

**IV. Untersuchungen über die Bedingungen, von welchen die Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen abhängig ist, und über die bei ihrer Bildung wirksamen Kräfte;
von H. Schröder.**

§. 1. *Begränzung der Aufgabe.* Die Bedingungen, unter welchen die von einer Flüssigkeit aufgelösten Gase in *Blasenform* aus derselben entweichen und unter welchen sich ihre Dämpfe in *Blasenform* entwickeln, sind noch nicht zum Gegenstand einer ausreichenden Untersuchung gemacht worden. Es sind Fragen von allgemeinster theoretischer Bedeutung, welche mich zur Aufnahme dieser Untersuchung veranlaßt haben. Es war mir wesentlich darum zu thun, die hierbei an der *Contactgränze* der Flüssigkeiten *wirksamen Kräfte* und deren *Quelle* näher kennen zu lernen.

Als ein allgemeines Resultat meiner Untersuchungen muß ich, um die vorliegende Aufgabe in bestimmte Gränzen einschließen zu können, sofort vorausschicken, daß die Bedingungen der Entwicklung von *Gasblasen* und *Dampfblasen* völlig *analoge* sind, und daß die Entwicklung von Gasblasen überhaupt nur stattfindet: α) in Folge *chemischer Action*, oder β) aus *übersättigten Gaslösungen*; die Entwicklung von Dampfblasen aber nur γ) aus kochendheißen Flüssigkeiten da, wo diese mit einem *Gas* in Berührung stehen; oder wenn sie gasfrei sind, nur aus *überhitzten* Flüssigkeiten.

Die Entwicklung von Gasblasen in Folge *directer chemischer Action* lasse ich, als außerhalb der Gränzen der Aufgabe liegend, die ich mir zunächst gestellt habe, vorerst unberücksichtigt. Auch die Entwicklung von Gasblasen in Folge chemischer Action gehört jedoch dem Bereich der vorliegenden Untersuchung an in den Fällen, in welchen die *chemische Action selbst* erst *eingeleitet* wird durch die

Berührung mit einem Gase, ohne diese Berührung aber unterbleibt.

§. 2. *Uebersättigte Gaslösungen.* Eine *übersättigte Gaslösung* ist, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, zu definiren wie folgt:

Eine übersättigte Gaslösung enthält von einem Gase mehr aufgelöst, als sie in Auflösung behalten kann, wenn sie bei dem nämlichen Druck und der nämlichen Temperatur mit dem fraglichen Gase längere Zeit in Berührung steht.

Uebersättigte Gaslösungen sind auf dreierlei Weisen zu erhalten:

α) Da die *Auflöslichkeit* der Gase in Flüssigkeiten mit wachsendem Drucke zunimmt, so ist jede bei einer bestimmten Temperatur aber bei *höherem* Drucke mit einem Gas gesättigte Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur und bei *vermindertem* Druck *übersättigt*.

Alle mit Luft oder irgend einem Gas bei gewöhnlichem Druck gesättigte Flüssigkeiten erweisen sich bei gleicher Temperatur unter der *Luftpumpe* als *übersättigt*.

β) Da ferner die *Auflöslichkeit* der Gase in Flüssigkeiten in der Regel und im Allgemeinen mit *wachsender* Temperatur *abnimmt*, so ist in der Regel eine bei irgend einer Temperatur und einem bestimmten Druck mit einem Gase gesättigte Flüssigkeit bei dem gleichen Druck aber bei *höherer Temperatur* *übersättigt*.

So erweisen sich z. B. alle bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gewesenen wässrigen Lösungen in der *Wärme* als mit Luft *übersättigt*. Ich habe diese Thatsache bei einer sehr großen Reihe von Lösungen bestätigt gefunden.

γ) Eine Flüssigkeit erweist sich Drittens als mit Gas *übersättigt*, wenn dieselbe in Folge einer chemischen Action mit einer hinreichenden Menge eines Körpers im *Entstehungszustande* in Berührung gewesen ist, welcher in Berührung mit einem Gas bei dem vorhandenen Druck und der vorhandenen Temperatur selbst Gasform annimmt. Man

kann einen solchen Körper uneigentlich wohl auch ein Gas im Entstehungszustande nennen.

Ich muß es als ein allgemeines Resultat meiner Beobachtungen, von welchem ich bis jetzt noch keine Ausnahme habe constatiren können, bezeichnen, *dass eine Flüssigkeit von einem Gas im Entstehungszustande (in statu nascenti) viel größere Mengen auflöst, als sie bei dem nämlichen Druck und der nämlichen Temperatur bei längerer Berührung mit dem betreffenden Gas aufgelöst halten kann.*

Es sind auf diesem dritten Wege am raschesten und leichtesten Flüssigkeiten vom höchsten Uebersättigungsgrade zu erhalten, und ich will hierzu schon an dieser Stelle einige Beispiele anführen.

Wird Coaksthurm - Schwefelsäure, d. h. die Kammer-säure, welche sehr reich an einer farblosen Verbindung von salpetriger Säure mit Salpetersäure ist, mit einer hinreichenden Menge von Wasser verdünnt, so entweicht unter Erwärmung und Aufbrausen salpetrige Säure und Stickstoffoxydgas, und die Flüssigkeit nimmt eine grünblaue Färbung an. Diese Flüssigkeit erweist sich nachher auch noch in niederer Temperatur in hohem Grade als mit salpetriger Säure und Stickstoffoxydgas übersättigt.

Werden Lösungen eines kohlensauren Alkalis mit einem Ueberschuß von Säure vermischt, so entweicht unter lebhaftem Aufbrausen Kohlensäure. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist in hohem Grade mit Kohlensäure übersättigt. Ebenso erhält man eine mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung, wenn die Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium mit einer Säure im Ueberschuß versetzt wird. Wird schwefligsaures Natron mit einer starken Säure im Ueberschuß versetzt, so erhält man eine hoch übersättigte Lösung von schwefliger Säure. Die Lösungen einiger chlorsauren Salze mit Schwefelsäure versetzt geben übersättigte Lösungen von unterchloriger Säure und Sauerstoff.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Uebersättigung durch Lösung im Entstehungszustande zu verdeutlichen.

§. 3. *Ueberhitzte Flüssigkeiten.* Ich nenne eine Flüs-

sigkeit überhitzt, wenn dieselbe eine höhere Temperatur hat, als diejenige, bei welcher ihren Dämpfen ein Spannungsmaximum zukommt, welches dem auf der Flüssigkeit wirklich lastenden Druck das Gleichgewicht hält.

Man kann von einer solchen Flüssigkeit stets auch sagen, daß sie sich in einem Siedeverzug befindet. Eine solche Flüssigkeit kommt jedoch nothwendig ins Sieden, oder es entwickeln sich doch aus ihr sofort Dampfblasen, sobald diejenigen Kräfte wirksam sind, welche die erste Bildung einer Gasblase oder Dampfblase verursachen können.

§. 4. *Historisches.* Man kennt seit den ältesten Zeiten an den sogenannten *Sauerwassern* übersättigte Gaslösungen; ebenso ist jede unter gewöhnlichen Umständen mit Luft gesättigte Lösung in der Wärme *übersättigt*.

Man hat sich jedoch bis in die neueste Zeit von dieser Uebersättigung keine hinreichend klare Vorstellung gemacht, und es ist mir nicht bekannt, daß der Begriff einer übersättigten Gaslösung im Sinne des §. 2 schon irgendwo gegeben sey. Der Ausdruck »übersättigte Gaslösung« ist, glaube ich, zuerst von Gernez gebraucht worden. Ich finde nirgend ausgesprochen, daß die der Gasform fähigen Körper im *Entstehungszustande viel löslicher* sind, als wenn sie bereits Gasform angenommen haben. Der Begriff der *überhitzten* Flüssigkeiten oder des »Siedeverzugs« dagegen ist durch die bekannten neueren Arbeiten von Magnus, Donny und Dufour klargestellt.

