen nach Amagat, bei den von ihm bezeichneten Temperaturen die Minima des Productes vp liegen. Wir müssen nur vorher diese Drucke in Multiplen der kritischen Drucke und die zugehörigen Temperaturen in Multiplen der kritischen Temperaturen der in Betracht gezogenen Gase ausdrücken.

Amagat's Versuche sind, wie bereits erwähnt, zwischen 16 und 100° C. angestellt worden und beziehen sich auf Kohlensäure, Äthylen, Sumpfgas, Sauerstoff, Kohlenoxyd, atmosphärische Luft und Stickstoff. Da kritische Temperaturen von Kohlensäure und Äthylen unweit von einander entfernt sind, so ist es von grosser Wichtigkeit, dass Amagat für diese Gase sehr zahlreiche Messungen gemacht hat.

Die Zahlen für die Kohlensäure sind bereits oben (Seite 1367) angeführt worden. Bei dem Äthylen liegt das Minimum

bei d. Tempe- ratur von	16·3	20·3	30·1	40	50	60	70	79·9	89·9	100° C.
bei d. Drucke von	72·4	79	92·1	105·2	115·7	125	131·5	138·1	151·3	157·9
										Atm.

Dividirt man bei der Kohlensäure die absoluten Temperaturen durch 273 + 30·92 und Drucke durch 77,¹ dagegen beim Äthylen die absoluten Temperaturen durch 273 + 10·1 und Drucke durch 51,² so bekommt man folgende Tabelle:

keit, ein gleich grosser Theil des kritischen Volumens.“ A. a. O. p. 128. Diese Sätze bilden nur den speciellen Fall der im Text gegebenen Darstellung.“

¹ Die Zahl 77 Atmosphären wird von Dewar (Phil. Mag. (5) Vol. 18, S. 214, 1884), als die richtige angenommen. Dieselbe Zahl leitet auch Plank (Wied Ann. 13, S. 542. 1881), als die richtigste aus seiner Zustandsgleichung ab.

² Die Zahlen nach der Bestimmung von Dewar, a. a. O. S. 214.

Kohlensäure		Äthylen	
Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
1	1	1	1
1·0138	1·1961	—	—
—	—	1·0219	1·4196
1·0305	1·3662	—	—
—	—	1·0360	1·5490
1·0628	1·6740	—	—
—	—	1·0706	1·8059
1·0957	1·9649	—	—
—	—	1·1060	2·0627
1·1286	2·2208	—	—
—	—	1·1409	2·2686
1·1615	2·3922	—	—
—	—	1·1763	2·4510
1·1950	2·5623	—	—
—	—	1·2116	2·5784
1·2273	2·7337	—	—
—	—	1·2466	2·7078
—	—	1·2818	2·9667
—	—	1·3176	3·0961

Ein Blick auf diese Tabelle genügt, um zu erkennen, dass beide Gase dieselbe Curve der kleinsten Producte von vp geben, so dass man aus den Versuchen über die Kohlensäure die Lage der Minima der Producte vp beim Äthylen berechnen kann, sobald nur die kritische Temperatur und der kritische Druck des

Äthylens bekannt sind. Hiermit ist der Beweis dafür erbracht worden, dass man von den übereinstimmenden Zuständen bei den Körpern auch dann sprechen kann, wenn der Körper in seiner ganzen Masse homogen ist und in zwei in Bezug auf physikalische und optische Dichtigkeit verschiedene Theile nicht zerfällt.

Hiermit sind also zwei Gase im übereinstimmenden Zustande, sobald ihre Temperaturen und Drucke, unter welchen sie stehen, gleich grosse Multipla ihrer kritischen Temperaturen und kritischen Drucke bilden.

Die Curve der kleinsten Producte vp , die mit Hilfe der in der soeben angeführten Tabelle enthaltenen Zahlen gezeichnet ist, kommt auf dem Diagramm zwischen die Temperaturen 1 und 1.3176. Die Versuche Amagat's mit dem Äthylen gehen über diese Grenze nicht hinaus.

