

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Gesättigte Dämpfe

Da aus der flüssigen Luft der Stickstoff rascher verdampft als der Sauerstoff (Stickstoff siedet bei -146° , Luft bei -118°), so wird die flüssige Luft beim Stehen immer sauerstoffreicher.

Diese höchst interessante Methode giebt die Möglichkeit, auf die einfachste Weise alle Gase, auch den Wasserstoff in beliebigen Quantitäten zu verflüssigen, und verspricht noch viele wichtige Resultate. GRAETZ.

Gesättigte Dämpfe.

I. Normales Sieden.

a) Allgemeines.

1) Wenn einer Flüssigkeit Wärme zugeführt wird, so gehen die an der Oberfläche befindlichen Moleküle in gesättigten Dampf über, der eine um so höhere Spannung besitzt, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist. Die Spannung dieses Dampfes ist in erster Linie gänzlich unabhängig von einem etwa vorhandenen Gasdruck, also insbesondere davon, ob die Luft mit ihrem normalen Druck auf der verdampfenden Flüssigkeit lastet, oder ob die Flüssigkeit im Vacuum oder unter irgend einem künstlich hergestellten Druck verdampft. Bringt man in das Innere einer Flüssigkeit eine Luftblase, so geht auch an dieser die Verdampfung vor sich, es entsteht eine Dampfblase, die immer grösser wird und immer grössere Spannung bekommt, bis sie den Druck der auf ihr liegenden Flüssigkeit überwindet und an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigt¹⁾. Da in den Flüssigkeiten immer, wenn sie nicht durch besondere Bearbeitung luftfrei gemacht sind, im Innern Luftbläschen enthalten sind, an Staubtheilchen haftend oder an den Wänden des Gefässes, so findet an jedem solchen Luftbläschen eine Verdampfung statt. Wird nun die Temperatur der Flüssigkeit so hoch, dass der Druck des gesättigten Dampfes gleich dem Atmosphärendruck wird, so steigen von allen diesen Punkten im Innern aus die Dampfblasen in die Höhe, die Flüssigkeit siedet. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist also diejenige Temperatur, bei welcher der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit gleich dem Druck der Atmosphäre ist. Da der Atmosphärendruck innerhalb gewisser Grenzen schwankt, so findet auch das Sieden bei etwas verschiedenen Temperaturen statt. Als normale Siedetemperatur einer Flüssigkeit bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher der Dampf der Flüssigkeit die Spannung 760 mm hat, bei der also unter diesem Barometerdruck Sieden stattfinden würde. Da die Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit nicht bloss den Atmosphärendruck, sondern auch noch den kleinen Druck zu überwinden haben, den die über ihnen liegende Flüssigkeitssäule ausübt, so ist die Temperatur der Flüssigkeit im Innern beim Sieden nothwendig etwas, wenn auch nur minimal höher, als an der Oberfläche, resp. als die Temperatur des Dampfes. Man bestimmt deshalb die Siedetemperatur einer Flüssigkeit correct so, dass man das Thermometer nicht in die Flüssigkeit, sondern in den Dampf in unmittelbarer Nähe der Flüssigkeit eintauchen lässt.

¹⁾ GERNEZ, *Ann. chim. phys.* (5) 4, pag. 335. 1875.

Die Anwesenheit von Luft oder anderen Gasen im Innern der Flüssigkeit ist also zum Phänomen des Siedens nothwendig. In der That, wenn eine Flüssigkeit vollkommen luftfrei ist, entstehen im Innern derselben keine Dampfblasen, auch wenn die Temperatur weit über den Siedepunkt hinaus steigt. Man kann die Flüssigkeit in diesem Falle weit überhitzen, sogar um 20° und mehr. Nothwendig ist dazu, dass die Flüssigkeit möglichst ruhig ist, weil sonst durch die Bewegung der Oberfläche Luft eindringen kann¹⁾. Bringt man aber eine Luftblase direkt in die überhitzte Flüssigkeit hinein oder wirft man einen festen Körper — ein Stückchen Platindraht u. s. w. — hinein, so findet eine stürmische Entwicklung von Dampf statt, die bei starker Ueberhitzung sogar explosionsartig sein kann. Vollkommen sind übrigens die Bedingungen der Ueberhitzung noch nicht aufgeklärt.

2) Der normale Siedepunkt einer Flüssigkeit ist nur in seltenen Fällen direkt zu beobachten, da der Druck von 760 *mm* meistens nicht direkt ohne besondere Hilfsmittel vorhanden ist. Man kann die Beobachtungen auf 760 *mm* reduciren, wenn man bei zwei Barometerständen die Siedetemperatur beobachtet und dann linear extrapolirt oder interpolirt. Nach CRAFTS²⁾ ist die Correction pro 1 *mm* Druck = aT , wo T die absolute Temperatur des Siedepunkts ist und a zwischen 0·00091 und 0·00134 bei verschiedenen Flüssigkeiten ist.

3) Für Wasser sind die den verschiedenen Barometerständen entsprechenden Siedepunkte in der folgenden Tabelle nach BROCH³⁾, der die Beobachtungen REGNAULT's verwerthete, angegeben. Die Barometerstände sind darin auf 0° , Meeresniveau unter 45° geographischer Breite reducirt.

| Barometer-stand | Siedetemperatur BROCH-REGNAULT | Barometer-stand | Siedetemperatur BROCH-REGNAULT |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 700 | 97·721 | 755 | 99·816 |
| 705 | 97·917 | 760 | 100·000 |
| 710 | 98·112 | 765 | 100·183 |
| 715 | 98·306 | 770 | 100·365 |
| 720 | 98·498 | 775 | 100·546 |
| 725 | 98·690 | 780 | 100·726 |
| 730 | 98·880 | 785 | 100·905 |
| 735 | 99·070 | 790 | 101·083 |
| 740 | 99·258 | 795 | 101·260 |
| 745 | 99·443 | 800 | 101·436 |
| 750 | 99·631 | | |

Nach WILD⁴⁾ und WIEBE⁵⁾ sind an diesen Zahlen kleine additive Correctionen anzubringen, die zwischen 700 und 760 *mm* von $0\cdot02^\circ$ bis 0° abnehmen; diese Correctionen erreichen bei tieferen Temperaturen (82°) den Betrag von $+0\cdot041^\circ$.

4) Die Einrichtungen zur genauen Ermittlung des Siedepunkts müssen natürlich bei tief-, mittel- und hochsiedenden Substanzen verschieden sein. Namentlich bei hochsiedenden Substanzen sind die Messungen sehr schwierig

1) DONNY, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 167. 1844. — DUFOUR, Archive de Genève 12, pag. 210. 1861. — GERNEZ, l. c.

2) CRAFTS, Chem. Ber. 20, pag. 709. 1887; Beibl. 12, pag. 97.

3) BROCH, Trav. et Mém. du Bureau unders. des Poids of Mesures IA, pag. 46. 1881.

4) WILD, Mém. phys. chim. 13, pag. 263.

5) WIEBE, Zeitschr. für Instrumentenkunde 13, pag. 329. 1893.

und ungenau. S. darüber die unten citirten Arbeiten¹⁾, von denen die von CARNELLEY sich namentlich mit den hochsiedenden Substanzen beschäftigen.

Eine Zusammenstellung der normalen Siedepunkte einer grossen Reihe von Substanzen ist in LANDOLT und BÖRNSTEIN's Tabellen (2. Aufl.) enthalten. Daraus sind im Folgenden die Tabellen für eine Anzahl wichtigerer Körper entnommen. Die Beobachter sind nicht angeführt. Wo mehrere verschiedene Angaben vorliegen, sind die Grenzen angegeben, innerhalb deren die Beobachtungen liegen, damit die Unsicherheit direkt zu erkennen ist. Nicht überall sind die Siedepunkte auf 760 reducirt.

b) Tabellen der Siedepunkte.

I. Verflüssigte Gase.

(Stoffe, welche bei 0° gasförmig sind.)

| | | | |
|-----------------------|---------|-------------------------------|---------|
| Sauerstoff | — 181·4 | Methan | — 164·0 |
| Stickstoff | — 193·0 | Cyan | — 20·7 |
| Argon | — 186·9 | Schwefelwasserstoff | — 63·5 |
| Ozon | — 106·0 | Selenwasserstoff | — 41·0 |
| Aethylen | — 102·5 | Phosphorwasserstoff | — 85·0 |
| Chlor | — 33·6 | Antimonwasserstoff | — 18·0 |
| Stickoxydul | — 88·8 | Methyläther | — 23·65 |
| Stickoxyd | — 153·6 | Schweflige Säure | — 10·08 |
| Kohlensäure | — 80 | Luft | — 191·4 |
| Kohlenoxyd | — 193 | Ammoniak | — 38·5 |

II. Chemische Elemente.

| | | | |
|---------------------|----------|-----------------------|-----------|
| Aluminium | ca. 1450 | Phosphor | 287·3 |
| Blei | ca. 1500 | Quecksilber | 357·25 |
| Brom | 59—63 | Schwefel | 448·4 |
| Cadmium | 720—860 | Selen | 664—683 |
| Jod | über 200 | Wismuth | 1450—1700 |
| Kalium | 667—719 | Zink | 891—1040 |
| Magnesium | ca. 1100 | Zinn | ca. 1500 |
| Natrium | 742—954 | | |

III. Anorganische Salze.

| | Chlorid | Bromid | Jodid | Nitrat | Trichlorid | Tribromid | Trijodid |
|---------------------|---------|---------|---------|--------|------------|-----------|----------|
| Aluminium | 182·7 | 260—270 | 350 | 134 | — | — | — |
| Antimon | — | — | — | — | 216—223·5 | 270—283 | 400—427 |
| Arsen | — | — | — | — | 130—134 | 220 | 394—414 |
| Beryllium | — | — | — | 140·5 | — | — | — |
| Bor | — | — | — | — | 17—18·2 | 90·5 | 210 |
| Blei | 861—954 | — | 861—954 | — | — | — | — |
| Cadmium | 861—954 | 806—812 | 708—719 | 132·0 | — | — | — |
| Calcium | — | 806—812 | 708—719 | 132 | — | — | — |
| Eisen | — | — | — | 125 | — | — | — |

¹⁾ MAINE, Chem. News 75, pag. 59. 1877. — HANDL u. PRIBRAM, Wien. Ber. 76, pag. 1877. — CORNELLEY u. WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. 1878, pag. 281; 1879, pag. 1; 1880, pag. 1, Beibl. 3, pag. 255, 694; 4, pag. 121, 445, 541. — JONES, Chem. News 37, pag. 88. 1878. — PAWLEWSKI, Chem. Ber. 14, pag. 88. 1881.

| | Chlorid | Bromid | Jodid | Nitrat | Trichlorid | Tribromid | Trijodid |
|-----------------|---------|--------|---------|--------|------------|-----------|----------|
| Kupfer . . | — | — | — | 170 | — | — | — |
| Magnesium . . | — | — | — | 143 | — | — | — |
| Mangan . . | — | — | — | 129·5 | — | — | — |
| Nickel . . | — | — | — | 136·7 | — | — | — |
| Phosphor . . | — | — | — | — | 73·8—78 | 172·9—175 | — |
| Quecksilber . . | 303—307 | 319 | 339—359 | — | — | — | — |
| Wismuth . . | — | — | — | — | 427—441 | 453 | — |
| Zink . . . | 730 | 650 | — | 131 | — | — | — |
| Zinn . . . | 113·84 | 203·3 | 295 | — | — | — | — |

IV. Andere anorganische Verbindungen.

| | | | |
|---|------------|---------------------------------|-------|
| Schwefelkohlenstoff | 46·04—47·4 | Untersalpetersäure | 26·6 |
| Wasser | 100 | Salpetersäureanhydrid | 45—58 |
| Schwefelsäure($12\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) | 338 | Salpetersäure | 86 |

V. Alkohole, Aether, Ester.

| | Alkohol | Aether | Formiat | Acetat | Propio- nat | Butyrat | Iso- butyrat | Valerat | Iso- valerat |
|---------------|-------------|--------|---------|--------|----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|
| Methyl . . | 66 | —23·65 | — | 56·3 | 79·5 | 101 | 93 | — | 117·3 |
| Aethyl . . | 78·05—78·40 | 34·9 | 54·9 | 72·78 | 98·8 | 164·8 | 113 | 144·6 | 135·5 |
| Propyl . . | 97·4 | 85—86 | — | 102 | 124·8 | 134·4 | — | — | — |
| Isopropyl . . | 82·85 | 60—62 | — | 90—93 | — | — | — | — | — |
| Butyl . . | 116·88 | 104·5 | 104—105 | 124·4 | 146 | 176 | — | — | — |
| Isobutyl . . | 108·4 | — | 98·5 | 116·5 | — | 150—153 | — | — | — |
| Amyl . . | 137 | — | — | 148·4 | — | — | — | — | — |
| Isoamyl . . | 128·9—129·8 | — | 116 | 140 | — | 176 | — | — | — |

VI. Chlor-, Brom-, Jod-, Nitroverbindungen der Fettreihe.

| | Chlorid | Bromid | Jodid | Nitrate |
|--------------------------|---------|--------|-----------|---------|
| Methyl | —23·7 | 13 | 43·8 | 66 |
| Aethyl | 12·5 | 38·37 | 72·3—72·5 | 87·2 |
| Propyl | 41·4 | 70·82 | 102·63 | — |
| Isopropyl | 37 | 59—63 | 89·96 | — |
| Butyl | 77·96 | 99·88 | 129·82 | — |
| Isobutyl | 68·5 | 92·33 | 120·63 | — |
| Amyl | 106·6 | 128·7 | 155·4 | — |
| Isoamyl | 100·0 | 120·4 | 148·2 | — |
| Chloroform | 61·20 | | | |
| Chlorkohlenstoff | 76·74 | | | |

VII. Fettsäuren.

| | |
|--------------------------|-------------|
| Ameisensäure | 100·6 |
| Essigsäure | 118·1 |
| Propionsäure | 140·7 |
| Buttersäure | 161·5—162·5 |
| Valeriansäure | 184—185 |
| Isovaleriansäure | 176·3 |

VIII. Aromatische Körper.

| | |
|---------------------|--------------|
| Benzol | 80·36 |
| Toluol | 109·2 |
| Chlorbenzol | 132 |
| Brombenzol | 154·86—155·2 |
| Jodbenzol | 188—195 |

c) Siedepunktregelmässigkeiten.

5) Durchgängige Regelmässigkeiten, welche Beziehungen der Siedepunkte zur chemischen Constitution ergeben, sind nicht vorhanden. Sie sind auch kaum zu erwarten, da der Siedepunkt bei 760 *mm* kein innerlich ausgezeichnete Punkt für die verschiedenen Flüssigkeiten ist, sondern nur ein durch unsere zufälligen Luftdruckverhältnisse gegebener. Eher wären Regelmässigkeiten für die kritische Temperatur (die absolute Siedetemperatur) zu erwarten, sie scheinen aber auch dort nicht durchgängig vorhanden zu sein. Das hauptsächlichste Ergebniss der Untersuchungen über diese Beziehungen ist in dem KOPP'schen Gesetz ausgesprochen, welches sagt, dass gleichen Unterschieden in der chemischen Constitution bei organischen Körpern auch gleiche Unterschiede der Siedepunkte entsprechen¹⁾. Z. B. die Methylester und Aethylester verschiedener Säuren haben Siedepunktdifferenzen von etwa 19°. Die Säuren haben einen um 45° höheren Siedepunkt als die Aethylester derselben. Da die Siedepunkte nicht zuverlässig bestimmt waren, so untersuchte sie KOPP, um die Richtigkeit seines Gesetzes zu prüfen, experimentell genauer²⁾ und fand bestätigt, dass für jedes eintretende CH₂ in homologen Reihen der Siedepunkt sich um ca. 19° ändert. Das zeigte sich bei den zusammengesetzten Estern, bei den Aldehyden, den Stickstoff- und Cyanverbindungen der Alkoholradikale u. s. w. Indess sind in einer grossen Anzahl homologer Reihe die Unterschiede andere, für jedes CH₂ wird der Siedepunkt nicht um 19°, sondern um mehr (25°) oder weniger (13°) erhöht.