Es wäre zu weitläufig, alle einzelnen über die Entwicklung von Gas- und Dampfblasen bereits früher gemachten Versuche und daraus gezogenen Schlüsse hier anzuführen. Ich werde mich darauf beschränken, einerseits an der geeigneten Stelle anzugeben, welcher Forscher die wichtigsten Thatsachen zuerst constatirt, oder die richtigen Folgerungen aus den bekannten Thatsachen zuerst gezogen hat; andererseits die mir über den fraglichen Gegenstand bekannt gewordene Literatur hier zusammenzustellen.

Die ältesten Versuche über die Entwicklung von *Gasblasen* scheinen mir von Oersted herzurühren. Sie finden

sich in Gehlen's Journal für die Chemie und Physik Bd. 1 S. 27 u. d. f., Berlin 1806, und sind durch eine Angabe von Winterl veranlaßt. Gehlen erwähnt dabei, daß er 1805 mit Dr. Schuster ähnliche Versuche gemacht habe. Es ist sehr merkwürdig, daß die interessanten, von Oersted schon damals bekannt gemachten Beobachtungen, während mehr als 60 Jahren völlig unberücksichtigt geblieben sind. — Im Jahre 1837 hat sodann Schoenbein in Pogg. Annal. Bd. 40 S. 382 eine Reihe sehr merkwürdiger Beobachtungen mitgetheilt in einer Abhandlung: »Ueber das Verhalten der salpetrichen Säure zu dem Wasser, und eine damit in Verbindung stehende eigenthümliche Dampfbildung«. — Ferner ist eine Bemerkung von Liebig gelegentlich einer Untersuchung der Mineralquellen zu Soden, Annal. d. Pharm. Bd. 30 S. 13 vom Jahre 1839 hier anzuführen.

Die ältesten Versuche über *Siedeverzüge* scheinen von Watt und Southern herzurühren. (Robison, *System of Mechan. Phil.* II 31 und 170.) Ueber den Einfluß der Gefäßwände auf den Siedepunkt scheint zuerst Achard gearbeitet zu haben (Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 27 S. 27); dann Gay-Lussac (Annal. d. Chem. Bd. 82 S. 174, im Jahre 1812); Rudberg (Pogg. Annal. d. Phys. Bd. 40 S. 49, im Jahre 1837), und Marcet 1842 (diese Annal. Bd. 57 S. 218), — Größere Siedeverzüge finden sich mitgetheilt von Bostok (*Annals of phil. T.* 25 p. 196).

Sehr wichtige Aufschlüsse gab sodann eine Abhandlung von Magnus, welche derselbe 1844 in diesen Annalen Bd. 61 S. 248 unter dem Titel veröffentlichte: »Ueber die Kraft, welche zur Erzeugung von Dämpfen erforderlich ist«. — 1846 hat Donny seine bekannten Versuche publicirt (diese Annalen Bd. 67 S. 562 und *Annal. Chem. Phys.* [3] XVI 167), welcher sich die bekannten und ausgezeichneten Arbeiten von L. Dufour anreihen. (*Arch. des sc. phys. et nat.* XII p. 210 Jahr 1861, dann 1864 in *N. Arch. phy. nat.* 21, 201 und diese Annalen 124 S. 295; ferner 1865 in *N. Arch. phy. nat.* 24, 5).

Mit diesen Untersuchungen von Dufour über das Sieden geht eine Arbeit von Grove parallel (*Chem. Soc. [2] I, p. 263* vom Jahr 1863). Die letzte und bedeutendste Arbeit über die Gasentwicklung in übersättigten Lösungen von Gasen rührt von Gernez her (*Compt. Rend. LXIII p. 883* und *Instit. 1866, p. 370*, dann *Compt. Rend. LXIV, p. 606*, 1867) und es schliessen sich ihr noch die interessanten Versuche von Tomlinson (*Phil. Mag. [4] 34 p. 136* und *p. 229* von 1867) an.

Ich hatte den gröfseren Theil meiner Versuche bereits beendet, ehe mir die Arbeiten von Gernez und Tomlinson bekannt werden konnten. Die Mittheilung meiner Versuche scheint mir gleichwohl nicht überflüssig geworden, da ich den Resultaten jener Forscher noch manches Neue hinzufügen zu können glaube.

§. 5. *Active Oberflächen.* Senkt man einen porösen Körper, dessen Poren mit Luft erfüllt sind, oder auch irgend einen festen Körper, welcher längere Zeit an der Luft gelegen hat, in eine übersättigte Gaslösung ein, so überzieht sich seine Oberfläche mehr oder weniger gleichförmig, und je nach dem Uebersättigungsgrade der Flüssigkeit mehr oder weniger rasch mit *Gasblasen*. Wird ein solcher Körper mit einer überhitzten Flüssigkeit in Berührung gebracht, so entwickeln sich an seiner Oberfläche sofort *Dampfblasen*, und es tritt ein mehr oder weniger stürmisches Aufkochen ein.

Am *gleichförmigsten* bedeckt sich in einer übersättigten Flüssigkeit ein Draht, z. B. ein Platindraht, mit Blasen, wenn derselbe vorher zwischen dem dicht anliegenden Zeigefinger und Daumen durchgezogen wurde. Ich werde so behandelte Drähte kurzweg *active* nennen. Ziemlich gleichförmig activ erweisen sich auch solche Drähte, welche ein paar Mal durch die Haare des Kopfes hindurchgezogen oder an der Stirne gerieben wurden; minder gleichförmig activ sind sie, wenn sie mit Leinwand, Papier, Pergamentpapier, Baumwolle, Tuch, Seide oder sonst einem Körper, den ich versucht habe, abgerieben wurden.

§. 6. *Mittel, die Oberfläche fester Körper inactiv zu machen. Luftfreie reine Oberflächen sind inactiv. Active Oberflächen sind nur durch die an ihnen haftenden Gasschichten wirksam.* Es geht dies aus folgenden Thatsachen hervor:

a) Jeder, auch ein poröser fester Körper kann durch hinreichend langes Liegen im Wasser inactiv gemacht werden, insofern alle in den Poren eingeschlossene Luft und jede an der eingesenkten Oberfläche anhaftende Luftschicht vom Wasser allmählig aufgelöst wird.

b) Active Drähte, z. B. Platindrähte, sind in der Regel sofort völlig inactiv, wenn sie in einer Weingeistflamme oder Bunsen'schen Gasflamme bis zum Glühen oder bis nahe zum Glühen erhitzt worden sind. Es werden dadurch die an der Oberfläche haftenden porösen und die fettartigen Körperchen zerstört, welche die Ursache sind, daß an einer solchen Oberfläche beim Einsenken derselben in eine übersättigte Gaslösung an unzähligen Stellen kleine Luftschichten haften bleiben.

c) Ein durch Hindurchziehen durch die Finger activ gemachter Platindraht bleibt, im Luftbad bis 150° erwärmt, völlig activ. Seine Activität schwächt sich allmählig, wenn er längere Zeit bei 150° bis 200° im Luftbad verweilt. Bei 250° bis 260° wird ein activer Platindraht im Luftbad nach 10 bis 15 Minuten völlig inactiv. Offenbar werden bei dieser Temperatur die fettartigen organischen Theilchen, welche seine Oberfläche bedecken, schon zerstört oder verflüchtigt.

d) Glasfäden, welche eben erst durch Ausziehen hergestellt und an keiner Stelle berührt wurden, sind völlig inactiv; sie bleiben es manchmal, der Luft ausgesetzt, während mehrerer Tage; offenbar weil an ihrer glatten und reinen Uferfläche nicht leicht irgend welche durch die Luft zugeführte poröse, oder sonst nicht benetzbare Körperchen hängen bleiben.