Wir können diese Curve weiter über die Temperatur 1.3176 ausdehnen, indem wir die Amagat'schen Versuche mit dem Sumpfgas in Betracht ziehen. Aus diesen Versuchen lässt sich folgern, dass das Minimum liegt:

bei der Temp. von 14.7 29.5 40.6 79.8 100.1° C.
 bei dem Drucke von 165.7 163.1 153.9 144.7 131.5 Atmosphären.¹

Dividirt man die absoluten Temperaturen durch die absolute kritische Temperatur des Sumpfgases, also durch 191.2 und Drucke durch den kritischen Druck, also durch 54.9, so erhält man folgende Punkte der Curve für die Temperaturen zwischen 1.504 und 1.951, nämlich:

Temperatur	1.504	1.582	1.640	1.793	1.951
Druck	3.019	2.972	2.804	2.636	2.396.

Die Drucke, nachdem sie den Werth 3 erreicht haben, beginnen mit der wachsenden Temperatur abzunehmen, eine Thatsache, welche Amagat nicht entgangen war.²

Weitere Punkte der Curve erhalten wir aus den Versuchen mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft. Für diese Gase hat Amagat nur je eine Bestimmung mitgetheilt, und zwar für eine Temperatur zwischen 18 und 22° C., also setzen wir für

¹ Alle hier mitgetheilten Zahlen sind aus den von Amagat publicirten Tabellen graphisch abgeleitet worden.

² Amagat, Ann. de Chimie. Vol. 22, p. 374. 1881.

20° C. Das Minimum des Productes vp liegt dann beim Sauerstoff bei 131.5, beim Kohlenoxyd bei 65.8 und bei der Luft bei 85.5 Atmosphären.¹ Berücksichtigt man, dass die kritische Temperatur dieser Gase etwa —118° C., —140.6° C. und —141° C. und die kritischen Drucke etwa 50, 35 und 39.5 Atmosphären betragen, so bekommt man folgende drei Punkte der Curve:

Temperatur ...	1.8903	2.2129	2.2232
Druck	2.630	1.880	2.1645.

Bei diesen Punkten auf dem Diagramm ist jedesmal der Name des Gases, welchem der betreffende Punkt angehört, angegeben.

Die letzten drei Punkte liefern Versuche mit Stickstoff. A magat fand bei 17.7° C. das Minimum $v(p)$ bei 65.79 Atm. und bei 30.1° C. bei 57.89 Atm. Bei der dritten untersuchten Temperatur von 50.4° C. zeigte sich das Minimum beim Drucke von weniger als 30 *m* Quecksilber (39.47 Atm.), von welchem A magat das Verhalten dieses Gases untersucht hatte. Berücksichtigt man, dass die kritische Temperatur des Stickstoffes etwa —146° C. und der kritische Druck etwa 33 Atmosphären betragen, so bekommt man:

Temperatur .	2.289	2.386	2.546
Druck	1.993	1.754	kleiner als 1.196.

Ein Blick auf das Diagramm zeigt, dass alle diese Punkte — obwohl sie von so verschiedenen Körpern entnommen worden sind — den Verlauf der Curve der kleinsten Producte vp zwischen den Temperaturen 1 und 2.546 mit hinreichender Sicherheit feststellen.²

Wir sehen bei dieser Curve, dass der Druck bis zur Temperatur von etwa 1.4, d. h. bis zur Temperatur, welche

¹ A magat, Ann. de Chimie. Vol 19, p. 381. 1880.

² [Ich habe in das Diagramm (Fig. 4) noch zwei Punkte eingetragen, nämlich den dritten Punkt für Stickstoff, aus den Versuchen A magat's und den Punkt für Wasserstoff, aus den im §. 6 mitgetheilten Versuchen des Verfassers dieser Untersuchung. In Folge dessen scheint es, dass die Curve sich mehr der durch die punktirte Linie angedeuteten Richtung nähert. Z.]

fast anderthalbmal so gross ist, wie die absolute kritische Temperatur des betreffenden Körpers, steigt, und etwa dreimal so hohen Werth erreicht, wie der des kritischen Druckes. Dann beginnt er zu sinken; bei der Temperatur, welche 2·546 mal grösser ist, als die absolute kritische Temperatur, nähert er sich dem kritischen Druck und bei einer höheren Temperatur kommt er — soweit man aus dem Verlaufe der Curve schliessen kann — unter den kritischen Druck.

Wir wollen jetzt, an der Hand dieser Curve, die zusammen mit der Curve des gesättigten Dampfes die Hauptcurve des Diagramms bildet, das Verhalten des Wasserstoffes untersuchen.

