**II. Die Verdampfung in ihrer Abhängigkeit
vom äusseren Druck;
von A. Winkelmann.**

(Hierzu Taf. V Fig. 3.)

Während nach Dalton die Verdampfungs-
menge einer Flüssigkeit dem Maximaldruck p ihres Dampfes direct, dem
äusseren Luftdruck P umgekehrt proportional ist, hat Hr.
Stefan¹⁾ im Jahre 1874 nach einer neuen Theorie der Ver-
dampfung gefunden, dass die Verdampfungs-
menge proportional dem Logarithmus eines Bruches ist, dessen Zähler der
Luftdruck P , und dessen Nenner die Differenz des Luft-
druckes und des Maximaldruckes p des Dampfes darstellt.
Ist die Luft nicht frei von dem Dampf der zu verdampfen-
den Flüssigkeit (wie es beim Wasser gewöhnlich der Fall
ist), und ist p' der Druck des Dampfes in der Luft, so ist
die Verdampfungs-
menge proportional:

$$\log \text{nat} \frac{P-p'}{P-p}.$$

Hr. Stefan hat diese Formel dadurch geprüft, dass die-
selbe Flüssigkeit auf verschiedene Temperaturen erwärmt
und bei gleichem äusseren Druck die Verdampfungs-
geschwindigkeit beobachtet wurde. In diesem Fall war in der obigen
Formel P constant, $p' = 0$ (weil andere Flüssigkeiten als Was-
ser benutzt wurden), und p hatte verschiedene Werthe je nach
der Temperatur der der Verdampfung unterworfenen Flüssig-
keit. Es zeigte sich, dass in der That die obige Formel die
Beobachtungen gut wiedergibt.

Eine Prüfung dieser Formel nach einer anderen Seite
ist meines Wissens noch nicht vorgenommen. Anstatt näm-
lich p zu verändern, lässt sich auch der äussere Druck P
variiren und so eine Vergleichung der von Dalton und
Hrn. Stefan aufgestellten Formeln durchführen. Bei der
Wichtigkeit, welche die Stefan'sche Theorie der Verdamp-
fung für verschiedene Vorgänge, ganz besonders für die

1) Stefan, Wien. Ber. 68. 2. Abth. p. 385. 1874.

Diffusion, besitzt, schien mir eine solche Prüfung nicht überflüssig.

§ 1. Versuchsanordnung.

Die Verdampfung wurde in ähnlicher Weise, wie in einer früheren Arbeit¹⁾ angegeben ist, vorgenommen, nur mit der Modification, dass verschiedene äussere Drucke anwendbar waren. Da die entstehenden Dämpfe nicht fortgeführt werden konnten, sondern absorbiert werden mussten, musste man sich auf die Anwendung von Wasser beschränken.

Ein Glasrohr *ab* von 20 mm Durchmesser (siehe Fig. 3) und 210 mm Höhe, welches unten einen engeren Ansatz *cd* von 6 mm Durchmesser und 100 mm Höhe besitzt, nahm ein dünnes, unten geschlossenes Röhrchen *ef*, dessen lichte Weite nahezu 1 mm war, auf. Das Röhrchen *ef* besass eine Millimetertheilung, deren Nullpunkt an dem oberen abgeschliffenen Ende lag, und wurde zum Theil mit Wasser gefüllt. Der Zwischenraum von *ef* und *cd* ebenso wie der untere Theil der weiteren Röhre *ab* wurde mit concentrirter Schwefelsäure so weit gefüllt, dass die Spitze von *ef* eben aus der Schwefelsäure herausah. — Es sei hier sofort erwähnt, dass anfangs in einem Versuche statt Schwefelsäure Phosphorsäureanhydrid angewandt wurde; es wurde constatirt, dass hierdurch kein Unterschied in der Verdampfung hervorgebracht wird; man beschränkte sich deshalb bei den späteren Versuchen auf Schwefelsäure. — Nachdem das Rohr *ab* durch einen Kautschukpfropf, welchen eine Röhre *gh* durchsetzte, geschlossen war, wurde dasselbe in ein grösseres Wasserbad so nahe an die vordere Spiegelglaswand des Bades gesetzt, dass die Wasserkuppe in dem Röhrchen *ef* sich von aussen mit einem Mikroskop beobachten liess. Letzteres besass eine Mikrometertheilung und hatte bei einer 35fachen Vergrösserung einen Focalabstand von 30 mm. Das Rohr *gh* wurde mit einer Quecksilberpumpe verbunden und die Luft hinreichend verdünnt; der zurückbleibende Druck wurde an dem Manometer der Pumpe, welche während des ganzen

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 7. 1884.