e) Active Glasfäden und Metalldrähte verlieren ihre Activität sofort in heißer ätzender oder kohlensaurer Kali-

lösung; ebenso durch Verweilen in Alkohol während einiger Minuten, oder durch kurzes Verweilen in concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Abschwemmen in Wasser. Es sind dies offenbar ebenso viele Mittel, ihre Oberfläche zu reinigen.

f) Poröse Körper werden am raschesten inactiv, wenn sie längere Zeit in Wasser oder Weingeist gekocht, und dann noch einige Zeit mit der erkalteten Flüssigkeit in Berührung gelassen werden. Es ist klar, daß durch eine solche Behandlung die in ihren Poren enthaltene Luft rasch ausgetrieben und absorbirt wird. In vielen Fällen wird dabei auch die Anwendung der Luftpumpe förderlich seyn.

g) Active Dräthe werden im Allgemeinen sehr rasch inactiv in übersättigten Gaslösungen, wenn man die an ihrer Oberfläche sich bildenden Blasen wiederholt durch Erschütterung abklopft, oder durch Ausziehen aus der Flüssigkeit und Wiedereinsenken abstreift. Es erklärt sich dies dadurch, daß die anhaftenden Lufttheilchen durch die sich entwickelnden Blasen mit abgerissen werden; und es wird hierdurch eine Oberfläche viel rascher inactiv, als durch Liegen im Wasser, welches die anhaftenden Luftschichten erst nach längerer Zeit auflöst. In sehr activem kohlensaurem Wasser wurde ein activer Glasfaden schon nach einmaligem Ausheben und Wiedereinsenken inactiv.

h) Inactive Drähte, an offener Luft liegend, werden auch während mehrerer Tage nicht *gleichförmig* activ, und oft nach 24 Stunden erst an einzelnen Stellen; in einer kleinen Menge *abgeschlossener* ruhiger Luft, im Kork des Gefäßes befestigt, aufbewahrt sind sie auch nach mehreren Tagen in der Regel noch völlig inactiv.

i) Die Körper werden durch Liegen an der Luft nicht etwa durch eine Gasschicht besonderer Art, oder etwa durch einen Ueberzug verdichteten Gases activ, der sich an der Luft allmählig und langsam bildete; denn Gase, welche sich vorzugsweise auf der Oberfläche fester Körper verdichten, z. B. Kohlensäure, Leuchtgas, Wasserstoffgas, Chlorgas, Ammoniakgas machen inactive Drähte auch nach

längerer Berührung *nicht activ*; und ebenso werden active Drähte auch durch tagelanges Verweilen in solchen Gasen nicht *inactiv*.

Die Activität der festen Oberflächen in mäßig übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten ist daher lediglich bedingt durch ihre *Unreinheit* oder durch ihre *Porosität*, und die solchen Oberflächen, auch nachdem sie in eine Flüssigkeit eingetaucht sind, noch *anhaltenden Gasschichten*.

k) Glasfäden und Drähte aus den verschiedensten Metallen sind um so leichter *inactiv* zu erhalten, je dichter und polirter ihre Oberfläche ist, und es kommt dabei auf die besondere Beschaffenheit des Materiales gar nicht an; in allen Flüssigkeiten, in welchen durch Erhitzen angelaufener Stahl nicht angegriffen wird, zeigen z. B. Platindrähte und Stahldrähte ein völlig analoges Verhalten.

l) Durch eines der vorstehenden Mittel *inactiv* gemachte Drähte werde ich daher, so oft es nicht nöthig ist, den speciellen Weg der Reinigung ihrer Oberfläche näher anzugeben, lediglich *reine Drähte* nennen.

m) Ich habe Sorge getragen, daß sich bei all meinen Versuchen die Flüssigkeiten stets in möglichst *inactiven* Glasgefäßen befanden. Die Gefäße wurden dadurch *inactiv* erhalten, daß ich sie, mit einer Glasglocke bedeckt, längere Zeit mit destillirtem Wasser gefüllt stehen ließe. Wird die auf ihre Uebersättigung zu prüfende Flüssigkeit in solche Gefäße übergefüllt, ohne daß dieselben vorher getrocknet werden, *so bleiben diese Gefäße stets inactiv, d. h. niemals entwickeln sich Gasblasen an einem nicht erwärmten Theile der Gefäßwand selbst.*

n) Die im Vorstehenden unter a bis m erwähnten That-sachen sind nur *ausnahmslos* gültig, insofern man mit *mäßig* übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten operirt. Aus solchen entwickeln sich Gasblasen oder Dampfblasen niemals durch bloße Berührung mit einer reinen nicht erwärmten festen Oberfläche; *sie entwickeln sich nur in Berührung mit einem schon gebildeten Gase oder Dampfe, und es ist dabei gleichgültig, welches Gas oder welcher Dampf*

es sey. Bei hoch übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten tritt jedoch auch Gas- und Dampfblasenbildung an der Berührungsstelle mit reinen festen, nicht erwärmten Oberflächen ein, auf welche Thatsache ich jedoch erst an einer späteren Stelle näher eingehen kann.

§. 7. *Historisches.* Die Resultate der im §. 6 mitgetheilten Versuche sind nicht neu, denn es hat bereits Gernez am angeführten Orte im Wesentlichen ganz die gleichen Resultate in ähnlicher Vollständigkeit mitgetheilt; aber die einzelnen Thatsachen waren fast alle auch schon vor Gernez entdeckt, nur nicht im gleichen Zusammenhange dargestellt. Schon Oersted hat 1806 a. a. O. darauf aufmerksam gemacht, daß in Mischungen aus kohlensauren Alkalien und Säuren, oder aus Schwefelalkalien und Säuren u. s. f., nachdem das Aufschäumen und die Blasenentwicklung aufgehört hat, diese sofort wieder lebhaft beginnt, wenn ein fester Körper eingetaucht wird. Er theilte bereits die analoge Erscheinung mit, daß, wenn ein Platindraht in Wasser eingesenkt, und dieses unter die Luftpumpe gebracht wird, sich der Platindraht an seiner ganzen Oberfläche mit Luftblasen überzieht. Oersted bemerkte jedoch noch nicht, daß die festen Oberflächen diese Eigenschaft auch verlieren können; er hatte noch keine Vorstellung von einer übersättigten Gaslösung, und konnte daher zu einer Erklärung der von ihm beobachteten Thatsache in keiner Richtung gelangen. Daß diese Eigenschaft fester Körper lediglich den von ihrer unreinen Oberfläche in die Flüssigkeit mit eingeführten Luftschichten oder den in den Poren poröser Körper befindlichen Gasen zuzuschreiben ist, hat zuerst 1837 Schönbein a. a. O. bei seiner Untersuchung des Verhaltens der salpetrigen Salpetersäure zu Wasser unzweifelhaft nachgewiesen. Er hat ebendasselbst gezeigt, daß es die Luft poröser Körper ist, welche, bis zum sogenannten Kochpunkt, erhitzte Flüssigkeiten bei der Einführung ersterer plötzlich aufwallen macht, und daß die porösen Körper diese Eigenschaft ver-

lieren, wenn ihre Poren in Folge längeren Auskochens und Liegens im Wasser keine Luft mehr enthalten.

Eine *Ueberhitzung* des Wassers haben, wie Magnus am angeführten Orte angiebt, schon Watt und nach ihm auch Southern bei den Barometerröhren beobachtet, die sie zu ihren Versuchen anwandten. Einen anderen eigentlichen *Siedeverzug*, und zwar in Aether und in wässrigem Alkohol, und des plötzlichen Aufwallens der überhitzten Flüssigkeit durch Eintauchen eines festen, namentlich porösen Körpers scheint dann zunächst Bostock (An. Phil. 25, 196) bekannt gemacht zu haben.

