sie durch Einwirkung von Kalikalk erzeugt werden kann. In diesem Falle bestände der Wallrath nur aus vier zusammengesetzten Aetherarten, nämlich aus:

IV. Ueber die Elasticitätskräfte der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen im Vacuo und in Gasen; und über die Spannung der Dämpfe aus gemengten oder geschichteten Flüssigkeiten;
von Hrn. V. Regnault.

(*Compt. rend. T. XXXIX. p. 301, 345 et 397.*)

Nach den Ideen, die ich mir über die Entstehungsweise der Arbeit in den durch elastische Flüssigkeiten bewegten Maschinen gemacht habe, würde die bewegende Arbeit, welche durch die Entspannung (*détente*) irgend einer elastischen Flüssigkeit erzeugt wird, immer proportional seyn dem Wärmeverlust, welchen diese Flüssigkeit in denjenigen Theil der Maschine erleidet, wo die Arbeit geschieht.

In den letzten Jahren haben mehr ausgezeichnete Mathematiker gesucht, dies Princip aus abstracten, auf mehr oder weniger wahrscheinliche Hypothesen gestützten Betrachtungen abzuleiten. Meinerseits habe ich mich seit langer Zeit bemüht, experimentelle Data zu sammeln, mit Hülfe derer man die theoretische Bewegungsarbeit, welche irgend eine elastische Flüssigkeit bei Erleidung einer bestimmten Volumsveränderung erzeugt, so wie die in Folge dieser Veränderung latent werdende Wärmemenge *a priori* berechnen könnte. Unglücklicherweise sind diese Data sehr

zahlreich und die meisten können nur durch äußerst feine und schwierige Versuche bestimmt werden.

Eine unmittelbare Folgerung aus dem obigen Principe ist: *Sobald zwei elastische Flüssigkeiten von verschiedener Natur gleiche Arbeitsgrößen hervorbringen, müssen sie gleiche Wärmemengen verlieren.*

Um dieses aus dem allgemeinen Princip hergeleitete Gesetz einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, muß man kennen: 1) die gesammte Wärmemenge, welche die verschiedenen elastischen Flüssigkeiten bei einem bestimmten Temperatur- und Druck-Zustand einschließen; 2) die Beziehungen, welche für eine selbe Masse dieser verschiedenen Flüssigkeiten Temperatur und Druck verknüpfen. Vor allem wichtig ist die Kenntniss dieser Elemente bei den leicht condensirbaren Dämpfen, welche bisjetzt noch die einzigen elastischen Flüssigkeiten sind, die in Maschinen angewandt werden.

In meinen früheren Abhandlungen, die den 21. Band der *Mémoires de l'Académie des Sciences* bilden ¹⁾, veröffentlichte ich die Resultate meiner Versuche über die Spannkraft des bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Wasserdampfs und über die gesammte Wärmemenge, welche dieser gesättigte Dampf unter verschiedenem Drucke einschließt. In den seitdem der Akademie vorgelegten Abhandlungen, welche in Zukunft vollständig in deren *Mémoires* werden veröffentlicht werden, gebe ich die Wärmecapacitäten unter constantem Druck für eine große Zahl permanenter Gase und überhitzter Dämpfe, so wie auch die Wärmeveränderungen, welche die permanenten Gase erleiden, wenn sie unter bestimmten Bedingungen entspannt werden.

Heute beabsichtige ich die Akademie mit Versuchen zu unterhalten, die ich bei verschiedenen Temperaturen über die Spannkraft gesättigter Dämpfe, anderer als Wasserdämpfe, angestellt habe. Ich werde die Resultate zahl-

1) Die meisten derselben sind in diesen Annalen mitgetheilt. Siehe die Registerbände. P.

reicher Versuche hinzufügen, die ich zum Studium des Phänomens der Verdampfung im Vacuo und in Gasen unternommen habe, eines Phänomens, über welches die Wissenschaft nur noch schwankende Angaben besitzt, hergeleitet aus sehr wenigen und noch dazu sehr unsicheren Versuchen.

Obwohl die meisten dieser Arbeiten schon zwischen 1813 und 1850 ausgeführt worden sind, so habe ich doch die Veröffentlichung derselben verschoben, in der Hoffnung sie zu vervollständigen. Allein gegenwärtig, da mehrere Physiker sich mit demselben Gegenstand beschäftigen, bin ich genöthigt, wenigstens einen kurzen Abriss der Resultate zu geben, zu denen ich bis jetzt gelangt bin. Ich werde diesen Abriss in fünf Theile zerfallen.

Der erste enthält die Resultate über die Spannkkräfte gesättigter Dämpfe von einer gewissen Anzahl solcher Flüssigkeiten, die leicht im Zustande der Reinheit und in großer Menge zu erhalten sind, deren Preis auch nicht *a priori* die Anwendung derselben in Maschinen ausschließt.

In dem zweiten beschäftige ich mich mit den Spannkkräften von Salzlösungen und deren Anwendung auf das Studium verschiedener Phänomene der Physik und Molecularchemie.

In dem dritten studire ich die Phänomene der Verdampfung von Flüssigkeiten in Gasen.

Der vierte enthält die Resultate meiner Versuche über die Spannkkräfte von Dämpfen, welche von gelösten oder geschichteten flüchtigen Flüssigkeiten im Vacuo geliefert werden.

Im fünften endlich gebe ich die Resultate von Versuchen, welche ich gemacht habe, um zu entscheiden, ob die Spannung eines Dampfes im Vacuo abhängig sey oder nicht von dem starren oder flüssigen Zustand des Körpers, welcher ihn geliefert hat.

Erster Theil. — Spannkkräfte gesättigter Dämpfe im Vacuo.

Ich werde mich nicht dabei aufhalten, die Verfahrensarten zu beschreiben, die ich zur Bestimmung der Spann-

kräfte gesättigter Dämpfte im Vacuo angewandt habe. Diese Verfahrungsweisen sind ähnlich denen, welche ich beim Wasserdampf angewandt und in den *Mémoires de l'Académie* ausführlich beschrieben habe.

Die Gränzen, die ich für diesen Abriss mir zu stecken genöthigt bin, erlauben mir eben so wenig die unmittelbaren Resultate meiner sehr zahlreichen Bestimmungen zu geben. Ich lege der Akademie ein Blatt vor, welches die Curven enthält, die nach der Gesammtheit meiner Versuche construirt sind. Ich begnüge mich die Spannkräfte von 10 zu 10 Grad für die folgenden Flüssigkeiten zu geben, die ich zwischen den weitesten Gränzen untersucht habe. Es sind Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpenhinöl.

Spannkraft des Alkoholdampfs.

— 21°	^{mm} 3,12	20°	^{mm} 44,0	70°	^{mm} 539,2	120°	^{mm} 3207,8
— 20	3,34	30	78,4	80	812,8	130	4331,2
— 10	6,50	40	134,10	90	1190,4	140	5637,7
0	12,73	50	220,3	100	1685,0	150	7257,8
10	24,08	60	350,0	110	2351,8	152	7617,3

Spannkraft des Aetherdampfs.

— 20°	^{mm} 69,2	20°	^{mm} 434,8	60°	^{mm} 1730,3	100°	^{mm} 4920,4
— 10	113,2	30	637,0	70	2309,5	110	6249,0
0	182,3	40	913,6	80	2947,2	116	7076,2
10	286,5	50	1268,0	90	3899,0		

Spannkraft des Schwefelkohlenstoffdampfs.

— 16°	^{mm} 58,8	30°	^{mm} 434,6	80°	^{mm} 2030,5	130°	^{mm} 6260,6
— 10	79,0	40	617,5	90	2623,1	136	7029,2
0	127,3	50	852,7	100	3321,3		
10	199,3	60	1162,6	110	4136,3		
20	298,2	70	1549,0	120	5121,6		

Spannkraft des Chloroformdampfs.

Durch die Spannung im Vacuo.		Durch die Methode des Siedens.					
+ 10°	^{mm} 130,4	36°	^{mm} 313,4	70°	^{mm} 976,2	110°	^{mm} 3020,4
20	190,2	40	364,0	80	1367,8	120	3818,0
30	276,1	50	524,3	90	1811,5	130	4721,0
36	342,2	60	738,0	100	2354,6		

Spannkraft des Terpenthinöldampfs.

	mm		mm		mm		mm
0°	2,1	60°	26,9	120	257,0	180°	1225,0
10	2,3	70	41,9	130	347,0	190	1514,7
20	4,3	80	61,2	140	462,3	200	1865,6
30	7,0	90	91,0	150	604,5	210	2251,2
40	11,2	100	134,9	160	777,2	220	2690,3
50	17,2	110	187,3	170	989,0	222	2778,5

Diese Resultate wurden erhalten sowohl durch Bestimmung der Spannkraft im Vacuo, als auch durch Messung der Temperatur, welche der Dampf der unter dem Druck einer künstlichen Atmosphäre siedenden Flüssigkeit darbietet. Die erste Methode wurde bei niederen Temperaturen befolgt, die zweite ausschließlich bei höheren. In allen Fällen richtete man es so ein, daß die von beiden Methoden gelieferten Curven der Spannkraft einen gemeinschaftlichen Theil darboten, nach welchem sich ihre Coincidenz beurtheilen liefs. Schon in meiner Abhandlung über die Spannkraft des Wasserdampfs habe ich gezeigt, daß diese Coincidenz beim Wasser vollkommen ist, indem die beiden Methoden durchaus einerlei Resultate geben. Ich habe gefunden, daß dasselbe auch von anderen flüchtigen Flüssigkeiten gilt, vorausgesetzt sie seyen vollkommen rein. Sobald sie aber einen, selbst äußerst kleinen Antheil einer anderen flüchtigen Substanz enthält, geben die beiden Methoden verschiedene Werthe für die Spannkraft des Dampfs bei derselben Temperatur. Man hat hiedurch ein ungemein empfindliches Mittel für die Beurtheilung der Homogenität einer flüchtigen Substanz.

Es ist leicht den Schwefelkohlenstoff im Zustande der Reinheit zu erhalten, nicht so den Alkohol und den Aether. Was das Chloroform betrifft, so enthält es, mit welcher Sorgfalt man es auch bereite, immer mehr Substanzen beigemengt, von denen man es unmöglich durch bruchweise Destillationen trennen kann, selbst wenn man mit großen Massen arbeitet. Man erhält ungleiche Spannkraft und merklich verschiedene Dichtigkeiten für den Dampf, je nachdem man mit den ersten oder den letzten Producten der

Destillation arbeitet. Auch hat mir das Chloroform bei einer und derselben Temperatur beständig verschiedene Werthe für seine Spannkraft gegeben, je nachdem dieselbe nach der einen oder anderen Methode bestimmt war. Dieser Umstand ist leicht aus der vorstehenden Tafel zu ersehen, welche nur eine einzige Reihe der von mir mit dem Chloroform gemachten Versuche enthält.

Gewisse Flüssigkeiten modificiren ihre Molecular-Constitution, wenn man sie lange Zeit unter hohem Drucke kochen läßt. Oft geschieht es, daß man für den Siedpunkt der Flüssigkeit unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre am Ende einer Versuchsreihe nicht denselben Werth findet wie zu Anfang derselben. Das Terpenthinöl liefert davon ein merkwürdiges Beispiel. Eine bedeutende Menge desselben (30 bis 40 Liter), die man unter dem Druck von 7 bis 8 Atmosphären mehrere Stunden kochen lassen, verwandelte sich dadurch fast vollständig in eine flüssige Materie, die unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre bei 230° C. kochte. Ich hatte diese modificirte Flüssigkeit bei Seite gestellt, um ihre Natur zu bestimmen, aber aus Versehen wurde sie verschüttet.

