DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXV.

*I. Ueber die Verdampfung von den einzelnen
Theilen einer kreisförmigen freien Oberfläche;
von A. Winkelmann.*

Im Jahre 1882 hat Hr. Stefan¹⁾ theoretisch nachgewiesen, dass die Verdampfungs menge einer Flüssigkeit von einer freien Oberfläche nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, dem Flächeninhalte der Oberfläche proportional ist, sondern einer anderen Grösse, z. B. bei kreisförmigen Oberflächen dem Durchmesser derselben. Die Erklärung dieses theoretischen Resultates ist durch Stefan in den Worten gegeben: „Die nahe dem Rande liegenden Theile der Oberfläche der Flüssigkeit senden viel mehr Dampf aus, als die in der Mitte liegenden. Die Strömungslinien, welche aus der ersteren austreten, divergiren, und die Flächen gleichen Druckes liegen hier näher aneinander, als über der Mitte, aus welcher die Strömungslinien nahezu parallel zu einander austreten.“ Für den Fall einer kreisförmigen Oberfläche ergibt sich nach Stefan, dass die Strömungslinien, in welchen der Dampf aus der Flüssigkeit aufsteigt, Hyperbeln sind, deren gemeinschaftlicher Mittelpunkt mit dem des Kreises zusammenfällt, und deren Brennpunkte in der Peripherie des Kreises liegen.

Hr. Sresnewsky²⁾ hat durch die Beobachtung der Verdampfung an Tropfen gezeigt, dass die Menge der verdampften Flüssigkeit „ungefähr proportional dem Umfange, nicht aber der Oberfläche der Tropfen“ ist. An einer anderen Stelle sagt Sresnewsky, dass die in der Zeiteinheit verdampfte Flüssigkeitsmenge direct proportional der linearen

1) Stefan, Wied. Ann. 17. p. 550. 1882.

2) Sresnewsky, Beibl. 7. p. 888. 1883.

Dimension der verdampfenden Oberfläche ist, ein Resultat, welches eine directe Bestätigung der Stefan'schen Forderung enthält.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht, den Unterschied der Verdampfungsmengen an verschiedenen Stellen der Oberfläche direct nachzuweisen und zu messen.

§ 1. Die Anordnung der Versuche war folgende. Ein cylindrisches Glasgefäß von 7,5 cm Höhe und 6,5 cm innerem Durchmesser war an einer Seite abgeschliffen und das ausgeschnittene Stück durch eine planparallele Glasplatte von 1 cm Breite ersetzt. Diese Einrichtung hatte den Zweck, durch das Glas hindurch mit einem Mikroskop eine in dem Gefäß aufgestellte und mit einer Theilung versehene Röhre zu beobachten. Das Gefäß wurde mit seinem oberen abgeschliffenen Rande horizontal gestellt und dann mit Benzol bis zum Rande angefüllt. Durch eine kleine Mariotte'sche Flasche mit sehr enger Ausflussöffnung, welche einige Millimeter in die Flüssigkeit tauchte, wurde dafür Sorge getragen, dass die verdampfte Flüssigkeit wieder ersetzt wurde. In das so vorgerichtete Gefäß wurden zwei Röhrchen gesetzt, welche eine Millimetertheilung trugen, und welche ebenfalls mit Benzol bis etwa 10 mm vom Ende gefüllt waren. Die Röhrchen ragten gleich weit aus dem Flüssigkeitsniveau heraus; eines stand möglichst genau in der Axe des Gefäßes, das andere nahe am Rande. Ist der Druck des Benzoldampfes am Ende der Röhrchen für beide Röhrchen gleich, so muss die Verdampfung unter sonst gleichen Umständen ebenfalls für beide Röhrchen gleich sein.

Setzt man voraus, dass die Temperatur der Flüssigkeitsoberfläche im cylindrischen Gefässe an allen Stellen die gleiche ist, so wird auch der Dampfdruck an der Oberfläche überall derselbe sein. Da aber nach Stefan die Strömungslinien, in welchen der Dampf aus der Flüssigkeit aufsteigt, nicht einander parallel sind, so sind auch die Flächen gleichen Druckes in verschiedenen Abständen von der Oberfläche nicht dieser parallel; diese Flächen liegen vielmehr in der Nähe des Randes näher aneinander, als über der Mitte.