Dafs es immer nur die *Luft* ist, deren Berührung die Gasentwicklung aus *Sauerwassern* veranlafst, hat am oben angeführten Orte gelegentlich auch Liebig ausgesprochen. — Aber es blieben diese Arbeiten völlig unberücksichtigt, und erst die Versuche von Donny und Dufour lenkten die allgemeine Aufmerksamkeit auf diese theoretisch wichtigen Erscheinungen hin.

§. 8. *Zusammenhang der Activität und der Benetzbarkeit.* Die unreinen festen Oberflächen sind, wie ich im §. 6 nachgewiesen habe, *activ*, weil sie beim Einsenken in übersättigte oder überhitzte Flüssigkeiten an vielen Stellen anhaftende Luftschichten mit in die Flüssigkeit hineinziehen. Es folgt hieraus, dafs auch die *Benetzung* durch eine Flüssigkeit dieser Activität vollkommen parallel gehen müsse. Dies ist in der That der Fall.

Wird ein activer dünner Draht aus der Flüssigkeit etwas rasch ausgehoben, so bleibt dieselbe *perlschnurartig* an demselben hängen, und die einzelnen Tröpfchen fließen an dem Draht bei Verticalstellung desselben nicht gleichförmig ab. Das Gleiche tritt ein, wenn ein solcher Draht in destillirtes Wasser getaucht, und aus demselben mäfsig rasch ausgezogen wird. Wird dagegen ein *reiner* oder *inactiver* Draht aus der Flüssigkeit ausgehoben, oder in destillirtes Wasser getaucht, und aus diesem herausgezogen, so fließt die hängenbleibende Flüssigkeit bei Verticalstellung des Drahtes *gleichförmig* über dessen ganze Länge ab.

Inactivität und gleichförmige Benetzung, Activität und ungleichförmige Benetzung gehen völlig parallel. Es geht dies so weit, daß sich an einem inactiven Draht ein einziger activer Punkt, an welchem sich in einer übersättigten Gaslösung ein Bläschen entwickelt, sofort auch durch mangelnde Benetzung *sichtbar* machen läßt. Berührt man z. B. einen frisch ausgeglühten Platindraht an einer einzigen Stelle mit dem Finger, so entwickeln sich in einer übersättigten Lösung an dieser einzigen Stelle Bläschen. Taucht man nun diesen Draht in das Wasser, und zieht ihn rasch heraus, so fließt das anhängende Wasser bei Verticalstellung und Umkehren von beiden Seiten nur bis an diese Stelle, bleibt aber hier, weil sie nicht benetzt wird, als Tropfen hängen. Es ist dieser Doppelversuch, eine active Stelle *sichtbar* zu machen, von überraschender Empfindlichkeit und Präcision.

§. 9. *Langsame Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen.* Die völlige *Sättigung* einer Flüssigkeit mit einem Gase durch bloße Diffusion setzt eine sehr lange andauernde Berührung voraus. Ein paar Male wiederholtes Schütteln einer Flüssigkeit mit Luft reicht z. B. in der Regel nicht aus, dieselbe mit Luft zu sättigen. Wenn ich die gänzliche Sättigung für nöthig hielt, stellte ich die Flüssigkeiten in einer flachen Schale oder in einem kurzen Glase unter einer Glocke gegen Staub geschützt, sieben bis vierzehn Tage lang an die Luft. Die Nöthigung hierzu ist durch die im folgenden Paragraphen mitgetheilten Versuche gegeben. Als Beispiel sey hier die folgende Thatsache erwähnt. Mit Luft, wie angegeben, völlig gesättigte concentrirte Kochsalzlösung entwickelte Blasen an eingetauchten activen Drähten sofort mit beginnender Erwärmung. Frisch bereitete concentrirte Kochsalzlösung, obwohl filtrirt, und daher tropfenweise mit Luft in Berührung gebracht, entwickelte solche merklich erst bei 50° bis 70°.

§. 10. *Langsame Wirkung der Diffusion. Sichtbarmachung der fortschreitenden Diffusion.* Wird eine hoch übersättigte Lösung längere Zeit, z. B. 24 Stunden, in

einem offenen Glasgefäße unter einer Glocke gegen Staub geschützt, ruhig an die Luft gestellt, und man senkt sodann einen activen Platindraht ein, so überzieht sich derselbe mit Bläschen von stetig zunehmender Gröfse in der Richtung von oben nach unten, ganz ähnlich, wie ein magnetischer Draht von der Mitte bis zum Pole zunehmend Eisenfeile anzieht. Der Grad der fortgeschrittenen Diffusion, die Tiefe unter der Oberfläche, bis zu welcher die Flüssigkeit nicht mehr übersättigt ist, kann auf diese Weise auf das deutlichste *sichtbar* gemacht werden. Es ist dies ein sehr instructiver Versuch, der sich mannigfach modificiren läßt. Es ist überraschend zu sehen, wie *langsam* die Diffusion fortschreitet, und wie viele Tage vergehen, ehe eine ruhig an die Luft gestellte Flüssigkeit bis in die untersten Schichten jede Spur von Uebersättigung verloren hat.

Kohlensaures Wasser, käufliches sogenanntes Sodawasser, in einem Becherglase von nur $1\frac{1}{2}$ Zoll Tiefe, bei einer Temperatur des Zimmers zwischen 5° und 15° offen hingestellt, verlor in wiederholten Versuchen erst nach 6 bis 7 mal 24 Stunden jede Spur von Uebersättigung mit Kohlensäure. Aehnlich verhielt sich eine hoch übersättigte Lösung von schwefliger Säure, durch Mischen von schwefligsaurer Natronlösung und Salzsäure im Ueberschuß erhalten; ähnlich die mit salpetriger Säure und Stickoxyd übersättigte blaugrüne Flüssigkeit, welche durch Verdünnen der Coaksthurm-Schwefelsäure mit Wasser erhalten wird.

Wurde in einem etwa zwei Zoll hohen Becherglase in das untere Drittheil eine Mischung von 1 Thl. reiner Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser gegossen, und darauf vorsichtig mittelst eines Trichters eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali, so dafs sich diese auf der Säure schwimmend erhielt, so zeigte sich, nachdem das freiwillige Brausen aufgehört hatte, nur in der Nähe der Berührungsgränze beider Flüssigkeiten eine mit Kohlensäure hoch übersättigte Lösung. Ruhig unter einer Glasglocke hingestellt gaben die unteren Schichten dieser Flüssigkeit mittelst eines activen Platin-

drahtes noch nach achtzehn Tagen Spuren von Uebersättigung zu erkennen.

Ueber concentrirter Kochsalzlösung wurde kohlensaures Wasser vorsichtig zum Schwimmen gebracht. Hatte die Kochsalzlösung nur eine Tiefe von 2 Zollen, so war bei ruhigem Stehen das kohlensaure Wasser auch nach acht Tagen noch nicht bis auf den Grund der Salzlösung durch Diffusion vorgedrungen, und der tägliche Fortschritt der letzteren gab sich hier bei Einsenkung eines activen Platindrahtes natürlich durch die von oben nach unten in der Salzlösung *abnehmende* Gröfse der an seiner Oberfläche sich bildenden Gasblasen zu erkennen.

