

Neue Versuche über die Fernwirkung der Adsorptionskraft und ihre Abnahme bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten

W. Müller-Erbach.

Die Adsorption kann unter Umständen erfolgen, welche deutlich beweisen, dass die molecularen Kraftstrahlen durch eine dem adsorbirenden Körper aufliegende Schicht eines fremden Stoffes hindurch sich noch wirksam zeigen können. Mit zunehmender Dicke der trennenden und die Bewegung fortpflanzenden Schicht verlieren sie dabei mehr und mehr von ihrer Energie, bis dieselbe schliesslich nicht mehr zu erkennen ist. Durch Anwendung geeigneter Stoffe gelang es, diesen Vorgang genau und überraschend deutlich in der angegebenen Weise zu beobachten, so dass dadurch ein unbedingter Beweis für die Fernwirkung einer Molecularkraft gewonnen wurde.

Die bezüglichen Versuche sind vorwiegend mit Eisenoxyd ausgeführt, welches durch schwaches Erhitzen seiner Verbindung mit Wasser gewonnen war. Dasselbe zeigt dem Dampfe von Schwefelkohlenstoff gegenüber ein ausserordentlich starkes Adsorptionsvermögen und kann bei Temperaturen von 8° bis etwa 14° über 35 Procent seines eigenen Gewichts von jenem Dampfe aufnehmen. Der Schwefelkohlenstoff haftet nachher an der Oberfläche des Eisenoxyds und scheidet sich in Form von dicken Tropfen¹ ab, wenn man das mit ihm beladene Oxyd in Wasser wirft. Als trennende Schicht war ein Stoff ausfindig

zu machen, der sich einerseits an das Eisenoxyd leicht anlegt und andererseits zu Schwefelkohlenstoff sich indifferent erweist. Er muss die Bewegung der molecularen Energie übertragen, ohne für sich allein eine solche Energie zu dem ihn berührenden Gase zu besitzen. Die gewünschten Eigenschaften fand ich im Wasser und ebenso im Glycerin. Beide benetzen Eisenoxyd, während sie Schwefelkohlenstoff nicht absorbiren und überhaupt nicht verändern.

Das Eisenoxyd wurde in kurzen Probirgläsern von 70 *mm* Länge und 22 *mm* innerer Weite innerhalb einer Standflasche mit einer Atmosphäre von Luft und Schwefelkohlenstoffdampf in Berührung gebracht. Sein Gewicht war in Parallelversuchen fast ganz gleich und wechselte überhaupt in den Grenzen von 1·75 und 2·3 *g*. Ohne Behinderung durch einen aufliegenden Stoff, also bei directer Berührung, nahmen 1·752 *g* des, wie bemerkt, schwach erhitzten Oxyds in dem Probirglase in 40 Minuten bei 16° 64 *mg* Schwefelkohlenstoff auf. Nach 24 Stunden waren es bei etwas sinkender Temperatur 21·8 Procent und wieder 48 Stunden später über 30 Procent geworden. Als in einem anderen Falle die Temperatur nur 8° bis 10° betrug, zeigte das Eisenoxyd nach 24 Stunden schon eine Gewichtszunahme von annähernd 30 Procent. Beim völligen Ausschluss von Wasserdampf war die Zunahme in einem Falle etwas grösser, in einem anderen kaum verändert. Durch einstündiges stärkeres Erhitzen des Oxyds wurde die Adhäsion des Schwefelkohlenstoffs bedeutend abgeschwächt, so dass sich am ersten Tage nur 13 Procent und im Ganzen nicht über 23½ Procent desselben auf dem Eisenoxyd niederschlugen. Der letztere Versuch wurde auf 42 Tage ausgedehnt, doch konnte nach dem zehnten Tage keine grössere Gewichtsveränderung mehr bemerkt werden. Kleinere Veränderungen zeigen sich andauernd nach den Schwankungen der Temperatur.

Wurde das Eisenoxyd mit 9·1 Procent seines Gewichtes Wasser in einer Reibschale innig verrieben, so war seine Adsorptionskraft unverkennbar abgeschwächt, denn es nahm jetzt bei Temperaturen zwischen 13° und 14° in 21 Stunden nur 10·1 Procent an Schwefelkohlenstoff auf. Durch weiteres Verreiben mit Wasser bis zu 14·2 Procent wurde die Aufnahme

von Schwefelkohlenstoff in 21 Stunden unter ganz gleichen Umständen auf 5·9 Procent vom Gewicht des ursprünglichen Eisenoxyds vermindert. Als ich aber den Procentsatz des beigemengten Wassers auf 39·7 gesteigert hatte, so dass beim Verreiben ein dunkelbraunes Pulver entstand, war die Eigenschaft des Eisenoxyds, Schwefelkohlenstoff zu binden, völlig verschwunden und das Gewicht des Probirglases blieb in der Atmosphäre jenes Dampfes stundenlang unverändert. Eine gleich nach dem Herausnehmen vorhandene Zunahme von einigen Milligrammen rührte von dem in der Röhre in gasförmigem Zustande befindlichen Schwefelkohlenstoff her und war durch Einblasen von Luft sofort zu beseitigen. Durch Verdunsten des beigemengten Wassers konnte das Eisenoxyd leicht an einzelnen Stellen ganz entblösst werden, so dass hier die unmittelbare Berührung des Schwefelkohlenstoffs ermöglicht wurde. Und in der That nahm ein solches Gemenge von 31 7 Procent Wasser aus einer schwefelkohlenstoffhaltigen Atmosphäre in 6 Stunden einige Milligramme auf. Von neuem derselben Atmosphäre stundenlang ausgesetzt zeigte es fast genau die frühere Gewichtszunahme, aber der an der Luft schnell verdunstende Schwefelkohlenstoff liess jetzt in dem Probirglase einen gegen den anfänglichen um 9 *mg* leichteren Rückstand zurück. Durch die längere Einwirkung war also etwas Wasser (0·57 Procent) durch Schwefelkohlenstoff verdrängt und es waren von diesem im Ganzen 1·4 Procent vom Gewichte des Eisenoxyds adsorbirt. Nachdem das Wasser noch etwas weiter bis zu 26·9 Procent des Oxyds verdunstet war, wurde es durch längeres Reiben wieder möglichst gleichmässig vertheilt, und thatsächlich bedeckte es das Eisenoxyd nachher so vollständig, dass dasselbe zwei Stunden lang in der Atmosphäre des Schwefelkohlenstoffs keine Veränderung erlitt. Erwägt man demgegenüber, dass dasselbe Eisenoxyd unbedeckt in den ersten 40 Minuten 64 *mg* Schwefelkohlenstoff aufnimmt, so bleibt kein Zweifel darüber, dass seine Adsorptionskraft über die ihm aufliegende Schicht von 26·9 Procent Wasser hinaus nicht mehr wirksam ist. Bei 14·2 Procent Wasser war sie noch ganz erheblich, aber engere Grenzen für ihre Wirkungsweite durch das Wasser hindurch sind bisher

nicht festgestellt, und so ist auch die sich anschliessende weitere Frage nicht näher beantwortet, wie der Radius der Wirkungssphäre durch die Wasserbedeckung im Vergleiche zu der Bedeckung durch Schwefelkohlenstoff sich ändert. Nach dem Verhältnisse der specifischen Gewichte hätte man ohne Berücksichtigung der Contraction auf dem Eisenoxyd für 26·9 Procent Wasser 33·6 Procent Schwefelkohlenstoff als diejenige Menge anzusehen, welche das Oxyd in gleicher Höhe bedeckt. Von vornherein erscheint es mir wahrscheinlich, dass die Kraftstrahlen beim Eintritt in ein neues Medium je nach dessen Natur an Energie verlieren, aber bis jetzt habe ich Genaueres darüber nicht festgestellt.