6) Eine andere Regelmässigkeit, die KOPP aufstellte, war die, dass isomere Verbindungen ähnlicher Constitution (metamere Verbindungen) gleiche Siedepunkte haben, z. B. Aethylformiat und Methylacetat; ferner Amylacetat und Aethylvalerat. Letzterer Satz wurde aber in zahlreichen Fällen als unzutreffend erkannt, während er in anderen Fällen thatsächlich angenähert richtig ist. Ebenso wurde auch der Satz von den constanten Siedepunktdifferenzen durch weitere Untersuchungen³⁾ als nur angenähert erwiesen. Auch die Versuche, bei anderen Drucken als Atmosphärendruck die volle Gültigkeit der KOPP'schen Regel nachzuweisen, haben nicht zum Ziel geführt⁴⁾. Es hat sich schliesslich gezeigt, dass neben der Zusammensetzung, von der die KOPP'sche Regel zunächst spricht, auch die Constitution einen wesentlichen Einfluss auf den Siedepunkt hat. So haben die secundären oder tertiären Alkohole und Säuren regelmässig tiefere Siedepunkte als die normalen. Alle diese Untersuchungen, die zu keiner durchgängigen Beziehung geführt haben, findet man zusammengefasst in dem unten citirten Werk von MARKWALD⁵⁾ und in dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie von OSTWALD, 2. Aufl., Bd. I.

¹⁾ KOPP, LIEB. ANN. 41, pag. 86. 1842; 50, pag. 142. 1844.

²⁾ KOPP, LIEB. ANN. 96, pag. 1. 1851.

³⁾ WANKLYN, LIEB. ANN. 137, pag. 38. 1863. — SCHORLEMMER, LIEB. ANN. 161, pag. 281. 1872. — ZINKE und FRANCHIMONT, LIEB. ANN. 164, pag. 341. 1872. — LINNEMANN, LIEB. ANN. 182, pag. 39. 1872.

⁴⁾ OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie I, pag. 332 (2. Aufl.). — WINKELMANN, WIED. ANN. 1, pag. 430. 1877.

⁵⁾ MARKWALD, Beziehungen zwischen Siedepunkt und chem. Constitution. Preisschrift, Berlin 55. R. FRIEDLÄNDER 1889.

II. Die Spannung gesättigter Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen.

a) Allgemeines.

7) Der Siedepunkt einer Flüssigkeit bei normalem Atmosphärendruck ist nur ein specieller von allen möglichen Siedepunkten, es ist diejenige Temperatur, bei der der Druck (oder die Spannung) des gesättigten Dampfes gerade eine Atmosphäre beträgt. Bei jeder anderen Temperatur besitzt der gesättigte Dampf eine andere Spannung, und zwar ist diese Spannung zunächst nur abhängig von der Temperatur, unabhängig davon, ob etwa in dem Raum, in welchem sich der Dampf befindet, noch ein anderes Gas oder ein anderer Dampf befindet. Das gilt aber nur für den Dampf von homogenen Flüssigkeiten. Bei gemischten Flüssigkeiten sind die Verhältnisse andere (s. unten). Es gilt ferner nur, wenn auf die Flüssigkeit und den Dampf nicht besondere Kräfte, wie die Capillarität oder elektrische Kräfte, wirken (s. unten).

8) Die nächste Aufgabe ist also, die Dampfspannung verschiedener Flüssigkeiten experimentell bei allen Temperaturen zu untersuchen und etwaige Gesetzmässigkeiten zu finden. Diese Aufgabe wurde zuerst von DALTON in Angriff genommen, welcher auch glaubte, die folgenden Gesetze aussprechen zu können:

1) Der Druck gesättigter Dämpfe wächst in geometrischer Progression, wenn die Temperaturen in arithmetischer Progression wachsen.

2) Verschiedene Flüssigkeiten haben gleiche Dampfdrucke bei denjenigen Temperaturen, die von ihrer normalen Siedetemperatur um gleich viel abstehen.

Diese beiden Gesetze, die auch jetzt noch oft als DALTON'sche Gesetze angeführt werden, sind aber unrichtig, wie von REGNAULT auf Grund seiner ausführlichen Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Von den experimentellen Untersuchungen über Dampfspannungen vor REGNAULT mögen hier nur die Literaturangaben zusammengestellt werden.

DALTON, Mem. of phil. Soc. of Manchester 5, pag. 550. 1801.

ZIEGLER, De digestore Papini, pag. 48. 1769.

BÉTANCOURT, Journ. de l'éc. polytech. II. 1790.

WATT, Mechanical philosophy of ROBISON II, pag. 33. 1822.

ROBISON, Mechanical philosophy II, pag. 85. 1822.

J. F. MAYER, De vi elastica vaporum I, pag. 17. 1808—1810.

BIOT, Traité de physique I, pag. 280. 1816.

G. G. SCHMIDT, Naturlehre I, pag. 296. 1801—1803.

URE, Phil. Transactions 1818.

DESPREZ, Ann. chim. phys. (2) 16 u. 21. 1821. 1822.

PLÜCKER, POGG. Ann. 92, pag. 193. 1854.

Von diesen ist die Untersuchung von URE, der die Dampfspannungen von Dämpfen bis zu 5 Atm. untersuchte, nach REGNAULT die wichtigste. Man kann gegen sie nur die Unreinheit der angewendeten Substanzen einwenden.

9) Die wichtigste Frage, schon wegen der Theorie und Praxis der Dampfmaschinen, war natürlich die nach den Drucken, die gesättigter Wasserdampf ausübt. Es wurde von der französischen Akademie 1823 eine Commission eingesetzt, um diese Frage zu studiren. Dieselbe machte unter DULONG und ARAGO ausführliche Experimente bis zum Druck von 24 Atm. und publicirte sie (1829¹⁾). Gleichzeitig machte eine amerikanische Commission, vom FRANKLIN-Institut ein-

¹⁾ DULONG und ARAGO, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 78. 1830.

gesetzt, Experimente in gleicher Absicht¹⁾. Ihre Resultate wichen aber erheblich von denen der französischen Forscher ab.

So war die Frage selbst für Wasserdampf nicht sicher entschieden, und daher unternahm REGNAULT im Auftrage des französischen Ministeriums eine sehr ausführliche und exacte Untersuchung über die Spannung des Wasserdampfes, die er zuerst zum Theil 1844 publicirte. Diese ausführliche Arbeit erschien 1847²⁾. Gleichzeitig mit REGNAULT stellte MAGNUS³⁾ Versuche über die Spannung des Wasserdampfes an, die nicht so grossen Umfang hatten, wie die REGNAULT'schen, aber in dem gemeinschaftlichen Intervall mit diesen wunderbar übereinstimmten.

REGNAULT⁴⁾ dehnte nachher seine Untersuchungen über eine grosse Reihe von Flüssigkeiten aus und diese Experimente von REGNAULT sind bis heute klassische geblieben. Sie sind nur in wenigen Punkten durch spätere Arbeiten modificirt worden.

Die Methoden und Apparate, die REGNAULT anwendete, sind ebenfalls vorbildlich für alle späteren Experimente geworden.

b) Methoden.

10) REGNAULT unterscheidet die Beobachtungsmethoden, die er anwendete, als die statische und die dynamische Methode. Ausser diesen beiden Methoden ist aber seit ANDREWS noch eine dritte, die umständlichste aber genaueste Methode, in Anwendung gekommen, welche man als die Isothermenmethode bezeichnen kann.

Die statische Methode besteht darin, dass man direkt die Höhe einer Quecksilbersäule misst, welche dem Druck des Dampfes das Gleichgewicht hält, der sich in einem TORIZELLI'schen Vacuum bei bestimmter Temperatur bildet. Man lässt also die Flüssigkeit in das Vacuum eintreten und dort verdampfen. Die Methode ist zunächst nur anwendbar für Drucke unter einer Atmosphäre. Sie giebt genaue Resultate, wenn die Flüssigkeit absolut rein ist. Allerdings ist die Reinheit, wie sie für diese Methode gefordert wird, für viele chemischen Substanzen kaum zu erzielen⁵⁾.

Die dynamische Methode besteht darin, dass man die Temperatur beobachtet, bei der ein Dampf siedet, wenn er unter einem künstlich hergestellten, beliebigen Druck steht.

Theoretisch besteht zwischen diesen beiden Methoden der Unterschied, dass bei der ersten der Dampf thatsächlich in Ruhe ist, wenn die Temperatur gleichförmig und constant ist, dass dagegen bei der zweiten der Dampf in Bewegung ist, weil die Flüssigkeit immer neue Dämpfe aussendet, welche die alten verjagen.

Trotzdem hat REGNAULT gezeigt, dass die beiden Methoden absolut gleiche Resultate geben, wenn man es mit ganz reinen Flüssigkeiten zu thun

1) Encyclopädie britannica 20, pag. 588, s. REGNAULT, Expériences I, pag. 467.

2) REGNAULT, Mémoire de l'institut 21, pag. 465. 1847. —

Dieser Band der Memoiren, der die ersten Reihen der REGNAULT'schen Untersuchungen enthält, soll immer als REGNAULT, Expériences Bd. I, citirt werden. Ebenso soll Mémoires de l'Institut 26. 1862 immer als REGNAULT Expériences Bd. II citirt werden. Der dritte Band der Expériences erschien 1870.

3) MAGNUS, POGG. Ann. 61, pag. 225. 1874.

4) REGNAULT, Exp. II, pag. 339.

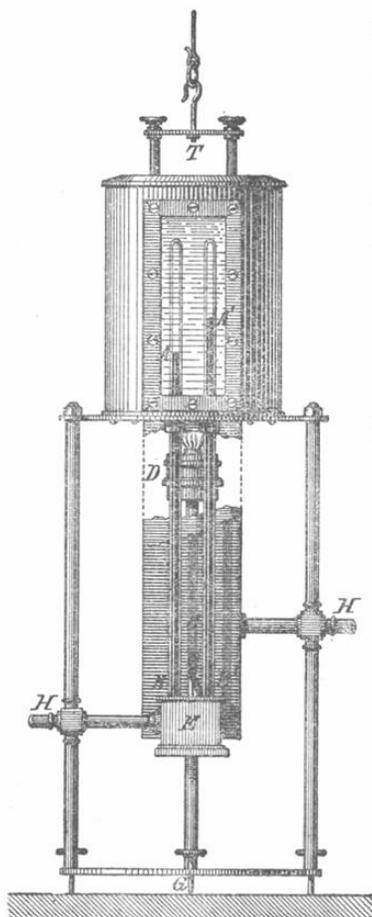
5) TAMMANN, WIED. Ann. 33, pag. 322. 1888.

hat. Aber die geringste Verunreinigung einer Flüssigkeit durch eine ebenfalls flüchtige Substanz bringt sofort ganz verschiedene Werthe hervor, so dass man umgekehrt die Coincidenz der nach beiden Methoden bestimmten Dampfspannungen als eine Reagenz für die Reinheit der Substanzen betrachten kann¹⁾.

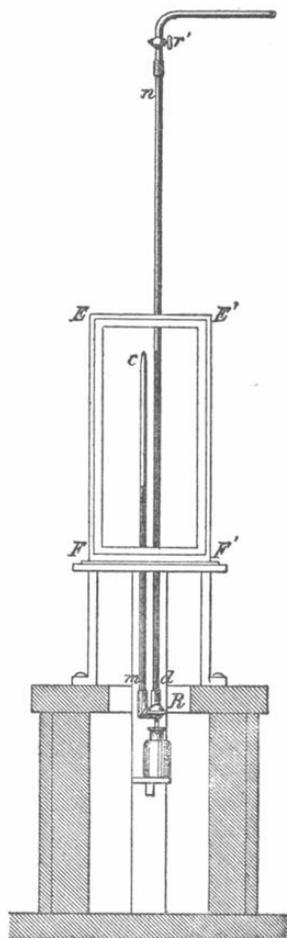
Bei der Isothermenmethode untersucht man die Beziehungen zwischen Volumen und Druck von ungesättigten Dämpfen bei constanter Temperatur, eine Beziehung, die die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz ergibt. Im Moment, wo der Dampf gesättigt wird, also sich condensirt, hört die angenäherte Gültigkeit des MARIOTTE'schen Gesetzes auf, die beobachtete Curve geht aus

einer hyperbelförmigen in eine gerade Linie über und dem Knickpunkt entspricht der gesättigte Dampf. Diese Methode liefert namentlich bei hohen Temperaturen sehr gute Werthe und sie ergibt nicht nur den Druck, sondern auch das specifische Volumen des gesättigten Dampfes. Sie wird jetzt hauptsächlich von RAMSAY und YOUNG einerseits und von BATTELI andererseits angewendet.

11) Die Apparate für die statische Methode, welche REGNAULT benutzte, gingen im Wesentlichen auf den in Fig. 606 gezeichneten zurück. Sie wurden angewendet für Substanzen, welche normal zwischen + 10 und 150° siedeten.



(Ph. 606.)

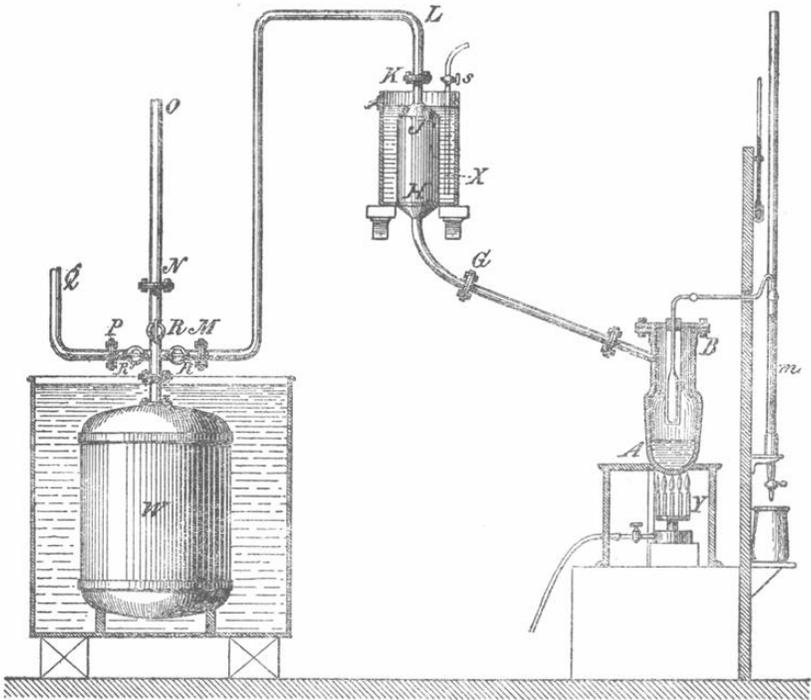


(Ph. 607)

¹⁾ Vor einigen Jahren hat KAHLBAUM die Behauptung aufgestellt, dass die beiden Methoden auch bei reinen Substanzen ganz verschiedene Werthe geben. Zwischen ihm und RAMSAY und YOUNG u. a. entspann sich dann eine lange Discussion, die schliesslich mit der Anerkennung KAHLBAUM's endete, dass beide Methoden dieselben Resultate ergeben. Die Discussion findet sich an folgenden Stellen. KAHLBAUM, Chem. Ber. 16, pag. 2476. 1883; 18, pag. 2085. 1885; — RAMSAY und YOUNG, Chem. Ber. 18, pag. 2855. 1885; 19, pag. 2107. 1886; KAHLBAUM, Chem. Ber. 18, pag. 3146. 1885; 19, pag. 943 u. 3098. 1886. — BANNOW, Chem. Ber. 19, pag. 2552. 1886; KAHLBAUM, Arch. de Genève (3) 24, pag. 351. 1890.

Fig. 606 zeigt den Apparat von vorn. Zwei Barometerröhren AB und $A'B'$ stehen in demselben Quecksilbergefass E . In das Vacuum über A wird ein wenig von der zu untersuchenden Substanz gebracht. Beide Röhren gehen durch Ansatzstücke durch das Blechgefäß oben hindurch, in welchem Eis oder Wasser sich befindet, das durch die Lampe D erwärmt und durch den Rührer F bewegt wird. Für höhere Drucke als eine Atmosphäre ersetzt man das Barometer $A'B'$ durch ein Manometer für hohe Drucke, wie es Fig. 607 bei $cdmn$ zeigt.

12) Für die dynamische Methode wendet REGNAULT Apparate an, von denen einer in Fig. 608 gezeichnet ist. In dem Kessel AB mit aufgeschraubtem Deckel befindet sich die siedende Flüssigkeit. Durch die Gasflammen Y wird



(Ph. 608.)

sie zum Sieden gebracht. In dem Dampf befindet sich das Gefäß des Luftthermometers. Der Dampf geht durch die Ansatzröhre GH zu einem Condensator HI , der in kaltem, strömendem Wasser steht. Die condensirte Flüssigkeit fließt zurück. Die Verdampfung geschieht unter einem beliebigen Druck dadurch, dass man mittelst einer Druck- oder Luftpumpe in das Reservoir W , das in Wasser steht, Luft einpumpt oder aus ihm herauspumpt (durch das Rohr OR). Das Manometer zur Messung des Drucks ist bei Q angebracht.

c) Messungen von REGNAULT, FARADAY und MAGNUS.