Andere Flüssigkeiten scheinen sogar Molecular-Modificationen zu erleiden, die sie durch die Dampfspannungen zu erkennen geben, wenn man sie lange Zeit in hermetisch verschlossenen Röhren stehen läßt. Der Aether bietet davon ein sonderbares Beispiel; ich werde bei anderer Gelegenheit darauf zurückkommen.

Schließlich bemerke ich, daß die Methode des Siedens in künstlichen Atmosphären, wenn die Thermometer in dem Dampfe hängen, bei homogenen Flüssigkeiten *nothwendig* genaue Resultate liefert, sobald der wirkliche Druck genau gemessen ist; denn durch diese Methode bestimmt man ja den Punkt 100 an den Thermometern. Handelt es sich aber um Lösungen fixer Substanzen in flüchtigen Flüssigkeiten oder um ein Gemenge mehrerer ungleich flüchtiger Flüssigkeiten, so kann die Spannung sehr verschieden seyn, wenn man sie, um mich so auszudrücken, im *statischen*

Zustand misst, wobei der Dampf und die flüchtige Flüssigkeit beide in ein Mittel von unveränderter Temperatur getaucht sind, oder, wenn man sie im *dynamischen Zustand*, d. h. unter dem Einfluß einer den Apparat durchdringenden Wärmefluth bestimmt, wobei die Flüssigkeit die die Verdampfung bewirkende Wärme empfängt, während der Dampf erkältenden Ursachen unterworfen ist, die eine theilweise Verdichtung desselben veranlassen. Die Gränzen, die ich mir bei diesem Auszug zu setzen genöthigt bin, erlauben nicht, diese Betrachtungen weiter zu entwickeln.

Zweiter Theil. — Siedpunkte von Salzlösungen.

Jedermann weiß, daß Salzlösungen, unter demselben Druck, eine höhere Temperatur zum Sieden erfordern als reines Wasser. Bei einem und demselben Salze ist der Temperatur-Ueberschuß desto größer, je beträchtlicher der Antheil des gelösten Salzes ist. Die löslichen Substanzen haben nicht alle in gleichem Grade die Fähigkeit den Siedpunkt des Wassers, worin sie gelöst sind, bei gleichem Gewichte zu verzögern. Diese Fähigkeit hängt nicht bloß von ihrer Löslichkeit ab, sondern scheint hauptsächlich aus einer speciellen Verwandtschaft der Substanz zum Wasser hervorzugehen.

Rudberg hat die sehr sonderbare Beobachtung gemacht, daß, wenn concentrirte Salzlösungen bei viel höheren Graden als 100° C. unter dem gewöhnlichen Luftdruck im Sieden gehalten werden, ihre Dämpfe dennoch nur die Temperatur des Dampfes von reinem, unter demselben Drucke siedenden Wasser besitzen. Rudberg hat an den mannigfaltigsten Lösungen und mit sehr genauen Instrumenten eine große Anzahl von Versuchen gemacht. Die Resultate, welche er erhielt, können nicht bezweifelt werden. Die Folgerung, welche dieser geschickte Physiker daraus zog, ist nachstehende: *Welch eine Temperatur auch eine Lösung beim Sieden annehmen mag, so besitzt der Dampf doch stets dieselbe Temperatur, wie wenn er sich aus reinem Wasser entwickelte; oder anders gesagt, er zeigt die Temperatur,*

bei welcher die Spannung dieses Dampfs, bei Sättigung im Vacuo, dem Drucke das Gleichgewicht hält, unter welchem das Sieden geschieht. Dieser Schluss muß natürlich nicht bloß von den Salzlösungen gelten, mit denen Rudberg experimentirte, sondern auch von allen Lösungen von Substanzen, die bei der Temperatur des Siedens fix sind, in einer flüchtigen Flüssigkeit.

Es hält nicht schwer, sich von der Thatsache Rechenschaft zu geben, daß eine Salzlösung bei höherer Temperatur sieden müsse als die flüchtige Flüssigkeit allein. Man begreift nämlich, daß, sobald eine reine flüchtige Flüssigkeit der Wirkung der Wärme unterworfen wird, ihre Molecule zur Annahme des Dampfzustandes nur den äußeren Druck, dem sie unterworfen sind, und die Adhärenz oder specielle Affinität, welche diese Molecule zu den ähnlichen, flüssig gebliebenen Moleculen besitzen, zu überwinden haben. Bei einer Salzlösung dagegen müssen die Molecule, welche den Dampfzustand annehmen, überdies die Anziehung, welche die Theilchen der gelösten Substanz auf sie ausüben, überwinden, eine Anziehung, die insgemein bedeutender ist, als die von den ähnlichen Theilchen herrührende. Es ist also zur Dampfentwicklung nothwendig, daß das flüssige Mittel eine höhere Temperatur annehme, als wenn es bloß aus der flüssigen Substanz zusammengesetzt ist.

Allein so deutlich begreife ich nicht wie der Dampf im Moment, wo er sich aus der Flüssigkeit entwickelt, eine viel niedrigere Temperatur besitzen kann als die letzten Flüssigkeits-Schichten, durch welche er gegangen ist. Ich gebe zu, daß der Dampf, im Moment, wo er inmitten der Flüssigkeit entsteht, eine viel bedeutendere Spannkraft besitze, als welche dem äußeren Druck das Gleichgewicht hält, weil er diesen und außerdem die Anziehungskraft der Salztheilchen überwinden muß. Allein so wie dieser Dampf sich zur Blase, die in der Flüssigkeit aufsteigt, versammelt hat, muß er sich entspannen (*détendre*) und nur die Spannkraft behalten, die er nothwendig hat, um dem
hy-

hydrostatischen Druck an der flüssigen Schicht, wo er sich in diesem Moment befindet, und der Capillar-Anziehung der flüssigen Wände der Blase, die mit Vergrößerung der Blase abnimmt, zu überwinden. Ich gebe zu, daß in Folge dieser successiven Ausdehnung (*detente*) die Temperatur sinken muß; allein da die Blase von der heißeren Flüssigkeit umgeben ist, so muß diese beständig die Wärme liefern, die bei der Ausdehnung verschwindet, und die Blase muß beim Austreten aus der Flüssigkeit, beinahe mit dieser im Temperatur-Gleichgewicht seyn.

Um das Rudberg'sche Gesetz zu erklären, muß man annehmen, daß der Dampf, so lange er sich inmitten der siedenden Flüssigkeit befindet, vermöge der Anziehung der Salztheilchen, eine größere Dichtigkeit besitzt als bei derselben Temperatur dem auf ihn ausgeübten hydrostatischen Druck entspricht, und daß er seine normale Dichte erst in dem Moment annimmt, wo er sich aus der Flüssigkeit entwickelnd, dieser Wirkung entzogen wird. Der Dampf erlitte alsdann eine plötzliche Ausdehnung, welche den Wärme-Ueberschuß latent machte und ihn *genau* auf die Temperatur zurückführte, wo seine Spannkraft dem atmosphärischen Druck das Gleichgewicht hält.

Allein andererseits muß man annehmen, daß dieser Dichtigkeits-Ueberschuß verbleibt, welch ein Volum die Blase beim Aufsteigen in der Flüssigkeit auch erlangen möge; denn ich habe mich überzeugt, daß die Temperatur des Dampfes dieselbe ist, man mag die Lösung schnell oder langsam sieden lassen, daß sie auch dieselbe ist, wenn die Flüssigkeit eine große Höhe über dem erhitzten Boden hat, obwohl im letzteren Fall die Blasen oft ein sehr bedeutendes Volum erlangen, ehe sie an der Oberfläche der Flüssigkeit platzen.

Zur Erklärung der großen Temperatursenkung, welche der Dampf im Moment des Entweichens aus einer siedenden, sehr mit gewissen Salzen beladenen Lösung erleiden würde, müßte man andererseits, — wenn man meine Resultate über die bei Expansion der elastischen Flüssigkeiten latent wer-

dende Wärmemenge zugiebt, — in der Blase, so lange sie inmitten der Flüssigkeit verweilt, einen sehr bedeutenden Compressions-Ueberschuß voraussetzen, einen viel höheren als man vernünftigerweise annehmen kann.

Uebrigens habe ich einige Versuche gemacht um zu erfahren, ob die von Rudberg beobachtete Thatsache aus einem allgemeinen Gesetze hervorgehe, wie er es angiebt, oder ob sie einfach den Umständen zugeschrieben werden müsse, unter denen er seine Versuche anstellte.

Zuvörderst wollte ich wissen, ob die Thatsache sich noch mit derselben Constanz einstelle, wenn man die Salzlösungen unter sehr von dem gewöhnlichen Luftdruck abweichenden Drucken sieden lasse, denn Rudberg stellte alle seine Versuche unter dem ersteren Druck an. Ich bediente mich dazu des kleinen kupfernen Dampfkessels, mittelst dessen ich meine ersten Bestimmungen der Spannkraft des Wasserdampfs ausführte ¹⁾). Durch den Deckel dieses Kessels gehen vier unten hermetisch verschlossene Röhren, von denen zwei in die siedende Flüssigkeit hinabreichen, die beiden anderen aber in dem Dampfe enden. Diese Röhren enthalten etwas Quecksilber, in welches die Behälter von Thermometern tauchen, die somit vor dem inneren Druck geschützt sind. Die Entwicklungsröhre des Kessels führt zu einem Kühlgefäfs, in welchem sich der Dampf verdichtet und diefs Kühlgefäfs ist seinerseits verbunden mit einem grofsen Luftbehälter, in welchem man den Druck nach Belieben abändern kann.

In den Kessel brachte ich concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und liefs sie unter verschiedenen Drucken sieden, bald geringeren, bald gröfseren als der gewöhnliche der Atmosphäre. Ich las die Temperatur gleichzeitig sowohl an dem im Dampf, als an den in der Lösung steckenden Thermometern ab. Die Resultate, die ich erhielt, sieht man in folgenden Tafeln, von denen die zweite sich auf eine concentrirtere Lösung bezieht.

1) *Mémoires de l'Académie, T. XXI, p. 515.*

Druck, unter dem die Temperatur statt- fand.	Temperatur der Lösung.	Temperatur des Dampfs.	Temperatur, die der Dampf gehabt haben würde, hätte er sich aus reinem, unter gleich- chem Drucke siedendem Wasser entwickelt.
---	------------------------------	------------------------------	---

Erste Tafel.

mm			
82,52	52°,0	47°,88	47°,84
136,61	61°,58	58°,20	58°,16
219,44	71°,80	68°,73	68°,61
286,43		74°,94	74°,84
434,19	87°,54	85°,09	85°,07
757,22		99°,88	99°,90
1807,15	129°,86	126°,63	126°,16
2182,35	136°,30	132°,92	132°,42
2702,13	142°,79	140°,35	139°,81
3123,69	147°,91	145°,57	145°,00

Zweite Tafel.

mm			
57,83		41°,15	41°,00
58,45		41°,25	41°,17
59,09		41°,41	41°,37
133,07		57°,78	57°,63
198,25		66°,46	66°,31
198,41	78°,45	66°,50	66°,35
282,92	79°,1	74°,65	74°,17
283,68		74°,72	74°,59
362,49	85°,1	80°,65	80°,56
479,17	91°,1	87°,68	87°,59
754,71	102°,2	100°,00	99°,81

Aus diesen Tafeln ersieht man, daß das im Dampf befindliche Thermometer stets eine etwas höhere Temperatur zeigt, als dem Dampf von reinem Wasser unter demselben Druck zukommt; allein der Unterschied ist klein, und man kann ihn, streng genommen, der Ausstrahlung der heißeren Flüssigkeit und den von dieser beim Sieden reichlich weg-spritzenden Tröpfchen zuschreiben. Was die Thermometer betrifft, deren Behälter in der siedenden Lösung stehen, so ist ihr Gang äußerst unregelmäßig; er zeigt plötzliche Veränderungen, die oft auf mehrere Grade steigen. Es ist nicht möglich, aus ihren Angaben etwas Gewisses herzuleiten.