Alle Versuche, das Eisenoxyd mit Schichten von Chlorkalium, Salpeter, Jodkalium oder Chlorcalcium zu bedecken und dadurch unwirksam zu machen, blieben erfolglos. Die dazu benutzten wässerigen Lösungen der Salze wurden auf dem Oxyd vorsichtig verdampft, so dass alles Wasser entfernt war; aber die Flüssigkeitshaut wird dabei jedenfalls zuletzt zerrissen und eine vollständige Bedeckung des Oxyds verhindert.

So erschien die Menge des später adsorbirten Schwefelkohlenstoffs zwar vermindert, aber trotz hoher Procentsätze an vorhandenen Salzen blieb sie stets noch ziemlich beträchtlich. Erst wenn durch Condensation das trockene Gemenge befeuchtet oder von der Lösung nicht alles Wasser verdunstet wurde, dann erschien sofort die Adhäsion des Schwefelkohlenstoffs bedeutend vermindert. So nahm Eisenoxyd mit 20·4 Procent Wasser und 15·1 Procent Jodkalium in 19 Stunden nur 12 *mg* oder 0·54 Procent Schwefelkohlenstoff auf und in ähnlicher Weise erwiesen sich 13 Procent Wasser mit 18·2 Procent Chlorcalcium bereits stark hinderlich.

Schwer flüchtiges Petroleum oder Mandelöl, welche an sich den Schwefelkohlenstoffdampf auflösen, behielten diese Eigenschaft auch in dünnen Schichten über Eisenoxyd und veranlassten in kurzer Zeit sehr bedeutende Ablagerungen des Dampfes. Dagegen erwies sich wieder Glycerin als geeignet, das Oxyd vom Schwefelkohlenstoff zu trennen, weil es für sich durch denselben keinerlei Veränderungen erleidet. Es wurde

wie das Wasser durch längeres Verreiben möglichst gleichmässig über das schwach erhitzte Eisenoxyd ausgebreitet und zeigte dann das folgende Verhalten.

Procente an Glycerin	Temperatur (annähernd)	Versuchsdauer	Die sich folgenden Gewichtszunahmen nach Procenten vom Gewichte des Eisenoxyds	Im Ganzen aufgenommen
14·8	15°5	4·1 Stunden	4·7 (84 <i>mg</i>)	
16·4	14°—15°4	19	10·1	
21·7	14°4—16°1	21 ₃	1·17	
	—	49	10·4	11·6
	—	21	2·6	14·2
	14°2—16°0	50	3·2	17·4
	12°8—14°2	48	1·4	18·8
25·2	14°8	40 Minuten	0·9	
30·9	14°—16°8	20 Stunden	0	
		1 Tag	0	
		4 Tage	0	

In dem vorletzten Falle hatte das Gewicht des Eisenoxyds nach dem Entfernen des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs aus dem Probirglase um 2 *mg* zugenommen und dieses Mehrgewicht fand ich auch bei der Beendigung des Versuches. Vielleicht war etwas Schwefelkohlenstoff durch Diffusion eingedrungen oder das Glycerin hatte Wasserdampf aus der Luft aufgenommen, es ist nicht weiter aufgeklärt.

Das eine Resultat ergibt sich aber mit der grössten Bestimmtheit, die Strahlen der Adsorptionskraft sind durch Glycerinschichten ebenso wie durch Wasserschichten von geringer Dicke hindurch bis zu einer gewissen Grenze noch wirksam und ihre Energie wächst, wenn die Dicke der trennenden Schicht abnimmt. Die Fernwirkung dieser Molecularkraft ist damit unmittelbar nachgewiesen.

Engere Grenzen für die Beseitigung der Adhäsion an das Eisenoxyd als eine Glycerinschicht von 25·2 oder von 30·9 Procent sind nicht festgestellt, obgleich die Vergleichung der

Schichthöhen noch dadurch ein besonderes Interesse gewinnt, dass Glycerin mit Schwefelkohlenstoff fast dasselbe specifische Gewicht besitzt. Dagegen habe ich einige Versuche mit dem stärker erhitzten Eisenoxyd von schwächerer Adsorptionskraft angestellt und es zeigte sich auf das deutlichste, dass auf diesem geringere Procentsätze von Glycerin ungleich stärker abschwächten als vorher. Ein nur 20 Minuten lang bis zur vollen Rothgluth erhitztes Eisenoxyd nahm bei ähnlichen Temperaturen, wie sie oben angegeben sind, unter einer Glycerindecke von 21·9 Procent in drei Tagen 3·2 Procent, in den folgenden beiden Tagen weitere 1·8 Procent Schwefelkohlenstoff und dann nichts mehr auf. War das Eisenoxyd aber $1\frac{1}{4}$ Stunden lang bei voller Rothgluth erhalten, so genügten schon 16·0 Procent Glycerin, um jede Aufnahme von Schwefelkohlenstoff zu verhindern, während eine dünnere Glycerinschicht wieder eine mässige Adsorption zuließ. Durch einen Überschuss an Glycerin unwirksames Eisenoxyd mit freiem Oxyd verrieben, adsorbirt normal die dem neuen Procentsatz entsprechende Menge an Schwefelkohlenstoff. Die Fernwirkung der Molecularkraft zeigt sich also in allen Versuchen mit Glycerin wie mit Wasser vollkommen deutlich, doch sind die ersteren dadurch vorzuziehen, dass beim Glycerin auch bei längerer Versuchsdauer eine Störung durch Verdunsten ausgeschlossen bleibt.

Für die Wirkungsweite der Adsorptionskraft hatte ich früher¹ in zwei einzelnen Fällen als untere Grenzen 1500 und 1700 $\mu\mu$ abgeleitet. In ähnlicher Weise hatte ich aus der Abschätzung des Maximalwerthes für die Oberfläche der pulverisirten Holzkohle und aus dem Gewichte des von derselben adsorbirten Schwefelkohlenstoffs 1600 $\mu\mu$ als Grenzwert für den Radius der Wirkungssphäre gefunden,² und ich muss diese Zahl auf 2800 $\mu\mu$ erhöhen, wenn ich die später beobachteten noch stärkeren Adsorptionen mit berücksichtigen will. Nachdem es aber gelungen war, die Wirkung der Adhäsionskraft über ein fremdes Medium hinaus zu verfolgen,

¹ Verhandl. phys. Ges. Berlin, 1885, Nr. 1
Naturforschervers. Wien. 1894, S. 72.

lag die Frage nahe, ob sich die Dicke der Trennungsschicht nicht unmittelbar bestimmen liess, und nach anderen vergeblichen Versuchen ist es zuletzt möglich geworden, wenigstens annähernd eine solche Bestimmung für das dem Eisenoxyd aufliegende Glycerin auszuführen.