13) REGNAULT untersuchte in dieser Weise sorgfältig folgende Dämpfe zwischen den angegebenen Grenzen der Temperaturen und Drucke:

| Name der Substanz | Temperatur- grenzen | Druckgrenzen (mm Hg) |
|------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1. Wasser | — 32 bis +230 | 0.320 bis 20160 |
| 2. Alkohol | — 20 „ +155 | 3.34 „ 8760 |
| 3. Aethyläther | — 20 „ +120 | 68.9 „ 7719 |
| 4. Schwefelkohlenstoff | — 20 „ +150 | 47.3 „ 9096 |
| 5. Chloroform | + 20 „ +165 | 160.5 „ 9528 |
| 6. Benzol | — 20 „ +170 | 5.8 „ 6346 |
| 7. Tetrachlorkohlenstoff | — 20 „ +190 | 9.8 „ 9399 |
| 8. Chloräthyl | — 30 „ +100 | 110 „ 8723 |
| 9. Bromäthyl | — 30 „ +140 | 32 „ 9780 |
| 10. Jodäthyl | 0 „ +60 | 42 „ 512 |
| 11. Methylalkohol | — 30 „ +150 | 2.7 „ 9361 |
| 12. Aethylenbromid | — 25 „ +240 | 1.6 „ 7212 |
| 13. Aceton | + 20 „ +140 | 180 „ 6974 |
| 14. Chlorsilicium | — 25 „ +65 | 20 „ 974 |
| 15. Phosphorchlorid | 0 „ 75 | 38 „ 782 |
| 16. Borchlorid | — 30 „ +85 | 98 „ 4720 |
| 17. Chlorcyan | — 30 „ +75 | 68 „ 5595 |
| 18. Oxalsäuremethylester | +109 „ +253 | 117 „ 6203 |
| 19. Terpentinöl | 0 „ 200 | 2 „ 1771 |
| 20. Citronenöl | 98 „ 240 | 70 „ 4374 |
| 21. Quecksilber | 0 „ 520 | 0.02 „ 8265 |
| 22. Schwefel | 390 „ 570 | 272 „ 3877 |
| 23. Schweflige Säure | — 30 „ + 65 | 287 „ 9221 |
| 24. Methyläther | — 30 „ + 30 | 576 „ 4778 |
| 25. Chlormethyl | — 30 „ + 35 | 579 „ 5691 |
| 26. Ammoniak | — 30 „ +100 | 866 „ 46608 |
| 27. Schwefelwasserstoff | — 25 „ + 70 | 3749 „ 40353 |
| 28. Kohlensäure | — 25 „ (+ 45) | 13000 „ 76314 ! |
| 29. Stickoxydul | — 25 „ + 40 | 15695 „ 63360 |

Für die Untersuchung der letzten 7 Stoffe (verflüssigte Gase) wendete REGNAULT ein Manometer mit comprimierter Luft an, dessen Angaben genau in Bezug auf die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz untersucht werden.

Die Einzelheiten über die von REGNAULT gemessenen Dampfspannungen finden sich in dem nächstfolgenden Aufsatz.

Den Dampfspannungen des Wassers hat REGNAULT¹⁾ eine eigene, sehr ausführliche Untersuchung gewidmet. Die übrigen Substanzen hat er nach derselben nur im einzelnen zweckmässig abgeänderten Methode zusammen untersucht. Für sämtliche Beobachtungen wählte er als Interpolationsformel die von BIOT angegebene

$$\log P = a + b\alpha^\tau + c\beta^\tau$$

worin τ die Temperaturen, gerechnet von einem jedesmal passenden Anfangspunkt (gewöhnlich nicht von 0°) sind.

Die Gesamtheit seiner Beobachtungen hat REGNAULT²⁾ auch in einer Tafel dargestellt, deren Abscissen die Temperaturen, deren Ordinaten aber die Werthe $\log \frac{P}{760}$ sind. (In einigen Fällen sind die Ordinate $\frac{1}{10} \log \frac{P}{760}$).

14) Von vielen verflüssigten Gasen hatte schon vorher FARADAY³⁾ ebenfalls

¹⁾ REGNAULT, Expériences I, pag. 465.

²⁾ REGNAULT, Expériences II, Tafel V.

³⁾ FARADAY, Phil. Trans. 1845.

die Dampfspannungen gemessen. Seine Resultate sind ebenfalls in den später folgenden Tabellen angegeben. Von FARADAY wurden untersucht

| Name der Substanz | Temperaturgrenzen | Druckgrenzen <i>mm Hg</i> |
|-------------------------------|-------------------|------------------------------|
| Schweflige Säure | -10° bis +37·77° | 762 bis 3932 |
| Ammoniak | -17·77° „ +28·33° | 1889·7 „ 7620·0 |
| Schwefelwasserstoff | -70° „ +11·11° | 830·6 „ 11125·2 |
| Kohlensäure | -79·84° „ + 0° | 869 „ 29337 |
| Stickoxydul | -87·22° „ + 1·66° | 762 „ 25451 |
| Aethylen | -73·3° „ - 1·1° | 7068 „ 32300 |
| Chlorwasserstoff | -73·3° „ + 4·4° | 1368 „ 23330 |
| Arsenwasserstoff | -56·7° „ + 4·4° | 836 „ 7600 |
| Cyan | -18·0° „ +38·0° | 910 „ 5548 |

15) Zu gleicher Zeit, als REGNAULT die Drucke des gesättigten Wasserdampfes bestimmte, führte, wie erwähnt, MAGNUS¹⁾ ebenfalls eine sehr sorgfältige Untersuchung desselben aus, zwischen den Temperaturen - 5° und + 104° und den Drucken 2·95 *mm* bis 901·70 *mm*. MAGNUS hat seine Beobachtungen nach der statischen Methode in einem sehr zweckmässig eingerichteten Apparat angestellt. Seine Resultate stimmen in dem gemeinschaftlichen Intervall vorzüglich mit denen von REGNAULT. Zur Darstellung der Beobachtungen bediente sich MAGNUS einer Formel, die von AUGUST²⁾ aufgestellt war und die er in die Form brachte.

$$P = ab^{\frac{t}{\gamma+1}}$$

worin a , b , γ Constanten sind, die von MAGNUS folgendermaassen bestimmt wurden
 $a = 4·525 \log b = 7·4475$ ($b = 10^{74475}$) $\gamma = 234·69$.

Die Zahlenwerthe von MAGNUS sind ebenfalls in den speciellen Tabellen unten angeführt.

d) Neuere Messungen.

16) Obwohl so von REGNAULT ein sehr reiches Material in Bezug auf die Dampfspannungen beigebracht war, war es doch nicht möglich, aus demselben allgemeinere Schlüsse, weder in Bezug auf die Abhängigkeit der Drucke von der Temperatur, noch über die Beziehungen des Verlaufs der betreffenden Curven zur chemischen Zusammensetzung der Substanzen zu ziehen. Gerade um solche etwa vorhandene Beziehungen zu entdecken, untersuchte LANDOLT³⁾ eine Anzahl rein dargestellter fetter Säuren. Indess sind seine Resultate, die in Bezug auf den Druck etwa bis 1000 *mm* gingen, von späteren Beobachtern zum Theil nicht bestätigt und von ihm selbst später⁴⁾ modificirt worden. Eine weitere Untersuchung in dieser Richtung führten WÜLLNER und GROTRIAN⁵⁾ aus. Jedoch waren die Substanzen, die sie untersuchten, nicht besonders zu dem Zwecke rein dargestellt, sondern sie waren meistentheils käuflich reine Präparate, so dass die Abweichungen, die sie fanden, wesentlich auf die Natur der untersuchten Stoffe zurückzuführen sind. Verwendbarer sind die Messungen von NACCARI und PAGLIANI⁶⁾ über einige Alkohole und Ester, die von STÄDEL⁷⁾ über orga-

1) MAGNUS, POGG. Ann. 61, pag. 17. 1844.

2) AUGUST, POGG. Ann. 13. 1803.

3) LANDOLT, LIEB. Ann. Suppl. 6, pag. 129. 1868.

4) LANDOLT, OSTWALD's Zeitschr. 11, pag. 642. 1893.

5) WÜLLNER u. GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 545. 1890.

6) NACCARI und PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) 10, pag. 49. 1881; Beibl. 6, pag. 67.

7) STÄDEL, Beibl. 7, pag. 184. 1883.

nische Halogenderivate und namentlich die von O. SCHUMANN¹⁾ über eine grosse Zahl Ester. Nur reicht das Intervall dieser Versuche leider nicht weit, wenig über 1 Atm. hinaus. Sehr sorgfältige Messungen, zum Theil nach der dynamischen Methode, zum Theil nach der Isothermenmethode, führten RAMSAY und YOUNG²⁾ und YOUNG³⁾ allein, ferner RICHARDSON⁴⁾ aus.

17) Die Frage nach der Gültigkeit des zweiten DALTON'schen Gesetzes, d. h. ob verschiedene Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturdifferenzen vom Siedepunkt gleiche Dampfspannungen haben, war zwar von REGNAULT im Allgemeinen verneinend beantwortet worden, das DALTON'sche Gesetz war im Allgemeinen als unzutreffend erkannt worden. Immerhin war dasselbe in manchen Fällen und namentlich bei kleinen Drucken bis zu 1 Atm. angenähert richtig. Die Frage, wie weit seine Gültigkeit reicht, wurde neuerdings von G. C. SCHMIDT wieder aufgenommen.

Er bestimmte⁵⁾ nach der dynamischen Methode die Spannkräfte einiger Säuren, und zwar innerhalb des Drucks von 0 bis 760 mm. Die untersuchten Substanzen waren

| | | |
|---|--|--|
| Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, | | Normale Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure. |
|---|--|--|

Sein Resultat ist, dass für diese Säuren das DALTON'sche Gesetz in aller Strenge richtig ist. Um das zu untersuchen, bestimmte er für alle Säuren die Siedepunkte für bestimmte Drucke. Ist das DALTON'sche Gesetz richtig so müssen die Differenzen der Siedepunkte für alle Flüssigkeiten denselben Werth haben. Das zeigt sich in der That in der folgenden Tabelle erfüllt.

| Name | Siedepunkt für den Druck von | | | | | | | |
|------------------------|------------------------------|----------|-------|----------|--------|----------|--------|----------|
| | 10 mm | Δ | 50 mm | Δ | 100 mm | Δ | 200 mm | Δ |
| Ameisensäure . . . | — 2.3 | 31.5 | 28.8 | 15.5 | 44.3 | 17.1 | 61.4 | 10.9 |
| Essigsäure . . . | 17.7 | 30.9 | 48.6 | 15.3 | 63.1 | 66.9 | 80.8 | 10.8 |
| Propionsäure . . . | 38.9 | 30.9 | 69.8 | 15.3 | 85.1 | 16.9 | 102.0 | 10.7 |
| N. Buttersäure . . . | 59.6 | 31.3 | 90.9 | 15.5 | 106.4 | 17.0 | 123.4 | 10.9 |
| Isobuttersäure . . . | 51.0 | 31.2 | 82.2 | 15.4 | 97.6 | 17.0 | 114.6 | 10.8 |
| Isovaleriansäure . . . | 70.9 | 31.1 | 102.5 | 15.7 | 118.2 | 17.3 | 135.5 | 11.0 |

| Name | Siedepunkt für den Druck von | | | | | | | | |
|------------------------|------------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | 300 mm | Δ | 400 mm | Δ | 500 mm | Δ | 600 mm | Δ | 760 mm |
| Ameisensäure . . . | 72.3 | 8.2 | 80.5 | 6.7 | 87.2 | 5.6 | 92.8 | 7.7 | 100.5 |
| Essigsäure . . . | 91.6 | 8.0 | 99.6 | 6.6 | 166.2 | 5.5 | 111.7 | 7.5 | 119.2 |
| Propionsäure . . . | 112.7 | 8.1 | 120.3 | 6.5 | 127.3 | 5.5 | 132.8 | 7.5 | 140.3 |
| N. Buttersäure . . . | 134.3 | 8.1 | 142.8 | 6.7 | 149.1 | 5.6 | 154.7 | 7.5 | 162.2 |
| Isobuttersäure . . . | 125.4 | 8.1 | 133.5 | 6.6 | 146.1 | 5.6 | 145.7 | 7.5 | 153.2 |
| Isovaleriansäure . . . | 146.5 | 8.2 | 154.7 | 6.7 | 161.4 | 5.7 | 167.1 | 7.6 | 174.7 |

¹⁾ SCHUMANN, WIED. Ann. 14, pag. 34, 219. 1880.

²⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 175 (5), pag. 37; II, pag. 461. 1884; Phil. mag. (5) 20, pag. 515. 1885; Journ. chem. Soc. 49, pag. 37, 453, 790. 1886; Phil. Trans. 171 I, pag. 12. 1886; 178 I, pag. 57. 1887.

³⁾ YOUNG, Journ. chem. soc. 55, pag. 483. 1889.

⁴⁾ RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 761. 1886.

⁵⁾ G. C. SCHMIDT, OSTWALD's Zeitschr. 7, pag. 434. 1891.

18) Dagegen zeigt SCHMIDT in einer folgenden Arbeit¹⁾, dass das DALTON'sche Gesetz für Alkohole nicht gültig ist. Untersucht wurden die Substanzen

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol, | | Isobutylalkohol, Isoamylalkohol. |
|--|--|-------------------------------------|

Die Zahlenwerthe für die Dampfspannungen sind im folgenden Aufsatz angegeben. Die Differenzen Δ , die im Falle der Säuren constant sind, zeigen hier wesentliche Unterschiede, wie folgende Zusammenstellung ergibt.

| Name | Siedepunkt bei dem Druck von | | | | | | | | | |
|-------------------|------------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| | 10 mm | Δ | 100 mm | Δ | 200 mm | Δ | 400 mm | Δ | 600 mm | Δ |
| Methylalkohol . | — 14·6 | 37·2 | 22·6 | 13·6 | 36·2 | 15·1 | 51·3 | 9·7 | 61·0 | 7·3 |
| Aethylalkohol . | — 2·5 | 37·0 | 34·5 | 13·5 | 48·0 | 14·9 | 62·9 | 9·5 | 72·4 | 7·2 |
| Propylalkohol . | 13·6 | 37·8 | 51·4 | 13·9 | 65·3 | 15·5 | 80·8 | 10·0 | 90·8 | 7·6 |
| Isobutylalkohol . | 22·5 | 38·2 | 60·7 | 14·3 | 75·0 | 15·8 | 90·8 | 10·1 | 100·9 | 7·7 |
| Isoamylalkohol . | 41·0 | 40·2 | 11·2 | 14·9 | 96·1 | 16·8 | 112·9 | 10·9 | 123·8 | 8·3 |

| Name | Siedepunkt bei dem Druck von | | | | | | | | | |
|-------------------|------------------------------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | 800 mm | Δ | 1000 mm | Δ | 1200 mm | Δ | 1400 mm | Δ | 1600 mm | Δ |
| Methylalkohol . | 68·3 | 6·0 | 74·3 | 5·0 | 79·3 | 4·5 | 43·8 | 4·0 | 87·8 | |
| Aethylalkohol . | 79·6 | 5·8 | 85·4 | 4·8 | 90·2 | 4·3 | 94·5 | 3·9 | 98·4 | |
| Propylalkohol . | 98·4 | 6·2 | 104·6 | 5·3 | 109·9 | 4·6 | 114·5 | 4·2 | 118·7 | |
| Isobutylalkohol . | 108·6 | 6·2 | 114·8 | 5·3 | 120·1 | 4·7 | 124·8 | 4·1 | 128·9 | |
| Isoamylalkohol . | 132·1 | 6·9 | 139·0 | 5·8 | 146·8 | 5·2 | 150·0 | 4·7 | 154·7 | |

19) Endlich hat BARUS²⁾ in einem Apparat, der hohe Temperatur auszuhalten und zu messen gestattete, die Siedepunkte einiger Substanzen mit hohem Schmelzpunkt zwischen 0 und 1 Atm. Druck beobachtet. Seine Resultate liessen sich durch die DUPRÉ'sche Formel (s. unten)

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

darstellen, worin P in mm Hg, T (absolut) in $^{\circ}$ ausgedrückt sind. Es zeigte sich, dass die Constante C für Wasser, Schwefel, Cadmium, Zink, Wismuth denselben Werth 3·868 besitzt, und die anderen Constanten waren:

| | A | B | | A | B |
|--------------|--------|------|-------------|-------|-------|
| Wasser . . | 19·324 | 2795 | Zink . . . | 20·98 | 8619 |
| Schwefel . . | 19·776 | 4458 | Wismuth . . | 21·51 | 12862 |
| Cadmium . . | 20·63 | 7443 | | | |

Doch sind diese Bestimmungen naturgemäss wegen der Schwierigkeit der Temperaturmessungen noch sehr ungenau.

f) Messungen bis zur kritischen Temperatur.

