4. Ueber die Condensation von Dämpfen; von Mathias Cantor.

(Habilitationsschrift.)

§ 1. Gesättigte Dämpfe gehen in den flüssigen Zustand über, entweder indem die Condensation im Innern der Dampfmasse auftritt und kleine Tröpfchen — *Nebel* — entstehen, oder die Dämpfe schlagen sich als *Thau* an der flüssigen oder festen Begrenzung des Dampfes nieder. Die Nebelbildung ist in der letzten Zeit namentlich von R. v. Helmholtz¹⁾ studirt worden und diese Untersuchung macht es sehr wahrscheinlich, dass eine Nebelbildung ohne Anwesenheit fester Staubtheilchen überhaupt gar nicht stattfindet. Dann aber hat man es in allen Fällen, wo Dämpfe sich verflüssigen, mit einer Condensation an festen oder flüssigen Theilen zu thun und der Unterschied der beiden Erscheinungen besteht nur darin, dass die *Nebelbildung* an *äusserst kleinen* Partikeln, die *Thaubildung* aber an *ausgedehnten* flüssigen oder festen Flächen stattfindet. Ob und welchen Einfluss die Natur dieser Flächen auf die Condensation von Dämpfen hat, ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Der Zustand „*gesättigter Dampf*“ kann dadurch charakterisirt werden, dass eine kleine Druckvermehrung bei constanter Temperatur oder aber eine kleine Temperaturverminderung bei constantem Druck eine theilweise Verflüssigung zur Folge hat. Der so definirte Druck wird *Sättigungsdruck* des Dampfes, die entsprechende Temperatur *Sättigungstemperatur* genannt. Damit diese Definitionen vollständig werden, muss noch hinzugefügt werden, dass der Dampf in Berührung bleibt mit der Flüssigkeit, welche ihn aussendet, streng genommen sogar vollständig von ihr eingeschlossen wird. Denn hat, wie im Folgenden gezeigt werden

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 508. 1886.

soll, die Natur der Fläche, an welcher die Condensation stattfindet, Einfluss auf dieselbe, so werden Temperatur und Druck, bei welchen dieser Vorgang stattfindet, im allgemeinen verschieden sein von der Sättigungstemperatur bez. vom Sättigungsdruck.

Die Temperatur, bez. der Druck, bei welchen die Condensation stattfindet, sollen im Folgenden als *Thautemperatur* bez. *Thaudruck* bezeichnet werden. Diese Grössen werden verschiedene Werthe haben für verschiedene Flächen, und nur, wenn die Condensation an der den Dampf aussendenden Flüssigkeit selbst stattfindet, mit der Sättigungstemperatur und dem Sättigungsdruck zusammenfallen.

§ 3. Die Thautemperatur wird in der Weise bestimmt, dass eine in einem Dampfraume befindliche Fläche soweit abgekühlt wird, dass Condensation eintritt. Dabei wird der die Fläche berührende Dampf auch auf die Temperatur der Fläche gebracht, während sein Druck unverändert bleibt. Wie die weitere Untersuchung lehrt, sind es die *Capillarconstanten* der Fläche, welche mit der Thautemperatur im Zusammenhang stehen und weil diese Grössen nur für Flüssigkeiten mit Sicherheit bestimmbar sind, so soll die theoretische Betrachtung an den Fall geknüpft werden, dass der Dampf einer Flüssigkeit sich auf der Oberfläche einer anderen, welche mit der ersten nicht mischbar sei, condensire — etwa Wasserdampf auf Quecksilber. Im übrigen sind die Folgerungen von dieser speciellen Annahme unabhängig.

Es sei also eine Quecksilberfläche umgeben von Wasserdampf, dessen Druck unverändert erhalten wird, man soll die Temperatur bestimmen, bei welcher die Thaubildung eintritt. Zu dem Ende werde folgender umkehrbarer Kreisprocess ausgeführt: Der Dampf wird aus seinem Anfangszustande auf die Thautemperatur gebracht und auf die Fläche niedergeschlagen. Die condensirte Schicht wird unter Leistung capillarer Arbeit entfernt, mit Flüssigkeit gleicher Temperatur vereinigt, aus welcher dann der anfängliche Dampf umkehrbar wieder hergestellt wird.

Bezeichnen $p_0 v_0 \vartheta_0$ Druck, spezifisches Volumen und Temperatur des Dampfes im Anfangszustand, v_1 das Volumen desselben beim Drucke p_0 und der Thautemperatur ϑ , so

erfordert die umkehrbare Verwandlung des Dampfes pro Gewichtseinheit aus dem ersten in den zweiten Zustand, während der *isothermen* Aenderung eine *Arbeit*

$$R \vartheta_0 \log \frac{v_1}{v_0} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}$$

und ist bei der Temperatur ϑ_0 eine *gleich grosse Wärmemenge* abzuleiten.

