

II. *Untersuchungen über Dämpfe und Nebel,
besonders über solche von Lösungen;
von Robert von Helmholtz.*

(Inauguraldissertation.)

I. Einleitung und Begründung der Methode.

Die interessanten Beziehungen, welche sich aus der mechanischen Wärmetheorie für die Verdünnungswärmen und Dampfspannungen von Salzlösungen ergeben, haben sich experimentell nicht in dem Maasse bestätigt, als die Sicherheit der theoretischen Schlussfolgerungen es erwarten liess. Zwar hat schon im Jahre 1858 Hr. G. Kirchhoff eine Prüfung der betreffenden Formeln mittelst der Data versucht, die Regnault und Thomsen über Schwefelsäurelösungen gegeben hatten. Hierbei wurden die vorkommenden Integrationsconstanten empirisch bestimmt, und auf diese Weise eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Dampfspannungen erreicht. Sobald man aber versucht, diese Constantenbestimmungen zu umgehen, also z. B.: die Verdünnungswärme W aus der Gleichung:

$$W = R \vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} \log \frac{p}{P}$$

zu berechnen, ohne zuerst zu integriren, so erhält man gänzlich falsche Zahlen; ja es kommt vor, dass die berechneten Verdünnungswärmen negativ statt positiv ausfallen. Es liegt nahe, diese Fehler der unberechtigten Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes zuzuschreiben, und zu versuchen, ob die Abweichungen von letzterem nicht vielleicht eben aus jenen Fehlern zu ermitteln seien. Einige in dieser Richtung angestellte Ueberlegungen und Berechnungen zeigten mir jedoch sehr bald, dass dies unmöglich ist, und dass trotz der relativen Vorzüglichkeit der betreffenden Beobachtungen doch die Hauptschuld auf die Ungenauigkeit der letzteren fällt. Wenn eine ähnliche Arbeit,

welche kürzlich von Hrn. Arons¹⁾ in Bezug auf Kochsalz-lösungen unternommen worden ist, ebenfalls nur geringen Erfolg ergeben hat, so ist dies nach meinen jetzigen Erfahrungen wiederum nur auf die mangelhafte Darstellung der Dampfspannungen durch die Wüllner'schen Formeln zu schieben. Der grosse Einfluss der Beobachtungsfehler kann übrigens nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass es sich um eine Differenz zweier Spannkräfte handelt, die wenigstens in niederen Temperaturen sehr klein ist, und bei deren Bestimmung der Fehler einer Spannkraftsablesung doppelt vorkommen kann.

Während ich mit obigen Ueberlegungen und Rechnungen, die ich hier nicht weitläufiger anführen will, beschäftigt war, regten mich einige Versuche, die Hr. J. Kiessling mit seinem Nebelapparat²⁾ anstellte, zu der Frage an, ob man nicht aus der Grösse der adiabatischen Druckerniedrigung, welche nöthig ist, um Nebel aus feuchter Luft niederzuschlagen, den Sättigungsgrad dieser Luft mit Genauigkeit ermitteln könne. Die Verwandtschaft dieser Frage mit derjenigen nach der Dampfspannung von Lösungen liegt auf der Hand; denn gelingt es, den Sättigungsgrad einer Luftmasse, welche mit einer Lösung in Berührung steht, zu bestimmen, so ist damit mittelbar auch der Druck des Wasserdampfes in derselben gegeben. Auch Regnault hat ja seine Schwefelsäuregemische hauptsächlich zu dem Zweck untersucht, um ein genaues Vergleichsmaass für den hygrometrischen Zustand der Luft zu definiren. Er hat dabei abgesehen von dem Einfluss der Luft auf die Dampfspannungen und hat zur Reduction der Dampfdrucke auf Dampfdichten bei den gewöhnlichen Temperaturen das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz als genügend erachtet. Auch wir wollen vorläufig beide Annahmen beibehalten und erst später die Grenzen ihrer Berechtigung prüfen. „Sättigungsgrad“ des Dampfes oder der Luft nennen wir also den Quotienten

1) Arons, Wied. Ann. 25. p. 408. 1885.

2) J. Kiessling, Abh. d. naturwiss. Vereins von Hamburg-Altona. 3. Abth. 1. 1884.

aus dem wirklich vorhandenen Druck des Wasserdampfes durch denjenigen, welchen gesättigter Wasserdampf bei derselben Temperatur besitzt, zum Unterschied von der „relativen Feuchtigkeit der Luft“, welche durch das Verhältniss der betreffenden Dampfdichten zu messen ist. Der Sättigungsgrad werde von jetzt ab mit λ bezeichnet.

Wie man diese Grösse aus adiabatischen Druckänderungen berechnen kann, ergibt sich aus folgenden Ueberlegungen:

Wenn ein Gas vom Druck P_1 und der Temperatur ϑ_1 ohne Wärmezufuhr ausgedehnt wird, bis es den Druck P_2 hat, so ist die Temperatur ϑ_2 , welche es dadurch erreicht, gegeben durch die Gleichung:

$$(1) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{c_p - c_v}{c_p} \log \frac{P_2}{P_1},$$

wo c_p , c_v die specifischen Wärmen des Gases sind. Wir setzen von jetzt ab:

$$\frac{c_p - c_v}{c_p} = k.$$

und bemerken, dass k mit dem Verhältniss γ der specifischen Wärmen, welches aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitet werden kann, zusammenhängt durch die Gleichung:

$$k = 1 - \frac{1}{\gamma}.$$

Es ist γ und k eine Grösse, welche wesentlich von dem molecularen Bau des Gases abhängt. Unsere Voraussetzung, dass der Wasserdampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz folge, implicirt daher noch nicht, dass das k für ihn den aus der Gastheorie abgeleiteten Werth behalte. Trotzdem setzen wir im Folgenden das k für Wasserdampf gleich der entsprechenden Grösse für Luft, weil wir es hier vorläufig nur mit solchen Luft-Wasser-Gemengen zu thun haben wollen, in welchen die Masse der Luft so bedeutend die des Wasserdampfes überwiegt, dass der thermische Einfluss des letzteren verschwindet. Dies geschieht sehr einfach dadurch, dass wir atmosphärische Luft zu den Mischungen

benutzen. Die Menge derselben ist dann bei 30° C. noch beinahe vierzigmal so gross, als die des in ihr enthaltenen gesättigten Wasserdampfes.

Ich wende also die Formel:

$$(1) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{P_2}{P_1}$$

unverändert auf ein derartiges Gemenge an. Der Gesamtdruck P ist dann zusammengesetzt aus den Partialdrucken der Luft p und des Wassers π .

Also schreiben wir:

$$(1_a) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{p_2 + \pi_2}{p_1 + \pi_1}.$$

Ich bemerke, dass unter den gemachten Annahmen die Proportion gilt:

$$(2) \quad p_2 : p_1 = \pi_2 : \pi_1,$$

also auch:

$$(1_b) \quad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

Durch die betrachtete Depression — wir wollen mit diesem Ausdruck von jetzt ab stets eine adiabatische Druckverminderung bezeichnen — wird nun im allgemeinen der Sättigungsgrad λ des Dampfes geändert werden.

Ob dasselbe freilich bei Depression gerade wächst, und ob es schliesslich gleich 1 wird, d. h. mit anderen Worten. ob der Dampf durch die Ausdehnung gesättigt und niedergeschlagen werden kann, ist ohne weiteres nicht zu entscheiden.

Wir wollen zunächst fragen: Welches ist die Bedingung dafür, dass ein gesättigtes Dampf-Luft-Gemisch durch eine Depression übersättigt wird?

Hierbei können wir uns auf eine unendlich kleine Druckänderung beschränken, weil wir ja nur die Richtung zu kennen brauchen, in welcher die Sättigungsgrenze überschritten wird. Wir dürfen dann die Gleichung (1_b) schreiben:

$$\delta \log \vartheta = k \cdot \delta \log \pi \quad \text{oder} \quad \frac{\delta \log \pi}{\delta \vartheta} = \frac{1}{k \vartheta}.$$

Ist nun die demselben $\delta\vartheta$ entsprechende Aenderung des Sättigungsdrucks grösser, so wird der Dampf übersättigt; ist sie kleiner, so wird er ungesättigt. Es kommt also nur darauf an, ob der aus den Spannkraftstabellen berechnete numerische Werth von:

$$(3) \quad \frac{d \log II}{d\vartheta} > \text{ oder } < \frac{1}{k\vartheta}$$

ist, wenn mir mit II die Drucke gesättigten Dampfes bezeichnen.

Für 0° ist z. B.: von Zeuner berechnet, für Wasser:

$$\frac{d \log II}{d\vartheta} = 0,071502.$$

Während die rechte Seite von (3) wird, wenn wir $\gamma = 1,4053$ (Röntgen) setzen:

$$= 0,012701.$$

Also wird gesättigter Wasserdampf, auch wenn er mit Luft gemischt ist, sich bei adiabatischer Ausdehnung niederschlagen.

Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Jenachdem die Spannkraftcurve steiler oder flacher verläuft, als die an der betreffenden Stelle sie schneidende adiabatische Curve, wird bei Depression oder bei Compression Niederschlag erzeugt. Denn einige analoge Ueberlegungen zeigen, dass im Fall adiabatischer Compression nur die Zeichen $>$ und $<$ in (3) zu vertauschen sind.

Haben wir es aber mit einem ungesättigten Dampf zu thun, so fragt es sich, ob $\lambda = \pi/II$ bei einer beliebig kleinen Depression wächst. Dies ist der Fall, wenn:

$$\frac{\delta \log \pi}{\delta\vartheta} < \frac{d \log II}{d\vartheta} \text{ ist.}$$

Da aber die linke Seite ebenso wie vorher $= 1/k\vartheta$ ist, so entscheidet dieselbe Ungleichung:

$$\frac{d \log II}{d\vartheta} > \frac{1}{k\vartheta},$$

dass bei Wasserdampf durch Depression, nicht durch Compression, die Sättigungsvermehrung herbeizuführen ist. Durch

Fortsetzung der Depression wird somit auch die vollständige Sättigung zu erzielen sein.