§. 11. *Die Activität tritt in gesättigten Gaslösungen sofort mit Erhöhung der Temperatur ein.* In irgend einer mehr oder weniger mit Gas gesättigten Lösung, wenn man sie über einer Eisenplatte auf ein Drahtnetz gestellt, oder im Eisenfeilbad über einer Gaslampe erwärmt, bemerkt man die Ueberziehung eines activen Drahtes mit Blasen gewöhnlich erst bei einer Temperatur von 26° bis 40° . Es ist dies jedoch nur eine Folge ungenügender Sättigung mit Gas, oder zu raschen Ansteigens der Temperatur. In völlig gesättigten Lösungen läfst sich die Activität schon bei einer Erwärmung um 2° bis 3° erkennen, wenn man nur im Sandbad oder durch Verkleinerung der Flamme langsam genug erwärmt, um die Zeit abzuwarten, bis die feinen Bläschen, welche die activen Dräthe überziehen, für das freie Auge *sichtbar* werden. So habe ich z. B. die Activität an Platindrähten beobachtet: in destillirtem Wasser bei 14° ; in angesäuertem bei 13° ; in frischem Schneewasser bei 17° ; in gesättigter Alaunlösung bei $11^{\circ},5$; in conc. chlorsaurer Kalilösung bei 12° ; in conc. Chlorbariumlösung bei 8° ; in conc. Chlorcalciumlösung bei 14° ; in verdünnter Salpeterlösung bei 17° ; und es ist dies so zu verstehen, dafs immer die Anfangstemperatur um 2° bis 3° niedriger war, als die angegebene Temperatur. Während der allmählichen Sättigung durch wochenlanges Hinstellen an die Luft war die Temperatur allerdings, namentlich bei

Nacht, mehrere Grade niederer; bei Tag, da täglich einmal geheizt wurde, aber auch öfter höher gewesen. Doch glaube ich aus diesen Versuchen schliessen zu dürfen, dass in *völlig gesättigten* Flüssigkeiten die Activität mit der Temperaturerhöhung *sofort* beginnt; d. h. die dem activen Draht anhängenden Luftschichten beginnen sofort sich zu vergrößern, so dass sie allmählig sichtbar werden. Dieses Sichtbarwerden derselben tritt um so *rascher* ein, je übersättigter eine Flüssigkeit ist, also auch um so rascher, je höher die Temperatur einer kalt gesättigten Flüssigkeit ansteigt. Von vielen ähnlich ausgeführten Versuchen will ich hier nur Einen anführen. In zweifach chromsaurer Kalilösung z. B., welche nur wenig Luft aufzunehmen scheint, war activer Platindraht *sichtbar* activ:

Bei 37° nach 17 Secunden nach dem Eintauchen;

„ 43°	„	6	„	„	„	„
„ 46°	„	4	„	„	„	„
„ 51°	„	3	„	„	„	„
„ 98°		sofort	„	„	„	„

Im allgemeinen werden active Drähte in wässrigen mit Luft gesättigten Lösungen schon bei 70° bis 80° *sofort* nach dem Eintauchen sichtbar mit Blasen bedeckt, in manchen schon viel früher. In kalt concentrirter Chlorbariumlösung z. B. habe ich es schon bei 34°, in verdünnter Kochsalzlösung schon bei 31° beobachtet. Diese salzsauren Lösungen absorbiren eine beträchtliche Menge atmosphärischer Luft.

§. 12. Es wäre nun dem Obigen zunächst eine Mannigfaltigkeit von Blasenbildungen an der Oberfläche fester Körper anzureihen, welche unter besonderen Umständen stattfinden, die sich nicht sofort und unmittelbar auf die bisher bereits besprochenen Bedingungen zurückführen lassen, z. B. die Activität durch *Verdunstung*, die Blasenbildung beim *Ablöschen* heißer Körper, die Luftblasen- und Dampf-Bildung in Verbindung mit dem *Leidenfrost'schen* Phänomen; die *Blasenströme* in sehr hoch übersättigten Lösungen; das Verhalten *fetter* Oberflächen u. s. w. Weil die dar-

auf bezüglichen Beobachtungen jedoch nichts den bisher mitgetheilten Resultaten Widersprechendes enthalten, so ziehe ich vor, ihre Mittheilung zu verschieben, und zunächst die bei der Luft und Dampfblasenbildung *wirksamen Kräfte und ihre Angriffspunkte* einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Aus dem *Inneren einer Flüssigkeit selbst* habe ich die Entwicklung von Gasblasen bisher nur in Folge von *directer chemischer Action* beobachten können, z. B. wenn man, wie schon oben erwähnt, auf eine Säure die Lösung eines kohlensauren Alkalis vorsichtig so aufgießt, daß die letztere auf ersterer schwimmt. In der Nähe der Berührungsgränze beider Flüssigkeiten entwickeln sich dann eine Zeit lang Gasblasen aus dem Inneren der Flüssigkeit selbst.

Von der chemischen Action abgesehen, können jedoch alle anderen bei der Luft- und Dampfblasenbildung *wirksamen Kräfte* ihre *Angriffspunkte* nur an der *Contactstelle* einer Flüssigkeit mit einem *Gase* oder mit einer *festen Oberfläche* haben, und die *Quelle* dieser Kräfte kann an ersterer Berührungsstelle entweder in dem *Gase* oder in der *Flüssigkeit*, und an der zweiten Berührungsstelle ebenso entweder in der *Flüssigkeit* oder in der *festen Oberfläche* gesucht werden.

Von allen hier in Betracht kommenden Kräften haben nur die im *Contact mit einem Gase* *wirksamen Kräfte absoluten* Erfolg, d. h. die Luft- oder Dampfblasenbildung findet schon bei der *geringsten* Uebersättigung oder Ueberhitzung statt. Alle übrigen an der Berührungsstelle mit *reinen festen Oberflächen* *wirksamen Kräfte* haben nur *bedingten* Erfolg, d. h. die *erste* Luft- oder Dampfblasenbildung erfolgt erst bei mehr oder weniger *gesteigerten Graden* der Uebersättigung oder Ueberhitzung, hat dann aber durch die Berührung mit dem bereits *gebildeten Gase* ihren raschen und oft stürmischen Fortgang.

Ich will daher zunächst die *wirksamen Kräfte* an der *Contactgränze* mit einem *Gase* näher zu würdigen suchen.

§. 13. *Affinität der Gase zur Wärme. An der Con-*

tactgränze einer Flüssigkeit mit einem Gase liegt die Quelle der Kräfte, welche die Verdampfung oder die Gasbildung verursachen, nicht in der Flüssigkeit, sondern in dem Gase.

Es ist eine durchaus irrige, aber noch immer weit verbreitete Auffassung, daß einer flüchtigen Flüssigkeit eine gewisse *Spannkraft* innewohne, vermöge welcher sie sich von selbst in Dampf verwandeln würde, wenn nicht ein das Spannungsmaximum ihrer Dämpfe für die gegebene Temperatur überschreitender *Druck* auf ihr lastete. Im *Inneren* der Flüssigkeit denkt man sich dieser Spannung lediglich die *Cohäsion* der flüssigen Theile entgegenwirkend. Es genügt, in dieser Beziehung z. B. auf Donny's oben erwähnte Abhandlung zu verweisen. Diese Auffassung scheint mir gegenüber der allgemeinen Thatsache der *Uebersättigung* und der *Ueberhitzung*, wie ich sie definirt habe, völlig unhaltbar. Sowohl die Uebersättigung als die Ueberhitzung werden nur begreiflich, wenn man anerkennt, daß die einer Flüssigkeit inhärenten Kräfte auf andere Körper im *Contact verflüssigend* wirken; daß diese Kräfte nicht die Verdampfung der Flüssigkeit einleiten, falls kein Hinderniß entgegensteht, sondern vielmehr der Verflüchtigung einen bestimmten Widerstand entgegensetzen; und daß dieser Widerstand nicht ausschließlich der *Cohäsion* der flüssigen Theile, sondern ebensowohl den Kräften zuzuschreiben ist, welche die Flüssigkeit befähigen, andere Körper, feste und gasförmige, *aufzulösen*, und selbst *ihre eigenen Dämpfe zu condensiren*. Ich kenne keine Thatsachen, welche mit dieser Auffassung unvereinbar wären, während unzählige Thatsachen darauf hinweisen, daß den Flüssigkeiten Kräfte innewohnen, welche sowohl feste Körper als Gase zu *verflüssigen* vermögen. Ich verweise nur auf die merkwürdige in diesen Annalen Bd. 61 S. 250 von Magnus mitgetheilte Beobachtung, daß eine Kochsalzlösung, die in einem Wasserbade auf 100° erhalten wurde, durch Einleiten von Wasserdämpfen, welche ebenfalls nur eine Temperatur von 100° hatten, dennoch auf 107° erwärmt wurde.