Während Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten sich zu äusserst dünnen Schichten ausbreiten können, Overbeck¹ beobachtete eine Ölschicht von $53 \mu\mu$ auf dem Wasser, so erscheint ihre Ausbreitung an der Oberfläche von festen Körpern ungleich schwieriger. Eine mattgeschliffene Glasplatte, die mit Glycerin überzogen und dann wiederholt mit Papier derart abgerieben wurde, dass noch eben der Zusammenhang an der Glycerinschicht kenntlich blieb, war nach ihrer Gewichtszunahme in einer durchschnittlichen Höhe von $4200 \mu\mu$ mit Glycerin bedeckt. Bei der glattgeschliffenen Glasplatte dagegen war bei weniger als der halben Höhe der Glycerinschicht die völlige und ununterbrochene Bedeckung des Glases noch deutlich zu sehen.

Auf die 4780 mm^2 grosse Oberfläche einer solchen mattgeschliffenen Glasplatte wurde nun das mit 27·8 Procent Glycerin innig verriebene Eisenoxyd mittelst eines breiten Messers aufgedrückt und unter mässigem Druck hin- und hergestrichen. So ging etwas Glycerin zum Glase über und es wurde das Bestreichen bis zur anscheinend gleichmässigen Bedeckung des Glases fortgesetzt. Der Rückstand des pulverförmigen Oxyds liess sich leicht abwerfen und die Oberfläche des Glases wurde dann mit dem Messer und nachheriges kurzes Abreiben mit Briefpapier geglättet. Das Glas wog jetzt $32\cdot866 \text{ g}$ und war um $0\cdot278 \text{ g}$ schwerer geworden. Die Zunahme bestand aus Glycerin und demselben anhaftenden Eisenoxyd. Die Menge des letzteren war zunächst zu ermitteln. Dazu wurde die Glasplatte mit nach oben gekehrter Oxydschicht auf eine Unterlage in eine geräumige mit Wasser gefüllte Porzellanschale so eingestellt, dass sie ringsum von Wasser umgeben war. Nach 24 Stunden hielt sie das Eisenoxyd noch ziemlich fest, sie wurde getrocknet und gewogen, von neuem in Wasser gebracht,

bis zum Sieden des Wassers erwärmt und wieder gewogen. Die beiden letzten Wägungen ergaben nicht ein Milligramm Unterschied, also war schon durch die Einwirkung des kalten Wassers alles Glycerin aufgelöst. Die Glasplatte wog mit dem Eisenoxyd $32 \cdot 804 \text{ g}$, also waren $0 \cdot 216 \text{ g}$ Eisenoxyd vorhanden und $0 \cdot 062 \text{ g}$ Glycerin verschwunden. Die 216 mg Eisenoxyd waren vorher bei $27 \cdot 8$ Procent mit 47 mg Glycerin bedeckt; hätten sie es ganz behalten, was nicht wahrscheinlich ist, so hätte die Glasplatte dem übrigen Eisenoxyd doch mindestens 15 mg Glycerin entzogen.

Ein zweiter Versuch, in welchem die Glasplatte mit einer grösseren Menge von $27 \cdot 8$ Procent glycerinhaltigem Eisenoxyd bestrichen wurde, ergab kein wesentlich abweichendes Resultat. Wurde jedoch das Oxyd über eine verhältnissmässig viel grössere Glasplatte gestrichen, so zeigte sich zwar stets mehr Glycerin, als dem auf der Glasplatte zurückbleibenden Eisenoxyd angehörte, aber das so berechnete freie Glycerin bildete eine ungleich dünnere Schicht auf dem Glase als vorher. Das Glycerin haftet durch Adhäsion am Eisenoxyd wie am Glase, die Adhäsion nimmt mit zunehmendem Abstände schnell ab und wird in geringer Entfernung für beide Körper sich wenig unterscheiden. Wenn das Glas dem Eisenoxyd Glycerin entzieht, so gilt das natürlich nur für die vom Oxyd weiter abstehenden Schichten; auch durch längeres Reiben kleiner Oxydmengen auf grösseren Glasflächen gelingt es nie, das Glycerin ganz auf das Glas zu übertragen. Im Gegentheil gibt mit Glycerin ganz dünn bestrichenes Glas stets einen Theil davon an reines Eisenoxyd ab, es handelt sich demnach nur um die Übertragungen der oberen Schichten und das in dem vorliegenden Versuche durch das Glas weggenommene Glycerin kann dort unmöglich ebenso hoch aufliegen, wie ursprünglich auf dem Eisenoxyd. Die Dicke der Glycerinschicht auf dem Glase führt also nur auf die untere Grenze ihrer Dicke auf dem Eisenoxyd, und da diese bei dem gewählten Procentsatz an Glycerin zugleich ungefähr die Grenze der Wirkungssphäre der durchdringenden Adsorption bezeichnet, so erhält man in der Höhe der auf das Glas übergegangenen Glycerinschicht die untere Grenze für den Halbmesser jener Wirkungssphäre. Auf

der Glasfläche von 4780 mm^2 lagen aber, wie oben angegeben, mindestens 15 mg oder 12 mm^3 an freiem Glycerin, so dass die Dicke der Schicht 0.0025 mm oder $2500 \mu\mu$ beträgt. Eine ungleiche Vertheilung oder die Unebenheit des angewandten mattgeschliffenen Glases hatte vielleicht an einzelnen Stellen die Ablagerung einer noch etwas dickeren Glycerinschicht veranlasst. Überhaupt ist von einem solchen Versuche unzweifelhaft ein genaues Resultat nicht zu erwarten, aber alle Erwägungen sprechen für die Wahrscheinlichkeit des angegebenen als eines Minimalwerthes. Dass die Molecularkraft der Adsorption in dem Abstände von mindestens $2500 \mu\mu$ noch wirksam ist, ergibt sich also ohne irgend bedenkliche Voraussetzungen aus einfachen und leicht zu übersehenden Thatsachen.

Für den früher erwähnten Procentsatz 30.9 an Glycerin, bei welchem schon gar keine Adsorption von Schwefelkohlenstoff mehr stattfindet, erhielt ich auf der Glasplatte in mehreren Versuchen theils dünnere, theils dickere Glycerinschichten und als dickste eine von $2900 \mu\mu$, was mit der vorhergehenden Beobachtung gut übereinstimmt. Auch die älteren auf andere Weise von mir gefundenen Werthe erweisen sich den neuen gegenüber als von gleicher Ordnung; mehr ist nicht zu betonen und mehr war nicht zu erwarten.

Obgleich ich in zwei früheren Abhandlungen vom Jahre 1886^1 und 1889^2 auf Grund meiner Versuche bereits die Behauptung aufgestellt hatte, dass die Anziehungsenergie fester Körper auf verschiedene Schichten adsorbirter Dämpfe nach der zweiten Potenz der Abstände abnimmt, so erschien es mir doch bei der grossen Bedeutung des Gesetzes wichtig genug, dasselbe noch in weiteren Versuchsreihen und in neuer Versuchsanordnung weiter zu prüfen. Die Resultate sind nachstehend mitgetheilt. Das Verhältniss unter den Abständen der Schichten ist dabei nur nach der zweiten der in früheren Untersuchungen benutzten Methoden dadurch bestimmt, dass wegen der überwiegend grossen Grundflächen die Dicke der Schichten

¹ Wied. Ann. 28, S. 684.