Hr. Clausius hat dieselbe Eigenschaft des Wasserdampfes durch den Beweis erklärt, dass letzterem eine „negative spezifische Wärme des gesättigten Dampfes“ zukomme. Ich habe obige Ableitung, obgleich sie wegen Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes weniger streng ist, vorgezogen, weil sie sich unmittelbar auf Gemenge, sei es mit Luft, sei es mit anderen Gasen, übertragen lässt, sobald man nur dem k entsprechende Werthe gibt. So z. B. ergibt sich, dass Aetherdampf in gewöhnlichen Temperaturen mit atmosphärischer Luft gemengt, sich bei Depression niederschlägt, während Clausius' Berechnung für reinen Aetherdampf bekanntlich das Gegentheil zeigt. Dieses Resultat konnte ich durch Versuche bestätigen.

Es ist noch zu zeigen, wie aus der Grösse der Depression der Anfangsdruck des Wasserdampfes zu berechnen ist. Hierzu muss man P_2 in der Formel (1):

$$\log \frac{P_2}{P_1} = k \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}$$

dadurch bestimmen, dass bei diesem Druck gerade der erste Niederschlag erfolgt. Kennt man ausserdem Anfangsdruck und Anfangstemperatur des Gemenges, so erlaubt obige Gleichung ϑ_2 als die Sättigungstemperatur des Wasserdampfes zu berechnen. Aus den Spannkraftstabellen kann man somit den Enddruck π_2 und hieraus mittelst der Gleichung:

$$\pi_1 : \pi_2 = P_1 : P_2$$

den gesuchten Anfangsdruck π_1 des ungesättigten Dampfes ermitteln. Es würde diese Art der Berechnung, angewandt auf den Dampfdruck von Salzlösungen, vor der directen Beobachtung den grossen Vortheil voraushaben, in den niederen Temperaturen am genauesten zu sein, weil dort die Luft am wenigsten Wasserdämpfe enthält, also das Gemenge am besten der Formel folgt. Ein weiterer Vorzug wäre, dass Fehler in der Temperaturbestimmung von verhältnissmässig geringem Einfluss sind, da die zu beobachtende Depressionsgrösse nur von Druckverhältnissen abhängt, und sich diese viel langsamer ändern, als die Drucke selbst.

Ob diese Methode also praktisch und mit Vortheil ausführbar ist, hängt, wie man sieht, lediglich davon ab, ob der den Thaupunkt definirende Druck P_2 genau genug zu ermitteln ist.

Im Folgenden ist der Versuch gemacht, dieses durch Beobachtung der ersten Nebelbildung auszuführen. Ob und inwieweit der Eintritt von Nebeln zusammenfällt mit der genauen Sättigung, muss freilich noch festgestellt werden, und deshalb habe ich zuerst mit gesättigten Wasserdämpfen Versuche in dieser Richtung hin angestellt. Jedenfalls gewährt aber diese Art der Temperaturberechnung — denn weiter ist es ja nichts — einen gewissen Schutz gegen Fehler, die durch Wärmeleitung hervorgebracht sind. Denn in das Innere des Gases, wo die Nebel beobachtet werden, wird selbst bei ziemlich langsamer Depression keine Wärme von aussen eindringen. Dieselbe kann daher wirklich als eine adiabatische Ausdehnung betrachtet werden, was von den Versuchen bestätigt werden wird. Die Anordnung und Construction der Apparate, mit welchen die diesbezüglichen Experimente ausgeführt wurden, war folgende:

II. Beschreibung der Apparate und Versuche.

Ein etwa 25 cm langes und 4 cm weites Glasrohr A , Fig. 1, war an beiden Enden mit je einer Spiegelglasplatte verschlossen. In der Mitte der unteren Mantelseite war ein anderes Glasrohr mit der Erweiterung B (welche aber später wegfiel) angeblasen. Dasselbe enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit. Eingeführt wurde dieselbe mittelst des Heberrohres C α B , welches über den Rand des Wasserbades, in das der ganze Apparat eingesetzt war, hinwegreichte. Am Cylinder A waren ausserdem noch die Hähne β und γ angebracht. Der eine γ , der etwas weiter als die gewöhnlichen Hähne eine etwa 3 mm lichte Oeffnung besass, konnte durch einen Hebel rasch geöffnet werden und erlaubte so dem Gase im Inneren des Cylinders eine rasche Druckausgleichung mit der Atmosphäre. Der andere Hahn β war durch einen sich theilenden Schlauch III mit einem Wassermanometer M und dem Senkgefäss S verbunden. Letzteres bestand in einem unten offenen, oben durch den Hahn δ verschliessbaren Cylinder von geeigneten

Dimensionen, welcher beliebig tief in Quecksilber eingetaucht und dann festgestellt werden konnte. Hierdurch konnten mit der Hand auf einfache und leichte Weise beliebige Compressionen in dem Röhrensysteme *SIMAB* hervorgebracht werden. (In manchen Fällen geschah dies auch noch einfacher

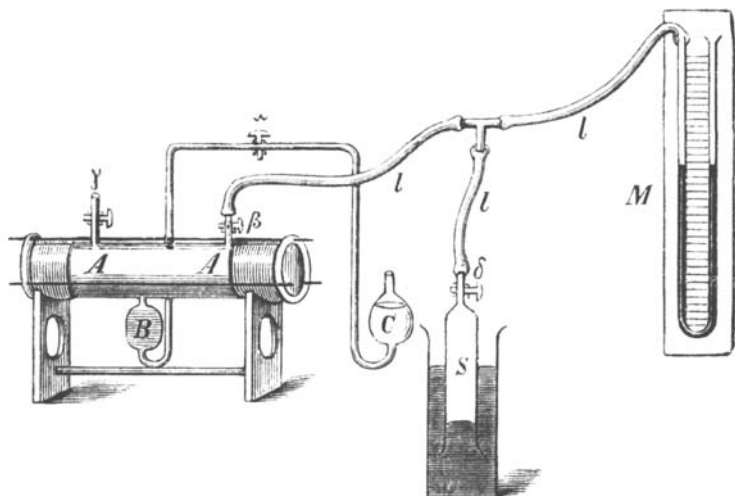


Fig. 1.

durch Einblasen von Luft mit dem Munde oder einer kleinen Spritze.) Der Hahn α , der immer geschlossen war, verhinderte, dass die Flüssigkeit durch diese Compressionen durch das Heberrohr zurückgedrängt wurde. Das Rohr *A* war auf einem passenden Gestell in einen Kasten gestellt, der als Wasserbad diente und seinerseits durch Spiegelplatten an zwei gegenüberliegenden Seiten geschlossen war.

Es erübrigt nur noch, über den luftdichten Verschluss des Cylinders zu berichten. Da er Druckänderungen in beiderlei Richtungen ertragen musste, so erwies sich eine einfache Ankittung der Scheiben als unzweckmässig. Auch stellte es sich als wünschenswerth heraus, dass die Scheiben jederzeit abgenommen und gereinigt werden konnten. Nach vielerlei Versuchen erwies sich die Einrichtung der Fig. 2 als sehr praktisch. Es wurde ein Stück einer passend weiten

Gummiröhre über die Enden des Cylinders und die Spiegelscheiben gezogen. Letztere passten ungefähr auf den abgeschliffenen Rand des Rohres, waren aber durch keinerlei Bindemittel (auch nicht durch Fett) daran festgehalten. Mittelst zweier durch ein Gestänge g verbundener Metallringe a (man sieht in der Figur nur den Durchschnitt des einen) wurde der ziemlich weit vorstehende Rand des Gummischlauches von vorn gegen die Scheiben gepresst, sodass hier eine breite

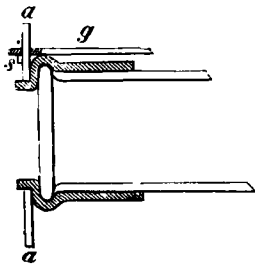


Fig. 2.

Schlussfläche erzeugt wurde, durch die keine Luft eindringen konnte. Auf dem Cylinder selbst genügte schon die Spannung des Gummis, die Luft abzuschliessen. Sollten die Scheiben abgenommen werden, so wurden einfach die Schraubenmuttern s des Gestänges auf einer Seite abgeschraubt, das Gestänge mit dem Ringe herausgezogen und die Scheiben aus dem Gummiringe entfernt. Letzterer konnte dabei an seiner Stelle bleiben.

Wie man schon aus der Beschreibung des Nebelapparates erkennen wird, war der Cylinder A der Dampfraum, welcher das Luft-Wassergemenge enthielt. Es kam vor allem darauf an, die hierin entstehenden Nebel gut zu beleuchten und jedes fremde Licht abzuhalten. Daher wurden die Versuche in einem möglichst dunklen Zimmer angestellt; nur das Manometer musste natürlich beleuchtet sein. (Das Thermometer des Wasserbades wurde immer vor und nach jedem Versuche abgelesen). Der Nebel selbst wurde auf folgende Weise sichtbar gemacht:

Mittelst einer grossen Linse und einiger passend geschnittener Schirme P (siehe Fig. 3) wurde von dem Lichte eines Argandbrenners ein schmaler möglichst intensiver Strahlenkegel mitten durch den Nebelraum in seiner Längsaxe hindurch geleitet, sodass das Bild der Flamme noch in letzteren hineinfiel. Nach dem Wiederaustritt aus dem Cylinder wurde alles Licht abgeblendet, sodass man nur schräg von oben, aber in möglichst kleinem Winkel auf den Ort des

Strahlenkegels herabsehen konnte. Theoretisch fiel also kein Licht in das Auge, ausser, falls solches von etwa im Strahle schwebenden Körperchen, z. B. von Nebelkugeln reflectirt oder gebeugt wurde. Es hat sich herausgestellt, dass es sehr wichtig ist, diesem theoretischen Zustande möglichst nahe zu kommen, da die schwächsten Nebel nur bei völliger Dunkelheit der nächsten Umgebung wahrnehmbar sind. Geringe Verunreinigung oder gar Beschlag auf den Scheiben beein-

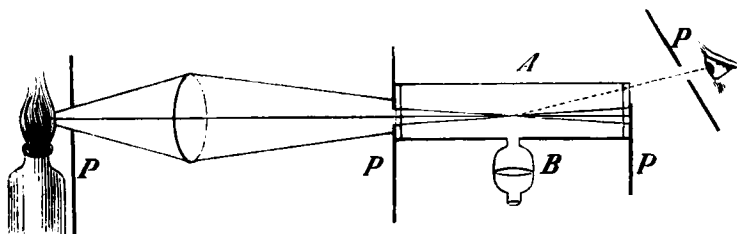


Fig. 3.

trächtigt die Genauigkeit beträchtlich. Da aber besonders Beschläge nicht immer zu vermeiden sind, so mussten, wie bemerkt, die Scheiben öfters geputzt werden. Sind jedoch die Bedingungen günstig, so kann man bei einiger Uebung schon eine ganz kleine Anzahl, man möchte sogar sagen, eine zählbare Menge von Nebelkügelchen sehen. Man ist dann ganz sicher, ob Nebel entstanden sind oder nicht, sodass von dieser Seite die Genauigkeit der Einstellung kaum zu wünschen übrig lässt. Ich habe mich übrigens auch überzeugt, dass letztere bei Anwendung von Sonnenlicht nicht wesentlich erhöht wird.