20) Während sich die meisten Beobachter bei den Messungen der Dampfspannungen auf die leicht herzustellenden und zu messenden Druckintervalle von 0 bis zu 1 oder einigen Atm. beschränkten, wurde die Frage nach dem vollständigen Verlauf der Dampfspannungen immer wichtiger. Da die Dampf-

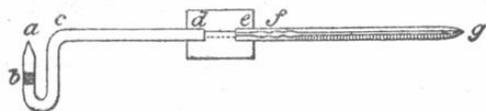
¹⁾ G. C. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 645. 1891.

²⁾ BARUS, Phil. mag. (5) 29, pag. 141. 1890.

spannungen ihre obere Grenze in dem kritischen Druck, die Siedetemperaturen ihre obere Grenze in der kritischen Temperatur finden, so war es wichtig, den ganzen Verlauf der Dampfspannungen bis zu dieser Grenze kennen zu lernen.

Dies wurde zuerst von SAJOTSCHESKI ausgeführt.

21) SAJOTSCHESKI¹⁾ bediente sich des folgenden Apparats, um die Dampfspannungen bis zur kritischen Temperatur zu verfolgen. In Fig. 609 sieht man



(Ph. 609.)

zwei dickwandige Glasröhren, *abcd* und *efg*, die durch einen eisernen Klotz mit einander verbunden sind. In der ersten befindet sich bei *b* die untersuchte Flüssigkeit, über ihr bei *ba* ist der Dampfraum. Von *b* aus geht Quecksilber durch den Klotz hindurch zur Röhre *efg*, deren abgeschlossene Luft als Manometer dient. Sie ist vorher calibrirt. Das Kniestück *abc* wird in einem Luftbade (!) erwärmt. Zur Untersuchung kamen folgende Substanzen:

Aether, Schwefelkohlenstoff, Schweflige Säure, Alkohol, Chloräthyl, Benzol, Aceton, Aethylacetat, Chloroform, Methylformiat, Methylacetat, Diäthylamin.

Jedoch sind in dem Referat in den Beiblättern nur die Zahlen für Aether ausführlich angegeben und es ist fraglich, ob für die andern Substanzen die Zahlen publicirt sind. Mit demselben Apparat untersuchte NADEJDINE²⁾ die Dampfspannungen von Methylalkohol und Isoamylen bis zum kritischen Punkt. Er benutzte als Druckmesser ein Wasserstoffmanometer.

22) Die Untersuchung der verflüssigten Gase war naturgemäss leichter von der kritischen Temperatur nach unten, als umgekehrt von tieferen Temperaturen bis zu kritischen auszuführen. Solche Messungen wurden von CAILLETET, VINCENT und CHAPPUIS, WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, DEWAR, AMAGAT, CHAPPUIS und RIVIÈRE und einigen andern ausgeführt. Die Resultate sind im folgenden Aufsatz enthalten.

Für andere Flüssigkeiten führten nach der Isothermenmethode RAMSAY und YOUNG (Essigsäure, Benzol, Fluorbenzol, CCl_4 , SnCl_4 , Aether-, Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol) und BATTELLI (Aether, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol), solche vollständige Bestimmungen aus.

g) Spannkraft der Quecksilberdämpfe.

23) Die Frage nach den Dampfdrucken gesättigten Quecksilberdampfes bei niedrigen Temperaturen bis etwa 160° ist besonders wichtig, da in allen durch die Quecksilberluftpumpe erzeugten Vacuis der Druck des Quecksilberdampfes herrschen muss. Die Versuche von REGNAULT³⁾ geben untereinander sehr abweichende Zahlen bei niederen Temperaturen nur noch mehr abweichende von den Zahlen, die er aus der BIOT'schen Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

berechnet hat, deren 5 Constanten er aus den Beobachtungen bei

| $t = 0$ | 128 | 256 | 384 | 512° | |
|---------|------------|------|-------|-------------|-----------|
| zu | $P = 0.02$ | 2.03 | 87.88 | 1267.30 | 7530.3 mm |

¹⁾ SAJOTSCHESKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

²⁾ NADEJDINE, Beibl. 7, pag. 678. 1883.

³⁾ REGNAULT, Expériences II, pag. 506. 1862.

bestimmte. Dabei ist der Werth für 0° nicht beobachtet, sondern aus dem Curvenzug extrapolirt. Es ergeben sich so folgende Zahlen für die berechneten und die in 3 Beobachtungen gemessenen Werthe:

| Berechnet | | Beobachtet | | | | | |
|-----------|--------|------------|-------|--------|-------|-------|------|
| t | P | I | | II | | III | |
| | | t | P | t | P | t | P |
| 0 | 0.02 | | | | | | |
| 20 | 0.037 | 23.57 | 0.068 | 25.39 | 0.034 | 100.6 | 0.56 |
| 40 | 0.0767 | 38.01 | 0.098 | 49.15 | 0.087 | | |
| 70 | 0.2410 | 100.6 | 0.555 | 72.74 | 0.183 | | |
| 100 | 0.7455 | | | 100.11 | 0.407 | | |

Die berechneten und die in den 3 Beobachtungsreihen gefundenen Zahlen weichen also schon in der ersten Decimale von einander ab.

24) Aus diesem Grunde hat HAGEN¹⁾ die statische Methode für diesen Zweck etwas geändert, sodass er den Niveauunterschied zweier Barometerröhren, die ihren unteren Theil gemeinschaftlich hatten, und von denen die eine dauernd auf 0° , die andre zunächst auf tieferen, dann auf höheren Temperaturen als 0° gehalten wurde, genau mittelst eines Ocularmikrometers in einem Fernrohr bestimmen konnte. Es wurde jedesmal der Unterschied der Drucke des Dampfes von der Temperatur t gegen den Druck bei 0° bestimmt. Aus den Versuchen bei tiefen Temperaturen ergab sich, dass der Unterschied der Drucke bei der Erstarrungstemperatur des Quecksilbers und bei 0° gleich 0.015 mm ist. Nimmt man also an, dass über festem Quecksilber der Dampfdruck 0 ist, so ist bei 0° der Druck 0.015 mm . Die Versuche bei höheren Temperaturen ergaben dann folgende Zahlen:

| | | | | | |
|-------|-------|------------|-------------|-------------|-------------|
| $t =$ | 0 | 50° | 100° | 150° | 200° |
| $P =$ | 0.015 | 0.042 | 0.21 | 1.92 | 15.95 |

Die letzten beiden Zahlen sind wegen der schon erheblichen Verdunstungsgeschwindigkeit nicht sicher. Bis zu 100° hat man dann, wenn man die Constanten der BIOT'schen Formel aus den 5 Beobachtungen berechnet, folgende Werthe von P , die mit denen von REGNAULT zusammengestellt sind.

| t | P | | t | P | |
|-----|-------|----------|-----|-------|----------|
| | HAGEN | REGNAULT | | HAGEN | REGNAULT |
| 0 | 0.015 | 0.0200 | 60 | 0.055 | 0.1643 |
| 10 | 0.018 | 0.0268 | 70 | 0.074 | 0.2410 |
| 20 | 0.021 | 0.0372 | 80 | 0.102 | 0.3528 |
| 30 | 0.026 | 0.0530 | 90 | 0.144 | 0.5142 |
| 40 | 0.033 | 0.0767 | 100 | 0.21 | 0.7455 |
| 50 | 0.042 | 0.1120 | | | |

Die HAGEN'schen Zahlen sind also nur die Hälfte bis ein Drittel der REGNAULT'schen.

Dagegen ergab sich aus zwei Versuchen von MC. LEOD²⁾, bei denen er die Quecksilbermenge, die bei gewöhnlicher Temperatur verdampft war, durch Wägung bestimmte, und das MARIOTTE'sche Gesetz anwendete, dass bei gewöhn-

¹⁾ HAGEN, WIED. Ann. 16, pag. 610. 1882.

²⁾ MC. LEOD, Rep. Brit. Ass. 1883.

licher Temperatur der Druck des Quecksilbers 0.00574 mm ist, also wieder nur etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ von den von HAGEN bestimmten.

25) Auch HERTZ¹⁾ fand in einer interessanten Arbeit kleinere Zahlen als HAGEN bei niederen Temperaturen. Er beobachtete die Druckdifferenz des Quecksilberdampfes in zwei offenen Manometern, von denen das eine auf Zimmer-temperatur, das andere auf variabler Temperatur gehalten war. Die offenen Schenkel beider Manometer communicirten mit einander und enthielten Luft von geringem Druck. Die Beobachtungen zeigten nennbare Unterschiede erst bei 50°. Indem nun HERTZ die für niedere Spannungen, bei denen das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz folgt, wichtige Formel

$$P = k_1 T^{1 - \frac{s-c}{\gamma R}} e^{-\frac{k_2}{T}}$$

anwendete (über ihre Herleitung s. o. pag. 487), konnte er aus zwei Beobachtungen die Constanten k_1 und k_2 bestimmen, während die übrigen Constanten bekannt sind. Es ist s = spezifische Wärme der Flüssigkeit = 0.0332, c = spezifische Wärme (überhitzten) Quecksilberdampfes = 0.0179. T und R sind bekannt. Aus dieser Formel, die übrigens mit der DUPRE'schen Formel (s. unten) übereinstimmt, ergaben sich folgende Werthe von P .

| t | P (mm) | t | P (mm) | t | P (mm) |
|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| 0 | 0.00019 | 80 | 0.093 | 160 | 4.38 |
| 10 | 0.00050 | 90 | 0.165 | 170 | 6.41 |
| 20 | 0.0013 | 100 | 0.285 | 180 | 9.23 |
| 30 | 0.0020 | 110 | 0.478 | 190 | 13.07 |
| 40 | 0.0063 | 120 | 0.779 | 200 | 18.25 |
| 50 | 0.013 | 130 | 0.24 | 210 | 25.12 |
| 60 | 0.026 | 140 | 1.93 | 220 | 34.90 |
| 70 | 0.050 | 150 | 2.93 | | |

Die Zahlen sind also bei 0° nur der hundertste Theil von denen von HAGEN.

26) RAMSAY und YOUNG²⁾ bestimmten darauf die Dampfspannungen des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen indirekt durch Beobachtungen bei höheren Temperaturen und Berechnung. Sie wendeten nämlich zur Berechnung die von ihnen als gültig erwiesene Formel (s. unten) an, dass

$$R' = R + c(t' - t)$$

ist. Darin sind R und R' die Verhältnisse der absoluten Temperaturen T und δ resp. T' und δ' , welche einerseits Quecksilber, andererseits eine andre Substanz speciell Wasser) haben, wenn sie gleiche Drucke, nämlich das eine Mal P , das andre Mal P' haben. t' und t sind die betreffenden Temperaturen des Wassers (und c ist eine kleine Constante, die aus den Beobachtungen zu berechnen ist. So fanden sie für Quecksilber folgende Drucke, die mit den von HERTZ angegebenen gut übereinstimmen.

| t | P (mm) | t | P (mm) |
|-----|----------|-----|----------|
| 40 | 0.008 | 120 | |
| 50 | 0.015 | 140 | 1.763 |
| 60 | 0.029 | 160 | 4.015 |
| 70 | 0.052 | 180 | 8.535 |
| 80 | 0.092 | 200 | 17.015 |
| 90 | 0.160 | 220 | 31.975 |
| 100 | 0.270 | | |

¹⁾ HERTZ, WIED. Ann. 17, pag. 193. 1882.

²⁾ RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 37. 1886.

h) Mischungen von Dämpfen untereinander und mit Gasen.

27) Wenn in dem Dampfraum über einer Flüssigkeit noch ein fremdes Gas vorhanden ist, so übt das zunächst, wenn es in geringer Menge vorhanden ist, nach den Versuchen von REGNAULT¹⁾ und MAGNUS²⁾ keinen Einfluss auf den Druck des Dampfes aus. Der Gesamtdruck ist gleich dem Druck des Dampfes und dem des Gases für sich, wenn jedes den ganzen Raum allein erfüllen würde. Es gilt also hier auch das DALTON'sche Gesetz des Partialdrucks, wie bei gemengten Gasen. REGNAULT untersuchte dies für die Dämpfe von Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Luft. Daraus ersieht man aber zunächst, dass, wenn der Dampfraum über einer Flüssigkeit nicht vollkommen luftfrei ist, dass sich dann der beobachtbare Gesamtdruck als abhängig von dem Volumen des Dampfraums ergeben muss, und dass man fälschlicher Weise durch derartige Beobachtungen annehmen würde, dass der Druck des gesättigten Dampfes selbst abhängig ist vom Volumen³⁾. Ist das beigemischte Gas aber in grösserer Menge vorhanden, resp. steht es unter hohem Druck, so ist die einfache Summirung der Partialdrucke nicht mehr richtig, oder mit anderen Worten, das DALTON'sche Gesetz der Partialdrucke gilt nicht mehr streng. Kleine Abweichungen von demselben constatirten zunächst KRÖNIG⁴⁾, und TROOST und HAUTEFEUILLE⁵⁾. Dagegen fand ANDREWS⁶⁾, der bei sehr hohen Drucken arbeitete, sehr erhebliche Abweichungen vom DALTON'schen Gesetz. Er untersuchte zunächst Mischungen von Kohlensäure und Luft und fand, dass durch die Anwesenheit des indifferenten Gases der Verflüssigungsdruck ausserordentlich gesteigert wird. Während reine, flüssige Kohlensäure bei 7·6° den Dampfdruck $P=42\cdot5$ Atm. besitzt, also auch bei diesem Drucke gasförmige Kohlensäure bei 7·6° condensirt wird, wurde ein Gemenge von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff noch bei 283·9 Atm. nicht flüssig.

Die Verflüssigungsdrucke der Gase wachsen also ganz bedeutend durch Zumischung von fremden Gasen. Dies würde natürlich an sich noch gar nicht gegen das Gesetz der Partialdrucke sprechen. ANDREWS⁷⁾ hat dann noch sehr ausführliche weitere Untersuchungen über das Gemenge von 3 Vol. CO₂ und 4 Vol. N und von 3·43 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff angestellt. Die Beobachtungen von ANDREWS, insbesondere die Druckmessungen, die mit einem Wasserstoffmanometer ausgeführt wurden, sind von GALITZINE⁸⁾ und MARGULES⁹⁾ berechnet worden. Es ergab sich, dass im Allgemeinen die Summe der Partialdrucke beider Substanzen grösser ist als der beobachtete Gesamtdruck, sodass also durch die Anwesenheit des Gases der Druck des gesättigten Dampfes bei gleicher Temperatur kleiner wird, als bei deren Abwesenheit. Dasselbe fanden GUGLIELMO und MUSINA¹⁰⁾ bei Mischungen von Aetherdampf mit Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, ferner bei Schwefelkohlenstoffdampf mit Luft. Doch kommt nach den Beobachtungen BRAUN's¹¹⁾ auch der umgekehrte Fall vor, dass der beobachtete

¹⁾ REGNAULT, Expériences II, pag. 679. 1890.

²⁾ MAGNUS, POGG. Ann. 38, pag. 481. 1836.

³⁾ WÜLLNER u. GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 607. 1888.

⁴⁾ KRÖNIG, POGG. Ann. 123, pag. 299. 1867.

⁵⁾ TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 83, pag. 333, 975. 1871.

⁶⁾ ANDREWS, Phil. mag. (5) 1, pag. 78. 1871.

⁷⁾ ANDREWS, Phil. Trans. 178 A, pag. 45. 1887.

⁸⁾ GALITZINE, WIED. Ann. 41, pag. 595. 1890.

⁹⁾ MARGULES, Wien. Ber. 98, Juni 1889.

¹⁰⁾ GUGLIELMO und MUSINA, Riv. sc. industr. Firenze 19, pag. 185. 1887.

¹¹⁾ BRAUN, WIED. Ann. 34, pag. 943. 1888.

Gesamtdruck kleiner ist als die Summe der Partialdrucke. GALITZINE¹⁾ fand bei seinen eigenen Versuchen, die er mit den Dämpfen von Wasser, Aether und Chloräthyl in mit Luft erfüllten Räumen anstellte, keine wesentlichen Abweichungen vom DALTON'schen Gesetz.