² Diese Sitzungsber., 98. Bd., 21. Februar.

dem Procentgehalt an adsorbirten Dampf proportional angesehen wird. Die Stärke der Adhäsion wurde ebenfalls wie früher durch die Temperaturdifferenz gemessen, um welche man eine Flüssigkeit abkühlen muss, damit sie dieselbe Spannung annimmt, welche man an dem adsorbirten Dampfe beobachtet.

Die Dampfspannung wurde zunächst wieder aus der relativen Verdampfungsgeschwindigkeit abgeleitet, später aber durch statischen Druck gemessen. Für beide Messungen sind vorzugsweise die bekannten Zahlenwerthe und Formeln von Regnault¹ benutzt. Sie wurden vielfach in engeren Grenzen durch graphische Interpolation ergänzt. Dieses Verfahren ist ja früheren Bedenken gegenüber noch neuerdings wieder bei den genauen Messungen Kahlbaum's und v. Wirkner's² bewährt gefunden.

Für Vierfach-Chlorkohlenstoff benutzte ich demnach die nachstehenden Druckwerthe.

35°	162·7 <i>mm</i>	18°	76·4 <i>mm</i>
34	155·8	17	72·9
33	149·3	16	69·6
32	143·1	15	66·4
31	137·1	14	63·2
30	131·4	13	60·2
29	125·8	12	57·3
28	120·5	11	54·6
27	115·3	10	52·0
26	110·4	9	49·5
25	105·6	8	47·1
24	100·9	7	44·8
23	96·4	6	42·6
22	92·1	5	40·5
21	87·9	4	38·5
20	83·9	3	36·6
19	80·1	2	34·8

¹ Mém. de l'académie, 1862, 26, 335 etc.

² Dampfspannkraftsmessungen, Dissertation von C. G. Wirkner Torda, 1894.

1°	33·0 <i>mm</i>	—15°	13·6 <i>mm</i>
0	31·3	—16	12·8
— 1	29·6	—17	12·0
— 2	28·1	—18	11·3
— 3	26·6	—19	10·6
— 4	25·2	—20	10·0
— 5	23·9	—21	9·4
— 6	22·6	—22	8·8
— 7	21·4	—23	8·3
— 8	20·3	—24	7·8
— 9	19·2	—25	7·4
—10	18·1	—26	7·0
—11	17·1	—30	5·63
—12	16·2	—45	1·84
—13	15·3	—50	1·30
—14	14·4		

Für Schwefelkohlenstoff galten die folgenden Zahlen:

35°	520·9 <i>mm</i>	12°	216·0 <i>mm</i>
30	435·6	11	207·0
29	419·8	10	198·5
28	404·5	9	190·5
27	389·7	8	182·7
26	375·4	7	175·0
25	361·5	6	167·4
24	348·1	5	160·0
23	335·1	4	153·2
22	322·5	3	146·6
21	310·3	2	140·2
20	298·5	1	134·0
19	287·0	0	128·1
18	275·8	— 1	122·3
17	265·0	— 2	116·8
16	254·6	— 3	111·9
15	244·6	— 4	107·0
14	234·8	— 5	102·1
13	225·2	— 6	97·3

— 7°	92·6 <i>mm</i>	—42°	12·6 <i>mm</i>
— 8	88·0	—43	11·8
— 9	83·7	—44	11·0
—10	79·5	—45	10·2
—11	75·5	—46	9·5
—12	71·7	—47	8·9
—13	68·1	—48	8·3
—14	64·7	—49	7·7
—15	61·4	—50	7·2
—16	58·3	—51	6·7
—17 ¹ .	55·3	—52	6·2
—18	52·5	—53	5·7
—19	49·9	—54	5·3
—20	47·3	—55	4·9
—21	44·8	—56	4·5
—22	42·3	—57	4·1
—23	39·9	—58	3·8
—24	37·8	—59	3·5
—25	35·8	—60	3·2
—26	33·8	—61	3·0
—27	31·9	—62	2·8
—28	30·1	—63	2·6
—29	28·5	—64	2·4
—30	27·0	—65	2·2
—31	25·5	—66	2·0
—32	24·1	—67	1·8
—33	22·7	—68	1·7
—34	21·3	—69	1·6
—35	20·0	—70	1·5
—36	18·8	—71	1·4
—37	17·6	—72	1·3
—38	16·5	—73	1·2
—39	15·4	—74	1 12
—40	14·4	—75	1·06
—41	13·5	—80	0·88

¹ Alle Werthe unter —16° sind ohne weitere Bestätigung durch Beobachtungen nur nach der Formel bestimmt und deshalb weniger zuverlässig.

Über den Dampfdruck des Benzols hat zwar v. Wirkner a. a. O. vielfach controlirte Beobachtungen mitgetheilt, aber sie erstrecken sich nur auf Temperaturen über 0° , desshalb musste ich auch in diesem Falle die ganze Reihe nach einer Formel berechnen und wählte dazu jetzt die von C. Antoine¹ angegebene

$$\log p = A \left(D - \frac{1000}{\Theta} \right),$$

in welcher $A = 1\ 1650$, $D = 5 \cdot 8524$ und $\Theta = t + 216$.

An einzelnen Stellen habe ich dann nach v. Wirkner, nach Ramsay und Joung und nach Fischer² corrigirt.

A. Versuche mit dynamischer Druckmessung.

Benzol. Die Versuche mit Benzol wurden zuerst so ausgeführt, dass der Zutritt von atmosphärischer Feuchtigkeit während der Verdunstung des Benzols möglichst verhindert wurde. $2 \cdot 528\text{ g}$ von entwässertem Eisenoxyd nahmen in einem durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Raume den Benzoldampf auf und wurden zur Verdunstung in einen tiefen, oben theilweise geöffneten Glaszylinder von 5 l Inhalt gebracht. Der Glaszylinder war am Boden mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt und an den Seiten davon benetzt, so dass der Versuchsraum hinreichend trocken blieb und das Eisenoxyd schliesslich sein ursprüngliches Gewicht genau wieder angab. Das zur Vergleichung des Gewichtsverlustes dienende und bis zur Marke mit reinem Benzol angefüllte Kölbchen befand sich in der Nähe des Glaszylinders, so dass die Verdunstung des freien Benzols und des adsorbirten Dampfes bei derselben Temperatur erfolgte. Die Versuchsdauer für die Bestimmung des relativen Dampfdrucks ist in den ersten Fällen und wo es zur Beurtheilung wesentlich erschien, hinzugefügt. Hat man beispielsweise für die Durchschnittstemperatur von $19^{\circ}7$ den relativen Dampfdruck $0 \cdot 16$ gefunden, so ergibt sich daraus der absolute Druck von $(74 \cdot 8)(0 \cdot 16) = 12 \cdot 0\text{ mm}$, welcher der

¹ Compt. rend. 107, 778 v. J. 1888.

² Wied. Ann. 28, 429, 1886.