Ausführung der Versuche. — Das Ziel der Versuche selbst bestand darin, mit dem Senkgefäss (oder der Lunge etc.) im Cylinder *A* einen derartigen Ueberdruck hervorzubringen, dass nach plötzlichem Ausgleich mit der Atmosphäre gerade die erste Spur Nebel sichtbar wurde. Dieser Punkt wurde folgendermassen gefunden:

Nachdem das Wasserbad umgerührt, die Temperatur und der Barometerstand abgelesen war, wurde der Hahn γ

geschlossen, das Senkgefäss *S* bis zu einem zunächst beliebigen am Manometer ungefähr abzulesenden Druck in das Quecksilber eingetaucht und durch den Hahn δ von dem übrigen Röhrensystem abgeschlossen. Nun wurde einige Zeit gewartet, bis die durch die Druckvermehrung erzeugte Temperaturerhöhung ausgeglichen und die etwa eingeführte atmosphärische Feuchtigkeit mit dem übrigen Dampf in Gleichgewicht gekommen war. Auch die an den Wänden des einen Manometerschenkels durch Capillarität haftende Flüssigkeit musste erst herabfliessen, damit das letztere einen constanten Stand erreichte. Derselbe wurde notirt, und dann durch plötzliche Oeffnung des Hahnes γ der Atmosphärendruck wieder hergestellt. Entstanden hierbei Nebel, so wurde derselbe Process mit einer kleineren Depression wiederholt u. s. w., bis durch Eingabelung genau der Ueberdruck festgestellt war, der die letzte Spur von Nebeln erzeugte. Es gelang dies meist so genau, dass die einzelnen Beobachtungen um höchstens 2 mm Wasser vom Mittel abwichen. Dieser Beobachtungsfehler war unabhängig von der absoluten Grösse der Depression, weil er eben von der Unsicherheit des Auges im Erkennen so feiner Helligkeitsunterschiede herrührt. Die procentische Genauigkeit ist also grösser bei grossen Depressionen. Nach dem Versuche wurde abermals das Thermometer abgelesen. Da derselbe aber meist einige Minuten gedauert, die Temperatur sich also im allgemeinen verändert hatte, so wurde er noch zweimal wiederholt und konnte jetzt viel schneller ausgeführt werden, da ja die ungefähre Grösse des *D* (so wollen wir von jetzt ab die Depression bezeichnen) schon feststand. So wurde doch eine Constanz der Temperatur bis auf $0,1^{\circ}$ während eines Versuches erreicht.

Einige Vorsichtsmaassregeln, wie Calibrirung des Thermometers, des Manometers; continuirliche Umrührung, Reduction der Drucksäulen auf 0° , habe ich in dieser Arbeit noch unterlassen, weil es mir mehr auf Erprobung der Methode, als auf absolut richtige Zahlen ankam; doch habe ich mich überzeugt, dass die hierdurch begangenen Fehler 1 Procent bei weitem nicht erreichen.

III. Nebelbildung über reinem Wasser.

Nach den theoretischen Erörterungen und der allgemein verbreiteten Anschauung müsste gesättigte Luft bei der kleinsten, ja bei einer unendlich kleinen Depression Nebel erzeugen. Wenn daher reines destillirtes Wasser in das Gefäss *B* gebracht wird, sollte man erwarten, dass nach einiger Zeit der gesättigte Zustand im Cylinder *A* erreicht werde, also die Depression *D* beliebig klein gemacht werden könne. Schon die ersten Versuche zeigten aber, dass dies nicht der Fall ist, dass zwar im allgemeinen nach wenigen Minuten Sättigung, d. h. ein ziemlich constanter Zustand eingetreten war, dass aber der Werth von *A* (wir wollen *D* in Bezug auf reines Wasser mit dem griechischen Buchstaben bezeichnen) erstens stets eine endliche Grösse hatte und ferner bedeutend schwankte (nämlich zwischen etwa 10 und 40 mm Wasserdruck), sich aber meist in der Nähe des Mittelwerthes von 25 mm bewegte. Als eine Ursache dieser Unregelmässigkeit ergab sich zunächst die wechselnde Benetzung der Cylinderwände. Wurden dieselben über einer Flamme im durchgehenden Luftstrom getrocknet, sodass die einzige verdampfende Wasserfläche im Gefäss *B* stand, so dauerte es mehrere Stunden, bis das *A* auf obigen Mittelwerth herabging. Der tiefste bei diesem Stand des Wasserspiegels erreichte Werth — etwa 17 mm — wurde immer erst nach einem ganzen Tage beobachtet. Obgleich die Diffusion des Dampfes durch die 1,5 cm weite Oeffnung des Rohres *B* in den Cylinder zu geschehen hat, scheint dieser Umstand mir nicht genügend zu sein, die grosse Langsamkeit der Sättigung zu erklären, vielmehr glaube ich, dass die Adsorption des Glases eine gewisse Rolle dabei spielt. Denn nach Hrn. Bunsen's neuesten Untersuchungen braucht feuchtes Glas eine sehr lange Trocknung im heissen Luftstrom, um ganz von Wasser befreit zu werden. Es wird daher auch umgekehrt trockenes Glas viel Zeit bedürfen, um sich vollständig mit Feuchtigkeit zu sättigen. Da mir diese Frage vorläufig ziemlich fern lag, so habe ich mich darauf beschränkt, diese Schwierigkeit möglichst zu umgehen. Dies geschah einfach dadurch, dass ich den Wasserspiegel in den Cylinder un-

mittelbar unter den beobachteten Strahl verlegte. Bei dieser Anordnung ist das Verhältniss der Wasser- zur Glasoberfläche ein sehr viel günstigeres, und der Einfluss der Wände wird als verschwindend betrachtet werden können, was auch daran zu erkennen war, dass es nun einerlei war, ob das Glas nass war oder nicht. In der That erhielt ich von nun ab viel regelmässiger, und zwar viel kleinere Werthe des Δ . Dieselben waren als Mittel von vielen Versuchen:

bei	0°	20°	40°	60°
	12	10	8	5 mm Wasser.

Die Abweichung der einzelnen Beobachtung von den hier angegebenen Mittelwerthen betrug bei sonstigen normalen Umständen nicht mehr als zwei Einheiten. Dagegen ist es mir bei höheren Temperaturen auch so nicht gelungen, brauchbare Beobachtungen zu gewinnen. (Dies liegt u. a. daran, dass hier der Dampfdruck so stark mit der Temperatur wechselt, dass das Wassermanometer nie stillstand.) Durch die neue Stellung des Flüssigkeitsspiegels wurde auch erreicht, dass das Sättigungsgleichgewicht binnen weniger Augenblicke hergestellt war, und die Diffusion der äusseren Luft durch die Schläuche und Hähne keinen Einfluss hatte. Kurz, die Zuverlässigkeit der Versuche war eine viel grössere.

Es kommt nun aber noch ein zweiter, sehr wichtiger Factor in Betracht, welcher auf das Δ bedeutend einwirkt, das ist der „Dunstgehalt“ der Luft.

Bekanntlich ist von Coulier, Aitken¹⁾ und Kiessling gefunden, resp. bestätigt worden, dass das Vorhandensein fester Staubkerne in der Luft eine nothwendige Bedingung für Bildung von Nebeln sei. Wenn dieselbe von „Dunst“ — wie Kiessling alle heterogenen Bestandtheile zusammen nennt — befreit ist, so kann man sie nach diesen Untersuchungen bis zu einem beliebigen Grade übersättigen, ohne dass eine Spur von Nebelbildung auftritt: Umgekehrt soll die Nebelbildung desto leichter und stärker auftreten, je mehr Staub der Luft zugemischt ist.

Für die Zuverlässigkeit der hier beschriebenen Methode war es natürlich von höchster Wichtigkeit, in welchem Grade

1) Aitken, Nature 23. p. 195 u. 384.

das Δ , d. h. der Eintritt des Nebels von der Staubmenge abhängig ist. Glücklicherweise hat sich gezeigt, dass zwar obige Thatsachen richtig sind, dass es sich aber mit dem Thaupunkte ähnlich verhält, wie mit dem Koch- und Gefrierpunkt. Es ist bekannt, dass Wasser nur so lange stetig und bei normaler Temperatur siedet, als noch Lufttheilchen an den Gefässwänden haften, und dass andererseits die erste Eisbildung auch feste Ansatzkerne braucht. Dennoch benutzt man beide Punkte mit Recht als genaue Temperaturmaasse, weil im allgemeinen jene einschränkenden Bedingungen von selbst erfüllt sind.

Zunächst liess sich in der That bestätigen, dass, wenn die Luft im Apparat filtrirt war, d. h. vorher durch eine mit reiner Watte gefüllte Röhre von etwa 20 cm Länge gegangen war, man Depressionen bis zu $\frac{1}{2}$ Atmosphäre hervorbringen konnte, ohne dass irgend eine Spur von Nebeln sichtbar wurde. Theoretisch würde dem eine Abkühlung von etwa 50° C. und eine zehnfache Uebersättigung des Dampfes entsprechen, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Versuch macht. Doch sind die Dimensionen des Apparates wohl zu klein, um wirklich den vollen Werth einer so grossen Abkühlung zustande kommen zu lassen. Ich habe daher nicht weiter versucht, bis zu welcher Grenze man auf diese Weise gehen könne.