Wir sahen oben, dass seine kritische Temperatur etwa 32·6 absolute Grade und der kritische Druck etwa 13·3 Atmosphären beträgt. Die Curve der Minima des Productes vp muss also beim Wasserstoff etwa bis zur Temperatur $1·4 \times 32·6 = 45·64$ oder — $227·36^\circ$ C. steigen und den Druck von etwa $3·1 \times 13·3 = 41·23$ Atmosphären erreichen. Bei den höheren Temperaturen muss die Curve sinken und bei der Temperatur von etwa $2·546 \times 32·6 = 82·99$ oder — $190·01^\circ$ C. muss der Druck kleiner als $1·196 \times 13·3 = 15·9$ Atmosphären sein. Die Versuche ergeben — wie im §. 6 gezeigt wurde — dass das Minimum vp bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes, also bei — $182·446^\circ$ C. in der Nähe von 14 Atmosphären liegt.

Die mit Hilfe der übereinstimmenden Zustände abgeleitete Hauptcurve des Diagramms erklärt bis dahin vollständig das Verhalten des Wasserstoffes.

Wäre es möglich die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes bei der Siedetemperatur des Stickstoffes zu untersuchen, so würde man für das Minimum von vp einen höheren Druck, als bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes finden. Er würde etwa 22·6 Atmosphären betragen.¹

Der weitere Verlauf der Curve ist unbekannt; um ihn festzustellen, wird man das Verhalten des Stickstoffes bei niedrigeren Drucken, als 30 *m* Quecksilber ermitteln müssen.

¹ Setzt man die Siedetemperatur des Stickstoffs gleich — $195·3^\circ$ C., also 77·7 absolute Grade, so entspricht der Temperatur $\frac{77·7}{32·6} = 2·383$ der Druck $1·7 \times 13·3 = 22·6$ Atmosphären.

Das Verhalten des Wasserstoffes bei der Siedetemperatur des Äthylens, d. h. bei -103.55° C. zeigt, dass diese Curve noch weiter sinken muss, und dass bei der Temperatur $\frac{169.45}{32.6} = 5.198$ der Druck kleiner als $\frac{1}{13.3}$ des kritischen Druckes sein muss.

[Hier ist das Manuscript zu Ende; man findet aber daneben noch die Titelblätter von zwei Abschnitten: X. „Die Beziehung zwischen dem kritischen Druck und kritischer Temperatur“ und XI. „Die Stellung des Wasserstoffes zwischen den Gasen“. Zu dem X. Abschnitte liegt eine Reihe kritischer Temperaturen und Drucke für 35 verschiedene Körper von verschiedenen Forschern bestimmt, vorbereitet — sonst kein einziger Satz, der die Anwendung des Materiales deuten könnte.

Im XI. Abschnitte sieht man einige lose verzeichneten Gedanken, die leider nicht erlauben, sich einen Begriff von dem Ideengange des Verfassers zu verschaffen.

Es bleibt die Erwähnung (Seite 1355) von der Bestimmung der Siedetemperatur des Sauerstoffes zu erklären. Die Bestimmungen wurden mittelst Wasserstoffthermometern im Herbste 1887 ausgeführt. Man hat dazu zehn Instrumente von verschiedenen Dimensionen verwendet. Die Thermometergefäße fassten 10.66 bis 4.23 g Quecksilber und das Verhältniss dieses Volumens zu dem Volumen der Capillare varirte zwischen 0.00651 und 0.02370 . Es wurden 66 Bestimmungen ausgeführt und die angeführte Zahl ist das Resultat derselben.

Gleichzeitig wurden Versuche angestellt, um die Siedetemperatur unter dem atmosphärischen Druck mittelst Wasserstoffthermometer und die kritische Temperatur des Stickstoffes mittelst Thermoelement mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. 45 von diesen Bestimmungen schwanken in den Grenzen -195.85 und -194.17° C., und nur drei gehen über diese Grenzen, indem sie die Zahlen -196.16 ; -193.73 und -193.23° C. liefern. Der Barometerstand veränderte sich zu der Zeit ziemlich stark. Bei dem niedrigsten Stande 73.24 cm betrug der Mittelwerth von elf Bestimmungen — die alle in den Grenzen -195.09 und -195.85° C. enthalten sind —

— 195.26°C ; bei dem höchsten Barometerstande 74.35 , betrug der Mittelwerth von 15 Bestimmungen — die zwischen — 194.17 und — 194.95°C . schwanken — — 194.52°C .