Temperatur von $-11^{\circ}3$ entspricht. Der Unterschied von $19^{\circ}7$ und $-11^{\circ}3$ oder $31\cdot0$ drückt dann die Zahl der die Energieänderung bestimmenden Einheiten aus. Bei der ersten Versuchsreihe ergaben sich $31\cdot0$ Einheiten für den mittleren Procentgehalt $0\cdot5$ an Benzol, für $0\cdot4$ Procent aber $52\cdot0$ Einheiten, also erhält man den Exponenten x einfach aus der Gleichung

$$\left(\frac{0\cdot5}{0\cdot4}\right)^x = \frac{52\cdot0}{31\cdot0} \text{ oder } x = 2, 3.$$

Procentgehalt	Versuchsdauer in Stunden	Durchschnittstemperatur	Relativer Dampfdruck	Wärmeinheiten	Exponenten
1·08	18·6	20°1	0·63	9·0	1·8
0·64	5·8	19·6	0·44	15·6	2·5
0·5	15·4	19·7	0·16	31·0	2·3
0·4	24·5	18·2	0·036	52·0	—

Ein anderer Versuch wurde mit $3\cdot367$ g Eisenoxyd angestellt, welches längere Zeit an der Luft gelegen und etwas Wasser aufgenommen hatte. Es wurde an gewöhnlicher Luft mit Benzoldampf beladen und ebenso durch Verdunsten des Benzols wieder frei. Sein Gewicht war nachher bis auf eine Zunahme von nicht ganz 2 mg das ursprüngliche, was die Annahme wahrscheinlich macht, dass das Benzol bei der Adsorption sich einfach an die Oberfläche des mit etwas Wasser verbundenen Eisenoxyds anlegt und beim Verdunsten von dort wieder verschwindet.

Procentgehalt	Versuchsdauer in Stunden	Temperatur	Relativer Dampfdruck	Wärmeinheiten	Exponenten
1·30	5·8	19°6	0·79	4·8	1·5
0·91	15·4	19·7	0·70	7·1	1·7
0·46	15·4	18·4	0·26	22·9	—

Die Adsorptionsanziehung erscheint etwas schwächer als bei dem wasserfreien Eisenoxyd, aber die Exponenten nähern sich doch der Zahl 2.

2·149 g wasserhaltiger Thonerde zeigten nach dem analogen Versuche genau das ursprüngliche Gewicht.

Procent-gehalt	Temperatur	Relativer Dampfdruck	Wärme-einheiten	Exponenten
1·63	18°1	0·86	3·0	—
1·3	17·0	0·765	5·3	2·5
0·96	16·9	0·66	8·0	1·9
0·91	17·5	0·59	10·2	2·1

Die Exponenten liegen wieder näher bei 2, was nach den unter *B* mitgetheilten Beobachtungen zum Theil jedenfalls durch die grössere gegenseitige Nähe der auf ihren Dampfdruck untersuchten Benzolschichten veranlasst wird.

Vierfach-Chlorkohlenstoff. Bei den Adsorptionen von Vierfach-Chlorkohlenstoff durch Thonerde oder Eisenoxyd ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht möglich geworden, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Ob das von der geringen Anziehungsenergie oder ob es von anderen Umständen abhängt, weiss ich bis jetzt nicht zu entscheiden. Fein pulverisirte und ausgeglühte Tannenkohle, die ebenfalls nicht viel von dem Dampfe aufnimmt, gab trotzdem bei geringer Entfernung der adsorbirten Schichten von einander gute Resultate.

Procent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Tempera-tur	Relativer Dampfdruck	Wärme-einheiten	Ex-ponenten
0·86	1	20°1	0·275	25·6	—
0·77	1	18·9	0·19	32·1	2·0
0·69	1	20·7	0·13	38·9	1·85
0·63	2·3	19·0	0·08	46·5	2·0
0·53	15·5	20·0	0·02	66	1·96

Die Verdunstung von der Oberfläche der Kohle erfolgte in den oben beschriebenen Glaszylinder in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, doch war der starken Anziehung der Kohle gegenüber nicht alles Wasser zurückzuhalten, denn ihr Gewicht von 1·401 g war am Ende des Versuches um 4 mg grösser. Der Versuch ist daher als ganz einwandfrei nicht anzusehen.

Schwefelkohlenstoff. Mehrere Versuche mit stark erhitztem Eisenoxyd von schwächerer Adsorptionskraft ergaben in kleineren Beobachtungsreihen Werthe der Exponenten, die in keinem Falle um mehr als 0·4 von 2 abwichen. Pulverisirte Holzkohle adsorbirt den Schwefelkohlenstoff so lebhaft, dass sie sich merklich erwärmt, wenn man ihn tropfenweise hinzugibt. Der auf diese Weise oder auch dampfförmig aufgenommene Schwefelkohlenstoff zeigt sich zum Theil so fest gebunden, dass er durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht entfernt werden kann. Vollständig geschah es nicht einmal durch stundenlanges Erhitzen bis über 100°, und erst durch schwache Rothgluth wurde schnell das ursprüngliche Gewicht der Kohle bis auf eine geringe Abweichung wieder hergestellt. Der letzte Rest des Schwefelkohlenstoffs entweicht dabei nicht unzersetzt, denn es treten beträchtliche Mengen an Schwefelwasserstoff auf. Der Procentsatz an solchem fester gebundenen und beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich constant zurückgehaltenen Schwefelkohlenstoff war nicht einmal für Tannenkohle derselben Herstellung übereinstimmend, und er schwankte nach sechs verschiedenen Beobachtungen zwischen 0·113 und 0·132 vom Gewichte der Kohle. Ich habe nun wegen der vollständigen Analogie mit den früheren Versuchen die Kohle mit dem fester gebundenen Schwefelkohlenstoff als adsorbirenden Körper angesehen und den durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder abscheidenden Schwefelkohlenstoff nach Procenten des ersteren in Anrechnung gebracht.

Von den ausgeführten Versuchsreihen sind zwei nachstehend mitgetheilt; die erste mit dem grössten 13·2, die zweite mit dem kleinsten Procentsatz 11·3 an fester gebundenem Schwefelkohlenstoff.

Das Anfangsgewicht der Kohle mit diesem Zusatz betrug im ersten Falle 1·595 g.

Procent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Tempera-tur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Exponenten	
7·12	1·25	21°7	0·48	17·8	—	2·8
6·4	1	21·8	0·35	24·8	3·1	2·4
6·2	1	22·0	0·32	26·8	2·9	2·4
6·02	1	22·0	0·28	29·5	3·0	1·7
5·8	1	22·1	0·26	31·4	2·8	—
5·24	3·8	22·1	0·17	39·2	2·6	2·2
4·84	2·3	22·0	0·143	42·5	2·2	1·7
4·25	15·2	21·8	0·065	54·2	2·2	1·8
3·8	6	21·6	0·047	61·4	2·0	1·6
3·7	4	22·1	0·041	63·3	1·9	1·6
2·73	14	34°0 (an-nähernd)	0·009	89·5	1·8	1·4
2·38	14 Tage	19°0	0·004	92·7	1·5	1·2

Der Durchschnitt der vom Anfang aus berechneten Exponenten beträgt 2·36, von der Mitte aus erhält man 1·9. Die Verdunstung fand in trockener Luft statt. In der anderen Versuchsreihe betrug das Gewicht der Kohle und von 11·3% Schwefelkohlenstoff zusammen 2·216 g. Die Kohle war weniger fein pulverisirt.

Procent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Tempera-tur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Exponenten	
7·0	3·8	21°8	0·35	24·8	—	
6·5	0·8	21·6	0·30	27·7	1·5	
5·7	14·2	21·2	0·13	43·8	2·8	
5·0	5·1	20·8	0·075	53·6	2·3	
4·7	5	21·3	0·057	57·9	2·3	
3·29	24 Tage	19·0	0·007	85·0	1	

Als Durchschnitt der Exponenten ergibt sich 2·2.