Ausser der künstlichen Filtrirung gibt es noch eine spontane Reinigung der Luft durch die Gravitation, welche verändernd auf das Δ wirken kann. Allerdings ist dieselbe im allgemeinen eine sehr langsame. Im Durchschnitt nimmt Δ von selbst pro Stunde bei meinem Apparate nur um etwa 1 mm zu, sodass es nach einem ganzen Tage etwa zwischen 30 und 40 mm beträgt. Da der Durchmesser des Dampf-raumes nur etwa 3 cm war, so kann man daraus beurtheilen, mit welcher Langsamkeit der Staub fällt. Es dauert jedenfalls mehrere Tage, bis die allerfeinsten Kerne gefällt sind. Nach vier Tagen fand ich allerdings keine Spur von Nebeln mehr.

Beträchtlich beschleunigt wird aber der Fall der Staubkörner durch die Nebelbildung. Dies ist sehr erklärlich, da

ja die Fallgeschwindigkeit so kleiner Körper wesentlich von ihrem Gewichte abhängig ist. Man kann also durch einige wenige kräftige Depressionen den Staub vollständig fällen, nur muss man dafür sorgen, dass die Ersatzluft gereinigt ist. Es lässt sich sogar leicht eine solche Grösse der Nebelkörper hervorbringen, dass sie bei der leisesten Druckverminderung fallen, bei Vermehrung steigen. Jedenfalls kommen hierbei noch thermische Gleichgewichtsstörungen in Betracht. Die eindringende Luft ist kälter als die schon vorhandene und hebt diese in die Höhe. Denn nach Aitken genügt eine minimale Temperaturerhöhung, um aufsteigende Staubströme zu erzeugen.

Hieraus geht nun hervor, dass allerdings dafür zu sorgen ist, dass die Luft im Dampfraume von Zeit zu Zeit durch neue unfiltrirte ersetzt werde. (Das Offensteheniassen der Hähne genügt nicht.) In Praxis wird aber diese Bedingung schon durch die Versuche selbst erfüllt. Durch die Compressionen wird nämlich genügend viel Staub eingeführt, so dass der Werth von D ohne weiteres constant bleibt; nur morgens bei Beginn der Experimente musste ich stets frische Luft einsaugen. Dass die äussere Luft sich etwa verschieden verhalte an verschiedenen Tagen, habe ich nie bemerkt und halte es auch aus gleich zu entwickelnden Gründen für unwahrscheinlich.

Die Erklärung dieser Erscheinungen scheint mir nämlich auf einigen Sätzen zu beruhen, welche zuerst Sir William Thomson über die Aenderung der Dampfspannung mit der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche gegeben hat.¹⁾ Man kann dieselben Resultate mittelst einer Schlussfolgerung erhalten, die derjenigen analog ist, welche in der „Thermodynamik chemischer Vorgänge“ von meinem Vater²⁾ in Bezug auf Salzlösungen gebraucht wird.

Bezeichnet nämlich F die freie Energie eines Körpers, dessen Zustand ausser durch die Temperatur ϑ bestimmt ist durch unabhängige Parameter p_a , so ist:

$$- \frac{\partial F}{\partial p_a} dp_a$$

1) Sir William Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1880.

2) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 2. p. 981 ff.

die bei der reversiblen, isothermen Aenderung dp_a nach aussen abgegebene frei verwendbare Arbeit; oder es ist $(\partial F/\partial p_a)$ als die Kraft zu bezeichnen, welche auf die Verkleinerung des Parameters p_a wirkt.

Es sei z. B. der Zustand einer Flüssigkeitsmasse definiert durch die Temperatur ϑ und die Oberfläche o . (Einen Fall, wo diese beiden Variablen genügen, werden wir sogleich betrachten.) Es ist dann:

$$\frac{\partial F}{\partial o} do$$

die Arbeit, welche erfordert wird, um die Oberfläche um do zu vergrössern. Hieraus geht aber hervor, dass $\partial F/\partial o$ nichts anderes ist, als der Capillaritätscoefficient der betreffenden Flüssigkeit. Bezeichnen wir denselben mit T , so ist also:

$$T = \frac{\partial F}{\partial o}.$$

Im speciellen sei die Flüssigkeit in Form von zwei getrennten Kugeln angeordnet; der Radius der einen sei r_1 , der der anderen r_2 .

Wir betrachten die Arbeit, welche zur reversiblen isothermen Ueberführung einer Flüssigkeitsmenge dw aus der Kugel r_2 in die Kugel r_1 erforderlich ist. Hierbei wird weder das Volumen noch die Temperatur der ganzen Masse geändert, wohl aber die Oberfläche. Die Arbeit ist also einfach Tdo . Die gesuchte Aenderung do setzt sich zusammen aus einer Vergrösserung $+do_1$ der Oberfläche der ersten Kugel und einer Verkleinerung $-do_2$ der zweiten. Wir können also auch schreiben:

$$Tdo = T\left(\frac{do_1}{dw_1} dw_1 - \frac{do_2}{dw_2} dw_2\right),$$

wenn w_1 und w_2 die Gewichtsmengen der beiden Kugeln sind.

Nun ist:

$$o_1 = 4\pi r_1^2, \quad do_1 = 8\pi r_1 dr_1,$$

und wenn s das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist.

$$w_1 = s^{4/3} \pi r_1^3, \quad dw_1 = 4\pi s \cdot r_1^2 dr_1, \quad \frac{do_1}{dw_1} = \frac{2}{sr_1}.$$

Analog ist alles für die zweite Kugel. Also ist die gesuchte Arbeit:

$$T d\sigma_1 = \frac{2T}{s} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) dw, \text{ da } dw_1 = dw_2 \text{ ist.}$$

Hieraus geht hervor, dass bei der Ueberführung einer Gewichtseinheit aus der ersten Kugel in die zweite unabhängig vom Wege geleistet werden kann die Arbeit:

$$\frac{2T}{s} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Dieselbe ist positiv, wenn r_2 kleiner ist als r_1 .

Nun geschehe die Ueberführung durch Verdampfung und Condensation; dann kann man genau dieselben Schlüsse wie bei Salzlösungen anwenden, um die bei diesem Prozesse geleistete Arbeit zu finden. Unter Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes ist sie, wenn $p(r_1)$ und $p(r_2)$ die Dampfspannungen über den Kugeln sind:

$$= R \vartheta \log \frac{p(r_2)}{p(r_1)},$$

wo R die bekannte Gasconstante ist.

Durch Gleichsetzung beider Arbeitswerthe erhält man:

$$\log \frac{p(r_2)}{p(r_1)} = \frac{2T}{R s \vartheta} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

oder wenn $r_1 = \infty$, also die eine Flüssigkeitsmasse eben begrenzt ist, und man deren Dampfdruck mit P bezeichnet:

$$\log \frac{p(r)}{P} = \frac{2T}{R s \vartheta} r.$$

Nach dieser Formel kann man aus dem normalen Dampfdruck P denjenigen über einer Kugel vom Radius r finden.

Sir W. Thomson gibt hierfür den Ausdruck:

$$p(r) - P = \frac{2T\sigma}{(s - \sigma)r}.$$

Hierin bedeutet σ die Dichte des Dampfes.

Wenn wir dieselbe nach Mariotte-Gay-Lussac setzen:

$$= \frac{P}{R \vartheta}$$

und σ gegen s vernachlässigen, so verwandelt sich der Thomson'sche Ausdruck in:

$$p - P = \frac{2TP}{R \vartheta s r}, \quad \text{oder:} \quad \frac{p - P}{P} = \frac{2T}{R \vartheta s r},$$

Die rechte Seite ist jetzt identisch mit unserem Ausdruck, die linke wird es, wenn wir:

$$\log \frac{p(r)}{P} = \log \left(1 - \frac{P - p(r)}{P} \right)$$

entwickeln und die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen. Die Thomson'sche Formel ist ohne das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz mit Hilfe ganz anderer Schlüsse gefunden. Aus beiden Formeln ergibt sich natürlich dasselbe numerische Resultat, dass, wenn der Radius $\frac{1}{1000}$ eines Millimeters beträgt, der Druck etwa um ein pro Mille vergrößert ist. Beiläufig bemerkt, berechnet sich die Wärme $Q(r)$, welche beim directen Uebergange von 1 g Wasser aus der Kugel r in die ebene Flüssigkeit frei wird, ganz analog der Verdünnungswärme. Sie ist:

$$Q(r) = \frac{2}{rs} \left(T - \vartheta \frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right).$$

Eine zufällig von mir gemachte Beobachtung dürfte vielleicht eine experimentelle Bestätigung dieser Resultate enthalten: Wenn nämlich auf einer Glasscheibe ein feiner Beschlag gebildet ist, über den dickere Tropfen zerstreut sind, so bildet sich bald um die letzteren herum eine Scheibe, welche vom feineren Beschlag befreit ist, ein Beweis, dass die kleinen in die grossen Tropfen überdestillirt sind.

Wenden wir die eben gewonnenen Resultate auf die Nebel an. Die einzelnen Nebelkörperchen können wir als Kugeln betrachten. Wie gross deren Radius ist, lässt sich noch schwer schätzen; er scheint aber von der Ordnung der Lichtwellen zu sein, da man Nebel beobachten kann, welche noch keine Interferenzfarbenerscheinungen zeigen, bei welchen also der Gangunterschied der hindurchgegangenen und vorbeigegangenen Strahlen klein im Vergleich zu einer Wellenlänge ist. Noch kleiner sind natürlich die Staubkerne. Es wird daher schon eine merkliche Erhöhung des Dampfdruckes erfordern, um Nebel überhaupt zu erzeugen, und zwar eine um so höhere, je kleiner die Staubkerne sind. Die wesentliche Erhöhung von Δ durch künstliches oder natürliches Filtriren der Luft wird hierdurch leicht erklärlich. Nach

den Formeln müsste in absolut reiner Luft sogar überhaupt kein Nebel entstehen, da wir dann sagen können, es seien nur Kerne von unendlich kleinem Durchmesser vorhanden. Zugleich gewinnen wir durch diese Ueberlegung die Ueberzeugung, dass die Grösse Δ nicht von der Menge, sondern von der Grösse der Staubkörner abhängt. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass in gewöhnlicher Luft, wie sie über der Erdoberfläche vorkommt, jede Staubgrösse in jedem nicht zu kleinen Luftvolumen vertreten ist, wenn auch in wechselndem Stärkeverhältniss. Da man nun ferner bei einigermassen günstiger Beleuchtung das Entstehen von einigen wenigen Nebelkugeln ebenso gut sieht, wie von vielen tausenden, so ist es einleuchtend, dass es für die Beobachtung einerlei ist, wieviel Staub von jeder Grösse vorhanden ist, wenn nur überhaupt welcher da ist.