κ bedeutet das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen, R die Gasconstante.

Vom Dampf wird dabei angenommen, was sich in ähnlichen Fällen als zulässig erwiesen hat, dass er den Gasgesetzen folgt.

In der darauf folgenden *adiabatischen* Veränderung wird die *Arbeit*

$$c_v (\vartheta_0 - \vartheta)$$

abgegeben, wo c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bezeichnet.

Bei constanter Temperatur und Druck ϑ und p_0 wird nun der Dampf über der Fläche condensirt, wobei dem System die *Arbeit*

$$p_0 v_1$$

zugeführt wird.

Durch die Condensation wird die auf dem Quecksilber befindliche Wasserschichte, deren Dicke mit n bezeichnet werde, vermehrt um dn . Dieser Zuwachs soll entfernt und mit Wasser von der gleichen Temperatur vereinigt werden. Die Arbeit, welche zu dieser Verwandlung auf umkehrbarem Wege erforderlich ist, kann durch Capillarconstanten ausgedrückt werden.

Es seien t_1 und t_{12} die Spannungen an der freien Oberfläche des Wassers und an der Berührungsfläche desselben mit dem Quecksilber. Dieselben werden von n abhängig sein, so lange

$$n < l,$$

wo l die Wirkungsweite bezeichnet. Wird nun die Schicht dn entfernt, so erhalten die Spannungen die Werthe

$$t_1 - \frac{\partial t_1}{\partial n} dn \quad \text{und} \quad t_{12} - \frac{\partial t_{12}}{\partial n} dn.$$

Zur Bildung einer Fläche von der Spannung t und der Grösse O ist die Arbeit tO erforderlich, daher entspricht der Ueberführung der Schichte dn einer Arbeit:

$$- O \frac{\partial}{\partial n} (t_1 + t_{12}) dn.$$

$sOdn$ gibt das Gewicht der entfernten Schicht, also auch das des condensirten Dampfes an, wenn s das specifische Gewicht des niedergeschlagenen Wassers ist. Nun muss noch aus Wasser von der Temperatur ϑ Dampf vom Anfangszustand hergestellt werden.

Bezeichnen p und v Druck und Volumen des bei der Temperatur ϑ gesättigten Dampfes, so wird bei Bildung der Gewichtseinheit desselben die Arbeit

$$pv$$

abgegeben.

Während der Condensation des Dampfes an der Fläche, dann bei der Ueberführung des flüssigen Wassers und bei der Verdampfung des letzteren bleibt die Temperatur constant $= \vartheta$ und sei eine Wärme λ zugeführt worden. Schliesslich ist noch der Dampf zu transformiren von $pv\vartheta$ zum Anfangszustand $p_0 v_0 \vartheta_0$ zu bringen.

Für die *isotherme* Verwandlung gibt dies eine Arbeit:

$$R\vartheta \log \frac{v_0}{v} \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}$$

und eine gleich grosse *Wärmemenge* von der Temperatur ϑ ; und für die *adiabatische* Veränderung eine Arbeit:

$$c_v (\vartheta - \vartheta_0).$$

Durch Anwendung der beiden Hauptsätze gelangt man dann zu den folgenden zwei Gleichungen:

$$p_0 v_1 - \frac{1}{s} \frac{\partial}{\partial n} (t_1 + t_{12}) + \lambda - pv = 0$$

$$\frac{\lambda}{\vartheta} + R \log \frac{v_1}{v_0} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} + R \log \frac{v_0}{v} \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = 0.$$

Da nun:

$$p_0 v_1 = p v = R \vartheta,$$

so folgt

$$\frac{\partial}{\partial n} (t_1 + t_{12}) = -s R \vartheta \log \frac{p}{p_0}.$$

Durch diesen Ausdruck ist die Thautemperatur ϑ in ihrer Abhängigkeit von den Capillarconstanten gegeben, denn p ist als Druck des *gesättigten* Dampfes nur Function derselben.

Ist z. B. auch im Anfangszustande, welcher durch $p_0 v_0 \vartheta_0$ charakterisirt wurde, der Dampf *gesättigt*, und benutzt man für die Expansion des Dampfes eine der bekannten Formeln, etwa die von Bertrand, nach welcher

$$p = G \left(\frac{\vartheta - \lambda}{\vartheta} \right)^{50},$$

worin λ und G Constanten sind, so erhält man

$$\frac{\partial}{\partial n} (t_1 + t_{12}) = -50 R \vartheta \log \frac{\vartheta_0 (\vartheta - \lambda)}{\vartheta (\vartheta_0 - \lambda)},$$

worin ausser den Capillargrössen nur noch die Thautemperatur vorkommt.