Infolge dessen wird das Röhrchen, welches in der Nähe des Randes aus der Flüssigkeit hervorragt, an seinem Ende einen kleineren Dampfdruck haben, als das Röhrchen, welches in der Mitte ebenso hoch aus der Flüssigkeitsoberfläche heraussteht. Es wird sich dieses dadurch erkennen lassen, dass aus dem Röhrchen in der Nähe des Randes die schnellere Verdampfung stattfindet.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zweier Beobachtungsreihen wiedergegeben; dieselben wurden mit zwei Mikroskopen mit Mikrometertheilung ausgeführt, welche eine 35-, resp. 25fache Vergrößerung besaßen. Die erste Verticalreihe gibt den Abstand h des Flüssigkeitsniveaus in dem Rohre vom Ende desselben zur Zeit t an, welche in der zweiten Reihe dargestellt ist. Die vierte Reihe gibt den Quotienten $(t_1 - t_0) / (\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0))$, dessen reciproker Werth der in der Zeiteinheit erfolgten Verdampfungs menge proportional ist; die Einheiten sind Minuten und Millimeter.

Tabelle I.

Der Abstand der Rohrenden von der Oberfläche der Flüssigkeit beträgt 2,5 mm.

Rohr in der Mitte			Rohr in der Nähe des Randes			Verhältniss der Verdampfungs- mengen
Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$	Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$	
		$\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$			$\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	
10,643	8 ^h 42'	8,32	10,288	8 ^h 42'	7,65	1,09
11,063	9 20	11,04	10,760	9 20	10,12	1,10
11,346	9 56		11,080	9 56		
11,571	10 24	11,04	11,380	10 24	10,58	1,04
12,000	11 21	9,62	11,844	11 21	9,15	1,05
12,417	12 10		12,288	12 10		

Die Beobachtungen zeigen, dass in der That die Verdampfung in der Nähe des Randes schneller erfolgt, als in der Mitte, wie die Stefan'sche Theorie es verlangt. Indess sind die Unterschiede nach dem Obigen nur gering, dieselben bewegen sich zwischen 4 und 10 Proc. Eine Rechnung, auf welche ich später zurückkommen werde, ergibt, dass die Theorie bedeutend grössere Unterschiede verlangt. Daher war zu vermuthen, dass die Versuchsanordnung den theore-

tischen Voraussetzungen nicht entspricht. Die Röhrrchen, welche aus der Flüssigkeit hervorragen, bringen durch die Capillaranziehung eine Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche und damit nothwendig eine Verzerrung der Strömungslinien hervor. Dazu kommt noch, dass die Wandstärke der Röhrrchen von grossem Einfluss auf die Verdampfung aus denselben sein muss. An dem Ende der Röhrrchen kann nur durch Diffusion der seitlich vorbeistreichenden Dampfmolecüle in den oberhalb der Röhre gelegenen Raum ein Dampfdruck sich bilden, abgesehen von den Dämpfen, welche aus dem Röhrrchen selbst aufsteigen. Alle diese Umstände wirken dahin zusammen, dass am Ende der Röhrrchen ein anderer Dampfdruck herrscht, als derjenige ist, welcher ohne Anwesenheit der Röhrrchen an demselben Orte sein würde.

§ 3. Es wurden deshalb die Röhrrchen aus der Flüssigkeit entfernt und dieselben umgekehrt, d. h. mit dem offenen Ende nach unten über der Flüssigkeit in einem bestimmten Abstände von deren Oberfläche aufgestellt. Die Röhrrchen sind so enge (etwa 0,5 mm Durchmesser), dass die zu verdampfende Flüssigkeit nicht herabsinkt. Um aber über die Zulässigkeit einer derartigen Anordnung sicheren Aufschluss zu erhalten, wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit in zwei Röhrrchen beobachtet, von denen das eine das offene Ende nach unten, das andere nach oben hatte, ohne dass eine sonstige Einwirkung durch eine verdampfende Flüssigkeit stattfand. Es zeigte sich in der That, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit in beiden Röhrrchen die gleiche ist, wie folgende zwei Versuchsreihen beweisen.

Tabelle II.

