

Auch sollte man nach Analogie der Becquerel'schen Hypothese erwarten, dass wir auch Körper kennen, welche durch Influenz seitens electricisirter abgestossen würden. Die Beobachtungen von O. Tumlirz¹⁾ dagegen würden, wenn die vom Verfasser gegebene Erklärung wirklich die einzig mögliche ist, ein directer Beweis für die Becquerel'sche Auffassung sein.

**VIII. Ueber eine dynamische Methode
zur Bestimmung der Dampfspannungen;
von G. Tammann.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—2.)

Bekanntlich ist die directe Bestimmung der Dampfspannungen an Salzlösungen bei niederen Temperaturen sehr schwierig. Dieser Schwierigkeit suchte ich durch Anwendung einer dynamischen Methode zu begegnen. Versuche in dieser Richtung in Bezug auf reines Wasser liegen von V. Regnault²⁾ vor.

Indem Regnault ein bekanntes Luftvolumen bei einer bekannten Temperatur mit Wasserdampf sättigte und dann jenes Luftvolumen mit Schwefelsäure trocknete, verglich er die von der Schwefelsäure absorbirten Gewichtsmengen Wasser mit jenen, die die Rechnung aus den Versuchsdaten ergab.

Zur Berechnung dient dabei die folgende Formel. Be-
deuten:

t die mittlere Temperatur des mit Wasserdampf gesättigten Luftvolumens,

f die Dampfspannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t ,

t' die Temperatur des Aspirators am Schluss des Versuches,

1) O. Tumlirz, Wied. Ann. **27**. p. 133. 1886.

2) V. Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **15**. p. 158. 1845.

f' die Dampfspannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t' ,

H den auf 0° reducirten, zum Schlusse des Versuches herrschenden Barometerstand,

α den Ausdehnungscoefficienten der Luft,

k den Ausdehnungscoefficienten der Substanz des Aspirators,

V_0 das Volumen des Aspirators bei 0° C.,

ω das absolute Gewicht eines Liters Luft bei 0° C.,

δ die theoretische Dichte des Wasserdampfes,

$$\omega \delta = 0,8042 \text{ g,}$$

so ist das Gewicht (II) des unter jenen Umständen in der Luft enthaltenen Wasserdampfes:

$$(1) \quad II = V_0 (1 + kt') \frac{H - f'}{H - f} \frac{\omega \delta}{1 + \alpha t'} \frac{f}{760}.$$

Sind alle Grössen in der Gl. (1) bis auf f bekannt, so erhält man für f folgenden Ausdruck:

$$(2) \quad f = \frac{H}{1 + \frac{V_0 (1 + kt') \omega \delta (H - f')}{II (1 + \alpha t') 760}}.$$

Die mittelst der Formel (1) von Regnault berechneten Wassermengen sind um ungefähr 1 Proc. ihres Werthes grösser, als die direct gewogenen.

Kommt dem gesättigten Wasserdampf seine theoretische Dichte zu, so bestätigen die Versuche nach der obigen dynamischen Methode das nach dem statischen gewonnene Resultat. In beiden Fällen fand Regnault, dass die Dampfspannungen ungefähr um 1 Proc. ihres Werthes kleiner sind, als die Spannungen der Dämpfe aus reinem Wasser.

Die Uebereinstimmung jener beiden Versuchsreihen ist aber nur scheinbar. Berechnet man aus den von Regnault gegebenen Versuchsdaten die Mengen des verdampften Wassers, so erhält man ganz andere Wassermengen, als Regnault sie erhielt.

In der folgenden Tabelle sind die Differenzen der neu berechneten Wassermengen und der von Regnault gewogenen Wasserquantitäten für die 68 Versuche Regnault's angegeben.

Der Rechenfehler Regnault's wurde vergebens gesucht. Vom Versuch 51 an liegt offenbar ein Druckfehler in der Angabe des Aspirators vor. Es ist von Nr. 51—68 das Volumen des Aspirators I in die Rechnung eingeführt.

Nr.	Differenz	Nr.	Differenz	Nr.	Differenz	Nr.	Differenz
1	-0,0011 g	18	-0,0005 g	35	+0,0023 g	52	-0,0043 g
2	+ 15	19	- 23	36	- 22	53	- 32
3	- 27	20	- 43	37	+ 14	54	- 03
4	- 17	21	- 20	38	- 10	55	- 06
5	+ 21	22	+ 73	39	- 20	56	- 24
6	+ 13	23	- 21	40	- 53	57	- 21
7	+ 17	24	- 21	41	+ 74	58	- 44
8	+ 16	25	- 33	42	+ 30	59	- 71
9	- 03	26	- 22	43	- 05	60	- 314
10	- 54	27	- 28	44	+ 53	61	- 67
11	- 22	28	- 02	45	+ 33	62	- 86
12	- 14	29	+ 12	46	+ 38	63	- 31
13	+ 03	30	- 26	47	+ 39	64	- 04
14	- 18	31	+ 32	48	+ 42	65	- 03
15	+ 15	32	- 03	49	+ 40	66	- 65
16	+ 29	33	+ 19	50	+ 23	67	- 81
17	+ 29	34	+ 13	51	+ 247	68	- 48

Aus obiger Tabelle ergibt sich, dass die mittlere Abweichung der 68 Differenzen vom Nullwerth $-0,0008$ g beträgt. Der durchschnittliche Fehler einer Bestimmung beträgt $\pm 0,0036$, sodass ein Zweifel an der Realität der Abweichung gestattet ist.

Dieser Umstand bestimmte mich, jene Methode auf ihre weitere Anwendbarkeit zu prüfen. Denn durch welche Ursachen die Differenzen auch bedingt sein mögen, eine recht befriedigende Bestimmung der Dampfspannungen für Wasser und wässrige Lösungen scheint ermöglicht.