Wenn nun hiernach an der Contactgränze zwischen einer Flüssigkeit und einem Gase die der Flüssigkeit inhärenten Kräfte nicht *verflüchtigend*, sondern *verflüssigend* wirken, so können die durch die mitgetheilten Versuche nachgewiesenen *gasbildenden* Kräfte an einer solchen Contactgränze nur dem *Gase selbst* inhäriren, und es muß anerkannt werden, daß den Gasen als solchen Kräfte innewohnen, welche auf die mit ihnen in Berührung tretenden Körper *verflüchtigend* wirken. Es sprechen hierfür außer den bereits mitgetheilten Thatsachen so viele andere längst bekannte, und ich werde noch manche weitere beizubringen haben, daß es schwer begreiflich scheint, weshalb diese Eigenschaft nicht längst als eine den Gasen inhärente allgemein anerkannt ist.

Diese Eigenschaft der Gase scheint sogar aus dem Begriff des Gases selbst mit Nothwendigkeit hervorzugehen; denn was denkt man sich unter einem Gase? Man denkt sich darunter eine Materie mit bestimmter *Expansivkraft* oder *Spannkraft*; eine Materie, welche durch einen jener Spannkraft gleichen mechanischen Gegendruck verhindert wird, sich *auszudehnen* oder *auszuspannen*, bei welcher Ausspannung *sensible Wärme* in »Werk«, in innere und äußere Arbeit, verwandelt wird, und *weil* diese Kräfte wirksam sind, nennen wir eine solche Materie *Gas* oder *Dampf*. Sucht man die Ursache dieser Spannkraft eines Gases nicht in einer durchaus unwahrscheinlichen *Abstoßung* seiner Theile, sondern in seiner Eigenschaft, *sensible Wärme in Werk umzuwandeln*, so ergibt sich sofort, daß, wo ein Gas mit einer Flüssigkeit in Contact tritt, dasselbe Anlaß giebt zur Umwandlung von sensibler Wärme in Werk, d. h. es wirkt *verdampfend* oder *verflüchtigend*. Ich glaube, es ist gestattet, diese Eigenschaft der Gase in Kürze mit dem Ausdrucke »*Affinität zur Wärme*« zu bezeichnen. Die *Gasbildung an der Berührungsstelle mit einem Gase* wäre daher der *Affinität der Gase zur Wärme zuzuschreiben*.

Indem ich mir vorbehalte, auf die weiteren Consequenzen

aus dieser Auffassung an einer anderen Stelle näher einzugehen, wende ich mich nun zunächst zu den *von Außen hinzutretenden Kräften*, welche die erste Luft- oder Dampfblasen-Bildung an der Gränze einer übersättigten oder überhitzten Flüssigkeit und einer *reinen festen Oberfläche* einzuleiten vermögen.

§. 14. *Von außen hinzutretende Kräfte.* Als solche von außen hinzutretende Kräfte, welche an reinen festen Oberflächen die Gas- oder Dampfblasenbildung einleiten können, habe ich anzuführen:

I. Eine hinreichende oder plötzliche *Druckverminderung*.

II. Eine hinreichend rasche *Ueberleitung von Wärme*.

III. Eine genügend kräftige *Reibung*.

§. 15. *Gasentwicklung bei Druckverminderung.* Dafs eine plötzliche *Druckverminderung* zur Entwicklung von Gasblasen an der Oberfläche inactiver fester Körper genügenden Anlaß giebt, lehrt die Oeffnung jedes Gefäßes, in welchem eine unter höherem Druck mit einem Gas gesättigte Flüssigkeit eingeschlossen ist. Es tritt ein momentanes von den Gefäßwänden ausgehendes Aufbrausen ein. Findet nachher noch ein *längere Zeit* fortgesetztes Aufströmen von Blasen statt, so gehen diese von kleinen porösen Körperchen aus, deren *Poren* bei dem *ersten* Aufbrausen sich mit Gas erfüllt haben. Es ist leicht, für bei gewöhnlichem Druck gesättigte Lösungen das gleiche Verhalten bei vermindertem Druck unter der *Luftpumpe* nachzuweisen.

Für *überhitzte* Flüssigkeiten haben die Dufour'schen Versuche genügend aufser Zweifel gesetzt, dafs plötzliche Druckverminderung zur Entwicklung von Dampfblasen aus einer überhitzten Flüssigkeit an ihrer Contactgränze mit der inactiven Gefäßwand Anlaß geben kann.

§. 16. *Blasenentwicklung an reinen festen Oberflächen beim Uebergang von Wärme.* Es ist eine allbekannte Thatsache, dafs in einer lufthaltigen oder sonst ein Gas aufgelöst haltenden Flüssigkeit beim *Erwärmen* derselben, je nach dem Grade der mit steigender Temperatur fortschreitenden Uebersättigung, früher oder später vor dem Eintritt

des Kochens *Gasblasen* von der erwärmten Bodenfläche des Gefäßes aufsteigen, oder bis zu einer gewissen Gröfse an derselben adhären.

In wässrigen, atmosphärische Luft enthaltenden Lösungen bedeckt sich die inactive Bodenfläche des Glasgefäßes meist erst zwischen 40° und 60° sichtbar mit kleinen Gasblasen. In höheren Temperaturen bleiben in wässrigen Lösungen diese Gasblasen meist nicht mehr an der Bodenfläche des Glases hängen, sondern reißen unsichtbar klein ab, und sind nur während des Aufsteigens und allmählichen Wachsens sichtbar. Benetzt eine Flüssigkeit das Glas viel leichter, als es das Wasser thut, so werden an der Bodenfläche niemals Bläschen sichtbar; dies ist z. B. in Weingeist der Fall. In Glycerin dagegen, und ebenso auch in Collodionlösung, bleiben die Blasen bis zur Kochhitze in beträchtlicher Gröfse an der erwärmten Bodenfläche des Glasgefäßes adhären, und selbst der in der überhitzten Flüssigkeit sich entwickelnde Dampf bleibt in Blasen von auffallender Gröfse an der Bodenfläche haften. Diese Erscheinungen werden mit den relativ stärkeren oder schwächeren und mit der Temperatur veränderlichen *Adhäsionskräften* einerseits der Flüssigkeiten, andererseits der Gase an der festen Gefäßwand mannigfach modificirt; das Studium derselben ist daher der Complication der zusammenwirkenden Ursachen wegen ein sehr schwieriges. Ich habe den Vorgang gelegentlich anderer Fragen an das Experiment wohl in mehreren hundert Fällen aufmerksam beobachtet, sowohl in mit atmosphärischer Luft gesättigten Flüssigkeiten der verschiedensten Art, Säuren, Alkalien, Salzen, als in Lösungen sehr verschiedener Gase. Diese Untersuchungen sind keineswegs als abgeschlossen zu betrachten, und versprechen noch eine reichliche Ausbeute. Im Allgemeinen glaube ich die nachfolgenden Beziehungen erkannt zu haben:

Die erste Bildung von Gasblasen an reinen Glasflächen in übersättigten Gaslösungen, beim Uebergang von Wärme von der Glasfläche an die Flüssigkeit, tritt unter sonst

gleichen Umständen um so früher, d. h. bei minder erhöhter Temperatur der Flüssigkeit ein:

- α) Je übersättigter die Lösung ist;
- β) je rascher die Uebersättigung mit steigender Temperatur zunimmt;
- γ) je mehr von einem Gase aufgelöst ist;
- δ) je weniger die Flüssigkeit an der Glasfläche adhärirt, und je geringer die *Beweglichkeit* der flüssigen Theilchen ist;
- ε) je schlechter die Flüssigkeit die Wärme leitet;
- ζ) je rascher die Wärme zugeführt wird.