Rohr umgekehrt			Rohr aufrecht			Verhältniss der Ver- dampfungs- mengen
Abstand in mm h	Zeit t	$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}$	Abstand in mm h	Zeit t	$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}$	
21,658	9 ^b 23 ^m	6,15	21,140	9 ^b 24 ^m	6,33	1,03
22,254	10 43,5		22,700	10 43,5		
22,324	10 52	5,53	22,760	10 52	5,48	0,99
22,794	11 51		23,228	11 51		

Aus dem Verhältniss der Verdampfungsmengen, welches in der letzten Verticalreihe mitgetheilt ist, ergibt sich, dass die Verdampfung in beiden Röhren gleich schnell vor sich geht; die beobachteten Unterschiede von 3, resp. 1 Proc. liegen in beiden Reihen nach entgegengesetzten Seiten und sind an sich so klein, dass sie durch Beobachtungsfehler erklärt werden können. Durch die vorstehenden Versuche ist somit erwiesen, dass die oben erwähnte Anordnung zulässig ist, dass also die Verdampfungsröhren, wenigstens in den hier benutzten Dimensionen, mit ihrem offenen Ende nach unten aufgestellt werden dürfen.

Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Versuche beziehen sich auf dasselbe Gefäss, welches schon früher benutzt wurde, von 6,5 cm Durchmesser. Die Röhrchen waren umgekehrt und hatten mit ihrem offenen Ende 2 mm Abstand von der Oberfläche der Flüssigkeit.

Tabelle III.

Rohr in der Mitte			Rohr in der Nähe des Randes			Verhältniss der Ver- dampfungs- mengen
Abstand in mm h	Zeit t	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}$	Abstand in mm h	Zeit t	$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}$	
13,088	4 ^h 7,5 ^m		12,500	4 ^h 7,5 ^m		
13,411	50,0	9,93	12,948	50,0	7,46	1,33
13,788	5 40,0	9,75	13,460	5 40,0	7,39	1,32

Nach diesen Versuchen verdampfen in dem Rohre, welches in der Nähe des Randes aufgestellt ist, 32 bis 33 Proc. mehr, als in dem Rohre über der Mitte. Es ist hierdurch die Richtigkeit der Stefan'schen Darstellung, nach welcher von einer kreisförmigen Oberfläche in der Nähe des Randes eine stärkere Verdampfung stattfindet, als in der Mitte, direct nachgewiesen. Um einen Aufschluss zu gewinnen über den Einfluss, der die Benzoloberfläche auf die Grösse der Verdampfung in dem Rohre ausübt, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher gleichzeitig in einem dritten Röhrchen die freie Verdampfung beobachtet wurde. Es ergaben sich folgende Resultate für den Ausdruck:

$$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}.$$

Rohr in der Mitte über der Benztoberfläche	Rohr in der Nähe des Randes der Benztoberfläche ¹⁾	Rohr frei aufgestellt
20,2	14,2	5,86

Die freie Verdampfung geht also in dem vorliegenden Falle mehr als zwei-, resp. dreimal so schnell vor sich, als in den Röhren, welche in einem Abstände von 2 mm über der Benztoberfläche sich befanden.

§ 3. Nach Stefan ist das auf die Einheit des Querschnittes reducirte Dampfvolumen, welches in der Zeiteinheit aus dem Rohre verdampft, gleich:

$$v = \frac{k}{h} \log \text{nat} \frac{P - p''}{P - p'}$$

Es bedeutet hier k den Diffusionscoefficienten des Dampfes und der Luft, h den Abstand der Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre an dem offenen Ende derselben, P den Druck der äusseren Atmosphäre, p' den Partialdruck des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre, p'' den Partialdruck des Dampfes an dem freien Ende der Röhre. Da sämtliche Grössen bis auf p'' als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, lässt sich p'' aus der obigen Gleichung mit Hülfe der Beobachtungen ableiten.

Ferner ist von Stefan, wie schon bemerkt, nachgewiesen, dass die Strömungslinien, in welchen der Dampf aus einer kreisförmigen Flüssigkeitsoberfläche aufsteigt, Hyperbeln sind, deren gemeinschaftlicher Mittelpunkt mit dem des Kreises zusammenfällt, und deren Brennpunkte in der Peripherie des Kreises liegen. Diese Hyperbeln werden, wie sich leicht zeigen lässt, von Ellipsen rechtwinklig geschnitten, deren Brennpunkte ebenfalls in der Peripherie des Kreises liegen. Die so bestimmten Ellipsen stellen daher die Linien gleichen Druckes dar. Es lässt sich deshalb der Partialdruck des Dampfes in einem gegebenen Abstände (in dem Versuche