Bei der Ausführung der Versuche wurde in folgender Weise verfahren. Das Gefäß, welches die zu untersuchende Substanz enthielt, wurde mit einem Trockenapparat¹⁾ ver-

1) Durch das Rohr *A* und die Oeffnung *E* in der Kugel strich die feuchte Luft in die Trockenröhre (Fig. 1). Durch die Röhre *B* trat die fast vollständig getrocknete Luft in eine Röhre mit Phosphorsäureanhydrid. Der Raum *C* der Trockenröhre (Fig. 1) enthielt mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein, bei *D* befand sich Schwefelsäure. Die beschriebene Trockenröhre (Fig. 1) gestattete, 3 g Wasser mit dem geringen Verlust von 1 Proc. zu condensiren.

bunden. Mittelst eines Aspirators von constanter Ausflusgeschwindigkeit wurde trockene Luft durch das System geleitet. Das Volumen der Aspiratoren aus Glas war bei 20°C.:

I 12,4866 l, II 8,6575 l.

Um die zu untersuchende Substanz während des Versuches bei einer bekannten Temperatur zu erhalten, wurde sowohl das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz, als auch die mit Schwefelsäure beschickte Trockenröhre in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperaturschwankungen ein Thermoregulator angab.

Die Bildung von Schichten verschiedener Temperatur wurde durch einen Rührer, wie ihn Ostwald¹⁾ anwandte, verhindert. Der Luftzug einer über dem Flügelwerk des Rührers in einem grossen Schornstein brennenden Flamme erhielt den Rührer beständig in Bewegung.

Die Form des Thermoregulators versinnlicht Fig. 2. Der Schenkel *A* ist mit Aether und Quecksilber gefüllt. In den Schenkel *B* führt die am unteren Ende schräg abgeschnittene, in der Wand bei *D* durchbohrte Röhre *C* das Gas, welches durch die Röhre *E* zum Brenner geleitet wird. Der Schenkel *A* des Thermoregulators taucht in das Wasserbad. Steigt die Temperatur des Bades, so drücken die Aetherdämpfe das Quecksilber in den Schenkel *B*, dieses verschliesst die Zuleitungsröhre *C*. Kühlt sich nun das Bad ab, so fällt das Quecksilber, um bald nach kurzem Spiele eine Stellung, die die Zuleitungsröhre theilweise verschliesst, einzunehmen.

Enthält der zur Füllung des Manometers dienende Aether ein wenig Wasser, so bildet sich mit der Zeit Alkohol, wodurch die Dampfspannung des wasserhaltigen Aethers mit der Zeit verändert wird. Um dies zu verhüten, wurde in den Schenkel *A* ein wenig Chlorcalciumpulver gebracht.

Mit dem Luftdruck ändert sich auch die Temperatur im Bade, und zwar in stets zu controlirender Weise. Aus den während des Versuchs beobachteten Barometerständen und den Spannkraftsbestimmungen für gesättigten Aetherdampf kann, wenn für einen Barometerstand die Temperatur des

1) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 135. p. 9. 1883.

Bades bestimmt ist, für alle anderen Barometerstände die Temperatur des Bades abgeleitet werden. Jener Apparat dient als Thermometer mit grossem Gange. Hätte man es in der Gewalt, Aetherpräparate von gleicher Dampfspannung herzustellen, und wären die Dampfspannungen des reinen Aethers bekannt, so wäre der Apparat zu absoluter Temperaturbestimmung besonders geeignet, da seine Empfindlichkeit bei 35° C. die des gewöhnlichen Luftthermometers zehnmal übertrifft.

Zur Temperaturbestimmung des Bades wurden einige Bestimmungen für die Spannung des Wasserdampfes angestellt. In einen Ballon mit einem Zuleitungs- und Abzugsrohr wurde Wasser gebracht, sodass sich das Ende der Zuleitungsröhre 1 cm von der Oberfläche des Wassers befand. Um etwa sich bildende Nebelbläschen zu entfernen, enthielt das Abzugsrohr ein Asbestfilter. Ändert sich während eines Versuches der Barometerstand, so ist das Mittel aus den Beobachtungen bei Beginn und Schluss der Versuche genommen und in den Tabellen unter der Columnne H_m verzeichnet. Aus Regnault's Dampfspannungsbestimmungen für Aether und Wasser ergibt sich, dass, wenn bei 35° C. die Dampfspannung des Aethers um 1 mm steigt, sich die des Wassers um 0,086 mm ändert. Unter dieser Annahme wurden die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Dampfspannungen auf eine Temperatur (auf den Barometerstand 760 mm) reducirt.

Aspirator	H	t'	H	H_m	Dauer des Versuchs	f	f reducirt auf 760 mm	Abweichung vom Mittel 40,52
I	0,5104	20,5	756,3	—	4 ^h	40,27	40,59	+0,07
II	0,3547	20,5	756,3	—	3	40,37	40,69	+0,17
I	0,5110	21,5	760,6	—	3	40,50	40,45	-0,07
I	0,5092	22,0	760,6	—	3	40,46	40,41	-0,11
II	0,3520	22,0	760,6	—	3	40,35	40,30	-0,22
II	0,3517	22,6	757,4	—	4	40,45	40,68	+0,16
II	0,3526	22,6	757,7	—	3,5	40,54	40,74	+0,22
II	0,3460	17,0	742,6	743,7	4	38,77	40,24	-0,28
II	0,3550	16,5	749,0	—	5	39,66	40,61	+0,09

Diese Tabelle lehrt, dass auch unter den erwähnten für die Sättigung der Luft mit Wasserdampf ungünstigen Um-

ständen die Sättigung erzielt wird. Denn die Dauer der Luftdurchleitung hat keinen Einfluss auf die Grösse der gefundenen Dampfspannungen.