B. Versuche mit statischer Druckmessung.

In diesen Versuchen ist nur die Adsorption von Schwefelkohlenstoff durch schwach erhitztes Eisenoxyd oder durch pulverisirte Holzkohle beobachtet. Weil die Gegenwart von Feuchtigkeit beim Eisenoxyd wie bei der Thonerde die Gesetzmässigkeit in der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs nach den früheren Beobachtungen nicht geändert hatte, weil ausserdem ein vollständiges Fernhalten aller Feuchtigkeit von dem Eisenoxyd und erst recht von der Kohle mindestens sehr schwierig erschien, so sind alle Versuche unter voller Sättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf ausgeführt.

Eine umgebogene graduirte Glasröhre enthielt in dem geschlossenen kürzeren Schenkel das Eisenoxyd und die Kohle, während der offene längere Schenkel durch Wasser abgesperrt war. Zu Anfang des Versuches stand das Wasser im Schenkel so hoch über der äusseren Oberfläche desselben, dass eine Vergrösserung des inneren Luftvolumens um fast ein Drittel des ursprünglichen möglich war, ohne dass die abgesperrte Luft austreten konnte. In dem offenen Schenkel der Glasröhre befanden sich hoch über dem Wasser durch ein Drahtnetz oder durch einen losen Verschluss von Baumwolle festgehalten, in Millimeter getheilte enge Röhren, welche mit Schwefelkohlenstoff gefüllt waren, so enge Öffnungen hatten, dass sie an einem Tage an die Luft bei 13° je 8 oder 12 *mg* verdunsten liessen. Der Länge eines Millimeters an der äusseren Theilung der Röhre entsprachen etwas mehr als 2 *mg* Inhalt, so dass jedes Milligramm des verdunsteten Schwefelkohlenstoffs abgelesen werden konnte. Diese zuletzt erst getroffene Einrichtung hat den grossen Vorzug, dass beim Einbringen von Schwefelkohlenstoff durch Miteindringen von Luft in den abgesperrten Raum keine Fehler entstehen. Das innere Gasgemenge bleibt ungestört und man braucht nur zeitweise den Stand des Wassers und des Barometers sowie die Temperatur abzulesen. Da nach einem besonderen Versuch 21 *mg* Schwefelkohlenstoff, die in einer weiteren Röhre in den abgesperrten Raum gebracht waren, von dem bis zu der Grenze meiner Messungen mit Schwefelkohlenstoff gesättigten Eisenoxyd in zwei Stunden

adsorbirt wurden, so konnte ein nennenswerther Rest von nicht aufgenommenem Dampf durch das in 24 Stunden erfolgende Verdunsten selbst von 12 *mg* Schwefelkohlenstoff bei meinen Ablesungen nicht vorhanden sein. Der Rauminhalt des Eisenoxyds, der engen Glasröhre, des Drahtnetzes etc. war natürlich vom Volumen der abgesperrten Luft in Abrechnung zu bringen. Ebenso jedesmal von dem verdampften Schwefelkohlenstoff als nicht adsorbirt der in der Röhre vorhandene Dampf, dessen Gewicht durch das Volumen und den gerade herrschenden Partialdruck p_1 des Schwefelkohlenstoffs und des Druckes innerhalb der Glasröhre b_i aus dem Gewicht von 3·4 *mg* für 1 *cm*³ durch den Factor $\frac{p_1}{p_1 + b_i}$ 3·4 bestimmt wird. Zwei

kleinere Fehler entstanden bei meinen Messungen dadurch, dass nicht immer genau unter demselben Druck und bei derselben Temperatur beobachtet wurde. Die Adsorption ist bekanntlich von beiden Umständen abhängig und wird durch Temperaturänderungen besonders stark beeinflusst. Bei den Dimensionen meines Apparates wurde bei ganz mit Schwefelkohlenstoff gesättigtem Eisenoxyd durch eine Temperaturerhöhung von 1° die Wasserhöhe in der Glasröhre um mehr als 9 *mm* vermindert, während ein Unterschied im äusseren Luftdruck von 16 *mm* bei unveränderter Temperatur nur eine Veränderung im Höhenstand des Wassers von 11 *mm* und davon etwas über 3 *mm* durch vermehrte Adsorption veranlasste. Der letztere Einfluss macht sich also weniger bemerklich, aber vollkommen vergleichbar sind natürlich nur die bei derselben Temperatur und demselben Barometerstand gefundenen Werthe.

Nachdem das Anfangsvolumen des abgesperrten Gases unter Berücksichtigung von dem eingeschlossenen Eisenoxyd, Glas, flüssigen Schwefelkohlenstoff und dem Glashalter für den gerade herrschenden Luftdruck und die herrschende Temperatur möglichst genau bestimmt ist, hat man sich ausserdem den Stand des flüssigen Schwefelkohlenstoffs in der graduirten Röhre zu merken. Man wartet dann einige Tage bis zur weiteren Beobachtung, da die zuerst in minimalem oder gar unendlich kleinem Abstände adsorbirten Dämpfe so innig gebunden werden, dass keine irgend wesentliche Zunahme im Volumen der abgesperrten

Luft zu erkennen ist. Macht sich dann die Zunahme bemerklich, so hat man zunächst das ursprüngliche Gasvolumen v_1 nach dem vorhandenen Druck und der vorhandenen Temperatur zu reduciren. Bedeuten b_1 und b_2 die Barometerstände, im Anfang und bei den späteren Versuchen, h_1 und h_2 die Höhen der dem Luftdruck entgegenstehenden Wassersäulen in der Glasröhre und bedeutet t den Mehrbetrag an Temperaturgraden bei der späteren Beobachtung im Vergleiche zur ersten, so ergibt sich der neue Werth v_a des früheren Volumens v_1 unter den veränderten Umständen aus der Gleichung

$$v_a = \frac{v_1 \left(b_1 - \frac{h_1}{13 \cdot 6} \right)}{\left(b_2 - \frac{h_2}{13 \cdot 6} \right) (1 + 0 \cdot 0037 \cdot t)} = \frac{13 \cdot 6 b_1 v_1 - h_1 v_1}{(13 \cdot 6 b_2 - h_2) (1 + 0 \cdot 0037 \cdot t)}$$

Die Tension des Wasserdampfes machte erst für Temperaturabweichungen von 3° sich in einer der vorkommenden Einheiten bemerklich. Der Unterschied des wirklich beobachteten Werthes v und des berechneten ergibt die Vergrößerung des Volumens v_a unter dem Gegendruck von b_c Millimeter Quecksilber. Die Ausdehnung des Gases unter constantem Gegendruck erfolgt durch eine grössere Spannkraft, beide, Volumen und Spannkraft, sind in demselben Verhältniss gewachsen. Will man daher das bei b_c abgelesene Volumen v auf v_a zurückführen, so erhält man den dazu erforderlichen stärkeren Druck x durch die Gleichung $\frac{v}{v_a} = \frac{x}{b_c}$. Da die Vergrößerung der Spannkraft des Gases $x - b_c$ von dem Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs herrührt, so gibt man der vorigen Gleichung besser die Form $\frac{v - v_a}{v_a} = \frac{x - b_c}{b_c}$, weil man dann in $x - b_c$ ohneweiters den Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs erhält. Dabei wird durch b_c der Zahlenwerth von $b_2 - \frac{h_2}{13 \cdot 6}$ dargestellt. Obgleich ich zwei Versuchsreihen mit Eisenoxyd ausgeführt habe, so beschränke ich mich auf die Mittheilung der einen, weil die andere nicht irgend wesentlich abwich. Es kamen $2 \cdot 010$ g Eisenoxyd zur Verwendung, und das Anfangs-