Es geht auch aus den obigen Formeln hervor, dass der Quotient aus dem normalen Drucke in den dem Nebel entsprechenden mit der Temperatur abnehmen würde, da nämlich nach Brunner die Capillarconstante von Wasser sich folgendermaassen ausdrückt:

$$T = 15,33215 - 0,028\ 639\ 6\ t^{\circ}\ \text{Celsius.}$$

Somit werden in höheren Temperaturen sich unter denselben Umständen leichter Nebel bilden, als in tiefen. Auch dieses wird durch die angegebenen Werthe von Δ bestätigt. Versucht man, aus letzterem die Druckdifferenzen zu berechnen, so erhält man z. B.:

$$\text{bei } 0^{\circ} \log \frac{p_r}{P} = 0,0066,$$

$$\text{„ } 40^{\circ} \text{ „ „} = 0,0036.$$

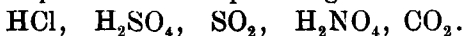
So schnell nimmt nun T allerdings mit der Temperatur nicht ab, wie diesen Werthen entspräche. Man erhält daher für den anfänglichen Radius der Nebelkugeln zwei verschiedene Werthe, nämlich: 0,00015 und 0,00026 mm.

Es scheint somit bei höheren Temperaturen die grössere Dampfdichte doch noch einen in der Rechnung nicht berücksichtigten, befördernden Einfluss auf die Nebelbildung zu haben. Jedenfalls geben aber diese Zahlen eine interessante Anschauung von der Grössenordnung der Staubtheilchen.

Natürlich gelten alle diese Betrachtungen nicht, wenn ausser den Capillarkräften noch andere, z. B. chemische, zwischen den festen Theilchen und dem Dampf wirksam werden. In diesem Fall kann der Nebel viel früher und stärker auftreten; ja, er kann „permanent“ werden, d. h. sich schon ohne Uebersättigung bilden und erhalten, sodass Δ negativ wird, also eine Compression dazu gehört, um den Nebel verschwinden zu machen. Auch Coulier und Aitken kennen ein „activ werden“ der Luft, besonders bei Verbrennung von organischen Substanzen, wie Papier, Tabak, dann sehr stark bei Schwefelverbrennung, überhaupt bei blosser Erhitzung irgend welcher fester Körper. Soviel ich aber die Berichte über ihre Experimente verstehe, arbeiteten sie mit übersättigter Luft. In diesem Fall werden alle beliebigen neutralen, festen Staubtheilchen genügen, Niederschlag zu erzeugen. Dagegen in gerade gesättigter Luft, wie sie in meinem Apparat vorhanden ist, müssen noch chemische Kräfte hinzukommen

Ich stellte also einige Versuche über den Einfluss von fremden Beimengungen zur Luft an, meist in der Art, dass ich die Luft durch die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, hindurch in meinen Apparat sog. Das Resultat derselben war folgendes:

Zunächst liess sich leicht constatiren, dass ausnahmslos in allen Fällen das Vorhandensein von festen Theilchen eine nothwendige Bedingung ist für das Entstehen von irgend welchem Nebel, ob von permanentem oder nicht permanentem. Ja sogar Ammoniak- und Salzsäuredämpfe geben, wenn beide einzeln gut filtrirt und dann zusammengebracht werden, keine Salmiaknebel, was gewiss bemerkenswerth ist. Dagegen entstehen permanente Nebel, sobald zu der gewöhnlichen, mit Wasser gesättigten Luft andere hinzutritt, welche Spuren von Dämpfen folgender Säuren enthält:



Am stärksten wirkt Salzsäure, am schwächsten Kohlensäure. Hierzu genügt es, dass die Luft aus einer Flasche entnommen werde, welche die angegebenen Säuren enthält. Oder man lässt sie noch besser durch die Flüssigkeiten selbst

hindurchgehen. Die permanenten Nebel werden hierbei oft so stark, dass nur noch rothes, dann gar kein Licht mehr durch den Cylinder hindurchdringt. In Bezug auf die einzelnen Säuren ist folgendes zu bemerken:

Die Kohlensäure war auf gewöhnliche Weise mit Marmor und Salzsäure erzeugt und dann mittelst doppeltkohlensaurem Natron von den Salzsäuredämpfen befreit.

Die schweflige Säure wird z. B. von Kiessling für sehr „activ“ gehalten, weil nach Schwefelverbrennung sehr dicke Nebel entstehen. Ich habe dagegen gefunden, dass, wenn man sie aus ihrer Lösung gewinnt, sie allerdings auch Einfluss hat, aber sehr viel geringeren, und glaube eher, dass jene auffallend starke Erscheinung der Condensation von reinen Schwefeldämpfen, also festen Schwefelkernen zuzuschreiben ist.

Schwefelsäuredämpfe geben sehr starke Nebel. Es mag dies auffallend erscheinen, weil die Dampfspannung der Schwefelsäure immer als verschwindend klein betrachtet wird (z. B. auch von Regnault in den schon genannten Messungen). Doch war es gerade diese Säure, welche mich auf diese ganze Reihe von Versuchen brachte. Als ich nämlich zufällig einmal Luft aus einer Schwefelsäureflasche einsog, bemerkte ich erstens einen entschieden sauren Geschmack und ferner beim Ausathmen einen auffallend verstärkten Hauch. Wohl bemerkt war es nicht Nordhäuser rauchende Schwefelsäure, sondern man kann den Versuch mit jeder Säure machen, nur muss man der allerdings sehr langsamen Verdampfung Zeit und Oberfläche genug gewähren.

Salzsäure, welche ja schon in Luft oft Nebel zeigt, machte den Cylinder sofort ganz undurchsichtig. Nun ist es bekannt, dass die Salzsäurenebel zum grossen Theil aus Salmiak bestehen. Es wäre also möglich, dass das atmosphärische Ammoniak hier wie überhaupt bei allen den zuletzt beschriebenen Erscheinungen als Salzbildner eine Rolle spielt.

Die Versuche, welche ich zur Entscheidung dieser Frage angestellt habe, haben bisher kein genügend sicheres Resultat geliefert. Ich will daher zum Schluss einfach nur folgendes constatiren:

Definirt man „active Luft“ präciser als solche, welche

mit gerade gesättigtem Dampf „permanenter“ Nebel erzeugt. so genügt es, um solche hervorzubringen, nicht, den neutralen Dunstgehalt, d. h. die Anzahl der Staubkerne zu vermehren, sondern es müssen noch chemische Kräfte auf den Wasserdampf wirken. Als besonders wirksam sind in dieser Beziehung beigemengte Spuren von Säuredämpfen und in der Luft suspendirte Salze, z. B. Salmiak, zu bezeichnen.

IV. Dampfspannungen über Lösungen.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche festgestellt ist, welcher Grad von Sättigung oder Uebersättigung der normalen Luft nöthig ist, damit Nebelbildung eintritt, kann dazu übergegangen werden, mit Hülfe der letzteren den Druck ungesättigter Wasserdämpfe zu bestimmen. Wir dürfen nun freilich nicht mehr, wie es im Anfang angenommen wurde, den Beginn der Nebelbildung mit demjenigen der Sättigung identisch setzen, also die beobachtete Depression D unmittelbar zur Berechnung der Temperatur θ_2 verwenden.

Ist nämlich P der Enddruck, bei welchem sich der Nebel bildet, in unserem Fall der Atmosphärendruck, so fällt nach dem vorigen Abschnitt die Sättigung schon mit dem etwas höheren Druck $(P + \Delta)$ zusammen, und ist D die ganze Depression, so wird die Sättigungstemperatur θ_2 zu berechnen sein nach der Formel:

$$\log \frac{\theta_1}{\theta_2} = k \log \frac{P + D}{P + \Delta},$$

die sich unmittelbar aus der Gleichung (1) der Einleitung ergibt.

Hat man θ_2 gefunden, so sucht man in den Spannkraftstabellen den zugehörigen Druck π_2 und erhält aus diesem den unbekanntenen Anfangsdruck des Wasserdampfes π_1 aus der Proportion:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{P + D}{P + \Delta}.$$

In dieser Weise sind im Folgenden die Spannkräfte der Dämpfe über einigen Lösungen berechnet worden. Die letzteren wurden zu diesem Behuf ebenso wie früher das reine Wasser in den Cylinder A des Apparates gebracht, sodass

der beleuchtende Strahl sich unmittelbar über dem Niveau der Flüssigkeit befand. Im allgemeinen waren die Salzlösungen leichter zu untersuchen, als das reine Wasser, weil sich nicht so leicht Beschläge bildeten. Nur wenn ich auf tiefe Temperaturen herabging, etwa den Apparat in Eis packte, entstanden dieselben leicht. Dann musste immer gewartet werden, bis sie vollständig zurückverdampft waren, weil sich ja sonst die gesättigten Wasserdämpfe des Beschlags gemischt hätten mit den ungesättigten der Lösung, also zu kleine Depressionen erhalten worden wären. Der letztere Umstand zeigte umgekehrt stets sofort das Dasein irgend eines nicht hingehörigen Wassertropfens mit grosser Sicherheit an.