B. Dampfspannungen gemischter Flüssigkeiten.

28) Wenn zwei flüchtige Flüssigkeiten mit einander gemischt sind, so ist auch in dem Dampfraum über ihnen ein Gemisch der beiden Dämpfe vorhanden. Der Druck des Dampfes ist aber nicht gleich der Summe der Drucke, welche jede Substanz für sich ausüben würde. MAGNUS²⁾ und nach ihm REGNAULT untersuchten diese Frage. REGNAULT³⁾ unterschied drei Klassen von Mischungen:

1) Mischungen zweier Substanzen, welche sich nicht merklich in einander lösen.

2) Mischungen zweier Substanzen, welche sich theilweise (in begrenztem Maasse) in einander lösen.

3) Mischungen zweier Substanzen, welche sich in allen Verhältnissen in einander lösen.

Von der Klasse 1) untersuchte REGNAULT die Mischungen von
Wasser und Schwefelkohlenstoff
Wasser und Kohlenstofftetrachlorid
Wasser und Benzol.

Für diese Klasse gilt das DALTON'sche Gesetz: Der beobachtete Dampfdruck ist die Summe der Partialdrucke.

Von der Klasse 2) untersuchte er nur ein Gemisch von Wasser und Aether von gleichem Volumen. Die Dampfspannung war nicht die Summe der einzelnen Spannungen, sondern merklich die des Aethers allein.

Zur Klasse 3) gehören die meisten Substanzen. Von diesen untersuchte er

3 Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Aether,

2 Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff,

1 Mischung von Benzol und Alkohol.

Es sei das Resultat einer dieser Messungen angeführt.

| Temperatur | P der Mischung | P von CS_2 | P von CCl_4 |
|------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| 11·98 | 143·82 | 216·1 | 64·4 |
| 21·09 | 206·71 | 311·0 | 98·2 |
| 35·12 | 349·23 | 522·3 | 177·6 |
| 41·50 | 436·52 | 649·5 | 228·5 |

Als allgemeines Resultat ergab sich, wie schon MAGNUS gefunden hatte, dass im Allgemeinen die Spannung des Gemisches zwischen den Spannungen der einzelnen Substanzen liegt. Es giebt aber auch eine grosse Zahl von Gemischen, für welche die Dampfspannung grösser ist, als die grösste der beiden Bestandtheile, dagegen kleiner als die Summe der Spannungen der beiden Bestandtheile⁴⁾.

¹⁾ GALITZINE, l. c.

²⁾ MAGNUS, POGG. Ann. 38, pag. 488. 1836.

³⁾ REGNAULT, Exp. II, pag. 715.

⁴⁾ S. auch WÜLLNER, POGG. Ann. 129, pag. 353. 1866.

Dieses Resultat sagt also aus, dass der normale Siedepunkt eines Gemisches immer tiefer liegt, als der Siedepunkt desjenigen Bestandtheils, welcher schwerer siedet, also höheren Siedepunkt besitzt.

Von diesem Gesetz fand aber ROSCOE eine Ausnahme, indem ein Gemisch von 77,5% Ameisensäure und 22,5% Wasser bei 107° normal siedet, während Ameisensäure selbst bei 101,1, Wasser bei 100° siedet.

29) Diese Frage wurde von KONOWALOW¹⁾ ausführlich untersucht an Mischungen von homologen Säuren mit Wasser und homologen Alkoholen mit Wasser. Er wendete die statische Methode an und maass die Spannungen einer Reihe von Mischungen dieser Substanzen mit Wasser. Die Resultate sind am besten in der Form von Curven zu ersehen, deren Abscissen die Procentgehalte an Wasser resp. Säure oder Alkohol und deren Ordinaten die beobachteten Spannkraften sind. Diese Curven zerfallen in drei Typen.

1. Typus, Curven Fig. 610 (Methylalkohol und Wasser). Die Spannkraften aller Mischungen liegen zwischen denen der beiden Bestandtheile. Zu dieser Klasse gehören:

Methylalkohol, Aethylalkohol } mit Wasser.
Essigsäure, Propionsäure }

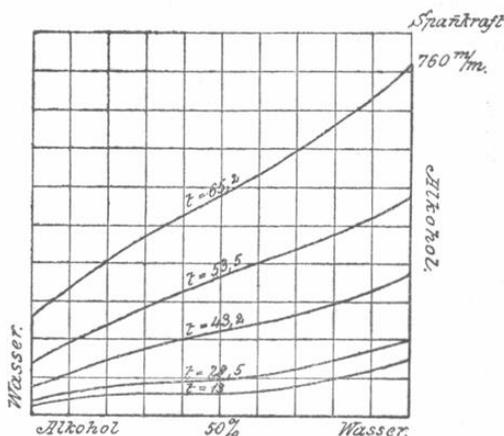
2. Typus, Curven Fig. 611 (Propylalkohol und Wasser). Die Gemische haben grössere Spannkraften, als jeder der beiden Bestandtheile. Ein bestimmtes Gemisch hat also ein Maximum der Spannkraft.

Zu diesem Typus gehören Propylalkohol, Isobutylalkohol und Buttersäure.

3. Typus, Curven Fig. 612. Die Spannkraften der Mischungen sind kleiner als die jedes der beiden Bestandtheile. Das einzige Beispiel dafür bietet die obenerwähnte Mischung von Ameisensäure mit Wasser. Ein bestimmtes Gemisch hat also ein Minimum der Spannkraft.

Aus diesen Resultaten folgert nun KONOWALOW: Jede Mischung, der ein Minimum oder ein Maxi-

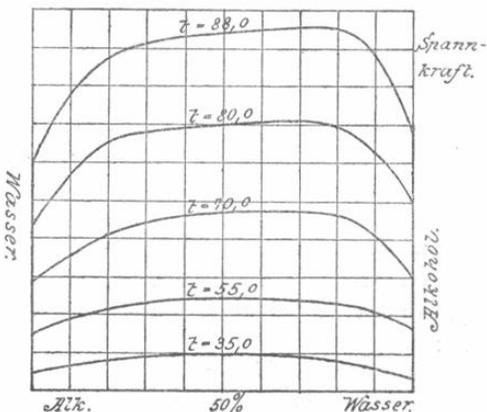
Methylalkohol und Wasser.



Procentgehalt.

(Ph. 610.)

Propylalkohol und Wasser.



Procentgehalt.

(Ph. 611.)

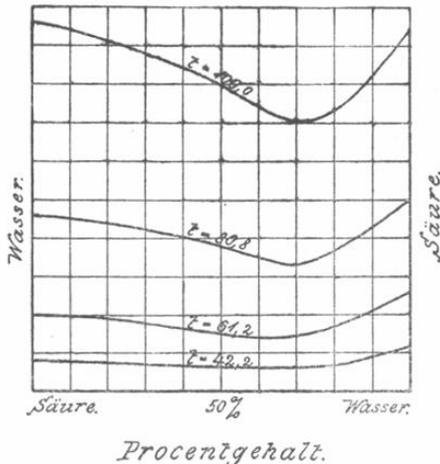
¹⁾ KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 34, 219. 1881.

zum der Spannkraft entspricht, hat bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung wie ihr Dampf.

Mischungen, die zum Typus 1 gehören, geben niemals ein constant siedendes Gemisch. Von welchem Mischungsverhältniss man auch ausgeht, bei fort-

gesetzter fractionirter Destillation geht stets die Flüssigkeit von höherer Spannung rein über, die von kleinerer Spannung bleibt zurück.

*Ameisensäure und
Wasser.*



(Ph. 612.)

Bei Gemischen vom Typus 2 erhält man durch fractionirte Destillation ein Gemisch von minimaler Siedetemperatur, welches constant siedet. Bei weiterer Destillation des Rückstandes erhält man schliesslich die eine der beiden Substanzen selbst.

Bei Gemischen vom Typus 3 erhält umgekehrt bei fortgesetzter Destillation der Rückstand die Zusammensetzung, die die minimale Spannkraft besitzt, das endliche Destillat aber ist dasjenige von beiden Bestandtheilen, welche mit der ursprünglichen Mischung auf derselben Seite des Minimums liegt.

Für Flüssigkeiten, die sich nicht vollständig mischen, also Schichten bilden, leitet ferner KONOWALOW den Satz ab, dass jede von beiden Schichten dieselbe Spannkraft besitzen muss, obwohl sie ganz verschieden zusammengesetzt sind. z. B. bei Aethyläther und Wasser bildet die obere Schicht eine Mischung von 1 Thl. Wasser und 33 Thln. Aether, die untere eine Mischung von 1 Thl. Wasser und $\frac{1}{10}$ Thl. Aether, beide aber hatten dieselbe Dampfspannung (432.2 u. 430.1). Dasselbe gilt für alle untersuchten schichtenbildenden Substanzen. Daraus folgt, dass zwei Flüssigkeiten, die Schichten bilden, innerhalb gewisser Grenzen der Concentration immer dieselbe Siedetemperatur haben. Das gilt nicht mehr für Mischungen von mehr als zwei Flüssigkeiten.

30) Aus der mechanischen Wärmetheorie lässt sich, wie PLANCK¹⁾ gezeigt hat, wenn man die Dampfspannungen solcher Mischungen kennt, berechnen, welche Zusammensetzung das Dampfgemisch hat, wenn die Zusammensetzung des Flüssigkeitgemisches constant ist (s. o. pag. 512). Die Schlüsse von PLANCK gelten allerdings streng nur für verdünnte Lösungen. Aus seinen Formeln berechnet PLANCK, dass bei dem Versuche von KONOWALOW über Ameisensäure und Wasser, bei denen die Concentration des flüssigen Gemisches (Zahl der Moleküle Ameisensäure, dividirt durch die Gesamtzahl der Moleküle) 0.115 betrug, der Dampf bei den verschiedenen Temperaturen folgende Concentration c_1' hatte:

| | | | | | |
|--------|---------|-------|-------|-------|--------|
| t | = 18.9 | 42.35 | 61.35 | 80.8 | 100.0 |
| c_1' | = 0.058 | 0.045 | 0.043 | 0.050 | 0.061. |

Der Gehalt an Säure im Dampf ist ungefähr halb so gross, wie in der Flüssigkeit.

¹⁾ PLANCK, OSTWALD's Zeitschr. 2, pag. 705. 1888.

Umgekehrt lag bei Isobutylalkohol in Wasser, als die Flüssigkeit eine Concentration 0.016 hatte, die Concentration des Dampfes c_1' bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0.23 und 0.34, also war der Gehalt an Alkohol im Dampfe etwa 20 Mal so gross wie in der Flüssigkeit.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit, wie sie aus der PLANCK'schen Formel sich ergibt, ist von WINKELMANN¹⁾ experimentell untersucht worden, indem er die Brechungsexponenten der Flüssigkeit sowohl, wie die der aus dem Dampf condensirten Flüssigkeit maass. Er untersuchte Mischungen von Propylalkohol und Wasser und fand die Formel von PLANCK im Wesentlichen bestätigt.

i) Dampfspannung von Lösungen.

31) Die Eigenschaften der Lösungen sind im Laufe der letzten Jahre ausschliesslich Gegenstand der Untersuchung der physikalischen Chemie geworden. Sie bilden ein Hauptkapitel dieser neuen Disciplin und sind daher auch in dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie von OSTWALD ausführlich behandelt. Es soll daher für dieses Handbuch der Physik genügen, die hauptsächlichlichen Resultate und die Literatur über diese Frage zusammenzustellen. Aus der Salzlösung eines Salzes in Wasser entwickelt sich durch Verdampfung reiner Wasserdampf. Man kann eine Salzlösung als eine Mischung zweier Substanzen betrachten, von denen die eine unendlich wenig flüchtig ist (bei den in Frage kommenden Temperaturen). Es zeigte sich schon frühe²⁾, dass Salzlösungen einen höheren Siedepunkt besitzen als reines Wasser. Daraus folgt, dass bei gleicher Temperatur der Druck des gesättigten Wasserdampfs über einer Salzlösung kleiner ist als der Druck des gesättigten Wasserdampfs über reinem Wasser. Die Lösung eines Salzes in Wasser bewirkt also eine Verminderung des Dampfdruckes unter gleichen Verhältnissen. Messende Versuche über diese Druckverminderung stellten zunächst GAY-LUSSAC, PRINSEP und vor allem v. BABO³⁾ an, welcher letzterer den Satz aufstellte, dass die relative Erniedrigung des Dampfdruckes bei einer und derselben Salzlösung für alle Temperaturen dieselbe ist, welche Aussage als BABO'sches Gesetz bezeichnet wird.

32) Ausführliche Untersuchung über die Grösse dieser Dampfdruckverminderung bei Lösungen verschiedener Salze und von verschiedenem Procentgehalt hat WÜLLNER⁴⁾ angestellt. Im Allgemeinen ergab sich die Dampfdruckverminderung proportional dem Procentgehalt der Lösungen und nicht bei allen Temperaturen gleich. Aus den WÜLLNER'schen Zahlen zog OSTWALD⁵⁾ den Schluss, dass, wenn man die Dampfdruckerniedrigungen bei verschiedenen Lösungen nicht bei gleichem Procentgehalt, sondern bei gleicher Zahl von Molekülen des gleichen Körpers in derselben Wassermenge vergleicht, dass dann diese »molekularen Dampfdruckerniedrigungen« für die verschiedenen Salze nicht sehr verschieden ausfallen.

Dieser Schluss wurde von TAMMANN⁶⁾, der eine ausführliche experimentelle Untersuchung der Salzlösungen ausgeführt hatte, dahin modificirt, dass die mole-

1) WINKELMANN, WIED. Ann. 39, pag. 1. 1890.

2) FARADAY, Ann. chim. phys. 20, pag. 324. 1820. — GRIFFITH, POGG. Ann. 2, pag. 227. 1824. — LEGRAND, Ann. chim. phys. 59, pag. 423. 1835.

3) BABO, Ueber die Spannkraft des Wasserdampfs in Salzlösungen. Freiburg 1847.

4) WÜLLNER, POGG. Ann. 103, pag. 529. 1858; 105, pag. 85. 1858; 110, pag. 564. 1860.

5) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie, 1. Aufl. 1883, 2. Aufl. 1, pag. 703.

6) TAMMANN, WIED. Ann. 24, pag. 523. 1885, u. PAUCHON, Compt. rend. 89, pag. 752. 1879.

kulare Dampfdruckerniedrigung bei ähnlichen Salzen nahezu denselben Werth hat. Allerdings gilt dieser Satz nur für verdünnte Lösungen. Von den folgenden Untersuchungen ist zunächst diejenige von EMDEN¹⁾ zu erwähnen, welcher das BABO'sche Gesetz für eine Reihe von Salzen bestätigt fand, für welche es WÜLLNER nicht gültig fand. Diesen Schluss konnte er dadurch ziehen, dass er zeigte: so wie die Dampfspannungen über reinem Wasser sich nach MAGNÜS durch die Formel $p = a \cdot 10^{\frac{\delta t}{c+t}}$ darstellen lassen, so lassen sich auch die Dampfspannungen über einer Salzlösung durch $p' = a' 10^{\frac{\delta t}{c+t}}$ darstellen, wo also die Temperaturfunction denselben Werth hat, wie für Wasser, so dass also $\frac{p'}{p}$, also auch $\frac{p - p'}{p}$ unabhängig von der Temperatur ist.

33) Eine wesentliche Klärung aller Fragen, die sich auf die Dampfdruckerniedrigung in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Salze bezogen, brachten die Arbeiten von RAOULT²⁾. Er untersuchte nicht wässrige Salzlösungen, sondern Lösungen von Substanzen in Aether und kam dadurch sofort zu einfachen Resultaten; nämlich

1) Die relative Dampfdruckerniedrigung bei einer und derselben Substanz ist unabhängig von der Temperatur (Gesetz von BABO).

2) Die relative Dampfdruckerniedrigung bei einer und derselben Substanz ist dem Procentgehalt der Lösung proportional (ausser bei sehr concentrirten Lösungen). Also ist die molekulare Dampfdruckerniedrigung bei einem Salz constant, unabhängig von der Concentration.

3) Die molekulare Dampfdruckerniedrigung ist für alle Stoffe in demselben Lösungsmittel die gleiche.

Diesen drei Gesetzen fügte er bald³⁾ als viertes hinzu:

4) In verschiedenen Lösungsmitteln sind die relativen Dampfdruckerniedrigungen verschiedener Substanzen gleich, wenn die numerische Concentration der Lösung die gleiche ist. Unter numerischer Concentration ist verstanden das Verhältniss der Zahl der Moleküle des gelösten Körpers zur Gesamtzahl der Moleküle (Lösungsmittel + gelöster Körper).