Für die hier zu ziehenden Schlüsse eignet sich indess der Ausdruck

$$\frac{\partial}{\partial n} (t_1 + t_{12}) = -s R \vartheta \log \frac{p}{p_0}$$

auch unmittelbar.

In demselben sind die Grössen $s \vartheta p$ von der Dicke der condensirten Schicht n abhängig.

Durch Integration nach n erhält man

$$\left| t_1 + t_{12} \right|_0^l = -R \int_0^l s \vartheta \log \frac{p}{p_0} dn.$$

Aus dem Begriff der Wirkungssphäre folgt, dass für $n=l$ die Wasserschicht dieselben Eigenschaften annimmt, wie Wasser in beliebig dicken Schichten. Daher hat $t_1 + t_{12}$ an der oberen Grenze den Werth $T_1 + T_{12}$, wo T_1 die Spannung einer freien Wasserfläche, T_{12} die an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bedeutet.

Für $n=0$ aber wird $t_1 + t_{12}$ übergehen in die Spannung der freien Quecksilberoberfläche.

Es folgt demnach:

$$T_1 + T_{12} - T_2 = -R \int_0^l s \vartheta \log \frac{p}{p_0} dn.$$

Dieser Ausdruck soll nun für den Fall, wo auch im Anfangszustande der Dampf *gesättigt* ist, angewendet werden.

Da s , ϑ , l *wesentlich positive* Grössen sind, $\log(p/p_0)$ in dem Integrationsintervall sein Zeichen nicht ändert, p und p_0 aber mit den zugehörigen Temperaturen wachsen und abnehmen, so folgt daraus, wenn

$$T_1 + T_{12} - T_2 < 0, \text{ dass } \vartheta > \vartheta_0,$$

$$T_1 + T_{12} - T_2 > 0, \text{ dass } \vartheta < \vartheta_0.$$

$T_1 + T_{12} - T_2 \leq 0$ entscheidet aber, ob die eine Flüssigkeit sich auf der anderen ausbreitet oder nicht. Wir können daher den Satz aussprechen:

Die Thautemperatur an Flächen, auf welchen sich die den Dampf aussendende Flüssigkeit ausbreitet, ist höher, an Flächen, auf welchen sich jene ausbreitet, aber tiefer als die Sättigungstemperatur.

§ 4. Die gefundene Gleichung

$$T_1 + T_{12} - T_2 = -R \int_0^l s \vartheta \log \frac{p}{p_0} dn$$

kann dazu dienen, um l zu bestimmen. Zwar sollte zur exacten Berechnung die Abhängigkeit der Grössen $s \vartheta p$ von n gegeben sein, während diese nicht bekannt ist. Indess kann in erster Annäherung die Function unter dem Integral in eine Potenzreihe nach n entwickelt werden, von welcher nur das lineare Glied beibehalten werden soll.

Setzt man demgemäss:

$$s \vartheta \log \frac{p}{p_0} = a + b n,$$

so wird für $n = 0$

$$a = s_1 \vartheta_1 \log \frac{p_1}{p_0},$$

wo durch den Index 1 die Werthe der betreffenden Grössen unmittelbar an der Fläche, an welcher die Condensation stattfindet, bezeichnet sind.

Für $n=l$ soll die Schicht die Dicke erreichen, bei welcher der Einfluss der Fläche verschwindet, daher wird dann

$$p = p_0,$$

somit

$$O = a + b l,$$

woraus dann folgt

$$T_1 + T_{12} - T_2 = - \frac{R s_1 \vartheta_1}{2} \cdot l \cdot \log \frac{p_1}{p_0},$$

oder wenn man das specifische Gewicht des Dampfes

$$\sigma_1 = \frac{p_1}{R \vartheta_1}$$

einführt,

$$T_1 + T_{12} - T_2 = - \frac{l}{2} \frac{s_1 p_1}{\sigma_1} \log \frac{p_1}{p_0}.$$

Hierin bedeutet ϑ_1 die Temperatur, bei welcher die Condensation eben beginnt, p_1 den Sättigungsdruck des Dampfes bei dieser Temperatur, p_0 den bei der Temperatur ϑ_0 .

s_1 ist streng genommen unbestimmt, man wird aber dafür wohl das gewöhnliche specifische Gewicht einsetzen dürfen, insbesondere, wenn, wie in dem experimentell untersuchten Fall, die specifischen Gewichte der zwei Flüssigkeiten nicht sehr voneinander abweichen. Sind demnach die Capillarconstanten bekannt, so braucht nur noch die Thautemperatur ϑ_1 beobachtet zu werden, um l berechnen zu können.