Versuches mit dem Apparate in Verbindung blieb, durch ein Kathetometer abgelesen.

Gleichzeitig mit der eben beschriebenen Röhre wurde eine zweite gleicher Art, ohne Verbindung mit der Pumpe, in das Wasserbad gesetzt, um die Verdampfungsmenge unter dem gewöhnlichen Luftdruck zu erhalten. Man gewinnt durch die gleichzeitige Beobachtung zweier solcher Röhren, wie sich später zeigen wird, Vergleichswerthe, welche von kleinen Aenderungen der Temperatur und infolge dessen des Dampfdruckes fast unabhängig sind.

§ 2. Beobachtungsergebnisse.

Die Verdampfungsmenge in einem engen Rohre ist, wie Hr. Stefan nachgewiesen hat, umgekehrt proportional dem Abstand der Flüssigkeitsoberfläche von dem Ende der Röhre, sobald dieser Abstand nicht zu klein genommen wird. Ist der fragliche Abstand zur Zeit t_0 gleich h_0 , zur Zeit t_1 gleich h_1 , so ist der mittlere Abstand gleich $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)$, und die Grösse:

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}$$

gibt die Zeit an, welche verstreicht, damit in dem Abstand 1 eine Flüssigkeitsmenge verdampft, deren Querschnitt gleich dem Querschnitt der Röhre, und deren Höhe gleich 1 ist. Der reciproke Werth des obigen Ausdrucks ist daher proportional der in der Zeiteinheit verdampften Flüssigkeitsmenge, wenn der Abstand des Niveaus vom Ende der Röhre gleich 1 ist.

Die folgenden Tabellen geben die Beobachtungen für diesen Ausdruck wieder. Die Bedeutung der einzelnen Zahlen ergibt sich unmittelbar aus den Tabellen selbst. Parallelversuche, welche zu gleicher Zeit unter verschiedenem Drucke angestellt sind, tragen die gleiche Nummer und sind durch die Indices a und b unterschieden.

Tabelle I.

Nr.	Druck der Luft in mm	Temp.	Zeit	Diff. der Zeiten in Min.	Abstand d. Flüssigkeits- niveaus vom Ende in mm	$t_1 - t_0$
						$\frac{1}{3}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$
1a	61,1	16,45	12 ^h 3 ^m Mitt.	217	62,443	3,396
2a	"	16,95	3 40	1038	63,457	3,416
3a	"	16,70	8 58 Morg.	364	68,077	3,297
4a	"	18,13	3 2		69,680	
1b	749,3	16,45	12 ^h 10 ^m Mitt.	207	11,257	47,21
2b	748,0	16,95	3 37	1045	11,640	46,38
3b	748,0	16,70	9 2 Morg.	363	13,437	45,36
4b	747,4	18,13	3 5		14,020	

Tabelle II.

5a	78,75	18,15	8 ^h 40 ^m	207	56,714	3,983
6a	"	19,05	12 7	241	57,623	3,765
7a	"	19,55	4 8	171	58,723	3,694
8a	"	19,65	6 59		59,506	
5b	747,8	18,15	8 ^h 46 ^m	205	12,834	43,03
6b	747,2	19,05	12 11	242	13,200	38,92
7b	746,6	19,55	4 13	170	13,663	39,94
8b	746,8	19,65	7 3		13,971	

Die folgende Tabelle enthält Doppelversuche, indem gleichzeitig vier Rohre der Beobachtung unterworfen wurden; die unmittelbar vergleichbaren Resultate tragen wiederum dieselbe Nummer.

Tabelle III.