Aus den Gesetzen drei und vier ergibt sich also, dass, wenn nur die numerischen Concentrationen gleich sind, es weder auf die Natur des Lösungsmittels, noch auf die Natur des gelösten Körpers ankommt. In allen Fällen erhält man bei gleicher Concentration auch die gleiche relative Dampfdruckerniedrigung.

Ist also n die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers, N die des Lösungsmittels, so ist $\frac{n}{N+n}$ die numerische Concentration. Ist ferner $\frac{P-p}{P}$ die relative Dampfdruckerniedrigung, so hängt also $\frac{P-p}{P}$ nur ab von $\frac{n}{N+n}$. Nach der mechanischen Wärmetheorie (s. o. pag. 511) ist für verdünnte Lösungen direkt

$$\frac{P-p}{P} = \frac{n}{N+n}.$$

Daraus hat man nun umgekehrt ein Mittel, wenn man die relative Dampfdruckerniedrigung misst und wenn man das Molekulargewicht des Lösungs-

¹⁾ EMDEN, WIED. Ann. 31, pag. 145. 1887.

²⁾ RAOULT, Compt. rend. 103, pag. 1125. 1886.

³⁾ RAOULT, Compt. rend. 104, pag. 1430. 1887. — OSTWALD, Zeitschr. 2, pag. 353. 1888.

mittels kennt, das Molekulargewicht des gelösten Körpers zu bestimmen. Denn man findet direkt aus der Formel die Zahl der (Gramm-) Moleküle in der Lösung. Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung wird jetzt in der Chemie häufig angewendet¹⁾.

34) Die Lösungen von Salzen in Wasser zeigen complicirte Verhältnisse, sie folgen direkt den einfachen Gesetzen nicht, die RAOULT für Lösungen in anderen Flüssigkeiten aufgestellt hatte und die aus der mechanischen Wärmetheorie sich als nothwendig ergeben. Die Grössen $\frac{P-p}{p}$ sind nicht gleich $\frac{n}{N+n}$, sondern gleich $i \frac{n}{N+n}$, wo i zwischen 1 und 2 bei verschiedenen Salzen und Concentrationen schwankt. Die Erklärung, die die moderne physikalische Chemie für diese Thatsache angenommen hat, ist bekanntlich die, dass bei Lösungen in Wasser die Salze eine mehr oder minder weitgehende Dissociation erfahren, so dass die Zahl der Moleküle in der Flüssigkeit nicht diejenige ist, welche sich aus dem Molekulargewicht ergibt, sondern 1 bis 2mal so gross. Aus den ausführlichen Messungen von TAMMANN²⁾ lassen sich dann die Dissociationsgrade bei verschiedenen Concentrationen bestimmen.

k) Veränderung der Spannung gesättigten Dampfes durch capillare und elektrische Kräfte.

35) Dass der Druck gesättigten Dampfes nur eine Function der Temperatur ist, ist pag. 480 aus der Lehre vom thermodynamischen Potential abgeleitet worden. Die Schlussweise dabei war folgende: Eine homogene Flüssigkeit ist in ihrem Zustand vollständig bestimmt durch zwei Variable, etwa Druck p und Temperatur T . Ebenso ist ein homogener (im Allgemeinen ungesättigter) Dampf durch die zwei Variablen p und T bestimmt. Soll nun Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf vorhanden sein, so muss eine Beziehung zwischen p und T obwalten. Der Dampf ist dann nicht mehr ungesättigt, sondern gesättigt und die Gleichgewichtsbedingung ist

$$\Phi(p, T) = \psi(p, T),$$

wo Φ und ψ das thermodynamische Potential der Flüssigkeit resp. des Dampfes ist. Anders geschrieben lautet die Gleichung:

$$P = f(T),$$

wo P der Druck des gesättigten Dampfes ist. Ist aber der Zustand der Flüssigkeit nicht bloss von p und T abhängig, sondern noch von anderen Grössen, z. B. von der Krümmung der Oberfläche durch Capillaritätskräfte, so folgt, dass P ausser von T auch von dieser Krümmung abhängen muss. Oder ist die Flüssigkeit noch elektrisirt, so dass ihr Zustand auch von ihrer Ladung abhängt, so muss P ausser von der Temperatur noch von dieser Ladung abhängen.

36) Den Einfluss der Krümmung der Oberfläche, resp. der Capillarspannung S auf den Druck des gesättigten Dampfes hat W. THOMSON bereits 1870 erkannt und in einer Formel ausgedrückt. Ist nämlich P der Dampfdruck über einer ebenen und p der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche, so zeigte er, dass

$$P - p = \frac{S \delta}{d - \delta} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

¹⁾ OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie 7, pag. 720 ff. — BECKMANN, OSTWALD's Zeitschr. 4, pag. 551. 1889.

²⁾ TAMMANN, Mem. Ac. de St. Petersburg 35, No. 9. 1887.

ist, worin d und δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit resp. des Dampfes, S die Oberflächenspannung, r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche sind. Bei concaver Oberfläche (Wasser) in capillaren Röhren ist $p < P$, bei convexer Oberfläche (Quecksilber) ist $p > P$.

Die Formel von THOMSON wurde von WARBURG¹⁾ und R. v. HELMHOLTZ²⁾ auf anderem thermodynamischen Wege, von FITZGERALD³⁾, STEFAN⁴⁾, GALITZINE⁵⁾ mehr auf molekulartheoretischem Wege abgeleitet.

37) Ebenso hat BLONDLOT⁶⁾ und nach ihm WARBURG gezeigt, dass der Druck p über einer elektrisch geladenen Oberfläche sich von dem normalen Druck P so unterscheidet, dass

$$P - p = \frac{\delta}{d - \delta} R.$$

Darin ist R der elektrische Druck an der Oberfläche, nämlich $R = 2\pi h^2$, wo h die Dichtigkeit der Elektrizität an der Oberfläche ist.

1) Dampfspannung über festen Körpern.

38) REGNAULT⁷⁾ richtete bei seinen Untersuchungen über die Dampfspannungen seine Aufmerksamkeit besonders darauf, ob der Uebergang einer Flüssigkeit in den festen Zustand einen Einfluss auf den Druck des darüber stehenden Dampfes habe. Er untersuchte zu dem Zweck die Dampfspannungen über Eis von -32 bis 0° und von unterkühltem Wasser, ferner die Dampfspannungen von Benzol in der Nähe des Schmelzpunktes von 0° an, wo Benzol fest, bis 5.32 , wo es flüssig ist (der Schmelzpunkt war bei 4.45°), endlich die Dampfspannungen über festem und flüssigem Bromäthyl, das bei 9.53° schmilzt, zwischen 0° und 12.35° . Als er die Curven des Dampfdrucks über der festen und flüssigen Substanz auftrug, konnte er durchaus keinen Unterschied merken. Die Curven fielen in dem gemeinschaftlichen Theil zusammen und bildeten sonst einen continuirlichen Curvenzug. Er glaubte daher das Gesetz aussprechen zu können, dass die Erstarrung einer Flüssigkeit keinen Einfluss auf die Dampfspannung hat. Indess erhob KIRCHHOFF⁸⁾ gegen diesen Schluss auf Grund der mechanischen Wärmetheorie einen Einwand, indem er zeigte, dass die Dampfdruckcurve über der Flüssigkeit und die über dem festen Körper mindestens zwei verschiedene Tangenten bei der Schmelztemperatur haben müsse. Ob sie sonst an den Schmelzpunkten überhaupt zusammenfallen, darüber sagt seine Formel nichts aus. KIRCHHOFF zeigte auch, dass die Curven von REGNAULT einen solchen Knick andeuten.

39) Die Frage wurde experimentell zuerst wieder aufgenommen von RAMSAY und YOUNG⁹⁾. Sie führten an Eis und Wasser und später¹⁰⁾ an festem und

1) WARBURG, WIED. Ann. 28, pag. 394. 1886.

2) R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 27, pag. 522. 1886.

3) FITZGERALD, Phil. mag. (5) 8, pag. 382. 1819.

4) STEFAN, WIED. Ann. 29, pag. 655. 1886.

5) GALITZINE, WIED. Ann. 35, pag. 200. 1888.

6) BLONDLOT, Journ. de phys. (2) 3, pag. 442. 1884.

7) REGNAULT, Exp. II, pag. 751.

8) KIRCHHOFF, Ges. Abh. pag. 483.

9) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1884, II.

10) RAMSAY und YOUNG, Phil. mag. 23, pag. 61. 1887; s. d. Kritik von R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 27, pag. 522. 1886.

flüssigem Benzol Messungen der Dampfspannungen aus und stellten diese durch die Formel

$$p = a + b^t \text{ für den flüssigen Körper}$$

$$p' = a' + b'^t \text{ für den festen „}$$

dar. Sie konnten dann die Werthe von $\frac{dp}{dT}$ und $\frac{dp'}{dT}$ bilden, deren Differenz bis auf einen angebbaren Faktor gleich der Schmelzwärme sein musste und es auch war.

Nach der ersten, also vor der zweiten der erwähnten Arbeiten machte auch W. FISCHER¹⁾ ausführliche Versuche über Eis und Benzol und kam zu dem Schluss, dass die Dampfdruckcurve über Eis nicht identisch ist mit der über Wasser, sondern tiefer liegt und die Wassercurve im Schmelzpunkt schneidet. Die Differenz

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dP'}{dT},$$

die nach KIRCHHOFF'S Berechnung 0.044 mm sein soll, wurde zu 0.0465 mm gefunden.

Bei Benzol dagegen, welches auch im festen Zustand einen kleineren Dampfdruck besitzt, als im flüssigen Zustand, sollen sich die beiden Curven nicht im Schmelzpunkt 5.3° schneiden, sondern dort noch eine Differenz von 0.44 mm haben.

Dieses Resultat ist an sich möglich, es wird ihm aber von RAMSAY und YOUNG (l. c.) widersprochen. Auch FERCHE²⁾ findet, dass sich die beiden Curven im Schmelzpunkt des Benzols treffen.

m) Direkte Messung von $\frac{dP}{dT}$.

40) PEROT³⁾ hat versucht, die Grösse $\frac{dP}{dT}$, welche nach der mechanischen Wärmetheorie direkt in den Ausdruck für die Verdampfungswärme ρ eingeht, $\rho = T \frac{dP}{dT} (s - \sigma)$, direkt zu messen. Zu dem Zweck liess er bei einem Apparat, in welchem zu den Dampfspannungen (unterhalb einer Atmosphäre) die zugehörigen Siedetemperaturen gemessen werden, langsam Luft eintreten. Dadurch erhöht sich die Siedetemperatur. In gewissen Grenzen ist, wenn $d\vartheta$ eine Zeitzunahme bedeutet, die Druckerhöhung

$$dP = k d\vartheta,$$

die Temperaturerhöhung

$$dT = k' d\vartheta.$$

Misst man also $\frac{dP}{d\vartheta}$ und $\frac{dT}{d\vartheta}$, d. h. die Grösse k und k' , so ergibt sich

$$\frac{dP}{dT} = \frac{k}{k'}.$$

Bei seinen Versuchen mit Aether zwischen 29 und 31° war für 1 mm Druckzunahme die Zeit 84.25 Secunden, für 0.1° Temperaturzunahme (bei 29.60°) die Zeit 196 Secunden. Daraus ergibt sich

$$\frac{dP}{dT} = \frac{196}{84.25}.$$

1) W. FISCHER, WIED. ANN. 28, pag. 400. 1886.

2) FERCHE, WIED. ANN. 44, pag. 265. 1891.

3) PEROT, Compt. rend. 104, pag. 1366. 1887.

Für Temperaturen zwischen 29° und 31° war

$$\frac{dP}{dT} = 2.2750 + (t - 29^\circ) 0.0834.$$

III. Specificsches Volumen und Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.

41) Unter dem specificischen Volumen s eines gesättigten Dampfes versteht man das Volumen (in *ccm*), welches 1 *gr* des gesättigten Dampfes einnimmt. Der reciproke Werth des specificischen Volumens, $\delta = \frac{1}{s}$, ist die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes (oder das specificische Gewicht) (bezogen auf Wasser). Die Grösse δ , dividirt durch das Gewicht von 1 *ccm* Luft oder Wasserstoff bei demselben Druck und derselben Temperatur, wie sie der gesättigte Dampf hat, giebt die Dampfdichte l des gesättigten Dampfes (bezogen auf Luft) oder die Dampfdichte λ (bezogen auf l resp. Wasserstoff). Es ist also zwischen der Dichtigkeit δ und der Dampfdichte l resp. λ des gesättigten Dampfes zu unterscheiden.

Wenn, wie man früher annahm, gesättigter Dampf dem MARIOTTE'Schen Gesetz folgen würde, so würden die specificischen Volumina s und s' bei zwei verschiedenen Temperaturen T und T' und den zugehörigen Dampfdrucken P und P' in der Beziehung stehen, dass

$$Ps = P's'$$

ist, und ebenso würde für die Grössen δ und δ' gelten

$$\frac{P}{\delta} = \frac{P'}{\delta'}$$

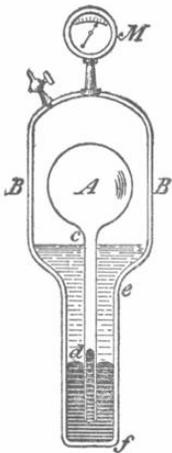
Diese Beziehung gilt aber nicht streng und zwar um so weniger, je höher der Druck des gesättigten Dampfes ist. Für Drucke unterhalb einer Atmosphäre kann man sie als gültig ansehen, bei Drucke in der Nähe des kritischen Zustandes aber ist das wirkliche specificische Volumen oft bloss der fünfte und sechste Theil des so berechneten.

Es trat daher die Aufgabe an die Experimentalphysik heran, das specificische Volumen gesättigter Dämpfe direkt zu bestimmen, insbesondere, da in der Formel der mechanischen Wärmetheorie (o. pag. 482)

$$p = T \frac{dP}{dT} (s - \sigma)$$

die Grösse s direkt vorkommt. Die Schwierigkeit war natürlich bei dieser Aufgabe, direkt den Moment der Sättigung eines Dampfes zu bestimmen. War das geschehen, dann brauchte man bloss das Gewicht eines bestimmten Volumens Dampf, oder das Volumen eines bestimmten Gewichts des Dampfes zu messen.

42) Diese Aufgabe wurde zuerst in sehr schöner Weise von FAIRBAIRN und TATE¹⁾ gelöst. Ihre Anordnung ist schematisch in Fig. 613 gezeichnet. In eine Glaskugel A wird so viel Flüssigkeit gebracht, dass sie vollständig verdampfend den Raum ausfüllt. A taucht mit dem unteren Ende in Quecksilber. In dem Gefäss B ist ebenfalls dieselbe Flüssigkeit wie in A , speciell Wasser, aber in sehr grosser Menge. Der ganze Apparat wird erhitzt. Es bildet sich in B und in A gesättigter Dampf von gleichem Druck, der an dem Manometer M abge-



(Ph. 613.)

¹⁾ FAIRBAIRN und TATE, Phil. Trans. 1860, pag. 188; Phil. mag. (4) 21, pag. 230. 1861.

lesen wird. Das Niveau des Quecksilbers bei d steigt nicht. Sobald aber in A alle Flüssigkeit verdampft ist und der Dampf gerade gesättigt ist, fängt er bei weiterer Erhitzung an ungesättigt zu werden und sein Druck wird kleiner, wie der in B . Das Quecksilber bei d steigt. Man hat den Moment der Sättigung bestimmt. Kennt man nun das Volumen des Gefässes A und kennt man die Menge der eingeführten Substanz, so ist das specificsche Volumen s , resp. die Dichtigkeit δ sofort bestimmt. Die entsprechenden Temperaturen werden abgelesen, resp. aus dem Druck in M nach den Tabellen berechnet. FAIRBARIN und TATE haben so für Wasserdampf die Grösse s bestimmt. Im folgenden Aufsatz sind ihre Resultate angegeben.

43) Versuche mit einem im Princip ähnlichen Apparat stellte später HERWIG¹⁾ an, die aber abweichende Resultate ergaben, und dann in sorgfältiger Weise WÜLLNER und GROTRIAN²⁾. Letztere kamen bis zu 3 Atm. Druck. Ihre Resultate an Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Wasser, Aceton sind in dem folgenden Aufsatz angegeben. Für Wasser bestätigten sie die Versuche von FAIRBARIN und TATE.