§ 5. Bei der experimentellen Ausführung hat man indess noch auf einen Umstand zu achten. Kühlt man eine Fläche in Berührung mit einem Dampf ab, so wird die Condensation des letzteren erst sichtbar, wenn der Beschlag eine verhältnissmässig grosse Dicke erreicht hat. Nun würde schon eine auf der Fläche befindliche Schicht von der Dicke der Wirkungsweite genügen, um die Thautemperatur der Sättigungstemperatur gleich zu machen; schon diese äusserst dünne Schicht würde den Einfluss der Substanz, an welcher die Condensation stattfindet, verdecken.

Dies Verhalten wird indess nur in dem Fall stören, wenn die Condensation an einer Fläche stattfindet, auf welcher sich die Flüssigkeit, welche den Dampf aussendet, ausbreitet. Denn dann wird die Thautemperatur höher liegen als die

Sättigungstemperatur, mit der fortschreitenden Condensation die Schichtdicke wachsen, die Thautemperatur daher abnehmen und sobald die Dicke der Schicht gleich dem Wirkungsradius geworden ist, würde oberhalb der Sättigungstemperatur die Condensation nicht fortschreiten können. Oberhalb der Sättigungstemperatur kann demnach die Schicht nur eine Dicke gleich dem Wirkungsradius erreichen und die Beobachtung derselben wird jedenfalls bedeutende Schwierigkeiten verursachen. Ganz anders aber verhält es sich, wenn die den Dampf aussendende Flüssigkeit sich *nicht* auf der Fläche ausbreitet. Denn dann liegt die Thautemperatur *tiefer* als die Sättigungstemperatur, man wird die Fläche abkühlen müssen, um an ihr Condensation zu bewirken. Mit der wachsenden Dicke der Schicht wird auch die Thautemperatur wachsen und infolgedessen wird die Condensation an der bis zu einer tieferen Temperatur abgekühlten Fläche weiter fortschreiten. Ist daher einmal die Condensation eingeleitet, so werden sich bei constanter Temperatur Schichten von wahrnehmbarer Dicke abscheiden.

Die nunmehr zu beschreibenden Versuche bestätigen das, was im Vorstehenden über die Condensation der Dämpfe entwickelt worden ist.

Die Condensation eines Dampfes an einer Fläche, auf welcher sich die condensirte Flüssigkeit *nicht* ausbreitet, wurde *direct* untersucht, und zwar Wasserdampf auf Petroleum.

Aus der beobachteten Thautemperatur wurde in der angegebenen Weise der Radius der Wirkungssphäre berechnet. Es ergab sich Uebereinstimmung mit den Werthen, welche für diese Grösse nach ganz anderen Methoden gefunden worden sind.

Wenn sich die condensirte Flüssigkeit auf der Fläche ausbreitet, steht der directen Beobachtung die oben erwähnte Schwierigkeit entgegen.

Dagegen lässt sich eine andere Folgerung der Theorie leicht prüfen. Die Spannung der Oberfläche muss in diesem Fall durch die condensirte Schichte *vermindert* werden. Es wurde nun die Capillarconstante des Quecksilbers bestimmt, erst in Luft, dann in Dämpfen von Flüssigkeiten, welche sich auf dem Quecksilber ausbreiten.

Obgleich die Temperatur des Quecksilbers um einige

Grade höher war als die Sättigungstemperatur des Dampfes, wurde doch eine sehr beträchtliche Abnahme der Oberflächenspannung beobachtet, woraus auf die von der Theorie verlangte Condensation *oberhalb* der Sättigungstemperatur geschlossen werden kann.

§ 6. Zur Bestimmung der Thautemperatur des Wasserdampfes auf Petroleum diente der hier abgebildete Apparat.

Das Rohr *a* wurde mit Quecksilber gefüllt, bis die Kuppe über das Glas sich erhob. Auf die Kuppe wurde etwas Petroleum gebracht, sodass dieses eine dünne Schichte auf der Quecksilberoberfläche bildete. An das Rohr war seitlich ein Stück angesetzt zur Aufnahme des Thermometers A_1 , und war die Anordnung so getroffen, dass dieses möglichst nahe an die Oberfläche zu liegen kam. Dadurch sollte zunächst bewirkt werden, dass die Temperatur an der Oberfläche wesentlich mit der Angabe des Thermometers übereinstimmte, sodann aber wird die Beobachtung des Beschlages von condensirtem Wasser durch die spiegelnde Quecksilberfläche bedeutend erleichtert.