störendsten, weil die geringste Temperaturerhöhung Dampf ausscheidet, der bei dann folgender Abkühlung sich weder gleich verdichtet noch adsorbirt wird. Bei steigender Temperatur ist der Fehler am geringsten, und ich habe meist auf diese Weise beobachtet, weil der Arbeitsraum früh am Morgen am kältesten war und nach einer Temperatursteigerung von etwa 2° gegen die Anfangstemperatur erst am späteren Nachmittag sich wieder abkühlte. Trotz des günstigeren Umstandes der Wärmezunahme für sich bald folgende Messungen habe ich doch bei einer Zwischenzeit von einer halben Stunde, in welcher nur eine minimale Menge an flüssigem Schwefelkohlenstoff verdunsten konnte, die Anziehungsenergie also unverändert bleiben musste, beispielsweise $5\cdot7$ statt $5\cdot9$, und $9\cdot7$ statt $10\cdot2$ Wärmeeinheiten dafür gefunden. Wiederholt ging auch wieder die Abweichung nicht über $0\cdot1$ hinaus, aber man muss die Möglichkeit der grösseren Fehler mit in Rechnung ziehen. Sie sind bei der statischen Messung anscheinend erheblicher als bei der dynamischen Methode, die eine Störung durch ausgeschiedenen Dampf ausschliesst. Andererseits aber bietet die erstere den Vortheil, dass man höhere Spannungen des adsorbirten Dampfes noch genau bestimmen kann. Dadurch allein bin ich auf den Umstand aufmerksam geworden, dass die Exponenten für die zuletzt adsorbirten Dampfschichten wachsen. Die erwähnte zweite, mit Eisenoxyd ausgeführte Versuchsreihe bestätigte die Zunahme, und sie erklärt sich ohne weitere Schwierigkeit dadurch, dass bei der Berechnung der Exponenten die für die äusseren Schichten unzweifelhaft abnehmende Dichtigkeit und dadurch vergrösserte Entfernung nicht berücksichtigt ist. Die Zunahme der Exponenten wird zuletzt sehr bedeutend, und es ergab sich z. B. in der obenstehenden Reihe für 88 mg des adsorbirten Dampfes bereits der Exponent $4\cdot5$. Da ausserdem bei den weiter entfernten Schichten die Messungen unsicherer erschienen, ich erhielt für dieselbe Temperatur einmal $2\cdot7$ und nachher $3\cdot2$ Wärmeeinheiten, so hatte eine weitere Fortsetzung der Versuchsreihe keinen Werth mehr. Dass die Exponenten der Anfangsglieder unter 2 liegen, kann wegen der Wiederholung Versuchsfehlern nicht zugeschrieben werden. Ich möchte es am ersten damit erklären,

dass das Eisenoxyd, welches eine geringe Menge Wasser stark festhält, in die ihm nächsten Schichten aus der feuchten Luft etwas Wasser aufnimmt, und dass dadurch der Abstand aller Schwefelkohlenstoffschichten vergrössert wird, was für die nächsten eine relativ beträchtlichere Verminderung der Anziehungsenergie zur Folge haben würde. Fraglich bleibt es ausserdem, wie schon bemerkt ist, ob die für die Anfangsresultate massgebenden, aber durch Beobachtungen nicht controlirten Werthe des Dampfdruckes vom Schwefelkohlenstoff in ganz niedrigen Temperaturen als ausreichend zutreffend angesehen werden dürfen. Bei den später folgenden Gliedern meiner Versuchsreihe mit gleichmässig befriedigenden Resultaten ist das unbedingt der Fall, und daher erhält der Satz von der Abnahme der Anziehungsenergie nach dem Quadrate der Entfernung durch die Ergebnisse der statischen Messung eine neue und wegen der abweichenden Beobachtungsweise doppelt wichtige Bestätigung.

Nach dem früher beschriebenen Verhalten der Holzkohle zu Schwefelkohlenstoff adsorbirt sie denselben viel lebhafter als Eisenoxyd, und es ist mir auch keinmal gelungen, durch Aufgiessen von Wasser auf die mit Schwefelkohlenstoff beladene Kohle den ersteren in grösseren Tropfen abzuscheiden, wie es beim Eisenoxyd ganz leicht geschieht. Ob dabei freilich die stärkere Anziehung der Kohle das einzige Hinderniss war, oder daneben auch die Schwierigkeit, Kohle mit Wasser zu benetzen, liess sich nicht entscheiden. Wurde solche Kohle in einem Probirglase mit Wasser geschüttelt, so liess sich Schwefelkohlenstoff über dem Wasser in der Luft des Probirglases durch den Geruch und als ein mit blauer Flamme verbrennendes Gas nachweisen.

Um in kurzer Zeit eine Übersicht über den Verlauf der Adsorption durch Holzkohle zu gewinnen, brachte ich 1.122 g von dem mit 12.3% Schwefelkohlenstoff fester verbundenen Kohlenpulver in eine 11 mm weite Glasröhre, in welcher, ihrem grösseren Querschnitt entsprechend (der innere Durchmesser der zu allen anderen Versuchen benutzten Röhren betrug annähernd 8 mm), auch mehr Schwefelkohlenstoff verdunstete, nämlich 16 mg bei 12°2. Der Procentgehalt an adsorbirtem

Schwefelkohlenstoff war im Vergleich zu den analogen Versuchen mit Eisenoxyd viel bedeutender, bevor sich eine merkliche Zunahme im Volumen der abgeschlossenen Luft zu erkennen gab, ein neuer Hinweis auf die starke Anziehung der Holzkohle.

Adsorbirt Schwefel- kohlenstoff	Temperatur	Luftdruck b_2	b_1			Dampfdruck des Schwefel- kohlenstoffs	Wärme- einheiten	Exponenten
mg								
54	12°0	780·3	772·1	203	209	22·8	44·9	1·6
76	11·4	777·2	769·2	205	215	37·5	35·5	2·1
101	9·0	766·3	759·1	203	223	74·7	20·2	2·4
122	12·1	755·3	748·5	211	246	124·1	12·8	—
136	11·3	749·5	745·2	212	253	144·1	8·7	3·7
149	11·2	753·5	747·0	210	258	170·7	4·8	4·9

Bei dem letzten Versuche waren über 13⁰/₀ Schwefelkohlenstoff adsorbirt, und es zeigt sich in diesem Falle besonders deutlich an den hohen Exponenten, dass bei grossen Mengen des abgelagerten Dampfes die äussersten Schichten loser aufeinander liegen. Man müsste der Rechnung weitere Abstände zu Grunde legen, um den Exponenten 2 zu erhalten, und deshalb könnte man sogar aus den exponentialen Abweichungen die Ausdehnung der Schichten ableiten. Im vorliegenden Falle aber handelt es sich um den Nachweis des Exponenten 2, und dieser ist in der That in allen näher liegenden Schichten wieder zu erkennen. Dass sich die Abweichung in den äusseren Schichten gerade beim Schwefelkohlenstoff zum Unterschiede von Wasser oder auch Benzol so stark bemerklich macht, erregt durchaus kein Bedenken, sondern es lag sogar nahe, sie für den flüchtigsten der drei Stoffe als vorzugsweise wahrscheinlich zu erwarten. Nachträglich finde ich noch ausserdem damit übereinstimmend in einer früheren Untersuchung von mir¹ die Angabe, dass bei grossen

¹ Diese Sitzungsber., 21./2. 1889, S. 12.