1) Die Axe des Rohres stand 0,75 cm vom Rande. Das Gefäss, welches mit Benzol gefüllt war, hatte einen Durchmesser von 12 cm. Die Enden der beiden oben zuerst genannten Rohre hatten einen Abstand von 2 mm von der Benztoberfläche.

war derselbe 2 mm) von der Oberfläche der Flüssigkeit für alle Orte berechnen, wenn man diesen Druck für einen Ort als bekannt voraussetzt, und wenn ferner der Druck des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit gegeben ist. Die erste Bedingung ist durch den Versuch als erfüllt zu betrachten, und man würde daher aus dem beobachteten Partialdrucke über der Mitte der Flüssigkeit den betreffenden Druck in der Nähe des Randes berechnen und mit dem dort beobachteten Partialdrucke vergleichen können, wenn der Druck des Dampfes an der freien kreisförmigen Oberfläche der Flüssigkeit bekannt wäre. Das letztere ist aber nicht der Fall; denn durch die starke Verdampfung tritt eine beträchtliche Abkühlung der ganzen Flüssigkeitsmasse ein, wie sich unmittelbar durch ein Thermometer nachweisen lässt, die Temperatur der Oberfläche lässt sich aber hierbei nicht ermitteln. Auf dem angegebenen Wege kann man daher eine numerische Vergleichung der Beobachtung mit der Theorie nicht durchführen. Indess lässt sich die folgende Consequenz durch die Beobachtung prüfen. Wie schon erwähnt, liefern Ellipsen, deren Brennpunkte in der Peripherie des Kreises liegen, Linien gleichen Dampfdruckes. Stellt man daher in der Mitte über der zu verdampfenden Flüssigkeit und in der Nähe des Randes zwei Röhren mit der gleichen Flüssigkeit so auf, dass die Enden der Röhren in einer der gedachten Ellipsen liegen, so muss unter sonst gleichen Umständen die Verdampfungsgeschwindigkeit in beiden Röhren gleich sein.

Aus der Gleichung der Ellipse:

$$\frac{x^2}{b^2 + c^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

in welcher b die halbe kleine Axe, c den halben Abstand der beiden Brennpunkte bezeichnet, folgt unmittelbar:

$$y = \pm b \sqrt{1 - \frac{x^2}{b^2 + c^2}}.$$

Stellt daher b den Abstand der Verdampfungsröhre von der Oberfläche in der Mitte der letzteren dar, so ist der Abstand der zweiten Röhre, welche um x von der Mitte entfernt ist, gleich y zu wählen, damit kein Unterschied in der Ver-

dampfung der beiden Röhren eintritt. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Versuche geben die entsprechenden Beobachtungen wieder.

Tabelle IV.

I.			II.			Verhältniss der Verdampfungs- mengen
Röhre in der Mitte. Abstand des Endes von der Oberfläche = 9,3 mm			Röhre in der Nähe des Randes. Die Axe der Röhre steht 8,5 mm vom Rande. Abstand des Endes von der Oberfl. = 5,3 mm			
Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	
12,571	9 ^h 38 ^m	6,73	12,740	9 ^h 38 ^m	8,00	0,84
13,171	10 30	6,70	13,240	10 30	7,63	0,87
13,628	11 11	6,67	13,640	11 11	7,87	0,86
14,257	12 11		14,188	12 11		

Die kreisförmige Oberfläche hatte einen Radius von 60 mm. Setzt man in der obigen Gleichung:

$$c = 60, \quad x = 51,5, \quad b = 9,3,$$

so findet man $y = 4,92$.

Die Versuche beweisen, dass in der Röhre (II) in der Nähe des Randes weniger verdampft, als in der Röhre (I) über der Mitte. Dabei steht die Röhre (II) 5,3 mm von der Oberfläche, während nach der Rechnung schon in einem Abstände von 4,92 mm von der Oberfläche der Dampfdruck jenem über der Mitte in dem Abstände von 9,3 mm gleich ist. Der Abstand 9,3 wurde vom Rande des Gefässes an gemessen, und da die Flüssigkeit verdampft, so tritt trotz des Nachfüllens mittelst einer Mariotte'schen Flasche doch sehr leicht eine kleine Vertiefung ein; es ist deshalb die Angabe 9,3 etwas zu klein. Setzt man, um diesem Umstande sicher genügend Rechnung zu tragen, $b = 10,3$, so wird $y = 5,49$. Hatte aber das Rohr I den Abstand 10,3 mm von der Oberfläche der Flüssigkeit, so hatte das Rohr II einen solchen von 6,3 mm. In jedem Falle stand also die Röhre am Rande weiter von der Oberfläche ab, als die Rechnung verlangte, und deshalb hätte, wenn keine sonstigen störenden Einflüsse vorhanden waren, die Differenz in den Verdunstungsmengen der beiden Röhren den entgegengesetzten Sinn haben müssen, wie thatsächlich der Fall war.