Man kann also annehmen, daß die Erscheinung, welche

Rudberg an unter dem gewöhnlichen Luftdruck siedenden Salzlösungen beobachtet hat, sich noch zeigt, wenn man sie unter viel größeren oder kleineren Drucken kochen läßt.

Um leichter die Vorgänge bei dieser Erscheinung zu beobachten, machte ich in einem Glasballon mit weitem Hals einige Versuche mit verschiedenen Gemengen von Wasser und Schwefelsäure, mit der Vorsicht, nicht so viel Schwefelsäure hinzuzusetzen, daß ein Theil derselben bei der Destillation übergehen könne. Im Halse dieses Ballons waren zwei weite Kupferröhren angebracht, die sich wie bei einem Fernrohr in einander verschieben ließen. Die obere Röhre hatte nach oben zwei Seitentubulaturen, die den Dampf ausließen; ihre obere Oeffnung war durch einen Pfropfen verschlossen, durch welchen der Stiel eines sehr empfindlichen Thermometers ging. Mit dieser Vorrichtung war es leicht, den Behälter des Thermometers in irgend eine Region des Ballons zu führen und auch die Quecksilbersäule ganz in dem Dampf zu halten.

So verfahren erkannte ich bald, daß es unmöglich sey, eine Stellung im Ballon aufzufinden, wo der Behälter des Thermometers nicht stets von flüssigem Wasser bedeckt wird, welches ab und zu in Tropfengestalt in die siedende Flüssigkeit zurückfällt. Jedermann begreift aber leicht, daß wenn das Instrument beständig von verdichtetem Dampf benäht ist, es nicht eine höhere Temperatur anzeigen kann als die, bei welcher die reine Flüssigkeit unter demselben Drucke siedet. Es ist ganz klar, daß jeder Versuch, bei welchem das Thermometer sich benäht, nichts zu Gunsten des Gesetzes von Rudberg beweist. Das geschah aber unfehlbar bei den Versuchen dieses Physikers.

Der größere Theil des Wassers, welches am Thermometer herabträuft, rührt von der Verdichtung an den oberen Theilen des Stieles her. Um zu verhindern, daß dieses Wasser den Behälter erreiche, befestigte ich am Stiel des Thermometers dicht über dem Behälter eine sehr dünne Metallscheibe, welche es auffing; eine zweite Scheibe derart hing ich an drei Metalldrähten unter dem Behälter auf, so

dafs dieser auch gegen die directe Ausstrahlung der überhitzten Flüssigkeit, und gegen die aus letzterer beim Sieden stets reichlich fortsprützenden Tröpfchen geschützt war. Der kugelförmige Behälter des Thermometers hielt übrigens nur 8 Millimeter im Durchmesser.

Selbst bei dieser Vorrichtung ist es sehr schwierig, das Thermometer gegen die Benässung zu schützen. So lange der Behälter mehr als 3 bis 4 Centimeter von der siedenden Lösung absteht, benäfst er sich immer und alsdann kann man nichts anderes beobachten als die Siede-Temperatur des reinen Wassers. Schiebt man es tiefer, um es der Flüssigkeit zu nähern, so steigt die Temperatur, allein zugleich trocknet der Behälter. Die Temperatur steigt solchergestalt allmählig bis der Behälter die Flüssigkeit berührt.

Die Gegend des Ballons, in welcher das Thermometer höhere Temperaturen als den Siedpunkt der reinen Flüssigkeit anzeigt, erkennt man sogar meist durch den bloßen Anblick. Es ist die, in welcher die Innenwand des Ballons trocken bleibt, während die oberen Theile derselben sich stets von verdichteten Tröpfchen benässen. Die Höhe der überhitzten Dampfschicht hängt übrigens von der Temperatur der siedenden Flüssigkeit und besonders von der Lebhaftigkeit des Siedens ab.

Kurz, die eben beschriebenen Beobachtungen bestätigen die von Rudberg angegebene Thatsache, weisen aber, wie mir scheint, zugleich die Ursache derselben nach. Denn allemal, wenn das Thermometer nur die Temperatur anzeigt, bei welcher die Spannung des reinen Wasserdampfs dem äusseren Druck das Gleichgewicht hält, sieht man, dafs der Behälter benäfst ist. Dagegen zeigt es stets eine höhere Temperatur an, wenn sein Behälter trocken bleibt; diefs konnte ich nur in den dicht über der erhitzten Flüssigkeit befindlichen Dampfschichten erlangen.

Ich glaube also, dafs der Dampf, welcher in siedenden Salzlösungen entsteht, mit diesen im Temperatur-Gleichgewicht ist, und keine viel höhere Spannkraft besitzt, als der auf dieselben ausgeübte hydrostatische Druck. Wenn

die Temperatur dieses Dampfes schnell auf den Grad sinkt, welcher der Sättigung unter diesem Druck entspricht, so rührt diess davon her, daß, wegen der geringen Wärmecapacität der Dämpfe, bezogen auf ihr Volum, der Wärme-Überschuß schnell verschluckt wird durch die Ursachen der äusseren Erkältung und vor allem durch die Verdampfung der Unendlichkeit von Tröpfchen, die fortwährend, im Moment des Zerplatzens der Blasen auf der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit, in die Dampfatmosphäre geschleudert werden.

Bei einigen wässrigen Lösungen bestimmte ich die Temperatur, auf welche man sie in einem manometrischen Apparat steigern muß, damit der also im Vacuo erzeugte Dampf dem Druck von 760 Millimet. das Gleichgewicht halte. Der Ueberschuß dieser Temperatur über die von 100°, welche der Wasserdampf bei demselben Druck von 760 Mllm. geben würde, wenn er mit reinem Wasser beisammen wäre, kann, wie neuerlich Plücker bemerkt hat, als Maass des Ueberschusses von Affinität betrachtet werden, welche der Wasserdampf zu der Salzsubstanz besitzt, bezogen auf die, welche er zu den ähnlichen Wassertheilchen besitzt. Allein, damit diese so gemessene Affinität einen specifischen Charakter der Substanzen ausmache, müßte sie bei einem selben Salze proportional mit der aufgelösten Menge desselben variiren. Allein ich habe gefunden, daß dem nicht so ist. Die Veränderung erfolgt nach einem verwickelteren Gesetz, welches von der Natur des Salzes abzuhängen scheint.

Es interessirte mich vor allem, die Temperatur, bei welcher der von einer Salzlösung im Vacuo ausgesandte Dampf dem Druck von 760 Mllm. das Gleichgewicht hält, zu vergleichen mit derjenigen, welche dieselbe Lösung darbietet, wenn man sie unter demselben Drucke sieden läßt. Aber unglücklicherweise ist es fast unmöglich den Siedpunkt einer concentrirten Salzlösung mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Das Sieden geht immer unregelmäßig, geschieht unter Rucken und Aufstößen, und das Thermometer zeigt

plötzliche Veränderungen, die bisweilen über 10 Grad steigen. Ueberdies variirt bekanntlich der Siedpunkt mit der Natur des Gefäßes und der Gestalt seiner Wände.

Das Sieden ist ein sehr complicirtes Phänomen, vor allem wenn die Flüssigkeit nicht homogen ist. Molecularkräfte, deren Natur bisjetzt wenig bekannt ist, spielen dabei eine wichtige Rolle. Es ist unmöglich von diesen complexen Actionen abzusehen und beim Studium dieses Phänomens bloß den Druck der äußeren Atmosphäre und die Temperatur der siedenden Flüssigkeit in Betracht zu ziehen.

Allein, wenn es auch fast unmöglich ist, aus der Bestimmung der Siedpunkte von Salzlösungen sichere Resultate zu ziehen, so gilt dieß doch nicht von den Spannkraften der Dämpfe, welche diese Lösungen im Vacuo ausströmen. Diese können mit großer Genauigkeit bestimmt werden, und ich zweifle nicht, daß dieses Studium in der Folge ein sehr köstliches Mittel zur Ermittlung der in den Lösungen vorgehenden chemischen Phänomene abgebe. Ich habe mich nämlich vergewissert, daß sobald ein Phänomen dieser Art in gelösten Substanzen eintritt, in der Curve der Spannkraften des Dampfes der Lösung ein singulärer Punkt sichtbar wird.

Ich will einige Beispiele anführen, die nach dieser Methode studirt werden können.

Man weiß, daß gewisse Salze aus ihren wässrigen Auflösungen mit verschiedenen Antheilen Wasser krystallisiren, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation geschieht. Man kann nun fragen, ob dieses Wasser sich inmitten der Flüssigkeit selbst mit dem Salze verbinde oder ob diese Verbindung erst im Moment der Krystallisation geschehe. Die schwefelsauren Salze des Natrons, Eisens, Kupfers, Mangans, u. s. w. liefern sehr sonderbare Beispiele von diesen Modificationen.

Es wird interessant seyn, die Veränderungen, welche die Spannkraft des von einer Salzlösung bei verschiedenen Temperaturen gelieferten Dampfes erleidet, zu vergleichen

mit den Veränderungen, welche die Löslichkeit des Salzes unter gleichen Umständen zeigt.

Wenn man endlich dahin gelangt seyn wird, aus den Spannkraften der Dämpfe zweier getrennten Lösungen das Gesetz für die Spannkraft des Dampfes einer Mischung beider, nicht chemisch auf einander einwirkender Lösungen herzuleiten, so wird man nachweisen können, ob die Doppelverbindungen inmitten der Lösungen vor sich gehen oder erst im Moment der Fällung.

Diese wenigen Beispiele, die sich leicht vervielfältigen ließen, reichen hin, um zu zeigen, daß das Studium der Spannkraften der von Lösungen ausgesandten Dämpfe für die Erforschung einer Menge von Phänomenen der Molecular-Chemie eine köstliche Untersuchungsweise darbietet, von der man ebenso wichtige Resultate erwarten darf, wie sie Hr. Biot aus dem Studium der rotatorischen Polarisation abgeleitet hat. Sie hat überdies den Vorzug einer ausgedehnteren Anwendbarkeit.

Bisher konnte ich nach diesen Ideen nur eine Reihe von Beobachtungen über die Lösungen der oben erwähnten Sulfate machen. Ungeachtet diese Untersuchungen mich lebhaft interessirten, mußte ich sie momentan verlassen, weil sie mich zu sehr von meinem Hauptzweck entfernt haben würden, auf den ich alle meine Kräfte zu richten hatte.

Dritter Theil. — Spannkraften der Dämpfe in Gasen.

Insgemein nehmen die Physiker an, daß die Dämpfe sich im Vacuo wie die Gase verhalten, bloß mit dem Unterschied, daß sich in Gasen das Spannungsgleichgewicht langsamer herstellt, während es im Vacuo fast augenblicklich eintritt. In den physikalischen Vorlesungen zeigt man einen von Gay-Lussac erdachten Apparat, mittelst dessen man beweist, daß die Spannkraften der Dämpfe in Gasen genau dieselben sind wie im Vacuo. Nichts desto weniger werden nirgends genaue Versuche angeführt, die zur Feststellung

dieses Gesetzes gedient hätten, welches besonders für die Meteorologie von großer Wichtigkeit ist.