Sucht man in der beschriebenen Weise die Dampfspannungen von Lösungen zu bestimmen, so fallen sie stets zu niedrig aus. Die oberen Schichten und die den Wänden des Ballons adhärirenden Tröpfchen concentriren sich durch Verdampfung des Wassers. Führt man den Luftstrom über Schwefelsäurelösungen von bekanntem Gehalte und wog die verdampften Wassermengen, so waren dieselben um 3—10 Proc. kleiner, als die mit Hülfe der Regnault'schen¹⁾ Bestimmungen für Schwefelsäurelösungen berechnet.

Um die Konzentrationsstörungen zu vermeiden, müsste man die zu sättigende Luft durch die Lösung leiten. Da bei dieser Operation Druckschwankungen und das Anspritzen von Tropfen an die Gefässwandungen nicht zu vermeiden sind, so sind von vornherein keine genauen Resultate zu erwarten, infolge dessen unterliess ich weitere Versuche in dieser Richtung.

Dagegen erscheint die Methode für gesättigte Lösungen, deren Uebersättigung verhindert wird, anwendbar. Es wurden mehrere Streifen Filtrirpapier in eine gesättigte Lösung getaucht, nach der Benetzung ein wenig getrocknet und in ein U-förmiges Rohr, durch welches die trockene Luft strich, gebracht.

Gesättigte Lösung von phosphorsaurem Natron
(Na_2HPO_4).

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Ver- suchs	f'	f	$\frac{f'}{f}$
1	II	0,3801	22,8	753,6		3 ^h	38,11	39,97	0,954
2	II	0,3415	21,5	763,8		3	39,13	40,84	0,958
3	II	0,3416	21,9	759,5	760,4	3	39,21	40,55	0,967

1) V. Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 180. 1845.

Gesättigte Kochsalzlösung (NaCl).

Nr.	Aspirator	H	t	H	Dauer des Versuchs	f'	f	$\frac{f}{f'}$
1	I	0,3880	18,2	753,1	3 ^h	30,67	39,93	0,768
3	I	0,3883	18,5	749,9	3	30,73	39,65	0,775
4	I	0,3849	18,9	753,8	3	30,53	39,99	0,763
2	I	0,3872	18,4	749,9	4	30,63	39,65	0,773
5	I	0,3859	18,8	753,9	6	30,59	40,00	0,765
Mittel								0,769

Für eine gesättigte Kochsalzlösung¹⁾ berechnet sich die relative Spannkrafterniedrigung mal 1000 (μ) aus obigen Bestimmungen zu $\mu = 6,37$. Aus R. v. Hemholtz's²⁾ Messungen ergibt sich für eine bei derselben Temperatur gesättigte Lösung $\mu = 6,83$. E. Warburg und T. Ihmori³⁾ fanden bei 18,7° C. $\mu = 7,24$. Der wahre Werth von μ für eine bei 35° gesättigte Lösung liegt wohl zwischen 6,70—6,80. Demnach wäre die neu bestimmte Dampfspannung um 5 Proc. zu gross ausgefallen. Der erste Versuch, der in obiger Tabelle nicht mitgetheilt ist, nämlich:

Aspirator I.

H 0,3750 t 18,2 H 753,1 $3,5^h$ f' 29,69 f 39,95 f'/f 0,743.

ergibt für die Dampfspannung der gesättigten Lösung einen der Wahrheit näher liegenden Werth.

Beim zweiten Versuch (Nr. 1 in der Tabelle) stieg die Dampfspannung auf den angegebenen Werth, um dann annähernd constant zu bleiben. Die Ursache jener Erscheinung ist in folgendem Umstande zu suchen.

Beim Entfernen der Röhre aus dem Bade kühlten sich

1) Nach Poggiale und Möller enthält eine gesättigte Kochsalzlösung

bei 34,14° C. 36,44, 36,10 = 36,27 NaCl,

bei 18,7° C. 36,01, 35,75 = 35,88 NaCl.

auf 100 Theile Wasser. Poggiale, Ann. de chim. et de phys. (3) 8. p. 469. 1843; Möller, Pogg. Ann. 117. p. 386. 1862.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 536. 1886.

3) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 504. 1886.

die Wände der Röhre ab, infolge dessen destillirte vom benetzten Papier Wasser an die Röhrenwände, dieses bildete mit den an den Wandungen haftenden Kochsalzkrystallen eine ungesättigte Lösung. In der That waren an den Stellen der Röhrenwand, an denen zuerst Kochsalzkrystalle beobachtet wurden, späterhin Flüssigkeitstropfen wahrzunehmen. Dieser Umstand erschwert die genauen Bestimmungen sehr bedeutend.

Ferner habe ich Hydrate untersucht. Ueber die Dampfspannungen der wasserhaltigen Salze liegen mehrere einander widersprechende Angaben vor. Daher erschien es von besonderem Interesse, die Dampfspannungen jener Stoffe nach obigem Verfahren zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurden U-förmige Röhren (Länge jedes Schenkels 15 cm; Durchmesser 1,5 cm) mit dem zu untersuchenden Salzhydrat gefüllt und unter einander verbunden. Die Füllung jeder Röhre betrug 50 g des grob gepulverten Hydrates. In den Tabellen ist die Anzahl der bei einem Versuche mit einander verbundenen Röhren verzeichnet.

Die Verwitterung der Krystalle ging hauptsächlich an der Eintrittsstelle der trockenen Luft vor sich. Auch nach mehreren Versuchen waren nur 2—3 cm Salz sichtbar verwittert, das übrige Salz bewahrte unverändert sein ursprüngliches Aussehen. In den Röhren mit Kupfervitriol, an dem eine geringe Verwitterung besonders deutlich durch Farbenveränderung sichtbar wird, waren ausser der erwähnten Verwitterungszone einzelne, unregelmässig in den drei Röhren vertheilte Krystalle ein wenig verwittert.¹⁾

Jedesmal ergab der erste, in den Tabellen nicht angegebene Versuch eine bedeutend grössere Wassermenge als der zweite in den Tabellen als Nr. 1 aufgeführte Versuch. Die Krystalle waren offenbar trotz ihres vollkommen trockenen Aussehens mit einer Lösungshaut bedeckt.