HERWIG hatte aus seinen Versuchen entnommen, dass das Verhältniss der Dampfdichte des gesättigten Dampfes l zur normalen Dampfdichte μ proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur sei, und dass der Proportionalitätsfaktor für alle Flüssigkeiten denselben Werth habe.

$$\frac{l}{\mu} = 0.0595\sqrt{T}.$$

Doch zeigten die Versuche von WÜLLNER und die von SCHOOP³⁾, sowie auch die neueren Versuche von RAMSAY und YOUNG und BATTELLI, dass diese Relation nicht richtig ist.

44) Eine sichere Methode zur Bestimmung von s hat PEROT⁴⁾ angegeben. Er bringt in einen Raum, der von gesättigten Dämpfen bei einer bestimmten Temperatur erfüllt ist, einen Glaskolben von bekanntem Volumen hinein (wie den bei der DUMAS'schen Dampfdichtebestimmung benutzen), der leer gepumpt ist, und bewirkt durch eine elektrische Vorrichtung, über die das Original nachzusehen ist, dass der Kolben in dem Raum geöffnet wird, sich mit dem gesättigten Dampfe füllt und dann wieder geschlossen wird. Durch Wägung wird dann das specificsche Volumen leicht gefunden. So ergab sich für

| t | Wasser | |
|-------|----------------------------|---------------------------|
| | Gewicht eines Liters Dampf | Specificsches Volumen s |
| 68.20 | 0.174 gr | 5747 ccm |
| 88.60 | 0.395 gr | 2531 ccm |
| 98.10 | 0.561 gr | 1782 ccm |
| | Aether | |
| 57.90 | 5.933 gr | 168 ccm |

45) CAILLETET und MATHIAS⁵⁾ bestimmten die Dichte des gesättigten Dampfes verflüssigter Gase, indem sie die Gase in einem calibrirten Glasrohr

1) HERWIG, POGG. Ann. 137, pag. 19. 1869.

2) WÜLLNER und GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 545. 1880.

3) SCHOOP, WIED. Ann. 12, pag. 550. 1880.

4) PEROT, Compt. rend. 102, pag. 1369. 1886.

5) CAILLETET und MATHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 579. 1886.

erst verflüssigten und dann durch Nachlassen des Druckes gerade verdampften. Das Volumen, das der Dampf dann einnahm in Verbindung mit dem Gewicht des hineingebrachten Gases, gestattete sofort, die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes zu bestimmen. Ihre Versuche, die sich auf Stickoxydul, Aethylen, Kohlensäure und schweflige Säure¹⁾ erstreckten, ergaben, dass die Dichtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen sich durch eine Parabel darstellen liessen. Es war nämlich, wenn t die Temperatur in C° ist, und die Dichte δ auf Wasser von 4° bezogen wird

$$\text{für Stickoxydul } \delta = 0.5099 - 0.00361 t - 0.0714 \sqrt{36.4 - t}$$

(t zwischen -28° und $+33.9^\circ$)

$$\text{für Aethylen } \delta = 0.1929 - 0.00188 t - 0.0346 \sqrt{9.2 - t}$$

(t zwischen -30° und $+8.9^\circ$)

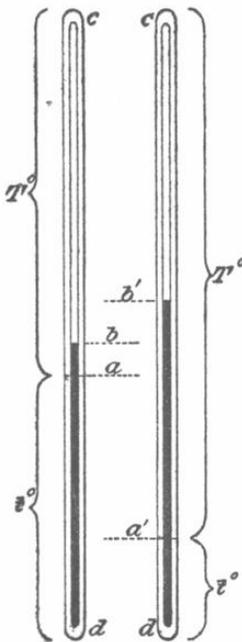
$$\text{für Kohlensäure } \delta = 0.5668 - 0.00426 t - 0.084 \sqrt{31 - t}$$

(t zwischen -29.8° und $+30.2^\circ$).

Für Schweflige Säure bestimmten sie δ zwischen den Temperaturen $+7.3$ und 154.9 .

Die Zahlenwerthe sind im folgenden Aufsatz angegeben.

46) SIDNEY YOUNG²⁾ hat eine einfache und hübsche Methode angegeben, um die specifischen Volumina σ und s einer Flüssigkeit und ihres gesättigten



(Ph. 614.)

Dampfes bei tiefen und hohen Temperaturen zu messen und zwar ohne Benutzung von Quecksilber. Zu dem Zweck wird die Flüssigkeit in eine getheilte Röhre gefüllt, die oben und unten verschlossen wird. Es wird dafür gesorgt, dass der untere Theil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthält, auf einer tieferen, der obere Theil, welcher Flüssigkeit und Dampf enthält, auf einer höheren Temperatur gehalten wird und zwar so, dass bei zwei Versuchen verschieden lange Theile der Flüssigkeit die tiefe resp. die hohe Temperatur annehmen. Es sei in Fig. 614 bei dem ersten Versuch das Volumen da auf der tiefen Temperatur t und ac auf der hohen Temperatur T gehalten, beim zweiten Versuch sei da' auf t und $a'c$ auf T gehalten. Man beobachtet jedesmal den Stand der Flüssigkeit in der Röhre, misst also die Niveaudifferenz bb' , ebenso wie die Differenz der Höhen aa' .

Das Volumen der Röhre zwischen a und a' sei α , zwischen b und b' sei es β . Ferner sei beim ersten Versuch l das Volumen der Flüssigkeit, h das des Dampfes, beim zweiten Versuch sei g' das Volumen der Flüssigkeit da' , die auf 0° gehalten sei. Setzen wir dann

$$m = \frac{g' [h(\alpha + \beta) + \beta l]}{\beta g' + h\alpha},$$

so ist das Verhältniss des specifischen Volumens s des gesättigten Dampfes zu dem der Flüssigkeit σ bei T°

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{h}{m - l}.$$

¹⁾ CAILLETET u. MATHIAS, Compt. rend. 104, pag. 1563. 1887.

²⁾ YOUNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 37. 1891.

Kennt man also σ bei T° , so ist s bei T° bekannt.

Bei der wirklichen Ausführung kann man es natürlich nicht erreichen, dass die Temperaturen t und T direkt an einer Fläche an einander stossen. Es wird vielmehr eine Zwischenschicht der Flüssigkeit variable Temperatur zwischen t° und T° haben. Da dies aber bei beiden Versuchen der Fall ist, so macht das nichts im Resultat aus. Der vollständige Apparat ist in Fig. 615 abgebildet. Die getheilte Röhre cd steckt mit ihrem unteren Theil in einem Cylinderrohr D , durch welches bei G' Wasser einströmt, bei G ausströmt. Der obere Theil ist mit einem Glasgefäss A umgeben, in welchem der Dampf einer bei B siedenden Flüssigkeit circulirt. Ein weiteres Rohr HH umgibt A zum Schutz gegen Strahlung. Die specifischen Volumina der Flüssigkeiten waren aus früheren Versuchen bekannt. Die Resultate dieser Messungen sind im folgenden Aufsatz angegeben.

Endlich hat G. BAUER¹⁾ vor kurzem die specifischen Volumina einiger Substanzen dadurch bestimmt, dass er einen Körper von bekanntem Volumen in einen Raum, der von den gesättigten Dämpfen erfüllt war, hing und seinen Gewichtsverlust durch den Auftrieb bestimmte. Dadurch ergibt sich sofort die Dichte des betreffenden Dampfes.

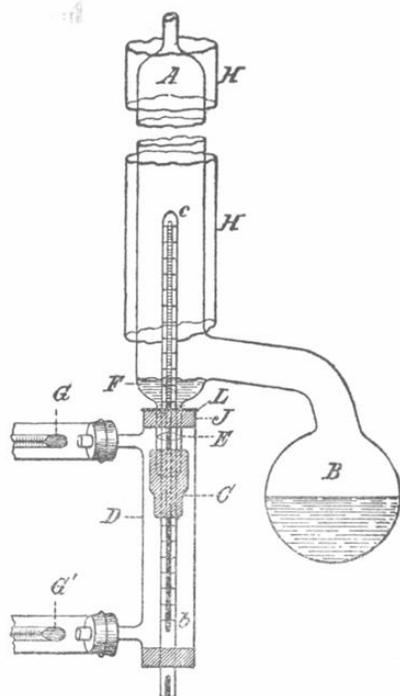
Die Methode wurde angewendet auf Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Chloroform, Alkohol, schweflige Säure allerdings nur bei Drucken innerhalb der Schwankungen des Barometers und bei den niedrigen Drucken auf dem Wendelstein (620 mm) und dem Sonnblick (520 mm).

47) Ausser diesen Methoden, welche direkt zur Bestimmung von s resp. δ erdacht worden sind, besteht eine allgemeine Methode noch darin, die Isothermen einer Substanz vollständig zu ermitteln. Das Volumen der Substanz (pro 1 gr) da, wo die Condensation resp. Verflüssigung eintritt, ist das specifische Volumen. Die Isothermenmethode liefert also nicht bloss die Spannungen, sondern auch die specifischen Volumina. Sie ist hauptsächlich von RAMSAY und YOUNG²⁾ und BATTELLI³⁾ angewendet worden.

IV. Formeln zur Darstellung des Druckes und der Dichtigkeit gesättigter Dämpfe als Function der Temperatur.

a) Beziehungen zwischen P und T .

48) Die Versuche, den Druck P des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit als Function der Temperatur darzustellen, oder was auf dasselbe hinauskommt,



(Ph. 615.)

¹⁾ G. BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.

²⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 178, pag. 57, 313. 1887; 176, pag. 123. 1886; 180, pag. 137. 1889.

³⁾ BATTELLI, Mém. Acc. Torino (2) 40, 41, 44. 1890-92.

Beziehungen zwischen den Siedepunkten einer Flüssigkeit bei verschiedenem Druck oder verschiedener Flüssigkeiten bei gleichem Druck zu finden, wurden schon von DALTON¹⁾ begonnen, der, wie oben erwähnt, das Gesetz aussprechen zu können glaubte, dass der Druck P in geometrischer Progression wächst, wenn die Temperatur in arithmetischer Progression wächst. Bezeichnet t die gewöhnliche Celsius-temperatur, T die absolute Temperatur, so wäre danach der Zusammenhang zwischen P und t resp. T

$$P = a \cdot b^t = a' b^T = a' e^{mT}$$

wo a und b , resp. a' und b , resp. a' und m Constanten sind. REGNAULT²⁾ jedoch zeigte, dass dieses DALTON'sche Gesetz den Beobachtungen nicht entspricht. In einzelnen Fällen, nämlich bei Fettsäuren, bei nicht zu grossem Temperaturintervall, liefert es, wie SCHMIDT³⁾ gezeigt hat, richtige Werthe.

49) Zur Darstellung der Spannkkräfte des Wassers und anderer Flüssigkeiten wurden dann einfache Interpolationsformeln⁴⁾ vorgeschlagen, so von TH. YOUNG⁵⁾ die Formel

$$P = (a + bt)^m, \text{ die auch geschrieben wurde } P = \left(\frac{\alpha + t}{\beta} \right)^m,$$

welche sich den Beobachtungen an Wasser recht gut im ganzen Intervall anschliesst⁶⁾.

50) Eine ähnliche Formel wurde zuerst von ROCHE⁷⁾ vorgeschlagen und theoretisch zu begründen versucht, nämlich

$$P = ab \frac{1}{1+mt}.$$

Auch CLAPEYRON⁸⁾, AUGUST⁹⁾ WREDE¹⁰⁾, HOLTZMANN¹¹⁾ leiteten aus mehr oder minder zweifelhaften Annahmen diese Formel ab, die von MAGNUS¹²⁾ zur Darstellung seiner Beobachtungen an Wasser benutzt und zweckmässig befunden wurde.

51) Eine rein empirische Formel für den Wasserdampf ist die von ARAGO und DULONG¹³⁾ aufgestellte

$$P = [1 + 0.7153(t - 100)]^5,$$

welche sich für hohe Drucke gut, für geringe nicht besonders geeignet zeigt.

52) Auch die Formel von DE PRONY¹⁴⁾

$$P = a\alpha^t + b\beta^t + c\gamma^t$$

mit sechs Constanten ist eine rein empirische.

53) Eine besondere Wichtigkeit hat eine Formel, die von BIOT¹⁵⁾ vorgeschlagen wurde, dadurch erlangt, dass REGNAULT seine ausgedehnten Untersuchungen alle

1) DALTON, Mem. of Manchester 5, pag. 550. 1801.

2) REGNAULT, Mém. de l'Institut 26. 1860, citirt als Expériences II.

3) SCHMIDT, OSTW. 23 (7), pag. 434. 1891; 8, pag. 645. 1891.

4) Aeltere Formeln s. POGG. Ann. 27, pag. 9. 1833.

5) YOUNG, Natural philosophy II, pag. 400. 1807.

6) S. REGNAULT, Exp. II, pag. 584.

7) ROCHE, Mém. de l'Institut 10, pag. 227. 1830.

8) CLAPEYRON, Journ. de l'éc. polytechnique 14, pag. 153. 1834.

9) AUGUST, POGG. Ann. 13, pag. 122. 1828; 58, pag. 334. 1843.

10) WREDE, POGG. Ann. 53, pag. 225. 1841.

11) HOLTZMANN, POGG. Ann. Erg. II, pag. 183. 1847.

12) MAGNUS, POGG. Ann. 61, pag. 225. 1844.

13) ARAGO und DULONG, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 74. 1830.

14) DE PRONY, Journ. de l'éc. polytechnique 1847, 2. Heft, pag. 1, s. REGNAULT, ibidem.

15) Siehe BIOT, Connaissance des Temps 1844.

nach dieser Formel darstellte. Es ist dies die Formel $\log P = a + b\beta^\tau + c\gamma^\tau$. Dabei ist unter τ nicht die gewöhnliche Celsius-temperatur verstanden, sondern diese minus einer Constanten $\tau = t - t_0$. Gewöhnlich wurde die Constante so gewählt, dass von der niedrigsten beobachteten Temperatur an die Temperaturen gezählt wurden. Die 5 Constanten dieser Formel wurden von REGNAULT stets berechnet. Es zeigte sich dabei, dass das Glied $c\gamma^\tau$ gewöhnlich einen fast verschwindenden Einfluss hatte, so dass die Formel sich in den meisten Fällen auf eine solche mit 3 Constanten reducirt. Uebrigens wurden die Constanten von REGNAULT nicht nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, sondern aus einer Anpassung an eine graphische Interpolation der Beobachtungen ermittelt¹⁾. Da REGNAULT bei seinen Berechnungen die Temperaturen nicht alle von demselben Punkt aus in Rechnung zog (etwa den Eispunkt), sondern für jede Flüssigkeit einen beliebigen Punkt als Ausgangspunkt nahm, so haben seine direkt bestimmten Constanten kein besonderes Interesse. ZEUNER²⁾ hat für einige wichtige Dämpfe zur raschen Berechnung die Werthe von $\log b\beta^\tau$ und $\log c\gamma^\tau$ als Functionen der Celsius-temperatur t dargestellt. Seine Tabelle, die im Folgenden reproducirt ist, enthält die Werthe von a , $\log(b\beta^\tau)$ und $\log(c\gamma^\tau)$ und zugleich das Vorzeichen von $b\beta^\tau$ und $c\gamma^\tau$ in der REGNAULT'schen Formel. Die Drucke ergeben sich mit diesen Constanten in Millimetern Quecksilber.

$$\text{Formel } \log P = a + b\beta^\tau + c\gamma^\tau.$$

| Name | a | Vorzeichen | | $\log(b\beta^\tau)$ | $\log(c\gamma^\tau)$ |
|----------------------------|----------|---------------|----------------|-----------------------|--------------------------|
| | | $b\beta^\tau$ | $c\gamma^\tau$ | | |
| Wasser 0—100 . | 4.75937 | — | + | 0.61174 — 0.0032744 t | — 1.868009 + 0.0078649 t |
| „ 100—200 . | 6.26403 | — | — | 0.65931 — 0.0016561 t | + 0.020060 — 0.0057507 t |
| Aether | 5.02863 | — | + | 0.44143 — 0.0031223 t | — 3.349703 + 0.0145775 t |
| Alkohol | 5.45620 | — | + | 0.63903 — 0.0029143 t | — 2.494932 — 0.0590515 t |
| Aceton | 5.30854 | — | — | 0.53128 — 0.0026148 t | — 0.964522 — 0.0215592 t |
| Chloroform | 5.22539 | — | — | 0.52199 — 0.0025856 t | — 0.911138 — 0.0131824 t |
| Chlorkohlenstoff | 12.09623 | — | — | 0.95507 — 0.0002880 t | + 0.193474 — 0.0050220 t |
| Schwefelkohlenstoff | 5.40117 | — | — | 0.49188 — 0.0022372 t | — 0.720037 — 0.0088002 t |
| Quecksilber | 5.66405 | — | + | 0.88902 — 0.0012438 t | — 0.417960 — 0.0119062 t |
| Kohlensäure | 5.67720 | — | + | 0.21756 — 0.0052911 t | — 0.394849 — 0.0089594 t |
| Ammoniak | 5.15827 | — | Null | 0.31243 — 0.0035023 t | — |
| Schweflige Säure | 5.66014 | — | — | 0.40261 — 0.0027034 t | — 1.173385 — 0.0120780 t |

Die Formel von BIOT-REGNAULT wurde von den meisten späteren Beobachtern benutzt, namentlich von LANDOLT, und RAMSAY und YOUNG, und zwar gewöhnlich in der abgekürzten Form mit 3 Constanten,

$$\log P = a + b\beta^t,$$

auf welche wir unten zurückkommen.