Für die kritische Temperatur des Stickstoffes wurden bis zwanzig Beobachtungen gemacht, die sich aber derzeit mit aller Genauigkeit nicht berechnen lassen, da die Calibrirung des dazu verwendeten thermoelektrischen Elementes noch nicht vollendet wurde. Die Schwankungen einzelner Bestimmungen sind nicht allzu gross, der grösste Unterschied beträgt etwa 2.7°C . Der angenäherte Mittelwerth für die kritische Temperatur des Stickstoffes, der sich aus diesen Bestimmungen ergibt, ist etwa — 146.5°C .

Endlich halte ich es für angemessen, wenigstens in einigen Worten die Versuche mit dem Wasserstoffe zu skizziren, die am 3. März 1888 begonnen wurden, und deren letzter am 24. März, also ein Tag vor der tödtlichen Verletzung des Verfassers dieser Arbeit stattgefunden hat.

Diese Versuche hatten — insofern ich urtheilen kann — den Zweck, die experimentellen Bedingungen zu ermitteln, bei welchen man durch plötzliche Expansion des möglichst abgekühlten und zusammengedrückten Wasserstoffes, die Abkühlung desselben unter die kritische Temperatur bringen, und infolge dessen ihn, wenn auch auf kurze Zeit, im statisch flüssigen Zustande erhalten könnte, was im Angesicht des niedrigen kritischen Druckes dieses Gases nicht unwahrscheinlich schien.

Der zu diesen Versuchen verwendete Apparat war dem in Fig. 2 abgebildeten ähnlich. Das Glasgefäss *a* wurde durch eine dickwandige Capillare ersetzt, die im inneren Durchmesser über 1 mm hatte. Unten zugeschmolzen, fasste sie ein ganz kleines, sehr dünnwandiges Gläschen, welches dem Reagenzglas „r“ des Apparates, Fig. 2, entsprach. Den Boden dieses Gläschens berührte fast die Löthstelle eines Kupfer-Neusilber-Thermoelementes, das zur Bestimmung der Temperatur des Gases diente. Die beiden Dräthe, nicht mehr als 0.04 mm dick, waren mit Seide umspinnen und mit einer feinen Schicht von Schellak überzogen. Das obere Ende der Capillare war nicht verengt und das Messingstück *d* ersetzte eine Kupferröhre, die zum Wasserstoffreservoir führte. Etwa in der Mitte ihrer Länge

hatte sie eine ziemlich weite Seitenöffnung, die mit einem Schraubenhahn von hohen Schraubengängen verschliessbar, sich plötzlich aufmachen liess. Die Verbindung der Öffnung v' mit einer der Bianchischen Pumpen erlaubte das in r verflüssigte Gas unter vermindertem Drucke abzdampfen. Als Kältemittel wurde Stickstoff oder atmosphärische Luft gebraucht. Die Haltbarkeit des Apparates erlaubte nicht grössere Drucke zu gebrauchen als 150 Atmosphären.