1) Diese Krystalle enthielten ebenso wie die gar nicht verwitterten nur eine Spur Eisenvitriol.

Phosphorsaures Natron $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.¹⁾

Versuche mit einer Röhre.

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Vers.	f'	f	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
1	II	0,3078	22,6	750,2	—	1,5 ^b	35,62	39,67	0,898	—
3	II	0,3006	22,2	747,8	—	2	34,77	39,42	0,882	—
2	II	0,3082	22,4	749,3	—	3	35,63	39,60	0,900	—
4	II	0,3005	22,0	747,0	—	3	34,71	39,40	0,881	—
5	II	0,3008	22,4	752,8	753,0	5	34,82	39,92	0,872	—

Versuche mit zwei Röhren.

5	II	0,3258	21,0	765,4	—	2 ^b	37,34	40,98	0,911	—
1	II	0,3213	20,2	755,4	755,1	3	36,70	40,10	0,915	—
3	II	0,3272	21,0	764,7	—	3	37,48	40,92	0,916	—
2	II	0,3240	21,0	759,3	759,0	3,5	37,13	40,43	0,919	—
4	II	0,3275	21,8	764,7	—	4	37,66	40,92	0,920	—
6	II	0,3305	20,6	765,5	—	4	37,78	40,99	0,921	—
7	II	0,3188	20,5	750,6	752,6	6	36,47	39,71	0,919	0,879

Zinkvitriol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Vers.	f'	f	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
2	I	0,3677	19,7	757,5	758,6	2,5 ^b	29,33	40,23	0,729	—
1	I	0,3787	20,0	755,8	753,6	4,5	29,38	39,97	0,746	—
8	I	0,3725	18,0	751,6	751,2	5	29,46	39,76	0,741	—
7	I	0,3757	18,5	750,4	748,1	6	29,77	39,50	0,754	—
6	I	0,3707	18,5	745,8	741,8	7	29,39	38,97	0,754	—
5	I	0,3805	19,1	739,0	745,0	17	30,21	39,23	0,770	—
3	I	0,3986	19,3	757,4	757,4	20	31,64	40,30	0,785	—
4	I	0,3905	19,0	751,5	754,0	27	30,97	40,01	0,774	0,730

Schwefelsaure Magnesia $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Versuche mit einer Röhre.

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Vers.	f'	f	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
1	I	0,2115	22,7	746,3	—	2 ^b	17,40	39,34	0,442	—
2	I	0,2647	22,1	747,0	—	4	21,59	39,40	0,548	—

1) Ist die über das Salz streichende Luft kohlendurehaltig, so entsteht kohlendures Natron, und das durch diese Reaction frei gewordene Wasser bildet mit den Salzen eine Lösung, deren Dampfspannung höher ist als die des zu untersuchenden Salzes. Aus diesem Grunde wurde für die Befreiung der Luft von Kohlensäure Sorge getragen.

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Vers.	f'	f	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
-----	----------------	-----	-----	-----	-------	-----------------------	------	-----	----------------	-----------------------------------

Versuche mit zwei Röhren.

2	I	0,2666	22,7	752,7	—	2,5 ^h	21,81	39,90	0,547	—
3	I	0,2655	22,5	753,6	753,3	3	21,70	39,94	0,544	—
4	I	0,2838	23,0	763,8	763,8	3	23,21	40,84	0,568	—
5	I	0,2716	21,9	759,5	760,4	3	22,11	40,49	0,546	—
1	I	0,2849	23,0	752,8	753,0	6	23,29	39,92	0,595	—

Versuche mit drei Röhren.

1	I	0,2845	21,2	749,8	750,2	3 ^h	23,06	39,68	0,581	—
5	I	0,2920	21,3	764,7	—	3	23,66	40,92	0,578	—
4	I	0,2993	21,0	759,1	—	3,5	24,20	40,45	0,598	—
2	I	0,2974	21,0	754,3	—	4	24,05	40,03	0,601	—
3	I	0,2953	20,6	755,6	755,0	4	23,83	40,09	0,595	—
6	I	0,3010	21,8	764,7	—	4	24,37	40,92	0,596	—
7	I	0,3095	21,0	765,5	—	5	25,00	40,99	0,610	—
8	I	0,3078	21,4	754,4	—	9	24,91	40,04	0,622	0,594

Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Vers.	f'	f	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
-----	----------------	-----	-----	-----	-------	-----------------------	------	-----	----------------	-----------------------------------

2	I	0,0945	22,7	747,8	—	2 ^h	7,88	39,47	0,200	—
1	I	0,1060	22,6	749,3	—	3	8,82	39,60	0,223	—
4	II	0,0638	18,6	757,5	756,6	3	7,52	40,23	0,187	—
3	II	0,0587	19,5	755,7	754,2	4,5	6,72	40,02	0,168	—
10	II	0,0975	17,7	751,6	751,2	5	11,39	39,77	0,286	—
9	II	0,0993	18,0	750,4	748,1	6,5	11,61	39,50	0,294	—
11	II	0,1069	18,0	753,1	753,1	8	12,48	39,93	0,313	—
12	II	0,1025	18,3	750,0	750,0	9	12,00	39,66	0,303	—
8	II	0,1022	18,4	745,8	741,8	13	11,97	38,95	0,307	—
7	II	0,1140	18,5	738,7	745,0	16	13,33	39,23	0,340	—
5	II	0,1235	19,2	757,4	757,4	19	14,47	40,30	0,359	—
6	II	0,1263	18,9	751,5	754,0	23	14,83	40,00	0,371	0,365

Chlorbarium $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Vers.	f'	f	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
-----	----------------	-----	-----	-----	-------	-----------------------	------	-----	----------------	-----------------------------------

1	II	0,0823	17,2	748,5	748,3	5 ^h	9,62	39,53	0,243	—
3	II	0,0908	16,8	748,4	748,8	7	10,57	39,57	0,267	—
5	II	0,0913	16,5	746,3	752,8	8	10,62	39,90	0,266	—
2	II	0,0915	17,0	749,2	743,4	14	10,66	39,53	0,270	—
4	II	0,0938	16,8	755,0	751,2	15	10,92	39,76	0,275	0,268

Kalialaun $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Drei Röhren, gefüllt mit grobem Pulver.