Ueber die numerischen Daten, welche ich benutzte, ist Folgendes zu sagen:

Das k habe ich aus dem Röntgen'schen Werth für das Verhältniss der specifischen Wärmen berechnet, nämlich aus:

$$\gamma = 1,4053,$$

woraus sich ergibt:

$$k = 0,28841.$$

Gerade diesen Werth von γ habe ich deshalb gewählt, weil er mit Hilfe einer analogen Methode gefunden ist, nämlich aus der adiabatischen Abkühlung einer Luftmasse. Es wird daher umgekehrt diese Abkühlung am genauesten durch jenen Werth wiedergegeben werden.

Zieht man aber den Werth, den Hr. H. Kayser aus der Schallgeschwindigkeit bestimmt hat, vor:

$$\gamma = 1,4106,$$

so wird:

$$k = 0,29110,$$

also ein Procent grösser. Dadurch erhöhen sich sämmtliche Spannkraftserniedrigungen ebenfalls um ein Procent.

Was ferner die Spannkräfte des reinen Wassers betrifft, so habe ich hierzu die von v. Broch revidirten Regnault'schen Tabellen benutzt, wie sie sich in der Landolt-Börnstein'schen Sammlung finden. Dieselben sind durchschnittlich um 0,03 mm Quecksilber kleiner, als die Regnault'schen, wenigstens in den gewöhnlichen Temperaturen. Unter

0° (bei etwa -2°) schneidet die Broch'sche Curve diejenige, welche Regnault für Eis berechnet hat, gilt also für flüssiges Wasser. In den Tabellen kommen einige Beobachtungen mit einem Stern bezeichnet vor, bei welchen der Nebel unter 0° entstanden war, da er aber ganz dasselbe Aussehen hatte, wie über 0°, so halte ich es für wahrscheinlich, dass er nicht aus Eisnadeln bestand, und dass es also richtiger ist, die Wassercurve zu gebrauchen. Doch ist diese Frage noch als eine offene zu betrachten.

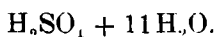
Mit Hülfe dieser numerischen Daten wurde die Berechnung des Dampfdruckes über den Lösungen ausgeführt.

Es handelte sich zunächst darum, zu prüfen, was mit dieser Methode überhaupt geleistet werden könnte. Ich wollte daher nur einige Lösungen untersuchen, deren Dampfdruck schon früher gut bestimmt war. Leider ist die Auswahl in niederen Temperaturen, für welche ja allein alle unsere Voraussetzungen gelten, eine sehr beschränkte. Bei weitem am genauesten und vortheilhaftesten zur Vergleichung sind wieder die Regnault'schen Schwefelsäurelösungen. Diese Messungen¹⁾ reichen von 5 bis 35° und sind mittelst befriedigender Interpolationsformeln von Grad zu Grad berechnet worden. Es sei mir an dieser Stelle die Bemerkung gestattet, dass auch hier, wie schon bei anderweitigen Regnault'schen Beobachtungen constatirt worden ist, die Rechnung in den letzten Stellen nicht ganz genau ausgeführt ist, und dass ausserdem aus Versehen die eine Constante der Interpolationsformel durchgängig falsch angegeben ist (die abgedruckte Zahl kommt bei der Berechnung der Constante vor, ist aber nicht die Constante selbst. Es ist der $\log a$, in der Formel $f = a_2 + a_1 \beta^t$).

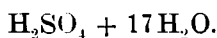
Ich habe also die beiden verdünntesten Regnault'schen Mischungen, nämlich: ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$) und ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O}$) hergestellt. Dies geschah dadurch, dass ich eine beliebige Normallösung mittelst schwefelsauren Baryts quantitativ analysirte und ausserdem ihr specifisches Gewicht bestimmte, woraus nach den Kolb'schen Tabellen ebenfalls der Pro-

1) Regnault, *Ann. de chim. et de phys.* (3) 15. p. 179. 1855.

centgehalt sich ergibt. Beide Methoden stimmten innerhalb eines Zehntel Procents überein. Die einzelnen Lösungen wurden dann durch Wägung ebenfalls auf $\frac{1}{10}$ Proc. genau hergestellt.



t	D	π	π	δ	H	$\lambda = \frac{\pi}{H}$	
	Wasser mm	Nebel- methode mm Quecksilber	nach Regnault mm Quecksilber			Nebel- methode	nach Regnault
0,0 ^o *	798	3,2233	2,8846	-0,339	4,5687*	0,7055 ^v	—
4,0 ^o	821	4,2719	4,0866	-0,185	6,0693 ^v	0,7038*	—
7,3	840	5,3144	5,283	-0,031	7,6202	0,69744	0,6909
12,2	868	7,4008	7,474	+0,073	10,570	0,76018	0,7052
15,2	881	8,9930	9,007	+0,014	12,8374	0,70054	0,7084
19,9	903	12,083	12,244	+0,161	17,256	0,70023	0,7082
24,7	918	16,213	16,325	+0,112	23,1003	0,70187	0,7055
28,6	935	20,407	20,463	+0,004	29,062	0,70217	0,7029
33,2	948	26,603	26,529	+0,074	37,791	0,70393	0,7011



t	D	π	π	δ	H	$\lambda = \frac{\pi}{H}$	
		Nebel- methode	nach Regnault			Nebel- methode	nach Regnault
0 ^o *	437	3,775	3,776	+0,001	4,569	0,8262	0,8207
4,2 ^o	448	5,084	5,174	+0,090	6,155	0,8260	0,8368
6,5	451	5,969	6,090	+0,121	7,215	0,8273	0,8405
8,5	456	6,834	6,981	+0,147	8,266	0,8268	0,8415
13,0	461	9,231	9,374	+0,143	11,137	0,8288	0,8398
14,8	471	10,345	10,511	+0,160	12,512	0,8268	0,8381
16,4	471	11,419	11,619	+0,124	13,858	0,8294	0,8366
20,3	480	14,635	14,750	+0,115	17,688	0,8274	0,8324
24,5	489	18,899	18,957	+0,058	22,826	0,8280	0,8290
29,2	493	24,972	24,943	+0,029	30,090	0,8299	0,8270
39,0	509	42,282	—	—	51,996	0,8324	—
48,0	521	69,208	—	—	83,188	0,8320	—
50,0	532	79,592	—	—	91,978	0,8327	—

In den beiden vorstehenden Tabellen gibt die erste Columne die Temperatur des Wasserbades, die zweite Columne die kleinste Depression D in mm Wasser, welche beim Barometerstand von 760 mm Quecksilber = 10333 mm Wasser nöthig wäre, um Nebel bei der betreffenden Temperatur zu erzeugen. Die Reduction vom beobachteten auf den Normalbarometerstand geschah durch proportionale Veränderung des

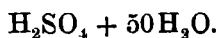
D und Abrundung auf ganze Zahlen. Die dritte Columne enthält die aus den beiden vorigen Daten berechneten Dampfdrucke der Lösung π , die vierte dieselbe Zahl nach Regnault's Beobachtungen; die fünfte Reihe gibt die Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen, die sechste den Druck des gesättigten Wasserdampfes H , die siebente und achte die Quotienten λ beider Drucke ebenfalls nach meinen und Regnault's Beobachtungen. Für Temperaturen, welche zwischen den ganzen Graden liegen, wurden letztere aus den Regnault'schen Tabellen geradlinig interpolirt.

Aus diesen Tabellen geht zunächst folgendes Resultat hervor:

Die Abweichungen der beobachteten und berechneten Dampfspannungen sind für beide Lösungen von derselben Grösse, sie sind bei der concentrirteren nicht grösser. Also ist der Fehler nicht mit der Grösse der Depression gewachsen, oder die stattgefundene Abkühlung einmal 3° bis 4° , das andere mal 7° bis 8° , ist in beiden Fällen gleich nahe der theoretischen. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn Wärmeleitung stattgefunden hätte, also etwa die Ausgleichung nicht rasch genug vor sich gegangen wäre. Uebrigens habe ich noch durch eigene Versuche gefunden, dass es auf die Schnelligkeit der Ausgleichung in der That innerhalb gewisser Grenzen nicht ankommt, sodass die von mir am meisten gefürchtete Fehlerquelle wegfällt. Andererseits zeigt die Einseitigkeit der Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen, dass irgendwo ein constanter Beobachtungsfehler vorliegen muss, auf dessen wahrscheinliche Ursache wir noch zurückkommen werden. Man bemerke hier nur, in wie hohem Maasse bei diesen niederen Temperaturen der Sättigungsgrad λ von kleinen Unterschieden in den Dampfspannungsbeobachtungen beeinflusst wird. Die ganze Aenderung desselben innerhalb der beobachteten Grenzen beträgt noch nicht eine Einheit der zweiten Stelle. Will man also seine Aenderung mit der Temperatur messen (dies ist ja die Grösse, welche für die Verdünnungswärmen hauptsächlich in Betracht kommt), so muss man die dritte Stelle mit Sicherheit feststellen können. Dazu müssen bei directen Spannungsmessungen die

hundertel Quecksilbermillimeter richtig bestimmt sein, was bekanntlich kaum möglich ist und auch bei den Regnault'schen Beobachtungen nicht erreicht ist. Die Nebelmethode aber braucht nur die ganzen Wassermillimeter genau anzugeben. Letzteres ist zwar durch directe Beobachtung wohl auch schwer zu erreichen. Ich halte es aber bei einiger Vervollkommnung der Messinstrumente und Anwendung der graphischen oder einer anderen Interpolationsmethode für sehr leicht möglich, das D so genau zu interpoliren, dass die Fehler nicht grösser als eine Einheit sind. Jedoch schon in den nicht interpolirten Tabellen schliesst sich der Quotient der Theorie besser an, als der Regnault'sche. Letzterer nimmt theils zu, theils ab, während die Theorie ein Steigen verlangt, wie es meine Werthe im Ganzen zeigen.

Da mein Manometer nur einen Meter lang war, konnte ich stärkere Lösungen nicht untersuchen und gebe daher nur noch einige Werthe für eine von Regnault nicht untersuchte, sehr verdünnte Lösung $H_2SO_4 + 50H_2O$, welche ich für anderweitige Zwecke untersuchte. Sie ist interessant, weil hier zufällig das D fast von der Temperatur unabhängig ist. Daher genügten einige wenige Beobachtungen. Diese Fälle sind die günstigsten, weil bei ihnen Fehler in der Temperaturbestimmung von verschwindendem Einfluss sind.