Zur Zeit, als ich mich mit meinen Studien der Hygrometrie befaßte ¹⁾, bestimmte ich das Gewicht des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasserdampfs bei seinen verschiedenen Sättigungsstufen mit großer Sorgfalt. Ich fand, daß selbst bei lange fortdauerndem Regen, welcher die Luft auf den Sättigungszustand halten mußte, die durch Versuch gefundene Wassermasse stets geringer war als die, welche ich durch Rechnung bestimmte, dabei mich stützend einerseits auf die von mir für den Wasserdampf im Vacuo gefundenen Spannkraft und andererseits auf die theoretische Dichtigkeit dieses Dampfs. Diefes konnte von zwei Ursachen herrühren:

1) Die Spannkraft des Wasserdampfs konnte in der Luft nicht ganz dieselbe seyn wie im Vacuo.

2) Die wirkliche Dichtigkeit des Wasserdampfs in der Luft konnte abweichen von der, welche man, gestützt auf das Mariotte'sche Gesetz und die theoretische Dichtigkeit, durch Rechnung erhält. Diese Dichtigkeit ist von Gay-Lussac nur für die Temperatur 100° und unter sehr wenig von dem gewöhnlichen Luftdruck abweichenden Drucken nachgewiesen.

Zunächst wollte ich so genau wie möglich bestimmen, wie viel Dampf die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft bei verschiedenen Temperaturen enthalten könne; denn man kann einwenden, daß bei den Versuchen, bei denen ich die gesättigte Luft unmittelbar in der Atmosphäre einzog, eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur geblieben sey. Meine neuen Versuche sind gegen diesen Einwand geschützt, denn ich zog die Luft mittelst eines Aspirators durch eine Reihe von Röhren, die mit benästem Schwamm gefüllt und während der ganzen Dauer der Versuche unveränderlich streng auf einer Temperatur gehalten waren. Die 68 Bestimmungen, die ich solchergestalt zwischen den Temperaturen 0° und +27° ausführte, gaben sämtlich

1) *Annal. de chim. et de phys. Ser. III. T. XV.*

das Gewicht des Dampfes geringer, als man es durch Rechnung herleitet. Die Unterschiede sind indess nicht beträchtlich, steigen selten auf $\frac{1}{10}$ des ganzen Gewichts.

Nachdem somit die Thatsache vollkommen festgestellt war, unternahm ich, um ihre Ursache aufzufinden, Versuche zur directen Bestimmung der Dichtigkeit des Wasserdampfes innerhalb analoger Temperaturgränzen, wie sie bei meinen ersten Versuchen herrschten, so wie der Spannkkräfte dieses Dampfes in der Luft. Unglücklicherweise bietet die directe Bestimmung der Dichtigkeit des Wasserdampfes in Gasen bei niederen Temperaturen fast unübersteigliche Schwierigkeiten dar, weil die Gewichtsmenge dieses Dampfes zu gering ist in Bezug auf die der gesammten elastischen Flüssigkeit. Ich war genöthigt die Versuche im Vacuo anzustellen. So lange der Sättigungsbruch nicht 0,8 erreicht, fand ich beim Wasserdampf die Dichtigkeit gleich der, welche man mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes aus der theoretischen Dichtigkeit ableitet. Allein diese Dichtigkeit steigt rasch bei Annäherung an die Sättigung. Defsungeachtet glaube ich, dafs dieser rasche Anwuchs hauptsächlich entstanden ist, durch eine Verdichtung zu flüssigem Wasser an den Wänden des Ballons, in welchem ich meine Versuche anstellte, und diese Verdichtung beginnt lange vor der Sättigung.

Ich habe kein Mittel zur Vermeidung dieser Fehlerquelle gefunden, und glaube, dafs der genaueste Weg zur Bestimmung der Dichtigkeit eines Dampfes in den Gasen darin besteht, dafs man den Dampf, der in einem bestimmten Volume dieses Gases unter wohl bekannten Temperatur- und Druckzuständen enthalten ist, durch absorbirende Substanzen verdichtet. Allein dabei mufs man über das Gesetz der Spannkkräfte wohl im Reinen seyn.

Ich habe p. 134 meiner Abhandlung Versuche beschrieben, welche ich anstellte, um die Spannkraft des gesättigten Dampfes in der Luft und im Stickgas direct bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Die 91 Bestimmungen, welche ich zwischen 0° und 40° machte, gaben ohne Ausnahme die Spannkkräfte des Wasserdampfes in der Luft ge-

ringer als im Vacuo. Die Unterschiede sind von gleicher Ordnung wie die, welche ich vorhin zwischen den Gewichten des ein bekanntes Luftvolum sättigenden Wassers und dem aus dem Calcül abgeleiteten Gewichte gefunden habe. Und dennoch habe ich mich bei diesen Versuchen bemüht, die Umstände möglichst zu variiren und vor allem diejenigen zu verwirklichen, von denen man die Erreichung der Sättigung hoffen konnte.

Da der Wasserdampf bei niederen Temperaturen nur eine schwache Spannung hat, so war es wichtig die Versuche auf flüchtigere Flüssigkeiten auszudehnen. Ich machte sie mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Der von mir angewandte Apparat ist der schon beschriebene ¹⁾. In einem 600 bis 700 Cubikcentimeter fassenden Ballon stellte ich ein hermetisch verschlossenes Kölbchen, welches die zum Versuche dienende Flüssigkeit enthielt. Dieser Ballon, an dessen Hals zuvor eine mehr oder weniger weite Röhre angeschmolzen war, gemeinschaftete mit einem Quecksilbermanometer. Der ganze Apparat war in einen grossen Bottich voll Wasser gestellt, welches man auf constanter Temperatur erhielt. Ein Theil der Wand des Bottichs war durch eine Fensterscheibe ersetzt, durch welche man das Manometer beobachten konnte. Nachdem der Apparat so vorgerichtet war, machte ich den Ballon oftmals luftleer und füllte ihn wieder mit vollkommen trockner Luft. Endlich, nachdem Luft unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre darin gelassen, verschloß ich ihn hermetisch.

Ich begann damit, die Spannkräfte, welche die auf constantes Volum gehaltene trockene Luft bei verschiedenen Temperaturen annahm, direct zu bestimmen. Dann, nachdem das Kölbchen durch Erwärmung zersprengt worden, wiederholte ich dieselbe Reihe von Beobachtungen an der mit Dampf gesättigten Luft. Die im Kölbchen enthaltene Flüssigkeit hatte vorher an der Luft gestanden, damit sie keine Neigung habe, die Luft des Ballons zu absorbiren. Ueberdies veränderte ich bei verschiedenen Versuchen das

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XV. p. 131.*

Volum des Kőlbchens im Verhőltniſs zu dem des Ballons, um ſicher zu ſeyn, daſs die Abſorption der Luft durch die Flőssigkeit oder deren Entwicklung keine merkliche Stőrung ausőbe.

Hier einige der von mir erhaltenen Reſultate:

Erſte Reihe.

Răumlichkeit des Ballons: 668 C. C. Das Kőlbchen enthielt 7^{cc},4 Flőssigkeit. Spannkraft der Luft bei 0° = 731^{mm},89.

Temperatur.	Spannkraft des Dampfs		Unterschied.
	im Gase.	im Vacuo.	
	mm	mm	mm
5°,17	225,94	232,5	6,6
14°,42	340,15	345,3	5,1
14°,38	336,48	344,5	8,0
20°,78	439,50	445,6	6,1
20°,78	439,78	445,6	5,8
11°,09	297,10	300,2	3,1
11°,11	296,78	300,6	3,8
19°,37	414,02	423,1	9,1
12°,22	311,30	315,0	3,7

Zweite Reihe.

Răumlichkeit des Ballons: 690 C. C. Gewicht der Flőssigkeit im Kőlbchen 7^{cm},7. Spannkraft der Luft allein bei 0° = 724^{mm},22¹⁾.

	mm	mm	mm
33°,51	702,69	722,8	20,1
33°,62	705,09	726,0	20,9
30°,97	645,62	659,0	13,4
26°,52	552,67	559,2	6,5
22°,83	479,63	484,0	4,4
20°,05	429,69	433,9	4,2
19°,99	428,88	433,0	4,1
14°,26	337,71	341,0	3,3

Diese Tafeln, in welchen ich nur die grőfsten der bei einer ſelben Temperatur beobachteten Spannungen aufgefőhrt habe, zeigen, daſs der Aetherdampf in der Luft ſtets eine etwas ſchwăchere Spannkraft hat als im Vacuo. Die Unterschiede ſind deſto grőfser, als die Spannkraft ſelbſt betrăchtlicher iſt.

In der Beſorgniſs, daſs bei den obigen Verſuchen die Verbindungsrőhre zwischen dem Ballon und dem Mano-

1) Bei dieſer Reihe operirte man ſtets auf dem Wege der abnehmenden Temperatur, um ſicherer die Sătigung zu erreichen.

meter nicht weit genug war, um eine gehörige Verbreitung des Dampfs zu gestatten, gab ich dieser Röhre denselben Durchmesser wie der manometrischen Röhre selbst, nämlich 22 Millimeter. Unter diesen Umständen wurde der folgende Versuch gemacht; außerdem wurde stets die Vorsicht getroffen, vor Beginn der Flüssigkeit eine kleine Menge der Flüssigkeit durch Destillation in das Manometerrohr übergehen zu lassen.

Dritte Reihe.

Spannkraft der Luft allein bei $0^\circ = 706^{\text{mm}},91$.

Temperatur.	Spannkraft des Dampfs		Unterschied.
	in der Luft.	im Vacuo.	
	mm	mm	mm
16°,73	368,81	379,7	10,9
16°,75	369,39	379,8	10,4
20°,78	435,21	445,8	10,6
20°,79	435,26	445,9	10,7
29°,31	583,81	619,0	36,2
29°,31	588,68	619,0	30,3
29°,31	593,03	619,0	26,0
22°,84	470,13	483,8	13,7
22°,86	466,03	483,9	17,9
22°,84	467,54	483,8	16,3

Man wird bemerken, daß diese Reihe noch größere Unterschiede darbietet als die vorhergehende. Allein dies rührt davon her, daß hier nur die größten Bestimmungen angeführt wurden. Die Beobachtungen bei einer selben Temperatur geschahen in Zwischenzeiten von einer halben Stunde.

Es wäre zu weitläufig hier die verschiedenen Umstände anzugeben, unter welchen die partiellen Bestimmungen dieser drei Reihen gemacht wurden. Diese Umstände üben einen großen Einfluss auf die Werthe aus, welche man für die Spannkraft des Dampfs findet. Es genüge zu sagen, daß ich oft erst eine Bestimmung machte, nachdem das Bad mehre Stunden lang in einer streng constanten Temperatur und in beständiger Bewegung gehalten worden war. Andere Male ließ ich das Bad unter beständigem Umrühren sehr langsam erkalten und machte die Mes-

sung während dieser Zeit der abnehmenden Temperatur, die für die Sättigung außerordentlich günstig war.

Die grössten Werthe für die Spannkraft für eine selbe Temperatur erhält man, wenn man, um eine reichliche Verdichtung von Dampf zu bewirken, den Ballon rasch erkältet und dann schnell eine stationäre Temperatur herstellt. Wenn man hierauf, während das umgerührte Bad streng in constanter Temperatur bleibt, von Viertel- zu Viertelstunde beobachtet, so sieht man die Spannkraft successive mehrere Stunden lang abnehmen. Steigert man dagegen successive die Temperatur des Bades bis zu dem Punkt, auf welchen man sie stationär läßt, und beobachtet nun von Viertel- zu Viertelstunde, so findet man, daß die Spannung des Dampfs fortwährend zunimmt, ohne indeß sowohl die Spannung zu erreichen, welche es im Vacuo zeigt, als auch gar die, welche man bei derselben Temperatur in den Versuchen auf dem Wege der Erkaltung unmittelbar nach Verdichtung des Dampf-Ueberschusses beobachtet. Ich werde weiterhin die Erklärung dieser Thatsachen geben.