Nr.	Aspi- rator	II	t	H	H_m	Dauer des Ver- suchs	f'	f	$\frac{f'}{f}$
4	II	0,0378	16,8	750,8	750,1	9 ^h	4,44	39,67	0,112
1	II	0,0590	17,5	753,0	753,5	10	6,93	39,96	0,174
2	II	0,0393	18,5	750,8	752,0	10	4,65	39,83	0,117
3	II	0,0419	18,5	749,5	750,1	14,5	4,96	39,67	0,125

Drei Röhren, gefüllt mit grösseren Stücken.

2	I	0,0425	17,0	747,6	747,2	6 ^h	3,47	39,43	0,088
1	I	0,0532	16,8	746,8	746,8	16	4,33	39,39	0,110
4	I	0,0497	16,9	745,4	741,6	23	4,05	38,94	0,104
3	I	0,0538	16,0	752,6	759,0	24	4,36	40,44	0,108

Chromalaun $K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	II	t	H	H_m	Dauer des Ver- suchs	f'	f	$\frac{f'}{f}$
2	II	0,1963	16,8	747,6	747,2	6 ^h	22,49	39,42	0,571
4	II	0,2140	16,0	745,4	741,6	14	24,36	38,94	0,626
1	II	0,2160	16,6	746,8	746,8	16	24,65	39,39	0,626
3	II	0,2168	15,2	752,6	759,0	26	24,59	40,43	0,608

Ammoniakalaun $(NH_4)_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	II	t	H	H_m	Dauer des Ver- suchs	f'	f	$\frac{f'}{f}$
1	I	0,0396	17,0	746,8	747,2	6,5 ^h	3,23	39,42	0,082
2	I	0,0450	17,5	744,4	745,6	16	3,68	39,28	0,094
3	I	0,0480	16,8	757,4	756,9	19	3,91	40,26	0,097
4	I	0,0541	17,2	756,4	751,7	24	4,41	39,81	0,109

Diese Versuche lehren, dass die Sättigung der trockenen Luft mit dem aus den Hydraten verdampfenden Wasser viel langsamer als beim Wasser oder den gesättigten Lösungen vor sich geht.

Ordnet man die Salzhydrate in eine Reihe, in der die Verdampfungsgeschwindigkeit von links nach rechts abnimmt, so erhält man folgende Reihenfolge:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
f'/f 0,92	0,73	0,62	0,61
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
f'/f 0,27	0,37	0,12	
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		
	f'/f 0,11		

Wie man aus den beigeschriebenen relativen Spannungen ersieht, ordnen sich die so roh beurtheilten Verdampfungsgeschwindigkeiten gewöhnlich in der Reihenfolge der zugehörigen Dampfspannungen.

Vergleicht man die obigen Resultate mit denen, die Frowein¹⁾ nach der statischen Methode erhielt, so bemerkt man, dass, wenn die zu sättigende Luft sehr langsam über die Krystalltrümmer strich, die berechneten Dampfspannungen 2—5 Proc. zu gross ausfielen. Ueber die Ursache dieses Befundes bleibt man im Zweifel. Sollte Frowein den Sättigungszustand seines Vacuums nicht abgewartet haben, oder sollte sich bei längerem Verweilen der Krystalle im feuchten Raume über diesen eine dünne Lösungshaut bilden? Die vorzügliche Uebereinstimmung der Messungen Frowein's untereinander macht die erste Ursache höchst unwahrscheinlich.

Ueberblickt man nochmals obige Tabellen, so bemerkt man, dass, wenn die Geschwindigkeit des Luftstromes abnimmt, die relativen Spannungen nicht beständig zunehmen. Die relativen Spannungen bleiben, nachdem sie ihren normalen Werth (den von Frowein) erreicht haben, bei abnehmender Geschwindigkeit des Luftstromes constant, um schliesslich wieder zu steigen. Aus den Versuchen mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist dieses Verhalten ersichtlich. Bei den Geschwindigkeiten des Luftstromes, welche die normalen Dampfspannungswerthe ergeben, wird der Wasserdampf so schnell fortgeführt, dass sich eine Lösungshaut auf den Krystallen nicht bilden kann.

Für die Bildung einer Lösungshaut auf den Salzhydraten spricht noch folgende Beobachtung. Es ist allgemein bekannt, dass, wenn man trockene Krystalle gewisser Hy-

1) P. Frowein, Zeitschr. für phys. Chem. 1. p. 12 u. p. 363. 1887.

drate in eine geschlossene Flasche bringt, dieselben zusammenbacken, während andere jene Eigenschaft nicht oder nur in ganz geringem Maasse besitzen. Hat sich über zwei sich berührenden Krystallen eine Lösungshaut gebildet, so können bei Temperaturschwankungen feste Verbindungen zwischen ihnen durch Krystallisation gebildet werden. Ein Zusammenkleben der Krystalle scheint unter jenen Annahmen verständlich.