Nr.	Druck der Luft in mm	Temp.	Zeit	Diff. der Zeiten in Min.	Abstand d. Flüssigkeits- niveaus vom Ende in mm	$t_1 - t_0$
						$\frac{1}{3}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$
9a	56,78	20,95	12 ^h 4 ^m	212	57,817	2,345
10a	"	21,15	3 36	1064	59,360	2,367
11a	"	20,25	9 20 Morg.	371	66,503	2,315
12a	"	21,45	3 31		68,871	
9a'	56,78	20,95	12 ^h 6 ^m	212	55,049	2,446
10a'	"	21,15	3 38	1064	56,600	2,345
11a'	"	20,25	9 22	371	64,117	2,259
12a'	"	21,45	3 33		66,597	
9b	746,1	20,95	12 ^h 7 ^m	213	12,406	35,70
10b	746,4	21,15	3 40	1064	12,878	36,14
11b	747,5	20,25	9 24	371	14,991	36,52
12b	745,9	21,45	3 35		15,654	
9b'	746,1	20,95	12 ^h 9 ^m	213	11,863	37,38
10b'	746,4	21,15	3 42	1063	12,334	35,67
11b'	747,5	20,25	9 25	371	14,551	35,27
12b'	745,9	21,45	3 36		15,257	

§ 3. Vergleichung der Beobachtungen mit den Theorien.

Um eine Vergleichung der Beobachtungen mit den Theorien von Dalton, resp. Stefan zu erhalten, ist es am einfachsten, das Verhältniss der Verdampfungsmengen zu bilden. Wie schon angegeben, ist die Verdampfungs-
menge nach Dalton proportional p/P , wenn p den Druck des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit und P den Druck der Luft bezeichnet, unter welchem sich die Verdampfung vollzieht. Ist für zwei Versuche die Grösse p dieselbe, P aber gleich P_1 , resp. P_2 , so ist das Verhältniss der Verdampfungsmengen gleich:

$$(2) \quad \frac{P_2}{P_1}.$$

Nach der Stefan'schen Theorie ist dasselbe Verhältniss gleich:

$$(2) \quad \frac{\log \frac{P_1}{P_1 - p}}{\log \frac{P_2}{P_2 - p}}.$$

Die in den Tabellen mitgetheilten Beobachtungen lassen nun direct dieses Verhältniss ableiten; man hat nur die Quotienten der entsprechenden Werthe von $(t_1 - t_0) / (\frac{1}{3}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0))$ zu bilden.

Zur Berechnung nach den Formeln (1) und (2) wurden für P die Mittelwerthe eingesetzt, welche sich aus der Beobachtung am Anfange und am Ende eines jeden Resultats ergeben; der Druck p des gesättigten Dampfes wurde aus der mittleren Temperatur berechnet.¹⁾ Die Resultate der Berechnungen zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle IV.

Nr.	Mittlere Temp. t	Druck des Dampfes p mm	Druck der Luft $P_1 \mid P_2$ mm		Verhältniss der Verdampfungsmengen nach			Beobachtet	
					d. Beobachtung	Stefan	Dalton	—Stefan ausgedrückt in Proc.	—Dalton
1,2	16,70	14,12	748,6	61,1	13,89	13,80	12,25	+0,7	+11,8
2,3	16,82	14,23	748,0	„	13,58	13,80	12,24	—1,6	+ 9,8
3,4	17,71	15,05	747,7	„	13,76	13,91	12,24	—1,1	+11,0

1) Phys.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein.

(Fortsetzung der Tabelle IV.)

Nr.	Mittlere Temp. t	Druck des Dampfes p mm	Druck der Luft P_2 P_1 mm		Verhältniss der Verdampfungsmengen nach			Beobachtet	
					d. Beobachtung	Stefan	Dalton	—Stefan	—Dalton
5,6	18,60	15,92	747,5	78,75	10,80	10,49	9,49	+2,8	+12,1
6,7	19,30	16,63	746,9	„	10,34	10,52	9,48	—1,7	+7,9
7,8	19,60	16,94	746,7	„	10,81	10,54	9,48	+2,6	+12,3
9,10	21,05	18,52	746,2	56,78	15,26	15,70	13,14	—2,9	+13,9
10,11	20,70	18,13	746,9	„	15,24	15,66	13,15	—2,8	+13,7
11,12	20,85	18,30	746,7	„	15,69	15,67	13,15	+0,1	+16,2

Die vorstehende Tabelle beweist, dass die Stefan'sche Theorie die Beobachtungen gut wiedergibt; die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ist bald positiv, bald negativ und beträgt im Mittel 1,8 Proc. Die Werthe, welche nach der Dalton'schen Formel berechnet sind, sind sämmtlich kleiner, als die beobachteten, und zwar im Mittel um 12,1 Proc.