Einen Unterschied, welcher dadurch bedingt würde, ob die sonst reine Glasfläche rauh oder glatt ist, habe ich bis jetzt nicht in unzweifelhafter Weise wahrnehmen können.

§. 17. *Entwicklung von Gas- und Dampfblasen durch Reibung.*

Ich habe die hier zu beschreibende sehr merkwürdige Wirkung der Reibung bis jetzt nirgend erwähnt gefunden.

In sehr *hoch* übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten giebt jede auch sehr schwache Reibung Anlaß zur ersten Bildung von Luft- und respective Dampfblasen. In *schwach* übersättigten Gaslösungen, oder in wenig überhitzten Flüssigkeiten giebt Reibung nur dann Anlaß zur ersten Bildung von Gas- oder Dampf-Blasen, wenn sie kräftig genug ist, und vorzugsweise nur, wenn sie an einem *über* die Temperatur der Flüssigkeit *erwärmten* Theile der Gefäßwand vorgenommen wird.

Es giebt meinen bisherigen Erfahrungen zufolge keine übersättigte und keine überhitzte Flüssigkeit, in welcher nicht bei hinreichend gesteigerter Temperatur durch Reiben der erhitzten Bodenfläche mit einem harten Körper Gas- oder Dampf-Entwicklung hervorzubringen wäre. Gelindes Reiben der erhitzten Bodenfläche des Glasgefäßes mit einem Glasstabe ist in manchen Fällen, z. B. in verdünnter Kochsalzlösung bei 102°, in kalt gesättigter bei 104° die Quelle einer so energischen Luft- und Dampfblasen-Ent-

wicklung, daß diese eine weithin sichtbare auffallende Erscheinung bildet.

Adhären in einer übersättigten Gaslösung die Gasblasen an der Gefäßswand, so tritt jede *Reibungslinie* sofort oder in kurzer Zeit als *Blasenlinie* sichtbar hervor. In concentrirtem Glycerin wird bei 125° jede Reibungslinie der erhitzten Bodenfläche durch einen Glasstab als eine *Dampfblasenlinie* von beträchtlicher Gröfse sichtbar; ebenso bilden die Aetherdampfblasen einer Collodionlösung, welche im Wasserbad erwärmt wird, bei 38° bis 40° an jeder noch so schwach geriebenen Stelle der erwärmten Gefäßswand eine Dampfblasenlinie.

Die näheren Bedingungen dieser Wirkung der Reibung ergeben sich aus den nachfolgenden Thatsachen.

§. 18. *Die Reibung wirkt unter sonst gleichen Umständen um so energischer, je härter die geriebenen Körper sind.* Von vielen diese Thatsache bestätigenden Versuchen will ich nur einige beispielsweise erwähnen.

In gewöhnlichem Wein gab Reiben der erwärmten Bodenfläche des Glases mit einem Stahldraht (Stricknadel) bei 75° viel schönere Blasenlinien, als Reiben mit einem etwa gleich dicken Kupferdraht.

In kalt gesättigter Salpeterlösung, durch längeres Stehen an der Luft mit solcher bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, und also in höherer Temperatur mit Luft übersättigt, gab bei 82° Reiben der erwärmten Bodenfläche des Glasgefäßes mit einem Glas-, Stahl- oder Zink-Stab sehr schöne Blasenlinien; Reiben mit einem Cadmiumstab blieb ohne Wirkung.

Bei gewöhnlicher Temperatur kalt gesättigte, filtrirte, lufthaltige Leimlösung gab bei 85° durch Reiben des erhitzten Glasbodens mit Glas sehr schöne Blasenlinien; minder schöne mit Stahl; keine mit Kupfer und Cadmium. Es versteht sich, daß bei diesen Versuchen die Reibung mit den verschiedenen Stäben ungefähr mit gleicher Kraft, bei den Stäben, welche ein negatives Resultat gaben, aber jedenfalls mit stärkerem Druck vorgenommen wurde.

Aus hoch übersättigten Lösungen, erhalten z. B. durch Mischung einer kohlensauren oder schwefligsauren Alkalilösung mit einer Säure im Ueberschufs, durch Mischen von Coaksthurm-Schwefelsäure mit Wasser, ebenso aus kohlensaurem Wasser, sogenanntem Sodawasser, u. s. w. lassen sich durch allmählig fortgesetzte Verdünnung leicht solche Uebersättigungsgrade nach einander herstellen, dafs in der concentrirteren Lösung, nachdem sich keine Blasen mehr von selbst entwickeln, jede kleinste Reibung der hier nicht erwärmten Gefäfswand, auch mit Cadmium, oder einem dünnen biegsamen Platindraht, Blasenlinien hervorbringt; dafs solche in der weiter verdünnten zwar mit Glas oder Stahl, Zink und Kupfer erhalten werden, mit Cadmium aber nicht mehr; endlich in der noch ferner verdünnten, zwar noch mit Glas aber nicht mehr mit Kupfer; endlich auch nicht mehr mit Glas, obwohl ein activer Platindraht in solcher Flüssigkeit sich noch rasch mit Blasen bedeckt.

§. 19. *Die Reibung ist wirksamer in Glasgefäfsen, als in Metallgefäfsen.* Schon weil das Glas härter ist, läfst sich dies voraussehen; ich halte jedoch für wahrscheinlich, dafs dabei noch andere Ursachen mitwirken dürften.

In einer Platinschale entstanden in kohlensaurem Wasser, welches in Glasgefäfsen noch schöne Reibungslinien gab, solche nicht mehr. In geeignet verdünnter Coaksthurm-Schwefelsäure, ebenso in einer Mischung von kohlensaurer Natronlösung und Salzsäure waren jedoch ohne Erwärmung auch in der Platinschale Blasenlinien durch Reibung mit einem Glasstabe zu erhalten.

Brunnenwasser in der Platinschale allmählig erwärmt gab beim Reiben der erhitzten Bodenfläche mit einem Glasstabe schon bei 24°, mit einem Kupferdraht erst bei 40° bis 50° Blasenlinien; mit einem Cadmiumstabe auch bei höherer Temperatur nicht. Im Glasgefäfs waren in Brunnenwasser bei 87° auch mit Cadmium Reibungslinien zu erhalten. In lufthaltigem destillirtem Wasser gab in der Platinschale Reiben mit Glas bei 60° deutliche Blasenlinien.

In einer *Kupferschale* dagegen habe ich in mehrfachen Versuchen überhaupt durch Reiben keine Blasenlinien erhalten können; jedoch in einer hoch übersättigten Mischung von kohlen-saurer Kalilösung und Salzsäure im Ueberschufs traten solche sowohl mit Glas- als mit Kupferstäben unzweifelhaft hervor.

Es ist nicht nöthig, dafs durch die Reibung ein wirkliches *Ritzen* der Oberfläche eintrete. Ich habe schon erwähnt, dafs in hoch übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten die *allergeringste* Reibung auch mit weichen Körpern zur Luft- oder Dampfblasenbildung Anlaß geben kann. Es ist klar, dafs hierbei kein Ritzen stattfindet.

§. 20. *An den durch kräftige Reibung erzeugten sichtbaren Furchen entstehen die Blasenlinien nur Einmal, nachdem der Strich geführt ist; und erneuern sich nicht, wenn sie abgerissen sind.*

Ich habe auch nicht beobachten können, dafs an solchen durch Reibung gezogenen Furchen, sey es in Glas oder Platin, die bei weiter fortgesetzter Erwärmung von selbst sich entwickelnden Gasblasen leichter oder häufiger entstehen, als an jeder anderen Stelle.

