11. *Ueber die durch einen äusseren Druck verursachte isothermische Aenderung der Spannkraft gesättigten Dampfes; von N. Schiller.*

Es wurde schon von mehreren Forschern die Möglichkeit der Aenderung hervorgehoben, welche die Spannkraft gesättigten Dampfes bei constanter Temperatur entweder durch die Anwesenheit einer gekrümmten Capillaroberfläche oder durch die Wirkung eines electrischen Feldes erleiden könnte.[1]) Im Vorliegenden wird derselbe Gegenstand von einem Gesichtspunkte untersucht, der bis jetzt noch nicht angerührt wurde. Es lässt sich nämlich beweisen, dass die neuen Eigenschaften des gesättigten Dampfes, welche in der Gegenwart einer dampfbildenden Capillaroberfläche oder in einem electrischen Felde zu vermuthen seien, unmittelbar aus den kinematischen Bedingungen herrühren, denen der Ineinanderübergang der Flüssigkeit und des Dampfes unterworfen sein muss. Ausserdem ergiebt es sich als Folge der erwähnten kinematischen Eigenschaften eines aus Flüssigkeit und ihrem Dampf zusammengesetzten mechanischen Systems, dass jeder auf die zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehende Trennungsfläche wirkender positiver oder negativer Druck, welchen Ursprungs derselbe auch sein möge, das Gleichgewicht des Systems stören muss,

1) Sir W. Thomson, Phil. Mag. p. 448. Decemb. 1871; Fitzgerald, Phil. Mag. p. 382. Nov. 1879; Blondlot, Journ. de physique (2) **3.** p. 442. 1884; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **4.** p. 522. 1886; E. Warburg, Wied. Ann. **7.** p. 394. 1886; J. J. Thomson, Application of Dynamics to Physics and Chimistry. Chapt. XI. p. 158. 1888; Galitzine, Wied. Ann. **9.** p. 200. 1888; V. v. Lang, Sitzungsber. d. Wien. Acad. **46.** Heft VIII—IX. p. 899. Octob.-Novemb. 1890; Schukowsky, Arbeiten d. physik. Abth. d. Kaiserl. Gesellsch. von Liebhabern d. Naturwissensch. **6.** p. 3. 1893; Stoletow und Sokolow (russisch). Gelegentlich der „mathematisch-physik. Untersuch. von Prinz B. Golitzin". Gelehrt. Schriften der Mosk. Univ. p. 45. Lief. 11. 1894; N. Schiller (russisch). Zwei Aufsätze gelegentlich der Dissertation von Prinz B. Golitzin und der vertheidigenden Commentarien darüber von Prof. P. Nekrassow. Kiew. Univ.-Nachr. p. 1. 1894. Juni-Juli.

welches nun durch eine neue Dampfbildung oder entsprechend durch einen Niederschlag von Dampf wieder hergestellt werden könnte.

Man stelle sich einen Cylinder mit zwei beweglichen gegen seine Axe senkrechten Kolben vor; zwischen den beiden Kolben befinde sich eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf. Um das Gleichgewicht der Kolben zu Stande zu bringen, muss man auf jede Flächeneinheit derselben einen der Spannkraft des Dampfes gleichen und entgegengesetzten Druck wirken lassen. Es wird nun vorausgesetzt, dass eine neue auf die Trennungsoberfläche wirkende Kraft entstände, deren auf eine Flächeneinheit bezogene Grösse q sei und deren Richtung mit der in die Flüssigkeit gezogenen Normale zur Trennungsfläche zusammenfalle. Es sei zu untersuchen, ob der entstandene Druck das bestehende Gleichgewicht des betrachteten Systems störe. Zu diesem Zwecke stellen wir uns zwei complementare Drucke $\mathfrak{X}_1$ und $\mathfrak{X}_2$ vor, welche resp. auf jede Flächeneinheit des einen und des anderen Kolben in der Richtung nach innen wirken und dem Drucke q Gleichgewicht halten. Sollten die Werthe von $\mathfrak{X}_1$ und $\mathfrak{X}_2$ aus der Gleichgewichtsbedingung als von Null verschieden sich ergeben, so würden wir zum Schluss kommen, dass die Ruhelage des Systems durch den Druck q gestört wäre. Die Gleichgewichtsbedingung für die Kräfte $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{X}_2$ und q wird aber aus der Thatsache abgeleitet, dass die Arbeit der einander Gleichgewicht haltenden Kräfte bei allen möglichen Verschiebungen ihrer Angriffspunkte entweder gleich Null oder negativ ausfallen muss. Bezeichnet man die möglichen Verschiebungen der beiden Kolben und der Trennungsebene zwischen Dampf und Flüssigkeit entsprechend mit δx_1, δx_2, δx und rechnet die Richtungen derselben als positiv in den positiven Richtungen der Kräfte $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{X}_2$ und q, so kommt man zur folgenden Gleichgewichtsbedingung:

$$(1) \qquad \mathfrak{X}_1 \,\delta x_1 + \mathfrak{X}_2 \,\delta x_2 + q \,\delta x \gtreqless 0.$$

Die Verschiebungen δx_1, δx_2, δx sind dadurch mit einander verbunden, dass bei allen möglichen Werthen derselben die Quantität des neugebildeten oder niedergeschlagenen Dampfes der ab- entsprechend zunehmenden Quantität der Flüssigkeit gleich bleiben muss. Bezeichnet man durch s und σ die specifischen Dampf- und Flüssigkeitsvolumina, so wird die erwähnte Bedingung durch die Gleichung

$$\frac{\delta x + \delta x_1}{\sigma} = \frac{\delta x - \delta x_2}{s}$$

oder

$$(2) \qquad (s - \sigma)\,\delta x + s\,\delta x_1 + \sigma\,\delta x_2 = 0$$

ausgesprochen. Es ist leicht zu ersehen, dass die Gleichung (2) auch den Fall in sich einschliesst, wo die Verschiebungen ohne jegliche Verdampfung vor sich gehen, wobei

$$\delta x + \delta x_1 = 0, \quad \delta x - \delta x_2 = 0, \quad \delta x_1 = -\,\delta x_2 .$$

Addirt man nach der bekannten Regel die mit einem willkürlichen Factor λ multiplicirte Gleichung (2) zu der Bedingung (1) und setzt man nachher die Coefficienten bei den nun als vollkommen willkürlich zu betrachtenden Grössen δx_1, δx_2, δx gleich Null, so erhält man

$$(3) \qquad q + \lambda(s - \sigma) = 0, \quad \mathfrak{X}_1 + \lambda s = 0, \quad \mathfrak{X}_2 + \lambda\sigma = 0,$$

woraus folgt:

$$(4) \qquad \mathfrak{X}_1 = q\frac{s}{s - \sigma}, \quad \mathfrak{X}_2 = q\frac{s}{s - \sigma},$$

wobei unter s und σ diejenigen Werthe zu verstehen sind, welche dem Endzustand des hergestellten Gleichgewichts entsprechen.

Wir kommen also zum Schluss, dass das Gleichgewicht unseres Systems durch den Druck q gestört werden muss und dass bestimmte neuangebrachte Kräfte erforderlich sind, um dasselbe wiederherzustellen. Die Nothwendigkeit des Anbringens einer neuen Kraft $\mathfrak{X}_2$ zur Erhaltung des Gleichgewichts des mit dem Dampf in Berührung stehenden Kolben lässt sich dadurch erklären, dass die Spannkraft des Dampfes durch den Druck q um die Grösse $\mathfrak{X}_2$ sich geändert habe. Was aber die Kraft $\mathfrak{X}_1$ betrifft, so wird dieselbe aus zweien zusammengesetzt: aus dem Druck q, welcher durch die Flüssigkeit auf den mit derselben in Berührung stehenden Kolben übertragen wird und aus der auf dieselbe Weise übertragenen neu entstandenen additiven Spannkraft des Dampfes, da, wie aus (3) zu ersehen ist:

$$\mathfrak{X}_1 = \mathfrak{X}_2 + q .$$

Das Entstehen der additiven Dampfspannung könnte aber bei constanter Temperatur nur durch eine neue Dampfbildung oder durch einen neuen Dampfniederschlag zu Stande gebracht werden und zwar so, dass, je nachdem der Druck q in die Flüssigkeit oder weg von derselben in den Dampf gerichtet wird, eine neue Flüssigkeitsquantität verdampft oder bez. aus dem Dampf niedergeschlagen werde. Es scheint also, als ob auf die Trennungsfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit wirkende Druck- und Zugkräfte eine Fähigkeit hätten, den Dampf aus der Flüssigkeit in gewisser Proportion herauszudrücken oder bez. in dieselbe hineinzuziehen. Die erwähnte Fähigkeit kann aber jedenfalls nur solange bestehen, inwieweit die kinematische Bedingung (2) durch die genannten Kräfte nicht etwa geändert werde. Das letzte könnte zum Beispiel in dem Falle geschehen, wenn die an die Trennungsfläche angreifenden Kräfte die gegenseitige Verwandlung von Dampf und Flüssigkeit auf irgend eine Weise verhindern und die Ausdehnung des gesättigten Dampfes sowohl seine Compression ohne entsprechende Verdampfung oder bez. Dampfniederschlag gestatten würden. Besteht aber die Bedingung (2) durch den Druck ungeändert fort, so genügt sie vollständig dazu, um isothermische Dampfspannungsänderungen aus Trennungsflächenkräften zu erklären, ohne besondere Voraussetzungen jeglicher Umgestaltungen der Molecülstructur nöthig zu machen. Aendert sich also wirklich die Dampfspannung in der Nähe einer Capillaroberfläche oder in einem electrischen Felde, so wird dies einzig und allein durch die an der Trennungsfläche wirkenden Capillar- oder electrischen Druckkräfte verursacht und könnte ohne diese letzteren nicht zu Stande gebracht werden.

Bezeichnet man also die Hauptkrümmungsradien einer capillaren Trennungsoberfläche mit r und r', die entsprechende Capillaritätsconstante mit T, so findet man die durch den Capillardruck hervorgerufene Dampfspannungsänderung gleich

$$\pm T\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)\frac{\sigma}{s - \sigma}, \tag{5}$$

welche positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem die Krümmungsradien weg von der Oberfläche in die Flüssigkeit oder in den Dampf gerichtet sind.

Um zu dem Falle eines electrischen Feldes überzugehen, bezeichne man mit K und K' die dielectrischen Constanten des Dampfes und der Flüssigkeit, mit φ die entsprechende Potentialfunction, mit R die Intensität des electrischen Feldes an entsprechender Stelle der Trennungsoberfläche, mit n die in den Dampf gerichtete Normale, mit θ die nur für den Dampf in Betracht kommende von Helmholtz'sche Constante; dann ergiebt sich die Grösse der durch den electrischen Druck verursachten Dampfspannungsänderung gleich:

$$(6) \qquad -\left[R^2\left(\frac{K'-K}{8\pi}+\frac{\theta}{2}\right)-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)^2\frac{(K'-K)^2}{8\pi K'}\right]\frac{\sigma}{s-\sigma}.\,[1]$$

Ist die Flüssigkeit leitend, so geht die Grösse (6) in folgende über

$$(7) \qquad -R^2\left(\frac{K}{8\pi}+\frac{\theta}{2}\right)\frac{\sigma}{s-\sigma}.$$

Ausserdem kann auch ein Fall vorkommen, der von anderen Forschern noch nicht in Betracht gezogen wurde und wo bei der fortbestehenden Bedingung (2) eine Dampfspannungsänderung zu erwarten wäre; es ist nämlich der Fall, wo der zu einer neuen Dampfbildung nöthige Druck auf die Trennungsfläche durch ein dem Dampfe beigemischtes Gas ausgeübt würde. Ist der Partialdruck des beigemischten Gases gleich p, so würde nach dem Vorhergesagten eine Vergrösserung der Dampfspannung um

$$\frac{\sigma}{s-\sigma}$$

erfolgen.

Kiew, Juli 1894.

1) Wie es aus den Formeln (15) und (27) der in demselben Bande stehenden Aufsatzes des Verfassers: „Ueber die von der Variation electrostatischer Energie abgeleiteten electrischen ponderomotorischen Kräfte“ folgt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.