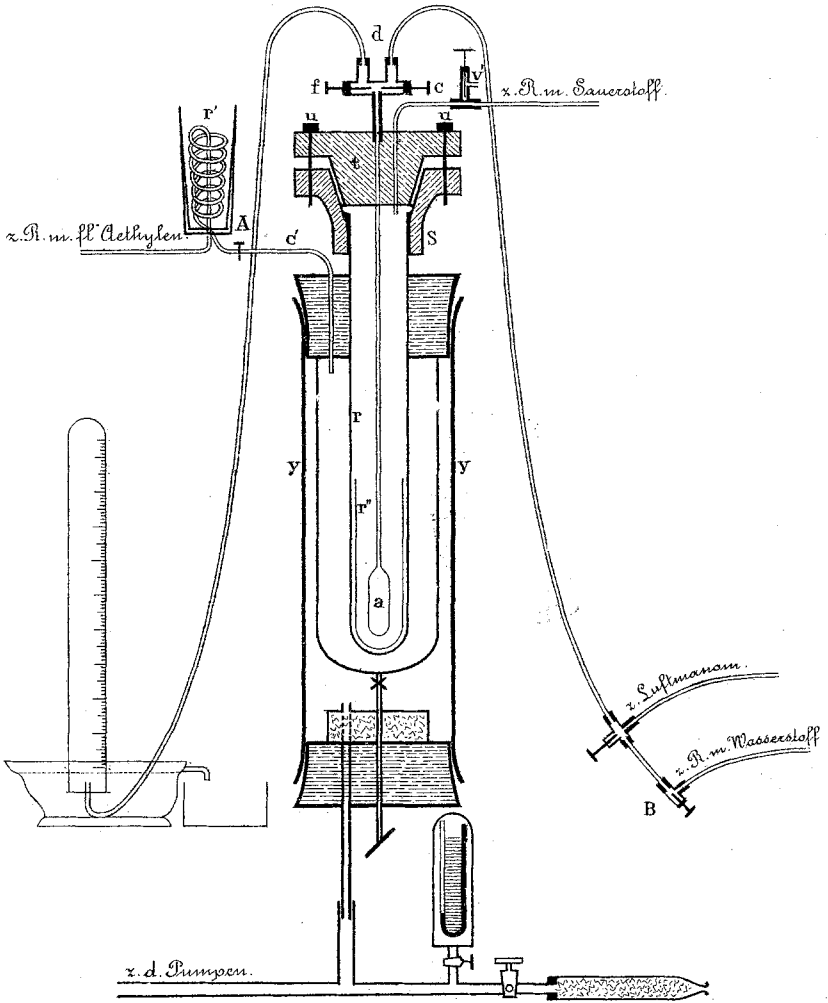
Mit Hilfe der Abdampfung des flüssigen Stickstoffes unter dem Drucke von etwa 10 *mm* Quecksilber gelangte man bis etwa — 213 8° C. und der in dieser Temperatur bis zum Drucke von 110 Atmosphären zusammengepresste Wasserstoff kühlte sich während plötzlicher Expansion bis etwa —223° C. ab. Das Verhältniss der experimentell bestimmten Abkühlung zu der theoretisch, bei der Annahme einer adiabatischen Ausdehnung berechneten, war immer klein, aber so ziemlich constant.

Die Hoffnung bessere Resultate zu erzielen, beruhte einerseits auf dem Gebrauche weit höherer Drucke, anderseits auf der Vergrösserung des Durchmessers der Capillare.

Der entsprechende Apparat war eben bestellt. Z.]

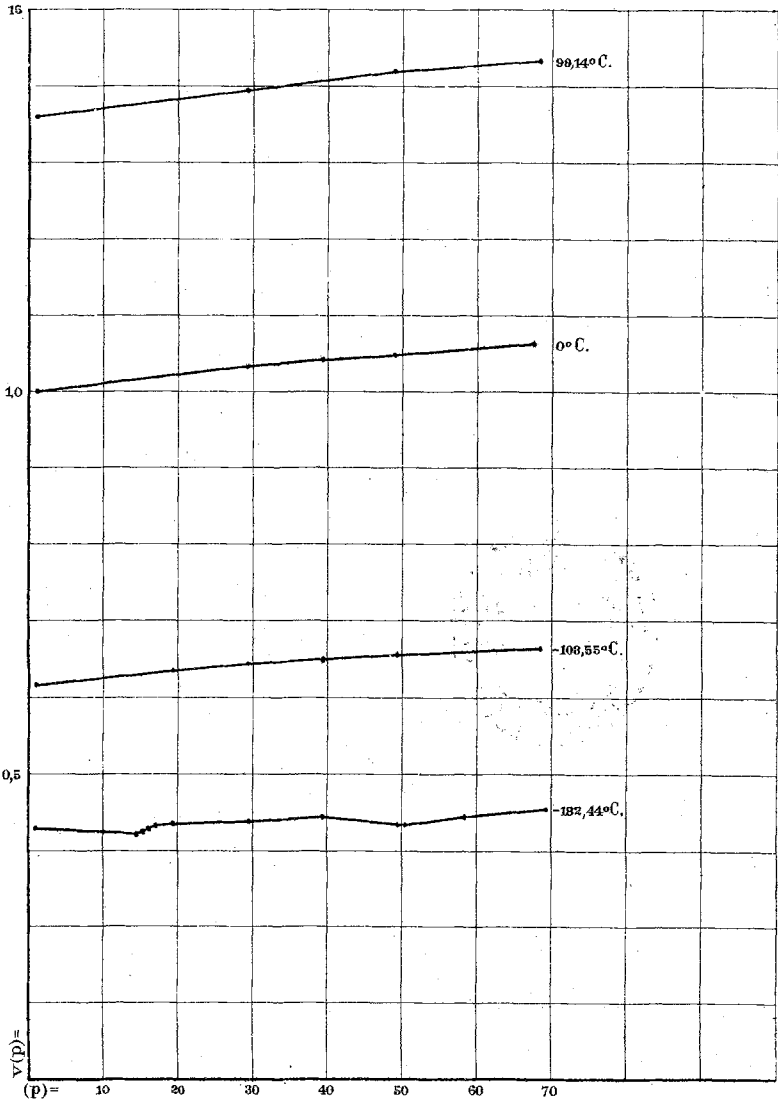
Krakau, Physikalisches Institut d. k. k. Universität, October 1888.