Noch in anderer Art lässt sich eine Vergleichung der Versuchsergebnisse mit der theoretischen Berechnung durchführen. Gleichzeitig mit den Versuchen der Tab. IV wurde in einer dritten Röhre die freie Verdampfung des Benzols beobachtet. Es ergab sich hier:

$$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)} = 6,61.$$

Dieser Werth ist nur wenig kleiner als 6,70, welcher sich für die Mitte der Röhre ergeben hatte. Daraus darf man schliessen, dass die Röhre in der Mitte, welche 9,3 mm von der Oberfläche abstand, nahezu an ihrem offenen Ende den Dampfdruck Null hatte. Setzt man dies voraus, so lässt sich der Dampfdruck berechnen, welcher an dem offenen Ende der Röhre in der Nähe des Randes herrschte. In der allgemeinen Gleichung:

$$v = \frac{k}{h} \log \text{nat} \frac{P - p''}{P - p'}$$

ist für die Röhre I $p'' = 0$ zu setzen; man hat daher aus den Beobachtungen:

$$\log \frac{P}{P - p'} = \frac{a}{6,70} \text{ für die Röhre I,}$$

$$\log \frac{P - p''}{P - p'} = \frac{a}{7,83} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{II.}$$

Es war $P = 750,4$ mm;

$p' = 55,5$ mm (aus den Beobachtungen Regnault's durch Interpolation entsprechend der Temperatur $13,3^\circ$ berechnet).

a ist eine Constante.

Aus den obigen Gleichungen folgt:

$$p'' = 8,3 \text{ mm.}$$

Statt dieses Druckes p'' sollte nach der Theorie nahezu der Druck Null vorhanden sein.

Die Versuche ergeben daher keine numerische Uebereinstimmung mit der Theorie Stefan's; die Ursache hierfür liegt aber wahrscheinlich nicht in einem Mangel der Theorie, sondern in der Unvollkommenheit der Versuche, die nur dann eine völlige Uebereinstimmung liefern können, wenn die Stromlinien keine Verzerrung erleiden. Eine solche Verzerrung ist aber schon durch die Einführung eines Körpers in

den von den Strömungslinien beanspruchten Raum nothwendig gegeben, ganz abgesehen davon, dass auch Luftströmungen, wenn auch nur sehr schwacher Natur, hier in einem bestimmten Sinne mitgewirkt haben können. Jedenfalls ist durch die vorliegenden Versuche das allgemeine Resultat Stefan's, nach welchem die Verdampfung an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden und am Rande beträchtlich grösser, als in der Mitte ist, vollkommen bestätigt.

Jena, im August 1888.

II. *Ueber die specifische Wärme einiger fester organischer Verbindungen; von H. Hess.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1–4.)

So zahlreich die Bestimmungen der specifischen Wärme flüssiger organischer Verbindungen sind, so wenig sind die festen organischen Körper in dieser Richtung untersucht, und besonders die Frage der Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ist, mit einzelnen Ausnahmen, für diese Substanzen ganz übergangen.

De Heen¹⁾ gibt für einige derselben die specifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen, und ausser dieser Mittheilung ist mir nur noch eine Arbeit von A. Battelli²⁾ bekannt, in welcher die specifische Wärme von Paraffin, Naphtalin etc. als Function der Temperatur aufgestellt wird. Durch Hrn. Prof. E. Wiedemann angeregt, habe ich eine Reihe von Körpern bezüglich der Abhängigkeit ihrer specifischen Wärme von der Temperatur untersucht.

Zur Bestimmung der specifischen Wärmen diene das Bunsen'sche Eiscalorimeter in der von Schuller und Wartha³⁾ angegebenen Aufstellungsweise; nur wurde die beim Schmelzen

1) De Heen, Bull. de l'acad. roy. belg. 5. 1883.

2) A. Battelli, Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti. (6) 3. 1885.

3) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 359. 1877.