In einer Flasche, die Krystalle der schwefelsauren Magnesia enthielt, wurde in verschiedenen Schichten die Zusammensetzung des Hydrates zu $\text{MgSO}_4 \cdot 6,94\text{H}_2\text{O}$ gefunden; der ganze Inhalt der Flasche war fest zusammengebacken. Ein Zusammenbacken habe ich besonders bei den Krystallen des phosphorsauren Natrons ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) und Zinkvitriols beobachtet, während bei denen des Kupfervitriols, des Bariumchlorides, Kali und Ammoniakalauns ein Zusammenkleben der Krystalle bei Zimmertemperatur nicht vorzukommen scheint. Auch meine Versuche sprechen für die schnellere und stärkere Ausbildung der Lösungshaut bei der ersten Gruppe der aufgeführten Salzhydrate.

Ferner sei hier noch eine andere Frage berührt. Pareau¹⁾ fand, dass bei der Umwandlung eines Hydrates in ein wasserärmeres die Dampfspannung desselben nicht plötzlich abnimmt. Die folgenden Versuche scheinen zu lehren, dass, so lange etwas vom wasserreicheren Hydrate zugegen ist, die diesen zukommende höhere Dampfspannung herrscht. Im Momente, in dem alles wasserreichere Hydrat zerlegt ist, scheint die Dampfspannung plötzlich auf den dem wasserärmeren Hydrate entsprechenden Dampfspannungswerth zu fallen.

Nach dem letzten Versuch wurde aus der Röhre kurz vor dem Abzugsrohr Salz zur Analyse entnommen. Dieselbe ergab die Zusammensetzung $\text{SrCl}_2 \cdot 1,994\text{H}_2\text{O}$, demnach waren am Ende des zweiten Versuchs höchstens 0,04 Proc. des Hydrates $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorhanden.

1) A. Pareau, Wied. Ann. 1. p. 47. 1877.

Chlorstrontium $\text{SrCl}_2 \cdot 2.014\text{H}_2\text{O}$.

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	H	t	H	H_m	Dauer des Versuchs	f'	f' nach Fro- wein
1	I	0,1175	18,4	750,6	749,3	6 ^h	9,57	—
2	I	0,1190	18,5	746,9	748,9	6	9,69	14,61
3	I	0,1087	17,6	748,0	747,5	15	8,83	—
4	I	0,0395	17,7	748,5	748,3	5	3,23	—
5	I	0,0117	17,5	749,2	748,4	16	0,96	—
6	I	0,0071	17,1	748,4	748,8	9	0,58	—
7	I	0,0127	16,6	755,0	751,2	13	1,04	—
8	I	0,0227	16,8	746,3	750,7	24	1,85	—

Das Resultat obiger Untersuchung ist ein durchaus negatives.

Die dynamische Methode in ihrer beschriebenen Anwendung ergibt keine brauchbaren Resultate. Dasselbe gilt von einer anderen Methode, dem Verfahren von Müller-Erzbach.¹⁾ Müller-Erzbach brachte die Salzhydrate in kleine Röhren und bestimmte die Gewichtsverluste der Röhren in trockener Luft. Nach Müller-Erzbach sollen die verdampften Wassermengen proportional den Dampfspannungen der Hydrate sein. Diese Forderung wäre berechtigt, wenn auf der Oberfläche der Krystalle die Maximaldampfspannung herrscht. In folgender Tabelle (s. figde. Seite) sind die relativen Spannungen Müller-Erzbach's mit denen, die sich aus den Versuchen von Debray²⁾, G. Wiedemann³⁾, Pareau⁴⁾ und Frowein⁵⁾ nach der statischen Methode ergeben, zusammengestellt. Die relativen Spannungen Müller-Erzbach's sind immer bedeutend kleiner als die nach der statischen Methode bestimmten. (Siehe Tabelle p. 336.)

Wie Stefan⁶⁾ gezeigt hat, gilt für das Volumen v_1 der in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes einer Röhre gehende Dampfmenge die Gleichung $v_1 = k/h \cdot \log p/(p-p_1)$.

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23**. p. 607. 1884; **25**. p. 357. 1885; **26**. p. 409. 1885; **27**. p. 623. 1886.

2) Debray, Compt. rend. **79**. p. 890. 1874.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 474. 1874.

4) A. Pareau, Wied. Ann. **1**. p. 47. 1877.

5) P. Frowein, Zeitschr. für phys. Chem. **1**. p. 12 u. 363. 1887.

6) J. Stefan, Wien. Ber. **68**. II. Abth. p. 407. 1874.

	t°	f/f G. Wiedemann	f/f Frowein	f'/f Müller-Erzbach
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18	0,90	0,417	0,31
	34,3	0,88	0,596	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20	0,62	0,560	0,37
	34,3	0,70	0,735	
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	16	0,90	—	0,57
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	17	0,94	—	0,56
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	17	0,62	—	0,30
		Pareau		
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13	0,14	0,161	0,03
	34,3	0,18	0,271	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20	0,30	0,284	0,04
	34,3	0,38	0,368	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	17	Debray		0,68
		0,72	0,719	

Hier bedeuten für unseren Fall k den Diffusionscoëfficienten des Wasserdampfes, h die Entfernung der Salzoberfläche vom offenen Ende der Röhre, p_1 den auf der Oberfläche der Krystalle herrschenden Druck und p den Barometerstand, wenn am offenen Ende der Röhre die Dampfspannung des Wasserdampfes Null ist. Für die Versuche von Müller-Erzbach ist diese Bedingung erfüllt, doch hat Müller-Erzbach leider nicht die Grösse h für jeden Versuch angegeben.

Zur Berechnung von p_1 könnte die Formel $p_1 = (hv_1/k)p / (1 + hv_1/2k)$ mit stets ausreichender Genauigkeit verwandt werden. Hieraus erhält man $hv_1/k = 2p'/(2p - p')$. Da bei Zimmertemperatur p' gegen $2p$ zu vernachlässigen ist, so kann man die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional der an der Krystalloberfläche herrschenden Dampfspannung setzen. Demnach ergeben die Versuche von Müller-Erzbach die relativen Spannungen des Wasserdampfes auf der Oberfläche der Krystalle.