$\frac{1}{4}$ natürl. Grösse.

Natürlich ist die Petroleumschicht so dick, dass ein Einfluss des darunter befindlichen Quecksilbers gänzlich ausgeschlossen ist. Das Rohr *a* war umgeben von einem Mantel *m*, in welchen Aether gebracht wurde, der dann durch Durchleiten von Luft, die aus einem Gasometer mit gut regulirbarem Hahn durch die Röhre *b* eintrat, langsam abgekühlt werden konnte. Oben war das Rohr *a*, wie die Figur zeigt, kugelähnlich aufgeblasen und mit einem Halse versehen, durch welchen in einen Kork eingepasst die zwei Röhren *c* und *d* führten. Durch das Röhrrchen *e* konnte das Quecksilber, wenn die Oberfläche erneuert werden sollte, abfließen. Die Röhre *c* stand mit einer Saugpumpe in Verbindung, während *d* an das zur Sättigung der Luft mit Wasserdampf bestimmte System angeschlossen werden konnte. Um die Petroleumfläche mit Wasserdampf von bekanntem Druck und Temperatur in Berührung zu bringen, wurde nämlich Luft

durch d gesaugt, welche sich vorher vollständig mit Wasserdampf gesättigt hatte. Zu dem Ende ging der Luftstrom zuerst durch eine Sprengel'sche Flasche, dann einen Winkler'schen Absorptionsapparat (Schlangenrohr), schliesslich eine Absorptionsröhre, welche ein Thermometer (A_0) enthielt. Sämmtliche Absorptionsgefässe waren mit destillirtem Wasser entsprechend gefüllt. Das Thermometer A_0 gab dann die Temperatur und damit den in der Formel vorkommenden Druck p_0 des Dampfes an.

Um jede Störung durch Staub zu vermeiden, war ein 20 cm langes, mit Wasser gefülltes Rohr den Absorptionsapparaten vorgelegt. Die Stärke des Durchsaugens hat einen erheblichen Einfluss auf die Bildung des Beschlages, indem sich dieser früher bei starken als bei schwachem Saugen zeigt — es erklärt sich dies wohl durch die beim Saugen an der Fläche entstehende Verdichtung.

Da die Rechnung *ruhenden* Dampf voraussetzt, so können natürlich nur die bei *ganz schwachem* Saugen gefundenen Werthe maassgebend sein.

Wenn so durch das Saugen eine kleine Unsicherheit bedingt wird, so bietet dagegen das angewandte Verfahren den Vortheil, immer genügend Wasserdampf an die Fläche zu bringen und so das *plötzliche* Auftreten des Beschlages zu begünstigen, während bei statischen Beobachtungen durch die verhältnissmässig langsame Diffusion des Dampfes dies mehr allmählich erfolgt. Auch der Umstand, dass das Thermometer A_1 , so nahe es auch an die Oberfläche gebracht wurde, doch nicht exact die Temperatur derselben, sondern die tiefer gelegenen Stellen angiebt, bedingt einen Fehler. Indess konnte dieser durch entsprechend langsames Abkühlen sehr verkleinert werden. Die Beobachtung wurde in der Weise angestellt, dass zunächst, wenn alles bei derselben Temperatur war, der Wasserdampf durch längere Zeit — etwa eine Viertelstunde — durchgesaugt wurde. Dann wurde das Quecksilber um etwa 1° abgekühlt und bei dieser Temperatur wieder eine Viertelstunde constant erhalten, während immer ein schwacher Strom der mit Dampf gesättigten Luft unterhalten wurde. So wurde fortgefahren, bis auf dem Petroleum der Beschlag des condensirten Wassers sich zeigte. Das Mittel aus den

beiden letzten Ablesungen des Thermometers A_1 wurde als Thautemperatur angesehen.

Wenn diese Beobachtungen aus den besprochenen Gründen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit haben können, so wird diese doch hinreichen, um eine *angenäherte* Berechnung der Wirkungsweite zu gestatten, und dies um so mehr, als bei den gewählten Verhältnissen ein Fehler in der Bestimmung der Temperaturdifferenz $\vartheta_1 - \vartheta_0$ nur einen etwa gleich grossen procentischen Fehler in l bedingt.

Folgende Zusammenstellung gibt die Versuchsergebnisse:

I.