Die Gesamtheit dieser Thatsachen zeigt, daß die Spannkraft des Aether-Dampfs in der Luft beständig schwächer ist als im Vacuo. Der Unterschied ist absolut grösser als beim Wasser, und steigt mit der Spannkraft selbst.

Die mit Schwefelkohlenstoff und mit Benzin angestellten Versuche führen zu demselben Resultat. Die Unterschiede zwischen den Spannkraften eines selben Dampfs in der Luft und im Vacuo nehmen mit der Flüchtigkeit der Flüssigkeit ab. Man ersieht dies aus folgenden Tafeln.

Spannkraft des Schwefelkohlenstoffdampfs.

Temperatur.	Spannkraft des Dampfs.		Unterschiede.
	in der Luft.	im Vacuo.	
13°,45	227,38	229,3	2,0
22 ,79	328,66	332,8	4,1
22 ,81	328,90	333,0	4,1
30 ,65	441,41	445,7	4,3

Spannkraft des Benzindampfs.

Temperatur.	Spannkraft des Dampfs		Unterschiede.
	in der Luft.	im Vacuo.	
	mm	mm	mm
10°,64	46,80	48,2	1,4
10°,67	46,98	48,3	1,4
10°,68	46,92	48,3	1,4
11°,37	47,96	50,3	2,4
11°,38	48,57	50,3	1,7

Zum Studium desselben Gegenstandes habe ich eine Methode angewandt, die mehrer Vorzüge vor der vorhergehenden besitzt. Sie erlaubt mit Genauigkeit zu studiren, welchen Einfluß der gesammte Druck der auf die flüchtige Flüssigkeit wirkenden Gasatmosphäre, und die Menge der in Ueberschuß die Wände des Gefäßes benässenden Flüssigkeit auf die Spannkraft des Dampfs ausübt. Ich bediente mich zu dem Ende des Eudiometers, welches ich bei Gasanalysen angewandt und in den *Annales de chimie et de physique*, T. XXVI. p. 333 beschrieben habe.

Ich ersetzte die Mefsröhre dieses Apparats, welche gewöhnlich aus einer von zwei Platindrähten durchbohrten Glasröhre besteht, durch eine andere Glasröhre, welche keine Drähte enthielt, aber dagegen eine Theilung in Centimetern, um daran die Gasvolumen abzulesen. In diese Röhre brachte ich, mit der in eben erwähneter Abhandlung beschriebenen Vorsicht, das Gas, welches der Verflüchtigung unterworfen werden sollte, hielt das den Apparat einhüllende Bad beständig in der Temperatur 7°,7, sehr nahe gleich der umgebenden Luft, und bestimmte nun mittelst des Kathetometers die Spannkraft, welche das trockene Gas darbot, wenn die Quecksilberkuppe in der Mefsröhre mit den verschiedenen Abtheilungen dieser Röhre in Niveau gebracht wurde.

Hierauf brachte ich in die zuvor mit trockenem Quecksilber gefüllte Arbeitsröhre (*tube laboratoire*) unter dem Einfluß des Vacuums eine gewisse Quantität der flüchtigen Flüssigkeit, setzte die Arbeits- und die Mefsröhre mit einander in Verbindung, und ließ nun das Gas aus der letz-

teren in die erstere fließen, unter einem so schwachen Druck, daß die Gesamtheit der eingeführten Flüssigkeit in dem ihr dargebotenen Gasraum verdampfen konnte. Endlich liefs ich das mit Dampf gemengte Gas in die Mefsröhre zurückfließen.

Hierauf unternahm ich eine neue Reihe von Bestimmungen an der Spannkraft des Gasgemenges, wobei dieses successive dieselben Volume einnahm, welche das trockne Gas bei der ersten Reihe erfüllte. Klar ist, daß man, wenn von den Zahlen der zweiten Reihe die entsprechenden der ersten abgezogen werden, die Spannkraft des Dampfes zwar bei constanter Temperatur, aber unter verschiedenen Drucken und bei verschiedenen Volumen, folglich in verschiedenen Sättigungsstufen erhält.

Aus diesen verschiedenen Beobachtungen konnte ich folgern:

1) Aus der ersten Reihe, wenn das trockne Gas dem Mariotte'schen Gesetze folgt. In einer anderen Abhandlung werde ich die Beobachtungen geben, die ich solcher-gestalt über die Zusammendrückbarkeit einer großen Zahl von Gasen gemacht habe. Die Methode, wenn sie mit der gehörigen Sorgfalt ausgeführt wird, erlaubt nachzuweisen, daß selbst die atmosphärische Luft sich bei den kleinsten Volumveränderungen merklich von diesem Gesetz entfernt. Die Unterschiede sind von der Ordnung derjenigen, die aus der früher von mir veröffentlichten und ein sehr großes Druck-Intervall umfassenden Curve hervorgehen. Nach derselben Methode bestimmte ich das Gesetz der Zusammendrückbarkeit bekannter Gemenge von atmosphärischer Luft und einem Gase, welches, wie die Kohlensäure, sich bedeutend von dem Mariotte'schen Gesetze entfernt.

2) Durch Combinirung der beiden Reihen kann man sich überzeugen, bis zu welchem Punkt das mehr oder weniger mit Dampf beladene Gas, wenn es mehr oder weniger vom Sättigungspunkte entfernt ist, vom Mariotte'schen Gesetze abweicht.

3)

3) Kann man bestimmen, wie die Spannkraft des Dampfes sich von dem Moment an verändert, wo die Flüssigkeit anfängt sich als Thau auf die Wände der Röhre abzusetzen, kann folglich erkennen, ob die Spannkraft dieses Dampfes mit der Menge der verdichteten Flüssigkeit variire.

Ich gebe hier die Versuchsreihen, die ich mit Aetherdampf in atmosphärischer Luft und in Wasserstoffgas angestellt habe. Ich füge dazu andere Versuche, durch welche ich die Spannkraft desselben Dampfes in Kohlensäuregas bestimmt habe, obwohl ich nicht glaube, daß diese letzteren mit Zuversicht zur Bestimmung der Dampfspannung angewandt werden können, weil das Kohlensäuregas sehr in Aether löslich ist, was hier eine bedeutende Störung bewirkt.

Spannung des Aetherdampfes in Luft.

(Spannung des Dampfes im Vacuo bei $7^{\circ},7 = 260$ Millim.)

No. der Abtheilungen.	Spannkraft		Spannkraft des Aetherdampfes.
	der trocknen Luft.	der Luft mit Dampf.	
	mm	mm	mm
54	611,03	775,93	164,90
52	630,93	801,33	170,40
50	652,13	828,18	176,05
48	675,03	857,08	182,05
46	699,23	837,58	188,35
44	725,58	921,08	195,50
42	753,68	956,68	203,00
40	784,53	995,18	210,65
38	817,83	1036,98	219,15
36	853,73	1082,08	228,35
34	893,13	1131,48	238,35
32	936,68	1182,13	245,45
30	984,58	1232,28	247,70
28	1037,13	1287,58	250,45
26	1097,03	1348,73	251,70
24	1163,83	1416,23	252,40
22	1238,13		
54		775,83	

Man brachte in das Arbeitsrohr eine neue Aethermenge und ließ sie in der Luft verdampfen.

54	862,63	251,60
52	883,63	252,70
50	905,63	253,50
48	929,38	254,35

No. der Abtheilungen.	Spannkraft		Spannkraft des Aetherdampfs.
	der trocknen Luft.	der Luft mit Dampf.	
		mm	mm
48 ¹⁾		929,28	254,25
46		954,23	255,00
44		981,08	255,50
42		1010,18	256,50
40		1041,28	256,75
38		1075,18	257,35
36		1111,58	257,85
34		1151,31	258,18
32		1195,68	259,00
30		1243,98	259,40
28		1297,28	260,15
26		1357,03	260,00
24		1423,93	260,10

Bei dieser zweiten Reihe befand sich der Aether vom Anfang an im Ueberschuß.

Spannung des Aetherdampfs in Wasserstoffgas.

(Alle Messungen wurden bei der Temperatur 7°,7 gemacht.)

No. der Abtheilungen.	Wasserstoff allein.	Wasserstoff und Aether.	Spannung des Aetherdampfs.
	mm	mm	mm
48	570,73 nach einer Viertelstunde	813,58	242,85
46	591,63	816,18	245,45
44	613,68	864,13	250,45
42	637,78		
40	663,68	916,48	252,80
38	691,33		
36	721,93	977,08	255,15
34	755,88		
32	787,38	1048,38	261,00
30	832,68		
28	877,88	1135,08	257,20
26	927,68		
24	984,38	1242,98	258,60
22	1048,33		
20	1121,13	1380,88	259,75
18	1154,13		
48	570,73		

Man vergrößerte das Gasvolum, steigerte die Temperatur um 1°,5, ließ den Apparat zwei Stunden stehen, und brachte ihn wieder auf 7°,7.

48	816,88	246,15
24	1243,68	259,30
24	1243,38	259,00 ²⁾
20	1381,73	260,60

1) Tags darauf.

2) Nach einer halben Stunde.

Zweite Reihe.

No. der Abtheilungen.	Wasserstoff allein.	Wasserstoff und Aether.	Spannkraft des Aetherdampfs.
	mm	mm	mm
60	633,63	885,28	251,65
56	672,43	926,33	253,90
52	716,13	971,43	255,30
48	766,28	1022,43	256,15
44	823,88	1081,08	257,20
40	890,48	1149,58	259,10
36	959,63	1228,63	259,10
32	1063,48	1324,08	260,60
28	1178,33	1439,98	261,65

Der Aether war bei Anfange der Beobachtungen 15 Stunden im Gase gewesen.

Spannung des Aetherdampfs in Kohlensäuregas.
Temperatur 7°,7.

No. der Abtheilungen.	Gas allein.	Gas und Aether.	Spannkraft des Aetherdampfs.
	mm	mm	mm
59	535,38	674,18	138,80
57	551,38		
56	560,28	704,68	144,40
52	596,38	749,98	153,60
48	637,98	801,40	163,52
44	685,38	860,88	175,50
40	740,38	929,48	189,10
36	805,88	1009,88	204,10
32	883,38	1105,83	222,45
28	977,58	1213,83	236,25
24	1095,68	1333,93	238,25
22	1165,78	1404,08	238,30
20	1245,98		
18	1337,93		

Es wurde eine neue Quantität Aether eingeführt.

	mm	mm
59	769,78	234,40
56	799,33	239,05
52	839,33	242,95
48	882,33	244,35
44	930,36	244,98
40	986,18	245,80
36	1050,28	244,40
32	1126,53	243,15
28	1219,21	241,63
24	1333,53	237,85
22	1401,21	235,43

Ich habe bei diesen Versuchen genau den Moment aufgezeichnet, wo der Dampf anfängt sich als Thau auf die Röhrenwände abzusetzen. Beständig habe ich gefunden, daß der Dampf dann noch weit von der Spannkraft von 260 Millimeter ist, die er im Vacuo besitzt. Führt man mit der Compression des Gases fort, so wird die verdichtete Flüssigkeit reichlicher, und die Spannkraft des Dampfes steigt, sich immer mehr derjenigen nähernd, die man im Vacuo beobachtet. Allein die Gleichheit findet man erst, nachdem sich eine dicke Schicht in der Flüssigkeit auf der Quecksilberfläche gebildet hat. Ueberdies tritt diese Gleichheit nur ein, sobald man unmittelbar nach der Volumsreduction beobachtet, denn die Spannung nimmt hierauf mit der Zeit ab, und dieser abnehmende Gang hält mehre Stunden an, wenn auch die Temperatur streng constant bleibt.