ϑ	D	π	H	λ
0,0°	124	4,3425	4,5687	0,9505
20,0	126	16,547	17,363	0,9530
23,1	129	26,920	28,229	0,9536
35,1	130	40,125	42,016	0,9550
47,0	133	75,582	79,011	0,9566

Ausser diesen Schwefelsäurelösungen habe ich dann noch drei Lösungen eines festen Salzes, des Kochsalzes untersucht. Dasselbe habe ich gewählt, weil seine Dampfspannungen von Wüllner und Tamann untersucht, und von ersterem empirische Regeln für dieselben gegeben sind. Ferner existiren auch in thermochemischer Hinsicht wohl die meisten guten Beobachtungen über dasselbe. Ich

habe die Concentrationen von T a m a n n gewählt, um direct vergleichen zu können. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die Concentration nicht ganz constant zu erhalten war, da durch die Art der Versuche selbst stets etwas Dampf verloren geht. Leider war diese Fehlerquelle von mir bei den H_2SO_4 -Lösungen noch nicht bemerkt worden; da diese jedoch nur unter 35° untersucht wurden, werden die Abweichungen sehr gering sein. Ich habe also vor dem Versuche abgewogen pro 100 g Wasser folgende Mengen NaCl:

14,78, 21,95, 35,57 g

und bestimmte nach den Versuchen durch Abdampfen die Concentrationen zu:

15,38 22,05 35,87.

Bei der zweiten und ditten Lösung habe ich bei der Berechnung eingesetzt die arithmetischen Mittel:

22,0 und 35,77.

Aber bei der Untersuchung der ersten Lösung zerbrach mir der Apparat, und es vergingen mehrere Wochen, bis ich die Versuchsreihe fortsetzte. Inzwischen hatte die Lösung in einer bloß verkorkten Flasche gestanden, die Concentration war daher in dem angegebenen hohen Maasse geändert. Ich erhielt dementsprechend eine der ersten nahezu parallele Depressionscurve, deren Ordinaten sich in der That zu den früheren sehr nahe verhielten, wie 14,78 : 15,38. Ich habe daher die zweite Curve auf die erste reducirt, indem ich die Depressionen proportional dem Procentgehalt änderte. Es ist die Grösse der Depressionen überhaupt ein sehr empfindliches Mittel für die Concentrationen: es ist mir mehrere mal passirt, dass mir hierdurch kleine Irrthümer in den Wägungen angezeigt wurden. Die Tabellen sind ähnlich eingerichtet, wie die vorigen, nur steht statt des Sättigungsgrads $\lambda = \pi/II$ jetzt diejenige Grösse, welche Tamann die relative Spannkraftserniedrigung nennt:

$$\mu = \frac{(II - \pi) \cdot 1000}{II \cdot s} = \frac{(1 - \lambda) 1000}{s},$$

wo s die Salzmenge auf 100 Wasser ist. Tamann hat dieselbe von 49° an berechnet, denn hier beginnen erst seine Beobachtungen. Da seine und meine Temperaturen nicht

genau übereinstimmen, so habe ich für das zu vergleichende μ von Tamann immer aus seinen drei nächsten Beobachtungen das Mittel genommen. Dadurch ist es auch etwas freier von seinen Beobachtungsfehlern geworden.

14.78 NaCl.

t	D	n	H	μ	Tamann
20.4 ⁹	232*	16.270	17.797	5.805	—
24.0	240 ⁹	20.214	22.152	5.919	—
30.5	248 ⁹	29.579	32.426	5.941	—
37.5	256 ⁹	39.154	42.957	5.990	—
39.7	266	49.126	53.991	6.097	—
44.3	270	62.597	68.822	6.12	—
53.1	295	97.064	107.176	6.384	6,12
63.4	342	204.44	227.30	6.804	6,00
73.3	380	294.17	329.75	7.300	5,95

* von 15.38 auf 14.78⁹ reducirt.

22.05 NaCl.

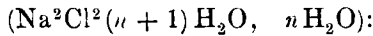
20.4 ⁹	329	3.9913	4.5687	5.745	—
19.4 ⁹	352	5.1216	9.3836	6.125	—
21.6	376	16.536	19.157	6.219	—
30.1	396	27.302	31.691	6.295	—
33.8	418	46.699	54.281	6.340	—
49.6	442	77.416	90.159	6.425	6,46
64.2	485	154.49	180.482	6.546	6,42
75.8	525	254.77	289.587	6.822	6,28

35.77 NaCl.

20.4 ⁹	629	3.4719	4.5687	6.712	—
13.2 ⁶	668	8.5960	11.283	6.658	—
16.4	692	10.488	13.858	6.806	—
29.0	737	22.504	29.022	6.808	—
41.5	803	44.603	59.425	6.973	—
49.6	842	67.527	90.159	7.018	6,92
59.1	893	106.54	142.76	7.093	6,79
63.9	911	133.17	178.05	7.046	6,71

Man sieht nun auf den ersten Blick, dass zwar meine Werthe von μ sich nach unten hin anschliessen an die von Tamann, dass sie aber in den von letzterem beobachteten Temperaturen weit grösser sind, und dass der Unterschied mit der Temperatur erheblich zunimmt. Ja, meine Werthe wachsen stetig, während Tamann's abnehmen, wie man aus seinen vollständigen Tabellen noch genauer erkennt. Es ist nun sehr möglich, wenn auch noch nicht streng zu beweisen,

dass beides richtig ist. Bekanntlich hat NaCl bei gewöhnlicher Temperatur eine negative Verdünnungswärme, wonach der Quotient λ abnehmen, μ also steigen müsste, was es nach meinen Tabellen auch thut. Nun macht aber Thomsen für die Aenderung der Verdünnungswärmen mit der Temperatur folgende Angaben:



$\frac{n}{100}$	Wärmetönung
100	$-495 c + 12,5 t$
200	$-331 c + 12,0 t$

Hiernach wechselt die Wärmeentwicklung, welche beim Mischen von 100 (resp. 200) Wasser zu den Lösungen $2\text{NaCl} + 101\text{H}_2\text{O}$ (resp. $2\text{NaCl} + 201\text{H}_2\text{O}$) entsteht, ihr Zeichen bei einer Temperatur von 40° (resp. 28°). Es sind dies allerdings viel verdünntere Lösungen, als die hier vorliegenden. Es ist aber anzunehmen, dass das thermische Verhalten sich auch bei den concentrirteren ähnlich verhält. Es müsste daher irgendwo ein Maximum des μ zu finden sein, welches aber durch die Fehlerhaftigkeit meiner Beobachtungen in Temperaturen über 30° verdeckt wird.

Ich hatte nun gehofft, dass Hrn. Wüllner's Beobachtungen, die bei 20° beginnen, eine bessere Uebereinstimmung ergeben würden. Doch hat er dieselben bekanntlich in folgendes Gesetz zusammengefasst:

$$H - \pi = 0,006 H.$$

Es soll also die relative Spannkrafterniedrigung sowohl von der Concentration, als von der Temperatur unabhängig sein. Beides ist mit Tamann's und meinen Beobachtungen unvereinbar und kann wohl nur als eine ungefähre Annäherung Geltung haben. Ich habe daher aus einigen, dem Zufall nach herausgegriffenen directen Wüllner'schen Beobachtungen über seine 15procent. Lösung die relativen Spannkrafts-erniedrigungen neu berechnet. Dieselben müsste nahe identisch sein mit Tamann's und meinen Werthen für 14,78 Proc. Es zeigt sich aber, wie man aus folgender kleinen Vergleichstabelle ersieht, dass Wüllner's μ noch schneller und stärker

abnimmt, als Tamann's, und dass die Differenz zwischen seinen und meinen Zahlen zuerst positiv, dann negativ ist.

Wüllner		Tamann		Nebelmethode	
19,9 ^o	8,75	—	—	20,4 ^o	5,805
24,2	8,80	—	—	24,0	5,919
29,9	7,39	—	—	30,5	5,941
35,0	7,67	—	—	35,9	5,990
40,9	6,66	—	—	39,7	6,097
45,7	7,98	—	—	44,8	6,12
49,8	6,57	49,2 ^o	6,05	—	—
53,8	5,76	52,3	6,48	53,1	6,384
60,9	5,98	61,7	5,99	—	—
68,7	5,55	68,5	6,13	—	—
—	—	69,4	6,80	—	—
72,2	5,57	71,1	5,82	—	—
—	—	77,7	5,98	78,2	7,30
92,0	5,09	93,4	5,81	—	—
100,5	5,41	100,4	5,90	—	—

Hr. Wüllner hat aber aus seinen Beobachtungen geschlossen, dass μ constant sei, und meint selbst, die zu grossen Werthe der tiefen Temperaturen seien Fehler, die vielleicht durch absorbirte Luft hervorgebracht seien.

Ich möchte daher aus der schlechten Uebereinstimmung der drei Beobachtungsreihen keinen Schluss gegen die Anwendbarkeit meiner Methode in den tieferen Temperaturen ziehen; zumal die sich ergebenden Differenzen, einerseits mit Regnault, andererseits mit Wüllner, entgegengesetztes Vorzeichen haben, und ausserdem die negativen Verdünnungswärmen für meine und gegen die Wüllner'schen Zahlen sprechen.

Dagegen ist nicht zu bezweifeln, dass bei den grossen Abweichungen in höheren Temperaturen der Fehler in den mangelhaften Voraussetzungen meiner Methode beruht, weshalb wir jetzt daran gehen wollen, dieselben einer nochmaligen Revision zu unterziehen.

Wir haben also erstens angenommen, das Luft-Wassergemenge folge der Formel:

$$pv = R\theta,$$

also dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz. — Denn nur mit Hülfe dieser Beziehung ist die Formel:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = k \log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}$$

abgeleitet worden.

Zweitens sollte: $k = \frac{c_p - c_v}{c_p}$

für das Gemenge denselben Werth wie für trockene Luft besitzen.

Drittens durfte die Gegenwart von Luft keinen Einfluss haben auf die Spannkraft des Wasserdampfes.