Die berechneten Werthe der vorigen Tabelle zeigen ferner, dass eine kleine Aenderung der Dampfspannung p nur einen geringen Einfluss auf das Verhältniss der Verdampfungsmengen ausübt. Trotzdem die Temperatur zweimal um einen vollen Grad wächst, und infolge dessen die Einzelwerthe um etwa 6 Proc. zunehmen (vergl. die Versuche 1, 2 mit 3, 4), wird das Verhältniss der Verdampfungsmengen um weniger als 1 Proc. geändert. Dies ist der Grund, weshalb sich die Ermittlung des gedachten Verhältnisses sehr gut für die Vergleichung der Theorien eignet.

Es ist noch eine Bemerkung zu machen bezüglich der Verschiedenheit der beiden Abstände des Flüssigkeitsniveaus vom Ende der Röhre. In den Versuchen unter dem Drucke einer Atmosphäre lag nach den Tabellen dieser Abstand zwischen 11,2 und 15,6 mm; in den Versuchen unter geringerem Druck (etwa $\frac{1}{10}$ Atmosphäre) zwischen 55,0 und 69,7 mm. Bei diesen letzteren Versuchen wurde der Abstand deshalb grösser gewählt, um die Geschwindigkeit der Verdampfung abzuschwächen. Nun ist früher¹⁾ nachgewiesen, dass der Ab-

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 155. 1884.

stand der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der Röhre unter bestimmten Bedingungen auf den Diffusionscoefficienten von Einfluss ist, und dass ferner mit wachsendem Abstand der Diffusionscoefficient sich einem Grenzwert hñhert. Der gedachte Einfluss ist um so grösser, je stärker die Verdampfung ist. So fand sich damals, dass in der höheren Temperatur (etwa 92°) der Diffusionscoefficient Wasserdampf-Wasserstoff in dem Intervall von $h = 25$ bis 46 (wo h den Abstand der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der Röhre bezeichnet) um 0,47 Proc. zunimmt, wenn h um 1 mm wächst; bei der niedrigeren Temperatur (etwa 49°) war der entsprechende Zuwachs nur 0,065 Proc. Vergleicht man die Grössen:

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2} (h_1 + h_0) (h_1 - h_0)} = A$$

miteinander (bezogen auf sec und cm), so findet sich in der höheren Temperatur $A = 1020$, in der niedrigeren $A = 11050$. Hieraus geht hervor, dass der Einfluss von h um so geringer ist, je grösser A , d. h. je langsamer die Verdampfung vor sich geht.

Da auch für Luft wenigstens in der höheren Temperatur Versuche über den Einfluss von h vorliegen, so lässt sich dieser für die jetzt mitgetheilten Versuche annähernd berechnen. In dem Intervall von $h = 23$ bis $h = 71$ mm beträgt der Zuwachs des Diffusionscoefficienten Wasserdampf-Luft bei der Temperatur 92,4° 0,18 Proc. pro Millimeter; es ist hier¹⁾ die Grösse $A = 3250$. In den jetzigen Versuchen ist, wie der folgende Paragraph zeigt, der Minimalwerth von A bei dem Drucke einer Atmosphäre gleich 216 000; es wird deshalb A nur eine Aenderung von etwa 0,003 Proc. pro Millimeter erfahren, und eine Reduction von $h = 11$ auf $h = 61$ mm wird den Diffusionscoefficienten nur um 0,15 Proc. vergrössern. Hieraus folgt, dass die oben mitgetheilten Beobachtungen, obschon sie sich auf verschiedene Abstände der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der Röhre beziehen, doch unmittelbar miteinander vergleichbar sind; denn bei der

1) l. c. p. 153.

schwachen Verdampfung ist der fragliche Abstand von fast verschwindendem Einfluss, und deshalb stellen die beobachteten Resultate fast genau jene Grenzwerte dar, die sie mit wachsendem Abstand erreichen würden.