Die Erklärung aller dieser Thatsachen scheint mir sehr einfach zu seyn. Wenn eine flüchtige Flüssigkeit sich in einem begränzten Raum zugleich in Contact befindet mit dem Gase, welches diesen Raum erfüllt, und mit der Substanz, die dessen Wände bildet, so sucht sie Dampf zu erzeugen bis die Spannung derjenigen gleich sey, welche der Dampf im Vacuo bei derselben Temperatur annehmen würde. Allein dieser Dampf steht in Berührung mit der Wand, welche vermöge ihrer hygroskopischen Verwandtschaft einen Theil auf ihrer Oberfläche verdichtet. Der Raum befindet sich also unterhalb der Sättigung so lange die Wand noch nicht die Menge der Flüssigkeit verdichtet hat, die ihrer anziehenden Wirkung auf den Dampf genügt. Diese Menge kann nach der Dicke der flüssigen Schicht beurtheilt werden. Auf den senkrechten Theilen der Wand kann die flüssige Schicht ihre Dicke nicht ins Unbestimmte vergrößern, weil sie vermöge der Schwerkraft gegen den tiefsten Punkt herabzufließen sucht. Man begreift also, daß wenn die Schicht, welche unter den entgegengesetzten Einflüssen der hygroskopischen Verwandtschaft und der Schwerkraft an der Wand haften bleibt, nicht

dick genug ist, um die anziehende Wirkung der Wand auf den Dampf zu neutralisiren, der Raum an Dampf verlieren muß; und wenn der verlorne Dampf ihr nicht mit gleicher Schnelligkeit durch die überschüssige Flüssigkeit ersetzt wird, so wird man beständig eine geringere Spannkraft, als man im Vacuo beobachtet, erhalten.

Hiedurch erklärt sich, weshalb man die größten Spannkraften, welche einer selben Temperatur entsprechen, stets unmittelbar nach einer Volumsverringerung oder einer Erkaltung beobachtet, weil dann die sich verdichtende Flüssigkeit die Wand gesättigt und ihr die Zeit noch nicht erlaubt hat, vermöge der Schwere herabzufließen. Dieses Herabfließen geschieht allmählig und in Folge deß nimmt die Spannkraft des Dampfes ab. Ein ähnlicher Vorgang kann im Vacuo nicht entstehen, weil daselbst die Verdampfung der Flüssigkeit sehr rasch ist und den an den Wänden verdichteten Dampf unmittelbar wieder erneut.

Ebenso erklären sich mehre von den Physikern beobachtete Thatsachen. Die durch einen reichlichen Regen mit Dampf gesättigte Luft sinkt, nach Aufhören des Regens, bald unter die Sättigung, selbst wenn die Temperatur beständig abnimmt, weil die in ihr stehenden Körper ihr durch eine hygroskopische Wirkung Dampf entziehen. Zieht man durch Aspiration die Luft aus einem Raum, wo sie gesättigt ist, und läßt sie durch ein trocknes Glasrohr gehen, welches dieselbe Temperatur hat wie die Luft, so bekleiden die Wände der Röhre sich bald reichlich mit Tröpfchen.

Kurz ich glaube aus der Gesamtheit meiner Beobachtungen schließen zu dürfen, daß das Dalton'sche Gesetz über die Gemenge von Dämpfen und Gasen als ein theoretisches Gesetz betrachtet werden muß, welches sich wahrscheinlich in aller Strenge bestätigen würde, wenn man das Gas in ein Gefäß einschließen könnte, dessen Wände in einer gewissen Dicke von der flüchtigen Flüssigkeit selbst gebildet würden. Allein in unseren Apparaten verwirklicht sich das Gesetz nur sehr unvollkommen; die hy-

groskopische Verwandtschaft ihrer Wände führt den Dampf auf eine veränderliche Spannung, die stets geringer ist als die der Sättigung entsprechende.

Vierter Theil. Spannkkräfte der Dämpfe aus flüchtigen, entweder vermöge gegenseitiger Lösung gemischten oder geschichteten Flüssigkeiten.

In den Lehrbüchern der Physik wird insgemein angenommen, daß ein Gemenge von mehreren flüchtigen Substanzen, die sich nicht chemisch verbinden, zusammengesetzte Dämpfe aussendet, deren gesammte Spannkraft, beim Sättigungszustand, gleich ist der Summe der Spannungen, die jede der Flüssigkeiten für sich bei derselben Temperatur erzeugen würde. Dieser Satz ist übrigens nur ein besonderer Fall von dem allgemeinen Gesetz, welches unter dem Namen des Dalton'schen bekannt ist, und für alle Gemenge von elastischen Flüssigkeiten, permanenten Gasen oder Dämpfen, gelten soll. Man giebt an, dieß Gesetz sey von Dalton durch directe Versuche festgestellt, und Hr. Biot beschreibt in seinem *Traité de physique*, T. I. p. 308 das Verfahren, welches er zu dem Ende angewandt haben soll. Dieß Verfahren ist sehr unvollkommen und schwer begreift man, wie Dalton damit scharfe Resultate erhalten konnte, vor allem bei einer Frage, die wie die uns hier beschäftigende, genaue Messungen erfordert.

Man sagt ferner, Gay-Lussac habe das Dalton'sche Gesetz bestätigt, aber ich habe nirgends eine Spur von Versuchen dieses berühmten Chemikers gefunden. Hr. Biot, in seinem *Traité de physique*, T. I. p. 297 erwähnt Versuche, welche Gay-Lussac gemacht hat zur Bestimmung der Dichtigkeit des complexen Dampfes aus Gemengen in verschiedenen Verhältnissen von Alkohol und Wasser, die in einem und demselben Raum verdampfen. Gay-Lussac faud, daß das Gewicht des complexen Dampfes genau daselbe ist, wie wenn die Dämpfe der Flüssigkeiten isolirt sind, und er schließt daraus, daß die beiden ursprüng-

lich gelösten Substanzen sich bei Annahme des Dampfzustandes molecular getrennt haben und sie sich dann verhalten, wie wenn jede isolirt wäre, ohne aufeinander einzuwirken. Allein man muß erwägen, daß bei den Gay-Lussac'schen Versuchen die Dämpfe nicht im Sättigungszustand waren, denn sie befanden sich in der Temperatur 100° und unter einem Druck, schwächer als der der Atmosphäre; außerdem waren sie nicht in Gegenwart eines Ueberschusses der Flüssigkeit, aus welcher sie sich entwickelt hatten. Die Versuche von Gay-Lussac, die uns von Hrn. Biot überliefert worden sind, haben also keinen Bezug zu der Frage, die uns beschäftigt.

Man kann sagen, das Dalton'sche Gesetz sey mit Vertrauen aufgenommen, weil es eine natürliche Folge der Ideen zu seyn scheint, die man sich über die Constitution der luftförmigen Flüssigkeiten gebildet hatte, und die von Laplace, Poisson und anderen Mathematikern entwickelt worden sind. Die Physiker haben es nicht für nothwendig gehalten, sie durch directe Versuche zu prüfen ¹⁾.

Ich habe meine Versuche nur mit Gemengen aus zwei Flüssigkeiten und zwar im Vacuo gemacht. Die Fälle von drei oder mehrern gemengten Flüssigkeiten, besonders in Gegenwart eines permanenten Gases, würden die Aufgabe zu complicirt gemacht haben. Natürlich habe ich nur solche Flüssigkeiten genommen, die sich bei der Vermengung nicht chemisch verbinden. Allein man muß zuvor wohl definiren, was man unter Substanzen verstehe, die chemisch aufeinander reagiren oder nicht. Unter chemisch reagirenden Substanzen muß man die begreifen, welche durch ihre Vermengung eine neue Substanz geben, die andere Eigenschaften als die ursprünglichen Substanzen besitzt und nach den Regeln der festen Verhältnisse zusammengesetzt ist. Wenn sich die Körper nur wechselseitig lösen, so geben sie nicht zu neuen Verbindungen Anlaß; deßungeachtet kommen bei dem Phänomen der Lösung specielle Molecular-Actionen vor, welche gewisse physische Eigenschaften beträchtlich modificiren.

1) Man sehe die Note des Hrn. Prof. Magnus S. 579.

Ich werde die binären Gemenge flüchtiger Substanzen, mit denen ich arbeitete, in drei Klassen theilen.

Erste Klasse. Binäre Gemenge flüchtiger Substanzen, die sich nicht wechselseitig lösen.

Zweite Klasse. Binäre Gemenge flüchtiger Substanzen, welche sich in mehr oder weniger bedeutenden Verhältnissen lösen, welche aber in solchen Mengen angewandt wurden, daß nach der gegenseitigen Sättigung zwei getrennte Flüssigkeiten übrig bleiben.

Dritte Klasse. Binäre Gemenge flüchtiger Substanzen, die sich in allen Verhältnissen wechselseitig lösen und somit immer eine einzige Flüssigkeit geben.

Das zu diesen Versuchen angewandte Verfahren ist demjenigen ähnlich, welches ich zur Bestimmung der Spannkraft von Dämpfen einzelner Substanzen gebraucht habe. Die Resultate sind auch vollkommen vergleichbar.

Wenn die Substanzen keine oder eine nur sehr schwache lösende Wirkung aufeinander ausübten, so füllte ich ein und dasselbe Kölbchen mit beiden Flüssigkeiten zu fast gleichen Volumen und verschloß das Kölbchen hermetisch vor der Lampe. Um die Flüssigkeiten luftfrei zu machen, hatte man sie zuvor einzeln unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und unter schwachem Drucke sieden lassen. Dann wurde das Kölbchen in den Ballon des Apparats gebracht und genau verfahren, wie bei Bestimmung der Spannkraft des Dampfes einer homogenen Substanz.

In anderen Fällen brachte ich eine viel bedeutendere Menge von beiden Flüssigkeiten in den Ballon, und trieb die Luft vollständig aus diesem aus, indem ich die Flüssigkeit mittelst der Luftpumpe unter schwachem Druck sieden liefs. Uebrigens gaben diese beiden Methoden gleiche Resultate, so daß man sie unterschiedslos anwenden kann. Es wurde dafür gesorgt, das Bad, vor Anstellung einer Beobachtung, eine Viertelstunde lang und oft länger in stationärer Temperatur zu erhalten; so war man gewiß, den Gleichgewichtszustand erlangt zu haben.

Erste Klasse. Binäre Gemenge flüchtiger Substanzen, die nicht merklich lösend aufeinander wirken.

Die Zahl der binären Gemenge dieser Klasse, mit welchen man mit Sicherheit arbeiten kann, ist viel beschränkter, als man auf den ersten Blick glauben würde, weil eine wesentliche Bedingung für diese Versuche darin besteht, daß die angewandten Substanzen vollkommen rein seyen: außerdem müssen beide hinreichend flüchtig seyn, damit die Spannkraft einer jeden von ihnen, so wie die ihres Gemenges, mit der nöthigen Genauigkeit bestimmt werden könne. Endlich ist wahrscheinlich, daß es in Wirklichkeit nicht zwei flüchtige Substanzen giebt, die ganz frei wären von jenen reciproken Molecular-Actionen, die das Phänomen der Lösung hervorbringen. Jedermann weiß, daß Wasser, welches lange mit ätherischen Oelen, die für unlöslich gehalten werden, in Berührung gestanden, einen sehr entschiedenen Geruch nach diesen Substanzen erlangt, ohne daß es möglich wäre, eine mechanische Interposition auch nur des kleinsten Theils vom Oele noch zu erkennen.