§. 21. Es ist schon erwähnt worden, dafs in schwach übersättigten Lösungen die Reibung nur wirksam ist, wenn sie an einem über die Temperatur der Flüssigkeit *erwärmten* Theile der Gefäßwand stattfindet. Von mehreren hierher gehörigen Versuchen will ich nur einige anführen.

In mit einem Tropfen Kali versetztem destillirtem Wasser, das bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft gesättigt war, gab Reiben der erwärmten Bodenfläche mit einem Glasstabe schon bei 40° bis 45° schöne Blasenlinien. Reiben der Seitenwand des Gefäßes blieb unwirksam. Nach dem Löschen der Flamme, beim Abkühlen, blieb Reiben des Bodens bei 47° wirkungslos. Beim Wiedererwärmen bis 70° gab Reiben der Bodenfläche sehr lebhafte Blasenentwicklung; bei beginnendem Abkühlen keine Spur mehr; beim Wiedererwärmen bis 90° und 98° bildeten sich durch Reiben der Bodenfläche mit einem Glasstabe ganze Wolken

von Blasen; bei beginnendem Abkühlen in der noch fast kochendheissen Flüssigkeit keine Spur mehr. Bei allen Temperaturen blieb Reiben der Seitenwand des Gefäßes, welche nicht heisser oder minder heiss als die Flüssigkeit war, völlig wirkungslos.

Ein Kupferdraht und Stahldraht, oder ein Glasstab und Stahldraht geben auch in kochendheissem Brunnenwasser fest aneinandergerieben zu keiner Blasenbildung Anlaß. In gewöhnlichem Bier dagegen, welches sich in der Wärme hoch übersättigt erweist, verursachen inactive Stahl- und Kupferdrähte, bei 85° in der Flüssigkeit aneinander gerieben, eine lebhafte Schaumbildung. Hier ist auch die Reibung der Seitenwand des Gefäßes wirksam.

In hoch übersättigtem kohlensaurem Wasser giebt Reiben, wenn dasselbe vorher erwärmt wurde, auch *während der fortschreitenden Abkühlung* zur Blasenbildung Anlaß. Dagegen ist die in concentrirtem Glycerin bei 125° bis 134° lebhafte Dampfbildung hervorrufende Reibung auf dem *abkühlenden* Boden sofort völlig unwirksam.

In im Wasserbad erwärmter Collodionlösung wirkte jede schwächste Reibung, wie schon erwähnt, bei 38° bis 40° höchst energisch; nach dem Herausnehmen des Gefäßes aus dem Wasserbad war sofort jede Reibung unwirksam.

§. 22. In überhitzten Flüssigkeiten ist nicht selten schon die bloße Berührung der erwärmten Bodenfläche des Glases mit einem hineingestellten Glasstabe oder Metalldrahte die Ursache einer continuirlichen lebhaften Dampfbildung an der Berührungsstelle. Ich habe dies z. B. beobachtet in kochendheissem Weingeist, in Collodionlösung bei 38° bis 42°; ferner bei 98° in einer Flüssigkeit, welche durch Mischung von kalt gesättigter chloresaurer Kalilösung und überschüssiger Salzsäure hergestellt war. Die Ursache liegt wohl darin, das eine dünne Schicht der Flüssigkeit an der Berührungsstelle des erwärmten Bodens mit dem Stab am raschen Aufsteigen verhindert ist, und deshalb höher erwärmt wird, als an den Stellen, an wel-

chen die Bodenfläche frei ist. In diesen Fällen giebt natürlich Reibung ebenfalls zu lebhafter Dampfbildung Anlaß; aber es ist dann nicht sicher zu unterscheiden, welchen Theil an der Wirkung die Reibung als solche hat.

§. 23. *Die Ursache dieser Wirkung der Reibung ist nicht auf die durch Reibung entwickelte Wärme zurückzuführen. Wirkung der Reibung in überschmolzenen Körpern.* Wenn auch in manchen Fällen die durch Reibung entwickelte Wärme eine Rolle mitspielen mag, so glaube ich doch nicht, daß dieser Ursache irgend ein wesentlicher Theil der Wirkung zuzuschreiben ist.

Einerseits ist eine sehr schwache Reibung, z. B. mit einem ganz dünnen leicht biegsamen Platindrahte, in hoch übersättigten Lösungen auch wirksam *an beträchtlich abgekühlten Flächen*, so daß nicht angenommen werden kann, daß durch eine so schwache Reibung die Temperatur an der geriebenen Stelle auch nur bis zur herrschenden der Flüssigkeit erhöht werde; bei letzterer aber entwickeln sich, wie natürlich vorausgesetzt ist, ohne Reibung keine Blasen an der Gefäßwand. Andererseits erzeugt in hoch übersättigten Lösungen an der erwärmten Bodenfläche die geringste Reibung schon Blasenlinien bei Temperaturen, welche noch sehr weit unter derjenigen liegen, bei welcher sich die erwärmte Bodenfläche von selbst mit Blasen bedeckt.

Es geht hieraus hervor, *daß die Reibung in genügend übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten unmittelbar zur Umwandlung von mechanischer Arbeit in latente Wärme oder Werk Anlaß giebt.*

Weil ferner die gasbildende Wirkung der Reibung in minder übersättigten Lösungen nur an *erwärmten Flächen* auftritt, so ist zugleich anzuerkennen, daß die Reibung unter diesen Umständen *unmittelbar zur Umwandlung von übergeleiteter sensibler Wärme in latente Anlaß giebt*; ein Resultat, welches in theoretischer Beziehung nicht ohne einiges Interesse ist.

Es wird diese Auffassung noch durch eine andere Erwägung nahe gelegt. Gernez hat 1866 (*Compt. Rend.*

t. LXIII p. 217) die interessante Thatsache mitgetheilt, daß *überschmolzene Körper*, d. h. Körper, welche *unter* ihren Schmelzpunkt abgekühlt, aber flüssig geblieben sind, durch *Reibung* zu plötzlicher Erstarrung gebracht werden. Hier wäre die durch Reibung etwa erzeugte Wärme offenbar ein *Hinderniß* gegen den Beginn der Erstarrung gerade an der geriebenen Stelle. Dennoch hat die Reibung diese Wirkung. Ich habe diese Beobachtung Gernez's vollkommen bestätigt gefunden. Inactive und active Platindrähte in eine $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Säule von unter Wasser, welches mit etwas Kali versetzt war, befindlichem überschmolzenem Phosphor wiederholt eingesenkt und herausgezogen, bringen denselben bei etwa 34° bis 32° nicht zur Erstarrung; *aber in Folge der leisesten Berührung des Bodens oder der Seitenwand des Gefäßes mit dem eingesenkten Platindraht beginnt die Erstarrung sofort*. Phosphor in einem Glasröhrchen unter Alkohol gebracht, und im Wasserbad bis 43° erwärmt, blieb, nachdem das Wasserbad, in welchem sich das Rohr befand, bis 35° abgekühlt war, durch Einsenken von activem und von inactivem Platin flüssig, erstarrte aber sofort bei Berührung des Glasbodens mit dem Platin. Unter mit Kali versetztem Wasser verhielt sich der Phosphor ebenso wie bei Einsenkung von Platindraht auch bei Einsenkung von inactivem und activem Stahl, Kupfer und Glas. Die Berührung mit activen und inactiven Oberflächen macht also den Phosphor *nicht* erstarren, sofort aber die leiseste Reibung. Gernez erklärt diese Wirkung der Reibung durch eine kleine Näherung der Molecüle des überschmolzenen Körpers in Folge des dabei stattfindenden Druckes. Es scheint mir jedoch viel näher zu liegen, anzuerkennen, daß in überschmolzenen Körpern, wie auch in übersättigten Salzlösungen, die Reibung *unmittelbar zur Umwandlung von latenter Wärme in sensible Anlaß giebt*.

Mannheim im December 1868.

(Fortsetzung folgt.)