Von 3 ^h 20—3 ^h 35 zeigte das Thermometer	A_1 : 21,0° C.,
„ 3 ^h 35—3 ^h 50 „ „ „	A_0 : 21,2° C. kein Beschlag
„ „ „ „ „	A_1 : 19,0° C.,
„ „ „ „ „	A_0 : 21,2° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ „	A_1 : 18,0° C. } bildete sich der
„ „ „ „ „	A_0 : 21,3° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 18,5^\circ$.	

II.

Von 5 ^h —5 ^h 15 zeigte das Thermometer	A_1 : 21,0° C.,
„ 5 ^h 15—5 ^h 30 „ „ „	A_0 : 21,3° C. kein Beschlag
„ „ „ „ „	A_1 : 19,6° C.,
„ „ „ „ „	A_0 : 21,3° C. kein Beschlag
„ 5 ^h 30—5 ^h 45 „ „ „	A_1 : 18,3° C.,
„ „ „ „ „	A_0 : 21,2° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ „	A_1 : 17,0° C. } bildete sich der
„ „ „ „ „	A_0 : 21,2° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 17,6^\circ$.	

NB. Die Abkühlung geschah etwas zu rasch.

III.

Von 6 ^h —6 ^h 15 zeigte das Thermometer	A_1 : 21,3° C.,
„ 6 ^h 15—6 ^h 30 „ „ „	A_0 : 21,0° C. kein Beschlag
„ „ „ „ „	A_1 : 19,0° C.,
„ „ „ „ „	A_0 : 21,0° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ „	A_1 : 17,5° C. } bildete sich der
„ „ „ „ „	A_0 : 21,0° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 18,2^\circ$.	

IV.

Von 7 ^h —7 ^h 15 zeigte das Thermometer	A_1 : 21,2° C.,
„ 7 ^h 15—7 ^h 30 „ „ „	A_0 : 21,3° C. kein Beschlag
„ „ „ „ „	A_1 : 18,5° C.,
„ „ „ „ „	A_0 : 21,3° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ „	A_1 : 17,0° C. } bildete sich der
„ „ „ „ „	A_0 : 21,2° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 17,8^\circ$.	

Im Mittel entsprach demnach bei Wasserdampf einer Sättigungstemperatur von $21,2^{\circ}$ an einer Petroleumfläche die Thautemperatur von $18,0^{\circ}$.

Aus diesen Zahlen lässt sich nun die Wirkungsweite berechnen. Es wurde gefunden:

$$l = \frac{2(T_1 + T_{12} - T_2)}{p_1} \frac{\sigma_1}{s} \frac{1}{\log \frac{p_0}{p_1}}.$$

Nach Quincke¹⁾ ist:

$$T_1 = 8,25 \text{ mg-Gew./mm}$$

$$T_{12} = 3,83 \quad ,,$$

$$T_2 = 3,23 \quad ,,$$

Nach Magnus und Regnault²⁾:

$$p_0 = 18,7 \text{ mm Quecksilber}$$

$$p_1 = 15,3 \quad ,,$$

$$\sigma_1 = 15,2 \cdot 10^{-6}$$

$$s = 1$$

Hieraus folgt

$$l = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ Millimeter.}$$

Aus Beobachtungen von Randwinkeln fand Quincke³⁾ für diese Grösse im Mittel:

$$50 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Reinold und Rücker⁴⁾ bestimmten die Dicke der schwarzen Stellen von Seifenlamellen zu

$$7,2 - 14,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Ebenso findet Drude⁵⁾ für diese Dicke (2 l) $17 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$

Oberbeck⁶⁾ untersuchte sehr dünne Metallschichten und bestimmte die Grenzdicke, deren weitere Verminderung eine Aenderung der electromotorischen Kraft zur Folge hat. Diese Grenzdicke ergab sich für

$$\text{Zn} = 2,65 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

$$\text{Cd} = 1,73 \cdot 10^{-6} \quad ,,$$

$$\text{Cu} = 0,63 \cdot 10^{-6} \quad ,,$$

1) Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 1. 1870.

2) Kohlrausch, Prakt. Physik.

3) Quincke, Pogg. Ann. **137**. p. 402. 1869.

4) Reinold u. Rücker, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 149. 1883.

5) Drude, Wied. Ann. **43**. p. 158. 1891.

6) Oberbeck, Wied. Ann. **31**. p. 337. 1887.