Die einzigen Gemenge aus dieser Klasse, mit welchen ich arbeitete, waren:

- Gemenge von Wasser und Schwefelkohlenstoff
- „ „ Wasser und Chlorkohlenstoff, $C_2 Cl_6$
- „ „ Wasser und Benzin.

In folgender Tafel gebe ich die erlangten Resultate. In Bezug auf jede Temperatur, bei welcher eine Beobachtung gemacht wurde, findet man die Spannkraft vom Dampfe des Gemenges; die Spannkraft des Dampfes jeder Substanz für sich, genommen auf den Curven, deren Elemente ich zuvor gegeben, oder direct eigends zu diesem Behufe bestimmt habe; endlich die Summe der beiden einzelnen Spannkräfte

Gemeng von Schwefelkohlenstoff und Wasser.

Tempera- turen.	Spannkraft			Summe der Spannkräfte.	Unter- schied.
	des Geme- nedampfs.	des Wasser- dampfs.	des Schwe- felkohlen- stoffdampfs.		
	mm	mm	mm	mm	mm
8°,85	196,81	8,48	198,2	197,7	0,9
12°,07	225,93	10,51	216,7	227,2	1,3
18°,85	299,52	16,20	285,2	301,4	1,9
26°,87	412,28	26,32	388,7	415,0	2,7
14°,10	247,43	11,99	236,0	248,0	0,6
22°,43	347,17	20,17	328,5	348,7	1,5
38°,35	634,60	50,26	584,9	635,2	0,6
31°,80	498,74	34,96	464,8	499,8	1,1

Gemeng von Wasser und Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 .

	mm	mm	mm	mm	mm
7°,79	63,49	7,90	52,5	60,4	3,1
11°,39	75,37	10,05	62,5	72,5	2,8
16°,75	97,25	14,19	80,4	94,6	2,6
20°,49	115,69	17,92	95,2	113,1	2,6
25°,66	146,58	24,49	119,7	144,2	2,4
29°,12	170,77	30,00	138,6	168,6	2,2
34°,42	214,67	40,50	172,2	212,7	2,0
38°,59	256,42	50,92	203,7	254,6	1,8
44°,59	323,38	69,91	256,6	326,5	1,9

Gemeng von Wasser und Benzin.

	mm	mm	mm	mm	mm
10°,10	54,92	9,23	47,0	56,2	1,3
12°,38	61,93	10,72	52,4	63,1	1,2
15°,26	72,34	12,91	60,5	73,4	1,1
18°,01	83,00	15,36	69,2	84,6	1,6
19°,88	91,49	17,26	75,7	93,0	1,5
22°,53	104,28	20,30	86,0	106,3	2,0
10°,53	56,03	9,49	48,2	57,7	1,7

Aus diesen Tafeln sieht man, dafs die beobachteten Spannkräfte der Gemenge sehr nahe gleich kommen der Summe der von den Substanzen einzeln gegebenen Spannkräfte. Beim Schwefelkohlenstoff und beim Benzin ist die Spannung des Gemenges beständig etwas geringer als die Summe der Spannungen. Das Gegentheil davon zeigt das Gemenge von Wasser und Chlorkohlenstoff. Ich halte diese Thatsache indess für eine Anomalie und schreibe sie dem Umstand zu, dafs der Chlorkohlenstoff, ungeachtet aller Sorgfalt, nicht absolut rein war. Wie schon gesagt, hat eine sehr kleine, durch unsere gewöhnlichen Reagenzien

nicht wahrnehmbare Menge einer fremden Substanz einen sehr merklichen Einfluss auf die Spannung des Dampfs.

Als theoretisches Gesetz, welches sich in der Natur wahrscheinlich niemals absolut verwirklicht, weil es sicher nicht zwei Substanzen giebt, die ohne alle lösende Einwirkung auf einander wären, glaube ich aus diesen Versuchen schliessen zu dürfen: *Zwei flüchtige Substanzen, welche einander nicht zu lösen vermögen, geben im Vacuo eine Dampfspannung, die gleich ist der Summe ihrer Spannkraft^e einzeln genommen.*

Dies ist also eine Bestätigung des Dalton'schen Gesetzes, aber auch, wie man weiterhin sehen wird, der einzige Fall, in welchem es Stich hält.

Zweite Klasse. Binäre Gemenge flüchtiger Substanzen, die einander in mehr oder weniger beträchtlichen, aber nicht unbegrenzten Verhältnissen lösen.

Es hält schwer, Gemenge von derartigen Substanzen zu bilden. Ich habe nur mit Gemengen von Aether und Wasser gearbeitet; sie gaben mir folgende Resultate.

Temperatur.	Spannkraft		
	des Gemenges.	des Wassers.	des Aethers..
15°,56	362,95	13,16	361,4
20 ,40	440,32	17,83	440,0
26 ,73	562,79	26,09	563,6
33 ,08	710,02	27,58	711,6
27 ,99	589,38	28,08	590,0
24 ,21	510,08	25,30	510,0

Man sieht, dass dies Gemenge, weit entfernt einen Dampf zu geben, dessen Spannung gleich wäre der Summe der Spannkraft^e der einzelnen Substanzen, kaum die des Aethers allein darbietet.

Dritte Klasse. Gemenge binärer Substanzen, die einander in allen Verhältnissen lösen.

Diese Klasse begreift die meisten binären Gemenge. Ich habe mit drei Gemengen von Schwefelkohlenstoff und Aether in verschiedenen Verhältnissen gearbeitet. Diese beiden Substanzen sind zu diesen Untersuchungen sehr

geeignet, weil sie in niederen Temperaturen beträchtliche Dampfspannungen besitzen. Ferner arbeitete ich mit zwei Gemengen von Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 , und Schwefelkohlenstoff, endlich mit einem von Benzin und Alkohol.

Gemenge fast gleicher Gewichte von Aether und Schwefelkohlenstoff.

Temperatur.	Spannkraft		
	des Gemenge- dampfs.	des Aether- dampfs.	des Schwefelkoh- lenstoffdampfs.
	mm	mm	mm
0°	182,92	182,3	126,5
— 16 ,71	80,59	80,3	56,3
— 11 ,36	105,26	106,0	74,0
— 11 ,02	107,67	108,0	75,2
— 8 ,94	119,18	119,6	83,4
— 8 ,53	121,77	122,2	81,8
— 8 ,44	122,73	122,5	85,2
— 7 ,15	130,40	131,4	90,8
— 7 ,14	130,82	131,3	90,8
— 4 ,01	151,76	152,3	106,0
+ 8 ,93	271,38	274,0	190,2
+ 8 ,94	271,26	274,1	190,3
+ 8 ,96	270,92	274,4	190,5
+ 9 ,07	274,02	275,7	191,3

Gemenge von 62 Vol. Schwefelkohlenstoff und 38 Vol. Aether.

	mm	mm	mm
4 ,72	207,58	228,2	158,8
9 ,31	252,33	278,8	193,8
12 ,60	288,96	319,5	221,8
17 ,00	314,14	384,0	264,5
20 ,54	395,52	442,3	305,0
24 ,07	451,79	508,7	349,5
27 ,19	506,63	573,2	392,8
30 ,79	575,90	654,3	448,3
33 ,28	627,82	717,2	489,0
36 ,01	688,73	786,5	539,5
39 ,41	772,49	927,0	607,2

Gemenge von 56 Vol. Aether und 41 Vol Schwefelkohlenstoff.

	mm	mm	mm
8 ,01	253,76	263,0	183,0
9 ,46	268,81	280,0	195,0
11 ,17	288,55	301,4	209,2
12 ,88	309,50	323,3	224,0
16 ,22	253,33	371,8	257,0
18 ,62	388,42	410,8	282,6
21 ,12	434,88	452,3	312,0
23 ,68	478,38	500,0	344,0
26 ,89	538,77	566,7	388,8
30 ,09	603,93	638,0	436,2
32 ,65	659,45	699,3	478,8
35 ,61	730,33	777,2	531,6
38 ,18	795,80	856,2	581,5

Aus diesen Tafeln ersieht man, daß die Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Aether keineswegs Dampfspannungen geben, die gleich wären der Summe der Spannkraft der einzelnen Dämpfe, sondern daß sie eine Spannkraft geben, die insgemein geringer ist als die, welche die flüchtigere Flüssigkeit für sich hervorgebracht haben würde. Der Unterschied ist um so größer, je bedeutender das Verhältniß der weniger flüchtigen Flüssigkeit ist.

Da es bloß meine Absicht war, das Phänomen in seiner Allgemeinheit zu studiren, so habe ich keine große Sorgfalt auf die Verhältnißbestimmung der gemengten Flüssigkeiten verwandt. Ich habe einen Apparat anfertigen lassen, mittelst dessen ich diese Versuche fortzusetzen gedenke, unter Anwendung vollkommen bekannter und zweckmäßiger abgestufter Gemenge, welche erlauben, die Zusammensetzung der Dampfatosphäre in jedem Augenblick zu bestimmen. Die Zeit hat mir noch nicht verstattet, von diesem Apparat Gebrauch zu machen.

Gemenge gleicher Volume von Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 und Schwefelkohlenstoff

Temperatur.	Spannung.		
	des Gemenge- dampfs.	des Schwefelkoh- lenstoffdampfs	des Chlorkohlen- stoffdampfs.
	mm	mm	mm
8°,75	151,24	189,3	55,4
13°,32	183,32	228,6	68,7
18°,84	229,15	285,0	88,3
22°,81	267,53	333,3	105,8
26°,44	307,41	382,2	123,7
30°,64	358,81	445,4	147,3
33°,78	400,47	497,6	168,0
36°,53	444,34	549,5	187,3
42°,53	542,21	668,8	236,0
48°,43	661,95	814,0	296,2

Gemenge von 60 Theilen Schwefelkohlenstoff und 145 Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 .

	mm	mm	mm
11°,98	143,82	216,1	64,4
21°,09	206,71	311,0	98,2
35°,12	349,23	522,3	177,6
41°,50	436,52	649,5	228,5
18°,70 ¹⁾	188,39	283,6	87,8
13°,60 ²⁾	149,97	227,0	68,2

1) Am Tage darauf.

2) Am zweiten Tage darauf.

Die beiden Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff zeigen also dieselbe Thatsache, welche wir schon an den Gemengen von Aether und Schwefelkohlenstoff aufgefunden haben. Die Spannung ihrer Dämpfe ist schwächer als die der flüchtigeren Flüssigkeit; sie liegen zwischen den Spannungen der beiden Flüssigkeiten, aus denen das Gemenge besteht.

Temperatur.	Gemenge von Benzin und Alkohol.		
	Spannkraft		
	des Gemenge- dampfs.	des Alkohol- dampfs.	des Benzin- dampfs.
	mm	mm	mm
7°,22	43,17	40,4	20,1
9°,98	50,22	46,8	24,2
13°,11	59,66	54,4	29,2
16°,05	69,43	62,7	35,0
18°,59	79,35	71,0	41,0

Das Gemenge von Benzin und Alkohol gab also größere Dampfspannungen als die der flüchtigeren Flüssigkeit, was bei den vorhergehenden Gemengen, in den angewandten Verhältnissen, nicht beobachtet wurde.