Fig. 2.



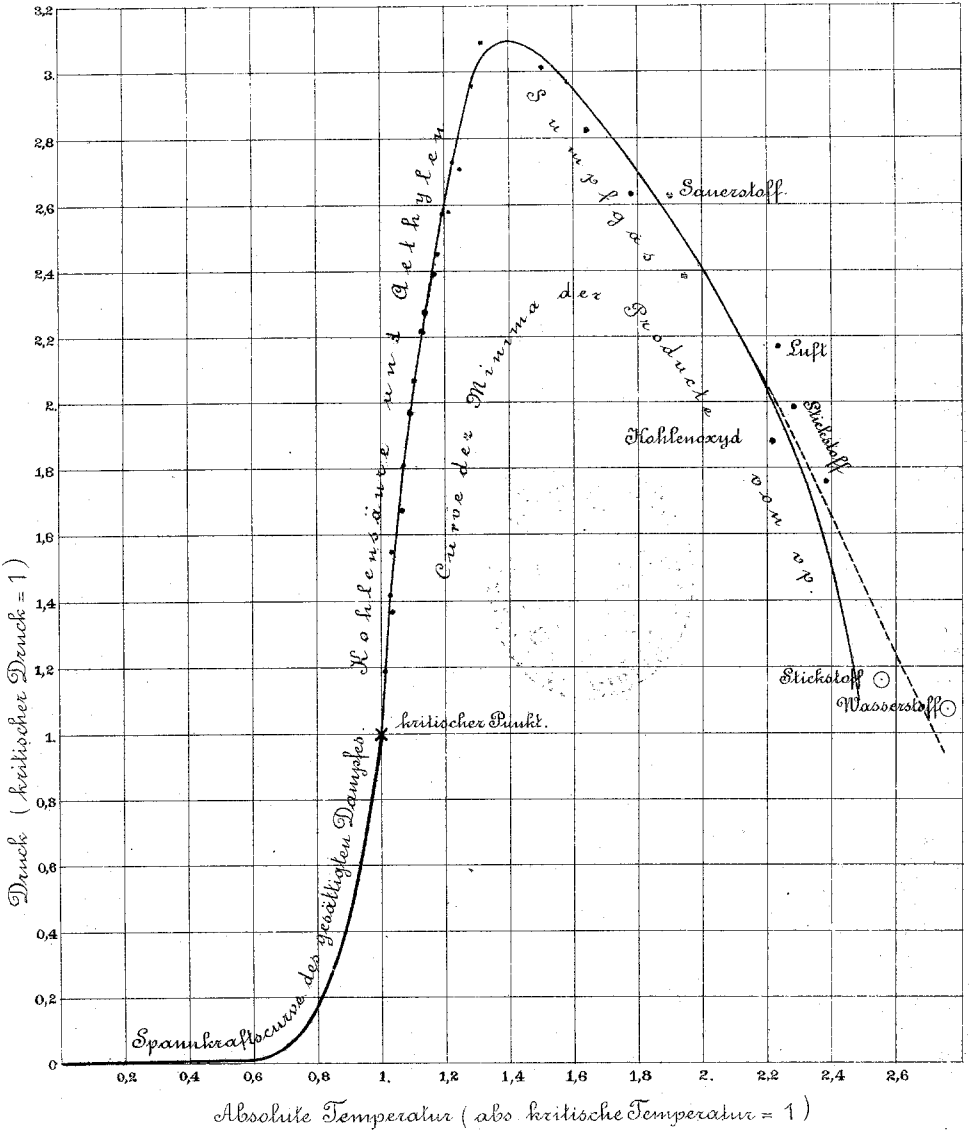
Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus Wien

Fig. 3.



Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhans/Wien.

Fig. 4.



Ph. Liff v. J. Barth in Fünfhaus Wien.