§ 4. Berechnung des Diffusionscoefficienten.

Um zu ermitteln, in wie weit die einzelnen Beobachtungsreihen untereinander übereinstimmende Resultate liefern, wurde der Diffusionscoefficient des Wasserdampfes in Luft berechnet. Hierzu diente die Stefan'sche Formel mit einer kleinen Correction, welche sich auf die Temperatur bezieht.¹⁾ Die Formel lautet:

$$K_{\tau} = \frac{(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}{2} \cdot \frac{s}{d_1} \cdot \frac{273 + \tau}{273} \cdot \frac{1}{(t_1 - t_0) \{ \log_{\text{nat}} P - \log_{\text{nat}}(P - p) \}}.$$

In derselben bedeutet h_0 , h_1 , τ , t , P und p dasselbe, wie in den obigen Tabellen; s stellt die Dichtigkeit des Wassers bei τ^0 , bezogen auf Luft von 0^0 und 76 cm Druck als Einheit, dar; d_1 die normale Dichte des Dampfes, ebenfalls bezogen auf Luft von 0^0 und 76 cm Druck als Einheit; es ist $d_1 = 0,623$ gesetzt. K_{τ} gibt den Diffusionscoefficienten, bezogen auf 76 cm Druck und die Temperatur τ des Versuches; die zu Grunde liegenden Einheiten sind Centimeter und Sekunden.

Um die in § 2 angegebenen Werthe für $(t_1 - t_0) / (\frac{1}{2}(h_1 - h_0)(h_1 + h_0))$ auf Centimeter und Sekunden zu reduciren, sind dieselben mit $60 \cdot 10^2$ zu multipliciren.

Die einzelnen Beobachtungen jeder Versuchsreihe sind zu einem Mittelwerthe vereinigt, der in der folgenden Tabelle angegeben ist. Aus den Werthen K_{τ} wurde K_0 nach der Formel:

$$K_{\tau} = K_0 \left(\frac{273 + \tau}{273} \right)^2$$

berechnet.

1) l. c. p. 20.

Diffusionscoefficienten, Wasserdampf-Luft, reducirt auf
76 cm Druck.

Nr. des Versuchs	1a bis 4a	1b bis 4b	5a bis 8a	5b bis 8b	9a bis 12a'	9b bis 12b'
P (cm)	6,11	74,81	7,875	74,70	5,678	74,86
p (cm)	1,447	1,447	1,650	1,650	1,832	1,832
τ	17,08	17,08	19,27	19,27	20,87	20,87
$\frac{s}{d_1}$	1240	1240	1239	1239	1239	1239
$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(\bar{h}_1 + \bar{h}_0)(\bar{h}_1 - \bar{h}_0)}$	20220	277 920	22884	242 980	14076	216 720
K_τ	0,241	0,243	0,247	0,244	0,232	0,235
K_0	0,213	0,215	0,215	0,213	0,201	0,203

Die Werthe von K_0 schwanken zwischen 0,201 und 0,215. Die Ursache dieser Differenzen ist theilweise in der Bestimmung der mittleren Temperaturen für die einzelnen Beobachtungen begründet. Da die Temperatur nur am Anfange und am Ende eines jeden Versuches ermittelt wurde, und der einzelne Versuch mehrfach über 12 Stunden dauerte, wird die Bestimmung der mittleren Temperatur in der angegebenen Weise nothwendig mit einiger Unsicherheit behaftet sein. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit — eine Vergleichung der Verdampfungsmenge unter verschiedenem äusseren Druck mit den Theorien von Dalton und Stefan — wird hierdurch aber, wie schon früher bemerkt, nicht berührt. Der Mittelwerth der obigen Bestimmungen für K_0 ist 0,210, während die älteren Versuche, die bei 49,5. resp. 92,4° angestellt waren¹⁾, für K_0 die Werthe 0,203 und 0,193 geliefert hatten.

Jena, im Januar 1888.

1) l. c. p. 160.