Nach den Versuchen Pape's¹⁾ sind die Verdampfungsgeschwindigkeiten auf verschiedenen Flächen der nicht regulären Krystalle verschieden. Demnach geht schon aus diesen Versuchen hervor, dass die Dampfspannung auf der Ober-

1) C. Pape, Pogg. Ann. **124**. p. 329. 1865; **125**. p. 513. 1865.

fläche eines Krystalles nicht gleich der Maximaldampfspannung des Krystalles ist.

Die Dampfspannung an der Oberfläche eines Krystalles hängt von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Ist ein Krystall unverletzt, so ist die Dampfspannung an der Oberfläche sehr bedeutend geringer, als wenn die Oberfläche irgend wie verändert worden ist.

Dorpat, den 10. November 1887.

**IX. Ueber einen allgemeinen qualitativen Satz für Zustandsänderungen nebst einigen sich anschliessenden Bemerkungen, insbesondere über nicht eindeutige Systeme¹⁾;
von Ferdinand Braun.**

(Aus den Göttinger Nachr. vom 7. Sept. 1887 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Der Zustand eines Systems sei durch gewisse Grössen desselben eindeutig bestimmt. Es sei im stabilen Gleichgewicht für bestimmte Werthe der Variablen, und es sei durch continuirliche Aenderung derselben möglich, dass das System eine Reihe von stabilen Gleichgewichtszuständen continuirlich durchlaufe, d. h. der Art, dass mit einer unendlich kleinen Aenderung der einen Variablen im allgemeinen auch nur eine unendlich kleine Aenderung aller anderen im System vorkommenden Grössen verknüpft sei. Es sei ferner auch mit einer endlichen Aenderung einer Variablen eine endliche Aenderung derjenigen Grössen verknüpft, welche im speciellen Falle überhaupt mit der ersten (independenten) Variablen sich gleichzeitig ändern sollen. Geht man von einem dieser Gleichgewichtszustände aus und ändert eine Variable um eine sehr kleine Grösse, so wird sich ein neuer Gleichgewichtszustand herstellen. Es sind nun zwei verschiedene Arten von Systemen zu unterscheiden.

1) Den im Folgenden mitgetheilten Satz habe ich vor kurzem in der Zeitschrift für physikalische Chemie (1. p. 269) ohne Beweis publicirt und auf einige Fälle angewendet.

Fig. 3.

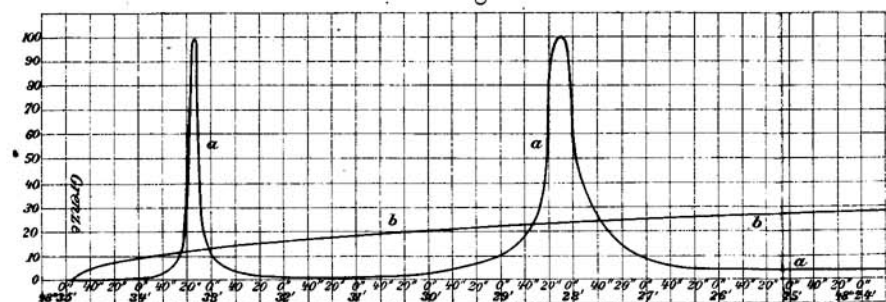


Fig. 6.

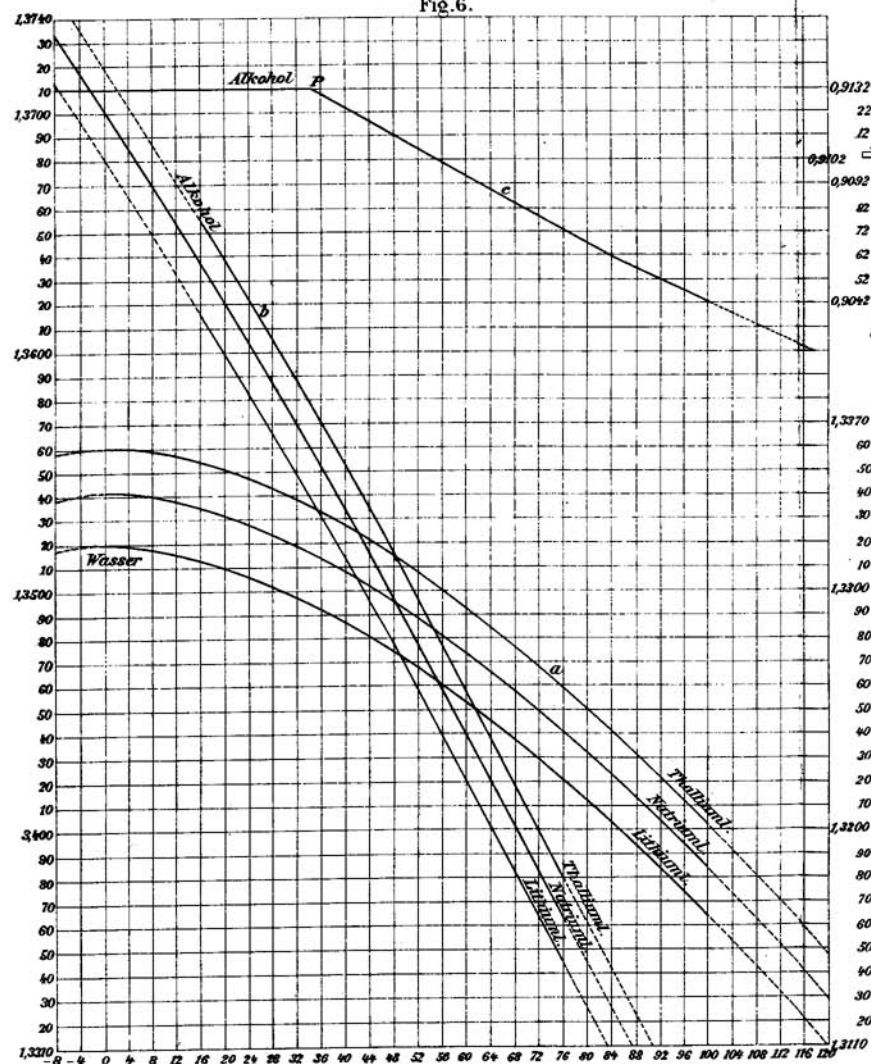


Fig. 4.