Schreber¹⁾ fand für diese Grenze bei

$$\text{Pb(OH)} = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

$$\text{Mn(OH)}_4 = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ ,,}$$

§ 7. Um den Einfluss von Dämpfen auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers zu untersuchen, bediente ich mich der von mir²⁾ angegebenen Methode des Maximaldruckes kleiner Tropfen. Bei dieser wird die Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung ermittelt werden soll, aus der oberen Oeffnung einer vertical stehenden, scharfkantigen Capillarröhre herausgepresst und der grösste Druck, welcher hierbei ausgeübt werden kann, an einem offenen Wassermanometer beobachtet. Die Capillare befindet sich in einem weiteren Glasrohr, in welches abwechselnd reine Luft und mit Dämpfen von Benzol und Amylalkohol gesättigte Luft eingeleitet wurde. Berechnung und Ausführung der Versuche geschah im übrigen ganz in der l. c. angegebenen Weise, sodass ich mich darauf beschränken kann, dorthin zu verweisen und im Folgenden nur die beobachteten Maximaldrucke in Millimeter Wasser (H) und die berechneten Oberflächenspannungen (α) angebe.

Das Quecksilber für diese Versuche wurde zwar mit heisser Schwefelsäure behandelt, doch nicht der äusserste Grad von Reinheit angestrebt.

Zunächst wurde die Oberflächenspannung des Quecksilbers in *reiner Luft* ermittelt.

Es ergab sich

$$H = 138,94 \text{ mm} \quad \alpha = 45,23 \text{ mg-Gew./mm.}$$

In Luft, welche bei 21° C. mit *Benzoldampf* gesättigt war, während das Quecksilber eine Temperatur von 23° C. hatte, fand ich

$$H = 128,64 \text{ mm} \quad \alpha = 42,06 \text{ mg-Gew./mm.}$$

Die Dämpfe wurden durch *reine Luft* verdrängt, worauf gefunden wurde

$$H = 136,92 \text{ mm} \quad \alpha = 44,78 \text{ mg-Gew./mm.}$$

1) Schreber, Wied. Ann. **36.** p. 662. 1889.

2) Cantor, Wied. Ann. **47.** p. 399. 1892.

Als die Luft mit Dämpfen von *Amylalkohol* bei 19° C. gesättigt war und das Quecksilber $22,5^{\circ}$ C. hatte, wurde:

$$H = 125,50 \text{ mm} \quad \alpha = 41,04 \text{ mg-Gew./mm.}$$

In *reiner Luft* nahm dann die Oberflächenspannung wieder zu und es ergab sich:

$$H = 136,10 \text{ mm} \quad \alpha = 44,51 \text{ mg-Gew./mm.}$$

Diese Resultate können wohl als experimenteller Nachweis für die Condensation *oberhalb* der Sättigungstemperatur angesehen werden.

Noch eine weitere Consequenz der Theorie konnte durch den Versuch geprüft werden. In einem Dampf, dessen Flüssigkeit sich auf Quecksilber ausbreitet, soll die Oberflächenspannung desselben bei der Sättigungstemperatur von dem Werthe T_2 , welchen sie an reiner Luft hat, herabsinken auf $T_1 + T_{12}$.

Der Versuch ergab in der That ziemlich angenähert diesen Werth. Es wurde in den Raum, in welchem sich der Quecksilbertropfen ausbildet, etwas Benzol gebracht, natürlich so, dass der Tropfen selbst mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kommen konnte.

In der so erzeugten Atmosphäre gesättigten Dampfes zeigte die Oberflächenspannung den Werth

$$40,48 \text{ mg-Gew./mm.}$$

Nun hatte ich gefunden¹⁾:

$$\begin{aligned} T_{12} &= 34,83 \text{ mg-Gew./mm} \\ T_1 &= \underline{2,995} \quad ,, \\ T_{12} + T_1 &= \underline{37,825} \quad ,, \end{aligned}$$

Die Abweichung zwischen dem beobachteten und berechneten Werth erklärt sich wohl daraus, dass die Theorie den endlichen *Gleichgewichtszustand* voraussetzt, dessen Eintritt jedenfalls längere Zeit beansprucht, da der Dampf nur durch Diffusion an die Fläche gelangt, während der Tropfen sich zwar allmählich, aber doch in verhältnissmässig kurzer Zeit ausbildet.

1) Cantor, l. c. p. 418.

Derselbe Versuch, mit Aether ausgeführt, ergab eine Verminderung der Oberflächenspannung von etwa 30 Proc. Den bedeutenden Einfluss, welchen Dämpfe auf die Capillarconstante des Quecksilbers auszuüben vermögen, habe ich auch dadurch beobachten können, dass ich Blasen von reiner und mit Dämpfen gesättigter Luft im Quecksilber erzeugte.