Was zunächst das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz anbetrifft, so zeigt eine kurze Ueberlegung, dass wir vorläufig ohne dasselbe nicht auskommen können. Denn selbst wenn wir eine genauere Beziehung zwischen p , v und ϑ z. B. die van der Waals'sche oder Clausius'sche adoptiren wollten, so hätte das wenig praktischen Werth, da ja sämtliche Daten über die Zahl k eben mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes gewonnen sind. Sowohl die theoretische Berechnung des c_v aus dem c_p , wie sie Clausius ausgeführt hat, als die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von $\gamma = c_p/c_v$ (auch die durch Schallgeschwindigkeit) beruhen eben auf der Poisson'schen Formel für die adiabatische Curve. Es wäre also widersinnig, diese Werthe in eine andere Formel einzusetzen. Wegen dieser Sachlage ist man aber auch berechtigt, die Fehler, die wir durch die Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes machen, als sehr klein anzusehen, weil eben das k dem ungenauen Gesetze gleichsam adaptirt ist, und der Fehler sich deshalb grösstentheils aufheben wird.

Dagegen lässt sich, wie schon die Tabellen ergeben, unsere zweite Voraussetzung in höheren Temperaturen nicht aufrecht erhalten. Wir wollen daher ermitteln, wie man das k des Gemenges aus den entsprechenden Grössen der einzelnen Gase ermitteln kann.

Es werde jetzt nach Clausius c_v mit c , c_p mit c' bezeichnet. Der Index (1) beziehe sich auf das erste Gas (Luft), der Index (2) auf das zweite (Wasserdampf) und (1,2) auf das Gemenge. Schliesslich seien m_1 und m_2 die Mengen der beiden Gase in dem Volumen v .

Dann ist die Wärmemenge, welche dem ersten Gas zugeführt wird, nach dem ersten Hauptsatze:

$$dQ_1 = m_1 c d\vartheta + A p_1 d v_1,$$

wo A das reciproke mechanische Wärmeäquivalent ist.

Da nun:

$$p_1 v_1 = R_1 \vartheta m_1$$

und

$$A R_1 = c_1' - c_1,$$

so ist auch:

$$dQ_1 = m_1 (c_1 + A R_1) d\vartheta - R_1 \frac{\vartheta m_1}{p_1} d p_1,$$

oder:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta} = m_1 c_1' \frac{d\vartheta}{\vartheta} - m_1 (c_1' - c_1) \frac{d p_1}{p_1}.$$

Analog gilt für das zweite Gas:

$$\frac{dQ_2}{\vartheta} = m_2 c_2' \frac{d\vartheta}{\vartheta} - m_2 (c_2' - c_2) \frac{d p_2}{p_2}.$$

Die Summe der linken Seiten ist gleich 0, weil die Ausdehnung adiabatisch geschieht, also:

$$(m_1 c_1' - m_2 c_2') \frac{d\vartheta}{\vartheta} = m_1 (c_1' - c_1) \frac{d p_1}{p_1} - m_2 (c_2' - c_2) \frac{d p_2}{p_2}.$$

Nun ist aber:

$$\frac{d p_1}{p_1} = \frac{d p_2}{p_2},$$

also können wir auch schreiben, wenn $P = p_1 + p_2$:

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{m_1 (c_1' - c_1) + m_2 (c_2' - c_2)}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \frac{dP}{P}$$

oder integriert:

$$\log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{m_1 (c_1' - c_1) + m_2 (c_2' - c_2)}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \log \frac{P_1}{P_2},$$

oder es ist das gesuchte:

$$k_{12} = \frac{m_1 k_1 c_1' + m_2 k_2 c_2'}{m_1 c_1 + m_2 c_2}.$$

Hiernach muss man, um k_{12} zu finden, entweder c und c_1' oder c' und γ für beide Gase kennen. Nun ist γ leider für Wasserdampf noch nicht experimentell bestimmt. Es liegt also nur das c_2 vor, wie es Clausius aus dem Reg-

nault'schen c_2' mit Hilfe gewisser vereinfachender Annahmen berechnet hat. Deshalb habe ich es vorläufig noch unterlassen, die unbequeme Berechnung des k_{12} für jede einzelne der Tabellenbeobachtungen auszuführen. Auch könnte man dieselbe im allgemeinen nur durch Näherung ausführen, weil ja das Mengenverhältniss m_1/m_2 bei den Lösungen erst noch zu bestimmen ist. Um jedoch eine Anschauung von der Grösse der hierdurch eintretenden Correction zu erhalten, habe ich für einige Temperaturen k_{12} mittelst Clausius'scher Zahlen für gesättigte Luft berechnet. Es ist zu bemerken, dass für ungesättigte Dämpfe die Abweichung offenbar kleiner wird.

Während also für trockene Luft ist:

$$k = 0,2884,$$

wird es für gesättigte von:

$$10^\circ = 0,2876, \quad 30^\circ = 0,2848, \quad 50^\circ = 0,2796, \quad 70^\circ = 0,2675.$$

Man sieht also, dass unter 30° die Differenz noch nicht 1 Proc. erreicht, also auch die Spannkrafterniedrigung sich mit analoger Genauigkeit berechnet. Dagegen bei 70° beträgt der Fehler schon über 7 Proc., ist also von derselben Grössenordnung, wie die Unterschiede zwischen Wüllner's und Tamann's Zahlen einerseits und den meinen andererseits. Ich möchte diese Unterschiede daher hauptsächlich auf jenen Fehler in der k -Bestimmung zurückführen. Es würde daraus folgen, dass die Grösse μ bei mir zu schnell, die Grösse λ (siehe die H_2SO_4 -Tabellen) zu langsam steigt, dass sich also negative Verdünnungswärmen vorläufig noch zu gross, positive zu klein ergeben würden, was ich auch durch Rechnung bestätigen konnte.

Was nun endlich den Einfluss der Luft anbetrifft, so ist es eine bekannte von Regnault constatirte Thatsache, dass die Spannkraft der Dämpfe in lufteerfüllten Räumen geringer ist als im Vacuum. Dieses Resultat ist auch theoretisch zu erwarten, da Flüssigkeiten, welche mit Luft in Berührung stehen, stets Luft absorbiren, und ihrerseits die gelöste Luft wie alle gelösten Körper den Druck des Flüssigkeitsdampfes herabsetzen muss. Unserer Berechnung der

Dampfspannungen von Lösungen haben wir aber Spannkraften zu Grunde gelegt, die im Vacuum gemessen sind, und haben angenommen, dass die resultirenden Zahlen ebenfalls für das Vacuum gelten sollten. Wie die Betrachtungen der Hauptformel (1) ergibt, ist diese Annahme nur dann berechtigt, wenn der Einfluss der Luft ein derartiger ist, dass er die Spannung über reinem Wasser einerseits und die über den Lösungen andererseits um gleiche Bruchtheile verringert. Ob dies der Fall ist, wissen wir nicht. Wahrscheinlich ist, dass die Lösungen weniger Luft absorbiren, also auch ihre Spannkraften denen im Vacuum näher kommen. Gross kann der so entstandene Fehler jedenfalls nicht sein, es handelt sich jedenfalls nur um eine Correction der Grösse Δ , also um eine Correction zweiter Ordnung. Immerhin wäre es möglich, dass die berechneten Spannkrafterniedrigungen um ein wenig zu klein ausfallen.

Hiergegen sprechen aber die Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen. Dieselben liegen fast alle in der entgegengesetzten Richtung. Absolut genommen sind dieselben sehr klein, sie überschreiten selten 0,16 mm, doch betragen sie oft mehrere Procente der Spannkrafterniedrigung. Nach den letzten Ueberlegungen sind dieselben schwer zu erklären. Es mag vermessen erscheinen, den Fehler bei einem so ausgezeichneten Beobachter wie Regnault suchen zu wollen. Ich möchte indessen doch zu bedenken geben, dass Regnault seine Lösungen nicht auskochen durfte, um ihre Concentration nicht zu verändern. Dann aber mussten die Lösungen Spuren von Luft enthalten, und es wäre eine schwache Luftspannung mitgemessen worden. Ferner kann es immerhin sein, dass auch Schwefelsäuredämpfe sich bei den Messungen bemerkbar gemacht haben. Es wäre also denkbar, dass alle Regnault'schen Zahlen etwas zu hoch sind. Auch die in der Einleitung erwähnten thermochemischen Berechnungen machen es mir aus ganz anderen Gründen sehr wahrscheinlich, dass wenigstens für die Spannungen der concentrirtesten Lösungen von Regnault zu hohe Zahlen angegeben sind. In der That müssten hier die erwähnten Fehlerquellen am meisten Einfluss haben.

Als Schlussergebniss unserer Betrachtungen und Versuche über die Nebelbildung können wir daher folgendes feststellen:

Das Entstehen von Nebeln in feuchter Luft fällt nicht genau mit dem Eintritt der normalen Sättigung zusammen, sondern mit einer etwas grösseren. Es rührt dies zum Theil daher, dass über convexen Nebelkügelchen grössere Dampfspannung herrscht, als über ebenen Flächen.

Dennoch ist wenigstens mittelbar nach Anbringung einer Correction die Nebelbildung ein empfindliches und genaues Kriterium der Sättigung, wenn man Sorge trägt, dass:

erstens die Luft eine annähernd normale Menge von festen Staubtheilchen enthält; hierzu genügt, dass sie nicht filtrirt und von Zeit zu Zeit erneuert werde.

zweitens die Luft frei ist von irgend welchen Körpern, welche chemische Kräfte auf den Wasserdampf ausüben; als solche sind hauptsächlich feste Salze und Dämpfe von Säuren zu fürchten.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so liefert die adiabatische Abkühlung ein bequemes Mittel, den Sättigungsgrad der Luft, z. B. also den Dampfdruck von Lösungen zu berechnen.

Diese Berechnung liefert bei niederen Temperaturen, also etwa unter 30° C., Werthe der Spannkraftserniedrigungen, welche von Beobachtungsfehlern freier sind, als die directen Messungen mittelst Quecksilberhöhen.

Um aber bei höheren Temperaturen eine ähnliche Genauigkeit erwarten zu dürfen, müsste das Verhältniss der specifischen Wärmen des Wasserdampfes genauer bestimmt sein, als es bisher geschehen ist.

Berlin, im October 1885.