Mengen des von Thonerde adsorbirten Benzols in den Aussen-schichten die unter der gewöhnlichen Voraussetzung berechneten Exponenten bis $3 \cdot 2$ über 2 hinausgehen, also ebenfalls erheblich, aber nicht so stark als bei dem noch flüchtigeren Schwefelkohlenstoff.

Zu dem ausführlicheren Versuche über die Adsorption des Schwefelkohlenstoffs verwandte ich $1 \cdot 040 \text{ g}$ einer Holzkohle, welche $12 \cdot 6\%$ an inniger gebundenem Schwefelkohlenstoff bereits enthielt. Das Anfangsvolumen der abgesperrten Luft betrug 266 Einheiten bei dem Druck b_c von $746 \cdot 4 \text{ mm}$ und einer Temperatur von $12 \cdot 6^\circ$

Adsorbirter Schwefelkohlenstoff	Temperatur	Luftdruck b_2	b_c			Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs	Wärme-einheiten	Exponenten	
<i>mg</i>									
42	12·6	774·2	761·3	261	265	10·7	57·2	1·7	1·4
51	12·8	775·2	762·0	262	269	20·8	47·2	1·8	1·5
58	12·9	766·8	755·1	263	274	31·6	40·2	1·9	1·6
65	12·8	767·5	757·0	263	277	41·9	35·2	2·0	1·7
71	12·6	769·3	757·5	263	280	49·1	32·1	2·2	1·9
79	12·4	763·7	753·1	263	286	66·0	26·0	2·3	1·9
85	10·2	765·3	753·8	260	284	69·8	22·7	2·3	1·8
90	10·2	775·8	765·1	258	286	83·2	20·3	2·4	—
94	11·8	773·3	763·2	262	293	90·5	18·7	2·4	2·2
98	13·4	779·8	769·7	259	296	110·1	16·7	2·4	2·3
106	12·2	781·2	771·1	258	298	119·8	13·6	2·3	2·4
110	12·9	779·5	769·3	259	304	134·0	11·9	2·0	2·7
116	12·9	775·2	766·1	260	308	141·8	10·6	1·7	2·5
127	13·2	780·0	771·1	259	311	154·8	9·0	—	2·4
135	13·4	774·2	765·1	261	318	167·1	7·4 (7·2)	3·4	2·5

Die adsorbirende Holzkohle war, wie bemerkt, von der des Vorversuches verschieden, aber die Stärke der Adsorption ergibt sich doch für beide ziemlich gleich, wenn man beachtet,

dass das Gewicht der benutzten Kohle im zweiten Falle um ein Drittel geringer war als im ersten. Mit 135 *mg* adsorbirten Schwefelkohlenstoffs wurde wieder die Grenze erreicht, an welcher die Exponenten wegen der zu losen Auflagerung erheblich über 2 hinausgehen, und deshalb ist die betreffende Beobachtung durch einen Strich abgetrennt. In der übrigen 14gliederigen Reihe erscheint die Annäherung der Exponenten an 2 vollständig genügend, und es wird damit zugleich aufs neue bestätigt, dass das benutzte Kraftmass bei der Adsorption von Wasser oder von Benzol oder von Schwefelkohlenstoff trotz der völlig verschiedenen Constanten auf das gleiche Ergebniss führt. Je nach dem Ausgangsgliede fallen die Exponenten im einzelnen Falle wegen der Versuchsfehler oder der unvollständigen Erfüllung der Voraussetzung natürlich etwas verschieden aus. Gerade in der letzten Reihe ergab ein mittleres Glied bei einer Vertheilung der Fehler nach beiden Seiten hin gute Resultate, und ich habe deshalb die betreffenden Exponenten hinzugefügt. In dieser zweiten Zusammenstellung tritt ausserdem die früher besprochene Zunahme der Exponenten für die Aussenschichten deutlicher hervor.

Nachdem so für das ausgesprochene Gesetz der Fernwirkung der Adhäsionskraft ein reichliches Beweismaterial geliefert ist, möchte ich nicht unterlassen, auf eine beachtenswerthe Erscheinung noch aufmerksam zu machen. Sie zeigte sich sowohl bei der Adsorption von Schwefelkohlenstoff durch Eisenoxyd wie durch Holzkohle, ich habe sie jedoch nur im ersten Falle etwas weiter verfolgt. Wie oben angegeben, kann das schwach erhitzte Eisenoxyd über ein Drittel seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff adsorbiren. Nachdem es 17 Procent aufgenommen hatte, waren in der umschliessenden Glasröhre durch weiteres Verdunsten von Schwefelkohlenstoff neue Druckänderungen nicht mehr wahrzunehmen. Wurden spätere Beobachtungen unter dem früheren Druck und bei der früheren Temperatur ausgeführt, so war in keinem Falle ein grösserer Unterschied als 1 oder $1\frac{1}{2}$ *mm* im Wasserstande zu bemerken, und dieser Unterschied fiel in Folge der Nachwirkungen von Änderungen in der Temperatur oder im Druck bald positiv bald negativ aus. Messungen waren also nicht

mehr möglich, und ich nahm zunächst an, das weitere Verdunsten von Schwefelkohlenstoff aus der Glasröhre innerhalb der abgesperrten Luft wäre bloss eine Folge von Verdichtungen und Verdunstungen, die der Temperaturwechsel veranlasste. Aber ein neuer Versuch mit eingesetzter grösserer und weit geöffneter Verdunstungsröhre bewies das Gegentheil. Nachdem das Eisenoxyd wieder 17 Procent an Schwefelkohlenstoff adsorbirt hatte, beobachtete ich die folgenden Verdunstungsmengen.

Temperaturgrenze	Verdunsteter Schwefelkohlenstoff	
1. 13° und 15°	62 <i>mg</i> in 4 Tagen, an einem Tage	15 $\frac{1}{2}$ <i>mg</i>
2. 13·5° und 15°	75 <i>mg</i> 7	10 $\frac{5}{7}$ <i>mg</i> .
3. 13° und 16°	30 <i>mg</i> 6	5 <i>mg</i> .
4. 13° und 17°	36 <i>mg</i> 6	6 <i>mg</i> .
5. 8° und 13°	38 <i>mg</i> 9	4 $\frac{2}{9}$ <i>mg</i> .
6. 13° und 17°	76 <i>mg</i> 17	4 $\frac{1}{2}$ <i>mg</i> .

Das Eisenoxyd hatte zuletzt über 35 Procent seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Bis nahe an diese Grenze gibt sich in den Verdunstungsmengen vom Schwefelkohlenstoff noch eine starke Abstufung in der Anziehung des Eisenoxyds unzweifelhaft zu erkennen, während die Methode der gewöhnlichen statischen Druckmessung als weniger empfindlich zu ihrem Nachweise versagt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [105_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Müller-Erzbach W.

Artikel/Article: [Neue Versuche über die Fern Wirkung der Adsorptionskraft und ihre Abnahme bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten 263-289](#)