Aus der hier nachgewiesenen Condensation von Dämpfen oberhalb der Sättigungstemperatur erklärt sich die Schwierigkeit, *reine* Flächen von Substanzen herzustellen, welche grosse Oberflächenspannung haben. Denn für eine solche Fläche wird schon die gewöhnliche Temperatur *Thautemperatur* der in Luft enthaltenen Dämpfe von Flüssigkeiten sein können, wenn nur deren Capillarconstante sehr klein ist. Diese Dämpfe schlagen sich an der Fläche nieder und geben Anlass zu jenen Störungen bei Capillarbeobachtungen, auf welche Quincke¹⁾ schon aufmerksam gemacht hat.

§ 8. Bei Bestimmung des Thaupunktes zu hygrometrischen Zwecken kann es von Nutzen sein, die im § 5 besprochenen Eigenthümlichkeiten der Condensation an Flächen zu beachten. Bei diesen Beobachtungen wird die Temperatur ermittelt, bei welcher eine *sichtbare* Wasserschicht sich auf einer Metallfläche niedergeschlagen hat; diese Temperatur wird als die Sättigungstemperatur des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes angesehen und von ihr auf Druck und Dichte desselben geschlossen. Wie gezeigt wurde, wird dies auch zu völlig richtigen Resultaten führen, solange die Hygrometerfläche vom Wasser benetzt wird, da die oberhalb der Sättigungstemperatur thatsächlich stattfindende Condensation nur eine *unwahrnehmbare* Schichte bewirkt und der *sichtbare* Beschlag eben auf einer Wasserhaut stattfindet.

Wird die Temperatur nur um ein geringes erhöht, über die, bei welcher der Beschlag sich bildete, so muss letzterer *sogleich* verschwinden, denn in diesem Falle ist jene Temperatur wirklich die Sättigungstemperatur des Dampfes.

Anders, wenn die Metallfläche fettig verunreinigt ist. Dann liegt der Thaupunkt *tiefer* als die Sättigungstemperatur; auf diese tiefere Temperatur musste das Hygrometer gebracht

1) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 69. 1870.

werden, um die Condensation einzuleiten, die alsdann sogleich zu Schichten von sichtbarer Dicke fortschreitet. Die oberen Theile dieser Schichten aber sind so weit vom Metall entfernt, dass sie sich wie über Wasser befindliche verhalten; um sie zu verdampfen, muss bis zur *Sättigungstemperatur* erwärmt werden. Es wird also ein merklicher Unterschied bestehen zwischen der Temperatur, bei welcher der Beschlag eintritt und bei welcher er wieder verschwindet.

Dadurch ist eine einfache Regel für Thaupunktsbeobachtungen gegeben. Verschwindet der Beschlag bei derselben Temperatur, bei welcher er entstanden ist, dann gibt diese unmittelbar die Sättigungstemperatur des umgebenden Dampfes an. Besteht aber zwischen der Temperatur des Auftretens und Verschwindens eine Differenz, dann ist die Fläche des Hygrometers verunreinigt und die Temperatur, bei welcher der Beschlag *merklich verschwindet*, würde die Sättigungstemperatur angeben.

Dabei ist natürlich vorausgesetzt, dass die Temperaturänderungen immer so langsam erfolgen, dass die Menge des condensirten Wassers ohne Einfluss bleibt.

§ 9. Lässt man sich von der Analogie leiten, welche sonst zwischen Dämpfen und Lösungen bestehen, so würde der Condensation von Dämpfen das Ausscheiden des Gelösten aus der Lösung entsprechen. Ueberträgt man nun das, was für den ersten Vorgang hier nachgewiesen wurde, auf den letzteren, so gelangt man zu einer einfachen Erklärung der „*Uebersättigung*“ von Lösungen.

Könnte man aus einer Lösung *jegliche* Inhomogenität entfernen, so sollte die der *Nebelbildung* entsprechende Ausscheidung im *Innern* gänzlich ausbleiben und diese *nur* an den *Grenzflächen* stattfinden.

Die Temperatur, bei welcher die Ausscheidung beginnt, würde von der Natur der Grenzflächen in ähnlicher Weise wie die Thautemperatur bedingt werden. Wasserdampf, allseits von fettigen Wänden begrenzt, wäre das einer übersättigten Lösung entsprechende Analogon.

In beiden Fällen würde man unter die Sättigungstemperatur abkühlen können, ohne dass eine Condensation, bez. Ausscheidung eintritt. Bringt man in Dampf einen

Wassertropfen, so erfolgt an diesem die Condensation, ebenso wie das Einbringen des Gelösten in die übersättigte Lösung die Ausscheidung veranlasst. Da es indess zweifelhaft ist, ob wir festen Körpern Oberflächenspannung zuschreiben dürfen, so kann diese Erklärung nur für den Fall der Lösung einer Flüssigkeit in einer anderen angewendet werden.

Strassburg, Physik. Inst., Juli 1895.