Die obigen Versuche beziehen sich auf die Spannkkräfte der Dämpfe, welche die Gemenge flüchtiger Flüssigkeiten *im statischen Zustand* geben, d. h. dann, wann der Raum, in welchem sich Flüssigkeit und Dampf befinden, in constanter Temperatur gehalten wird. Es war interessant, sie *im dynamischen Zustand* zu studiren, d. h. die Temperaturen zu bestimmen, welche Dampf und Flüssigkeit darbieten, wenn man das Gemenge unter verschiedenen Drucken sieden läßt. Bisjetzt habe ich nur Versuche mit flüssigen Gemengen der ersten Klasse gemacht, d. h. mit denen, gebildet aus Flüssigkeiten, die einander nicht merklich lösen und folglich geschichtet bleiben.

Es ist zweckmäfsig hier zwei Fälle zu unterscheiden: den, wo die flüchtigere Flüssigkeit die obere Schicht bildet, und den, wo sie die untere Schicht ausmacht. Auf den letzteren Fall habe ich besonders meine Aufmerksamkeit gerichtet, weil es derjenige ist, von dem sich constantere

Resultate erwarten lassen. Der Dampf der flüchtigeren Flüssigkeit ist alsdann genöthigt, die oben schwimmende weniger flüchtige Flüssigkeit zu durchdringen und befindet sich also in den günstigsten Umständen, sich mit derselben zu sättigen. Das Phänomen scheint indess sehr verwickelt zu seyn, weil es abhängt von der mehr oder weniger grossen Lebhaftigkeit des Siedens. Ist das Sieden schwach, so findet man für die Temperatur diejenige, bei welcher die Summe der Spannungen beider Dämpfe dem Druck, der sich dem Sieden widersetzt, das Gleichgewicht hält; allein bei einem lebhaften Feuer wird das Sieden sehr stürmisch, die Temperatur steigt und erreicht zuletzt diejenige, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit für sich unter demselben Drucke sieden würde. Wahrscheinlich bilden sich Ausgänge (*cheminées*) in der Schicht der oberen Flüssigkeit, durch welche der Dampf der flüchtigeren Flüssigkeit entweicht, ohne merklich Dampf von der minder flüchtigeren Flüssigkeit mitzunehmen. Diese Unregelmässigkeit ist besonders bemerklich, wenn das Sieden unter einem schwachen Druck geschieht. Die Resultate der hierüber angestellten Versuche spare ich für die ausführliche Abhandlung auf.

Fünfter Theil. — Untersuchung, um zu entscheiden, ob der starre oder flüssige Zustand des Körpers einen Einfluss ausübe auf die Spannkraft der Dämpfe, welche sie bei derselben Temperatur im Vacuo aussenden.

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Spannkraft des Wasserdampfs bemühte ich mich zu erkennen, ob die Erstarrung des Wassers bei seinem Erkalten unter 0° einen Einfluss habe auf die Spannung seines Dampfs. Zu dem Ende machte ich eine grosse Zahl von Bestimmungen über die Spannkraft des Dampfs, welchen das Eis zwischen -32° und 0° aussendet. Ich fand, dass die nach diesen Versuchen construirte Curve eine vollständige Continuität mit derjenigen darbot, welche die Spannkraft des

Dampfes von flüssigem Wasser bei Temperaturen oberhalb 0° lieferten.

Seitdem machte ich ähnliche Versuche mit zwei flüchtigen Flüssigkeiten, die bei einer leicht zu verwirklichenden Temperatur erstarren und dabei noch eine so starke Spannung darbieten, daß sie mit Genauigkeit gemessen werden kann. Es sind Bromkohlenwasserstoff und Benzin.

Durch diese Versuche kann man als erwiesen ansehen, *daß die Molecularkräfte, welche die Erstarrung einer Substanz bedingen, keinen merklichen Einfluß auf die Spannung ihres Dampfes im Vacuo ausüben.*

Ich hatte ein besonderes Interesse, ähnliche Untersuchungen mit dem Monohydrat der Essigsäure vorzunehmen. Diese Säure ist bis zu der Temperatur $+16^{\circ}$ C. starr; allein, einmal flüssig, läßt sie sich nur schwer zum Gefrieren bringen. Man kann sie bisweilen bis -8° oder -10° C. erkalten, ohne daß sie erstarrt, selbst wenn man die Flasche, welche sie enthält, lebhaft erschüttert. Dagegen erfolgt die Gestarrung sogleich, sowie man die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Glasspitze berührt oder einen starren Säurekrystall hineinschüttet.

Das Monohydrat der Essigsäure liefert also das Beispiel von einer Substanz, bei der man innerhalb einer bedeutenden Strecke der Thermometerscale die Dämpfe der flüssigen und der starren Masse auf ihre Spannungen untersuchen kann.

Die zu den beiden ersten Versuchsreihen angewandte Essigsäure war von einer 1 Kilogramm schweren Masse genommen, die anscheinend vollkommen starr war; zur größeren Sicherheit nahm ich indeß die letzten Stücke, welche nach dem Schmelzen des größeren Theils zurückblieben.

Erste Reihe, 12. Jan. 1844.

Temperaturen $6^{\circ},55$; $4,36$; $7,62$; $10,09$; $14,43$; $17,09$; $19,91$.
Spannkräfte $6^{\text{mm}},37$; $5,63$; $6,83$; $7,80$; $10,02$; $11,61$; $13,56$.

Bei allen diesen Temperaturen war die Säure flüssig geblieben. Um sie zur Krystallisation zu bringen, nahm
man

man das Wasser aus dem Bottich und setzte den Ballon in starke Vibrationen; aber umsonst. Durch diese Vibrationen sprang endlich der Kitt, welcher die Verbindung mit dem Manometer herstellte, und man war genöthigt, den Versuch zu unterbrechen.

Zweite Reihe, 18. Jan.

Bei dieser zweiten Reihe umgab man den Ballon mit einer Kältemischung, um die Säure zum Gefrieren zu bringen.

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
Flüssige Säure.		Flüssige Säure.	
	mm		mm
+ 1°,36	5,23	+ 1°,53	4,83
+ 3°,81	5,99	— 0°,69	4,27
+ 9°,09	7,81	— 2°,40	3,90
+ 10°,95	8,48	— 5°,11	3,35
+ 13°,13	9,29	Starre Säure ¹⁾ .	
+ 14°,74	10,23	— 7°,55	3,25
+ 18°,23	12,34	— 5°,83	3,56
+ 7°,21	6,64	— 4°,24	3,93
+ 5°,52	5,97	— 2°,56	4,26
+ 8°,19	7,01	— 0°,82	4,71
+ 10°,91	8,12	0	4,89
+ 15°,92	10,87		
+ 3°,09	5,27		

Construirt man nach diesen Elementen die Curve der Spannkräfte, so erkennt man, daß die starre und die flüssige Säure zwei besondere Curven geben, die sich wahrscheinlich beim Schmelzpunkt vereinigen; die Curve der starren Säure liegt beständig oberhalb der der flüssigen Säure, die bei gleicher Temperatur eine schwächere Spannung hat.

Dritte Reihe.

Da ich fürchtete, die zu den beiden ersten Reihen angewandte Säure möchte noch etwas Wasser enthalten, so destillirte ich sie über wasserfreie Phosphorsäure. Allein ich fand, daß sich immer eine gewisse Menge Aceton bildete. Um dieses abzuscheiden, unterwarf ich die Sub-

1) Die Erstarrung der Säure trat erst gegen -7° ein. Im Moment, wo sie erfolgte, stieg plötzlich die Spannung bedeutend, was man der augenblicklichen Entwicklung der latenten Schmelzwärme zuschreiben muß.

stanz einer neuen Destillation und fing nur das letzte Viertel des Destillats auf; dieses diente zu den folgenden Versuchen.

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
Flüssige Säure.		Flüssige Säure.		Starre Säure.	
1. Febr. 7°,40	6,22	1. Febr. —5°,38	3,21 ¹⁾	0°,00	3,78
10 ,33	7,28	2. Febr. 11 ,09	7,52	1 ,23	4,02
12 ,25	8,05	8 ,61	6,57	3 ,51	4,59
15 ,18	9,39	7 ,01	6,06	5 ,52	5,18 ²⁾
18 ,79	11,37	5 ,35	5,59		
21 ,57	13,26	3 ,03	4,96		
12 ,24	8,03				

Die starre und die flüssige Säure zeigen wieder zwei Curven, aber die Curve der starren Säure liegt beständig unter der flüssigen.

Vierte Reihe, 3. Febr.

Die vierte Reihe wurde mit Essigsäure angestellt, die zum zweiten Male über wasserfreie Phosphorsäure destillirt worden war. Man bemerkte dieselbe Thatsache wie in der dritten Reihe, d. h. zwei getrennte Curven, von welchen die der flüssigen Säure die größeren Ordinaten hatte.

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
Flüssige Säure.		Flüssige Säure.		Starre Säure.	
7°,04	5,61	25°,28	15,36	0°,00	3,23
7 ,09	5,53	19 ,84	11,47	3 ,57	4,06
7 ,17	5,57	19 ,84	11,44	6 ,92	5,08
9 ,71	6,42	8 ,07	5,79	9 ,96	6,28
12 ,12	7,33	1 ,32	3,96	11 ,49	6,97
14 ,87	8,59	3 ,54	4,50	12 ,43	7,48
17 ,23	9,85	5 ,77	5,14	13 ,14	7,86
22 ,37	13,15			Flüssige Säure.	
				14 ,33	8,42

1) Am 1. Febr. widerstand die Säure einer Temperatur von — 5°,38 ohne zu erstarren, während sie sich am 2. Febr. im schmelzenden Eise verfestete.

2) Weiter wurden die Versuche nicht fortgesetzt, weil eine der Verbindungsröhren durch Zufall zerbrach.

Ich glaube, daß diese beim Monohydrat der Essigsäure auftretenden Anomalien sich durch Gegenwart sehr kleiner Mengen fremdartiger Substanzen erklären lassen. Die durch einfache Krystallisation erhaltene Säure enthielt wahrscheinlich eine sehr kleine Menge überschüssigen Wassers, während die destillirte Säure etwas Aceton einschloß. So lange die Säure flüssig ist, befindet sich die sehr kleine Menge fremder Substanz in der ganzen Masse zerstreut und übt keinen merklichen Einfluß auf die Dampfspannung aus. Dem ist aber nicht so, wenn die Säure erstarrt; alsdann sondert sich die fremde Substanz ab, verbunden mit einer kleinen Menge Essigsäure, und ihr Einfluß auf die Dampfspannung wird dadurch viel bedeutender.

V. Ueber die Spannkraft der Dämpfe von Mischungen zweier Flüssigkeiten; von G. Magnus.

Bei der Mittheilung der Resultate seiner interessanten Untersuchungen über die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten, äußert Hr. Regnault: *„Man kann sagen das Dalton'sche Gesetz ist im Vertrauen hingenommen, weil es eine natürliche Folge der Ideen zu seyn schien, die man sich über die Constitution der luftförmigen Flüssigkeiten gebildet hatte, und die von Laplace, Poisson und anderen Mathematikern entwickelt worden sind. Die Physiker haben es nicht für nothwendig gehalten, es durch directe Versuche zu prüfen.“*

Diese Aeußerung enthält eine nicht begründete Beschuldigung. In einer bereits im Jahre 1836 in diesen Annalen Bd. XXXVIII, S. 481 erschienenen Abhandlung *„Ueber das Sieden von Gemischen zweier Flüssigkeiten, und über das Stoßen solcher Gemische“* habe ich gezeigt, daß das Dalton'sche Gesetz auf die Dämpfe mischbarer Flüssigkeiten