

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

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

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

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

sigkeiten, d. i. solcher, die sich gegenseitig auflösen, nicht anwendbar ist. Es heisst dort »Bringt man eine Flüssigkeit, z. B. Aether in den leeren Raum einer Barometer-röhre, und fügt, nachdem man das Maximum der Spannung der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur beobachtet hat, eine andere Flüssigkeit hinzu, die eine geringere Spannung der Dämpfe bei derselben Temperatur besitzt und mischbar mit dem Aether ist, z. B. Alkohol, so ist die Spannung der Dämpfe beider Flüssigkeiten geringer als die des Aethers allein, und wird immer geringer, jemehr man von dem Alkohol hinzufügt, so dass sie, bei einer sehr grossen Menge von Alkohol im Verhältniss zum Aether, fast der Spannung des Alkohols bei der vorhandenen Temperatur gleich wird. Dasselbe ist der Fall, wenn man statt des Alkohols Terpenthinöl, oder statt des Aethers Schwefelkohlenstoff anwendet, oder wenn man zuerst Alkohol in das Barometerrohr bringt und dann Wasser dazufügt.«

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Spannkraft der Dämpfe einer Mischung von zwei sich gegenseitig auflösenden Flüssigkeiten stets geringer ist als die Summe der Spannkraften der Bestandtheile bei derselben Temperatur, und dass die Spannkraft der Dämpfe der Mischung abhängig ist von dem Verhältniss, in welchem die Flüssigkeiten in dieser Mischung vorhanden sind.

Auch über das Verhalten der Dämpfe einer Mischung von zwei Flüssigkeiten, die sich nicht gegenseitig auflösen, sondern getrennte Schichten bilden, habe ich damals Versuche angestellt und gefunden, dass bei diesen die Spannkraft der Dämpfe der Mischung gleich der Summen der Spannkraften der Dämpfe jeder einzelnen Flüssigkeit bei derselben Temperatur ist. Dass bei solchen Mischungen folglich das Dalton'sche Gesetz seine volle Anwendung findet.

In Bezug auf das Kochen solcher Mischungen fand ich, dass man zwei Klassen derselben unterscheiden müsse; je nachdem die flüchtigere Flüssigkeit die obere oder die un-

tere Schicht einnimmt. War die flüchtigere Flüssigkeit die obere, so fand das Kochen nur allein innerhalb dieser statt, und zwar bei der Temperatur, bei der dieselbe unter dem obwaltenden Drucke gekocht haben würde, wenn sie allein in dem Gefäß vorhanden gewesen wäre. War hingegen die flüchtigere Flüssigkeit die untere, so war die Temperatur der kochenden Mischung stets etwas höher als die, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter demselben Druck gekocht haben würde, wenn sie allein vorhanden gewesen wäre. Dahingegen zeigten die Dämpfe, welche aus dieser Mischung sich entwickelten, stets eine Temperatur, welche nicht nur niedriger als die der flüssigen Mischung, sondern sogar noch niedriger war als die, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter dem vorhandenen Druck allein gekocht haben würde.

In einer Mischung z. B. aus frisch rectificirtem Terpenthinöl und Wasser, die unter dem Druck von $749^{\text{mm}},6$ kochte, zeigte das Thermometer in der Flüssigkeit 102° C. und in den Dämpfen, $94^{\circ},5$ C. Ebenso zeigte in einer Mischung aus Schwefelkohlenstoff und Wasser, die unter dem Druck von $752^{\text{mm}},2$ kochte, das Thermometer in der Flüssigkeit 47° C., dagegen in den Dämpfen nur $43^{\circ},5$ C.

Diese Verschiedenheit der Temperatur der Dämpfe und der Flüssigkeit erwähnt Hr. Regnault nicht. Sie ist in-
deß eine unmittelbare Folge des Dalton'schen Gesetzes. Denn die untere Flüssigkeit, welche die flüchtigere ist, muß, um kochen zu können, eine Temperatur annehmen, bei welcher die Spaunkraft ihrer Dämpfe den Druck zu überwinden vermag, der auf sie, nicht nur durch die Luft, sondern auch durch die über ihr befindliche Flüssigkeit ausgeübt wird. Ihre Temperatur ist daher ein wenig höher als die, welche sie haben würde, wenn sie nur unter dem Druck der Luft kochte. Da ferner die Dampfblasen der untern Flüssigkeit durch die obere hindurchgehen, so ist auch deren Temperatur nahe dieselbe. Aber während die Dampfblasen aus der unteren Flüssigkeit durch die obere hindurchgehen, nehmen sie noch Dämpfe von dieser

letzteren auf, so dafs die entweichende Dampfblase, Dämpfe von beiden Flüssigkeiten enthält. Ohne Zweifel hat diese Blase an der Stelle, wo sie die Flüssigkeit verläfst, dieselbe Temperatur wie diese. Da aber bei dieser Temperatur die Spannkraft der Dämpfe der flüchtigeren Flüssigkeit schon allein hinreichend wäre um den Druck der Atmosphäre zu überwinden, so ist die Spannkraft der Dämpfe beider Flüssigkeiten zusammen gröfser als der atmosphärische Druck, deshalb dehnen diese Dämpfe sich aus, und zwar so lange, bis die Summe ihrer Spannungen genügt um den Druck der Atmosphäre zu überwinden. Indem sie sich aber ausdehnen, nehmen sie auch zugleich eine niedrigere Temperatur an, nämlich eine solche, bei welcher die Summe ihrer Spannungen gleich dem Drucke der Atmosphäre ist.

Mit Ausnahme dieser letzten Erscheinung, dafs nämlich die Temperatur der Dämpfe, welche aus einer kochenden Mischung zweier Flüssigkeiten, die keine Einwirkung auf einander ausüben, entweichen, geringer ist, als die der tropfbaren Mischung, welche Erscheinung Hr. Regnault nicht erwähnt, sind alle übrigen durch die Untersuchungen desselben bestätigt worden. Sie sind aber schon vor 18 Jahren von mir veröffentlicht, und seit dieser Zeit weifs man also, in wie weit das Dalton'sche Gesetz anwendbar ist, und kennt das Verhalten der Dämpfe von Mischungen zweier Flüssigkeiten.

VI. Ueber die elektro-chemische Polarität der Gase; von W. R. Grove.

(Schluss von S. 431.)

Wie man aus meiner Einleitung entnehmen kann, liefern die hier beschriebenen Versuche, scheint mir, ein bisher