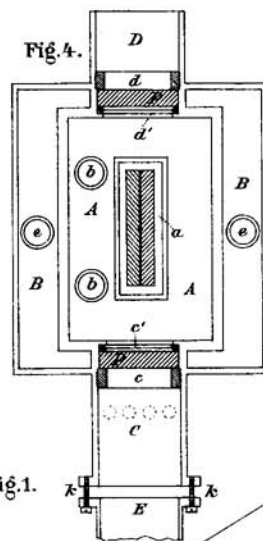


Fig. 1.

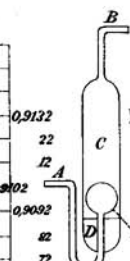


Fig. 2.

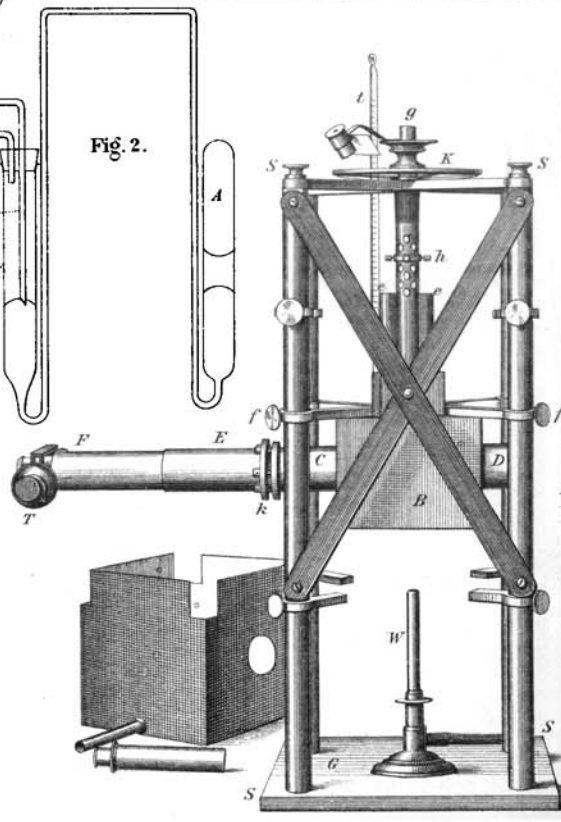


Fig. 7.

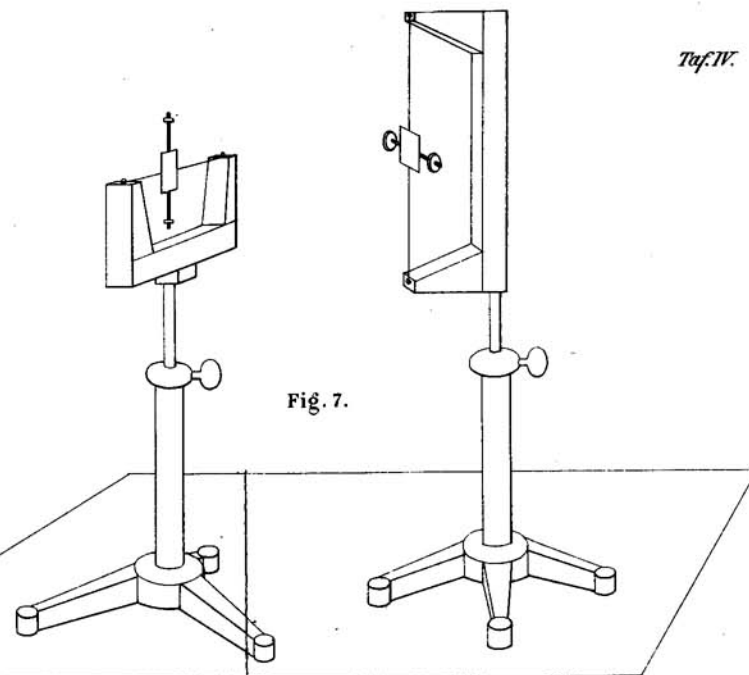


Fig. 9.

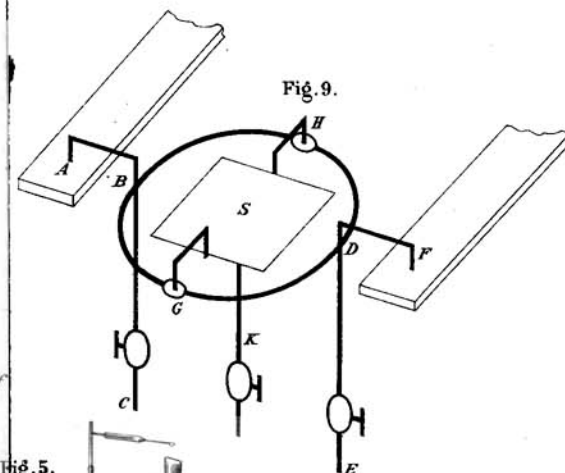


Fig. 5.

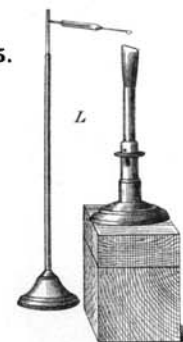


Fig. 8.