54) Eine der oben angeführten Formel von ROCHE ähnliche wurde von BROWN³⁾ benutzt, um die Spannkraft von Propyljodid und Isopropyljodid zwischen 200 und 760 mm darzustellen, nämlich die Formel

$$P = a b^{\frac{1}{1+m\tau}},$$

worin $\tau = t + 7.5^\circ$ ist.

1) Die Constanten für Wasser sind von MORITZ neu berechnet (Bull. Ac. St. Petersburg 13, pag. 43. 1869), da in den REGNAULT'schen Zahlen Fehler enthalten sind.

2) ZEUNER, Techn. Thermodynamik II, pag. 14.

3) BROWN, Proc. Roy. Soc. 26, pag. 838. 1877.

55) SAJOTSCHESKI¹⁾ stellte die Spannungen des Aethers bis beinahe zum kritischen Punkt durch die Formel dar:

$$P = ab^{\frac{1}{m+T}},$$

worin T absolute Temperaturen bedeuten.

56) PICTET²⁾ hat, ohne Beweis, eine angeblich rationelle, aus der mechanischen Wärmetheorie folgende Formel publicirt, welche für alle Flüssigkeiten gültig sein soll. Dieselbe lautet in passender Vereinfachung:

$$\log P = A + B \frac{[\rho + (H - C)T]}{T}.$$

Darin bedeuten ρ die Verdampfungswärme, H und C spezifische Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit und A und B Constanten.

PICTET giebt z. B. folgende Zahlen als Vergleich der nach seiner Formel berechneten mit den von REGNAULT direkt beobachteten Werthen für Wasserdampf:

| $t =$ | 0° | 20° | 50° | 82° | 100° | 120° | 150° |
|-------------|------|-------|-------|--------|--------|---------|---------|
| P beob. . | 4·60 | 17·39 | 91·98 | 384·43 | 760·00 | 1491·28 | 3581·27 |
| P berech. | 4·59 | 17·43 | 91·82 | 484·51 | 760·50 | 1492·00 | 3580·17 |

Die Ableitung dieser Formel aus der mechanischen Wärmetheorie ist aber durchaus nicht streng, wie zuerst SZILY³⁾ gezeigt hat. Führt man nämlich in der CLAPEYRON'schen Gleichung (o. pag.)

$$\rho = T \frac{dP}{dT} (s - \sigma)$$

die Vernachlässigungen ein, dass man erstens σ gegen s verschwinden lässt und dann s nach dem MARIOTTE'schen Gesetz ausdrückt:

$$s = \frac{RT}{\delta P},$$

wo R die Constante für Luft, und δ die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes in Bezug auf Luft ist (eine mit T variable Grösse), so wird

$$\rho = T \frac{dP}{dT} \frac{RT}{\delta P}$$

oder

$$\frac{dP}{P} = \frac{\rho \delta}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Die Grösse $\rho \delta$ ist nahezu constant, da ρ mit wachsender Temperatur abnimmt, δ zunimmt. Betrachtet man sie als constant, so erhält man

$$\log P = A - \frac{\rho \delta}{R} \frac{1}{T}.$$

Setzt man nun, [N. B. nach der Integration (1)],

$$\rho = b - cT,$$

so erhält man formell die PICTET'sche Gleichung⁴⁾, die also in keiner Weise als rationell gelten kann.

57) BROCH⁵⁾ bemerkte, dass sich die PICTET'sche Gleichung verallgemeinern lasse in die Form

$$P = a \cdot 10^{\frac{f(t)}{1 + \alpha t}},$$

1) SAJOTSCHESKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

2) PICTET, Compt. rend. 90, pag. 1070. 1880.

3) SZILY, Journ. de phys. 9, pag. 303. 1880.

4) ZEUNER, l. c. II, pag. 44.

5) BROCH, Mém. des Bur. intern. des Poids et Mesures. I, A. 17-40. 1881.

wobei $f(t)$ nach PICTET constant sein soll, was es aber nicht ist. BROCH setzte allgemeiner

$$f(t) = b + ct + dt^2 + et^3 + ft^4$$

und bestimmte damit die Spannungen des Wasserdampfes zwischen -30° und 101° von $\frac{1}{10}$ zu $\frac{1}{100}$, indem er aus den REGNAULT'schen Messungen die Constanten folgendermaassen berechnete:

| | |
|---------------------------|----------------------------|
| $a = 4.5686459$ | $e = 10^{-9} 2.646835103$ |
| $b = 10^{-2} 3.134366174$ | $f = 10^{-11} 1.139377158$ |
| $c = 10^{-5} 1.416112323$ | $\alpha = 0.003667458$ |
| $d = 10^{-7} 1.935333308$ | |

Natürlich hat diese Formel rein interpolirenden Charakter. Die Formel von MAGNUS steckt in dieser als specieller Fall.

58) Denselben Charakter hat die Formel von KESSLER¹⁾:

$$\log P = a - b \operatorname{arctang} \frac{\alpha}{\beta + t},$$

in welcher für Wasser zu setzen ist

$$\begin{aligned} a &= 7.765298 & \alpha &= 100 \\ \log b &= 5.9559494 - 10 & \beta &= 192. \end{aligned}$$

59) Statt P als Function von T auszudrücken, hat JAROLIMEK²⁾ versucht, umgekehrt T als Function von P darzustellen und kam zu folgender Formel:

$$T = a + bP^{\frac{1}{4}} + \frac{c}{P}.$$

Je grösser P wird, desto genauer reducirt sich diese Gleichung auf die Form

$$T = a + bP^{\frac{1}{4}}.$$

Es ergab sich so für

$$\text{Wasser} \quad . \quad . \quad T = 97 P^{\frac{1}{4}} + 8 - \frac{5}{P}$$

$$\text{Kohlensäure.} \quad T = 63 P^{\frac{1}{4}} + 154.5 + \frac{13.5}{P}$$

$$\text{Quecksilber.} \quad T = 190.5 P^{\frac{1}{4}} + 175 - \frac{8}{P}$$

$$\text{Alkohol} \quad . \quad . \quad T = 90 P^{\frac{1}{4}} - 8.2 - \frac{3.5}{P}$$

$$\text{Aether} \quad . \quad . \quad T = 108 P^{\frac{1}{4}} - 72.5.$$

Wenn abgekürzt

$$T = a + bP^{\frac{1}{4}}$$

gesetzt wird, so folgt umgekehrt

$$P = \left(\frac{T - a}{b} \right)^4$$

eine Formel, welche von DUPERNAY³⁾ 1871 für Wasserdampf aufgestellt wurde, und die, wie BARTOLI und STRACCIATI⁴⁾ erzählen, auch von einem italienischen Arbeiter gefunden wurde.

1) KESSLER, Jahresber. der Gewerbeschule zu Bochum 1880.

2) JAROLIMEK, Wiener Monatshefte 4, pag. 193. 1883; Beibl. 7, pag. 587.

3) DUPERNAY, Ann. chim. phys. 23, pag. 71. 1871.

4) BARTOLI und STRACCIATI, Atti Acc. Gioenia in Catania (4) 2, pag. 7. 1890.

60) Aehnliche Formeln hat ANTOINE in einer Reihe von Arbeiten aufgestellt. Seine erste Formel¹⁾ für Wasser war

$$P = \left(\frac{t + 55}{155} \right)^{5.5}.$$

Dann²⁾ aber stellte er allgemein für alle Flüssigkeiten einen Ausdruck auf von der Form:

$$\log P = A \left(D - \frac{1000}{\theta} \right),$$

worin $\theta = t + c$ und $-c$ die sogenannte »Verdampfungs-Grenze« ist, für welche Temperatur also $P = 0$ wird. Er erprobte diese Formel an vielen Dämpfen³⁾. In anderer Form geschrieben ist sie

$$\log P = A - \frac{B}{t + c}.$$

So ergibt sich für Wasser⁴⁾

$$\log P = 54310 - \frac{1956}{t + 260},$$

welche mit den Versuchen von CALLETET und COLARDEAU (s. unten) bis zur kritischen Temperatur stimmt.

61) Aus seiner Theorie der Flüssigkeiten leitet DE HEEN⁵⁾ eine ziemlich complicirte Formel ab:

$$P = \frac{H \cdot T^m}{\left(1 + \frac{\beta}{T + c} \right)^n},$$

in welcher H , m , n , β , c Constanten sind. Natürlich lässt sich mit so vielen Constanten eine verhältnissmässig so einfache Curve, wie es die Dampfspannungcurve ist, leicht darstellen. Auch bei DE HEEN spielt die Verdampfungs-grenze eine Rolle.

62) Eine ähnliche Formel hat BERTRAND⁶⁾ für Wasser aufgestellt,

$$P = \frac{A \cdot T^n}{(T + c)^m},$$

worin für Wasser $\log A = 34.21083$, $n = 79.623$, $m = 88.578$, $c = 126.37$ ist, und die trotz ihrer Complicirtheit nicht einmal besondere Uebereinstimmung mit den Beobachtungen bis 220° giebt.

63) U. DÜHRING⁷⁾ ging von der Conception aus, dass es für jeden Stoff eine bestimmte Temperatur t_0 giebt, bei der er keinen Dampf aussendet, also die Dampfspannung 0 hat. Diese Temperatur nennt er die Verdampfungs-grenze. Rechnet man nun die Temperaturen von dieser Grenze aus und setzt für eine beliebige Temperatur

$$\vartheta = t - t_0,$$

so ergab sich, dass das Verhältniss der Dampfdrucke P und P' , bei zwei Temperaturen t und t' , sich darstellen lässt durch

$$\frac{P'}{P} = \left(\frac{\vartheta'}{\vartheta} \right)^m,$$

1) ANTOINE Compt. rend. 107, pag. 681. 1888.

2) ANTOINE, Compt. rend. 107, pag. 778, 836. 1888.

3) ANTOINE, Compt. rend. 110, pag. 632. 1890; 112, pag. 284. 1891; 113, pag. 328. 1892; Ann. chim. phys. (1) 22, pag. 281. 1891.

4) ANTOINE, Compt. rend. 116, pag. 170. 1893.

5) DE HEEN, Bull. Ac. Belge (3) 11, pag. 165. 1886.

6) BERTRAND, Compt. rend. 105, pag. 389. 1887.

7) E. DÜHRING, Neue Grundgesetze zu rationeller Physik und Chemie, pag. 70. Leipzig 1878, s. a. Polemik gegen MONTDÉSIR, Compt. rend. 91, pag. 980. 1880. — COLOT, WIED. Ann. 51, pag. 223. 1894.

wo m eine Grösse ist, die nahezu constant ist. Zu einer ähnlichen Formel gelangt auch WINKELMANN (s. u.), nur dass er m nicht constant, sondern in bestimmter Weise von der Temperatur abhängig nahm.

Werden in der obigen Formel die Drucke in Atmosphären gerechnet und $P = 1$ Atm. gesetzt, wird ferner $\frac{1}{m} = x$ gesetzt, so ist

$$P^{1/x} = \frac{\vartheta'}{\vartheta}.$$

Da ϑ dann eine Constante b ist, so ist

$$\vartheta' = bP^{1/x}, \text{ oder } t' = bP^{1/x} + t_0.$$

Hieraus ergibt sich die Aehnlichkeit dieser Formel mit der oben (No. 59) angegebenen von JAROLIMEK. Er erhielt zugleich, da JAROLIMEK noch ein weiteres Glied dazu brauchte, dass die Formel nicht überall ausreicht. (S. w. unten, WINKELMANN).

64) Die Verdampfungsgrenze tritt auch in der Formel von GERBER¹⁾ auf:

$$P = A \left(\frac{t + c}{T} \right)^n,$$

die er an vielen Beobachtungen prüft.

65) Verhältnissmässig einfach ist die Formel von SALOFF²⁾. Setzt man $P = 2^n$, so wird

$$T = \frac{A}{B - n}.$$

Diese Formel ist im Grunde nur eine Vereinfachung der oben angeführten Formel von ANTOINE, da sie sich auf die Form bringen lässt:

$$\log P = a - \frac{b}{T}$$

SALOFF hat die Constanten seiner Formel für folgende Dämpfe bestimmt.

| | Wasser | Sauerstoff | Stiokoxydul | Quecksilber | Kohlensäure |
|----------|--------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>A</i> | 6943 | 1560 | 2818 | 14081 | 3416 |
| <i>B</i> | 18·73 | 20·0 | 15·4 | 21·4 | 17·7 |

| | Wasserstoff | Ammoniak | Schweflige Säure |
|----------|-------------|----------|------------------|
| <i>A</i> | 947 | 4015 | 4306 |
| <i>B</i> | 16·33 | 16·8 | 16·5 |

66) HERRMANN³⁾ fand aus den von ZEUNER berechneten Tabellen, dass die Grösse $\frac{T}{P} \frac{dP}{dT}$ sich folgendermaassen darstellen lasse:

$$\frac{T}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{1}{\beta(T - \alpha)},$$

worin α und β Constanten seien. Daraus erhält man durch Integration

$$P = A + \left(\frac{T - \alpha}{T} \right)^{\beta},$$

¹⁾ GERBER, Nova acta Leop. Carol. Ac. 52, No. 3, pag. 103. 1888; Beibl. 12, pag. 455

²⁾ SALOFF, Compt. rend. 109, pag. 603. 1889.

³⁾ HERRMANN, Compendium der mechanischen Wärmetheorie. Berlin 1879, pag. 133. — ZEUNER, l. c. II, pag. 45.

worin nun A , α , ε Constanten sind. Die Constante α aber hat für alle Flüssigkeiten denselben Werth $\alpha = 85.8$. Diese Formel ist insbesondere für Wasser zwischen -32° und $+210^\circ$ sehr genau.

67) Eine ähnliche Formel ist von BERTRAND¹⁾ aufgestellt worden, nämlich:

$$P = P \left(\frac{T - \lambda}{T} \right)^\gamma.$$

Darin sind G und λ Constanten und γ hat für alle Substanzen den Werth 50. Die Grösse λ hat folgende Werthe

| | | | | |
|-------------|---------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------|
| $\lambda =$ | Schweflige Säure 49.46 | Wasser 78.3 | Aether 55.4 | Schwefelkohlenstoff 54.78 |
| $\lambda =$ | Kohlensäure 35 | Ammoniak 46.73 | Schwefel 134.09 | |

68) UNWIN²⁾ fand aus den Zahlenwerthen von REGNAULT, dass die Werthe von $\frac{T}{P} \frac{dP}{dT}$ sich durch die Formel darstellen lassen

$$\frac{T}{P} \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\alpha}{T} \right)^n,$$

worin α und n Constanten sind. Integriert man diese Gleichung, so folgt

$$\log P = a - \frac{b}{T^n},$$

worin a , b und n Constanten sind. Er bestimmte die Werthe dieser Constanten für Wasser, Alkohol, Aether, Quecksilber, Kohlensäure. Dabei hat n die Werthe: 1.25 für Wasser, 1.29 für Alkohol, 1.153 für Aether, 0.69 für Quecksilber, 6.77 für Kohlensäure.

69) Eine vielfach citirte Formel ist diejenige, welche von den Engländern und Deutschen die RANKINE'sche, von den Franzosen die DUPRÉ'sche genannt wird³⁾. Man erhält sie, wenn man von der Formel der mechanischen Wärmetheorie ausgeht

$$\rho = T \frac{dP}{dT} (s - \sigma)$$

und σ gegen s vernachlässigt, ferner setzt

$$s = \frac{RT}{P}$$

und wenn man endlich für ρ eine lineare Function von T einträgt, welche, wie CLAUDIUS zuerst gezeigt hat, den Beobachtungen von REGNAULT genügt. Dann wird

$$\frac{RT^2}{P} \frac{dP}{dT} = a - \beta T,$$

woraus sich ergibt

$$\log P = a - \frac{b}{T} - c \log T.$$

Diese Formel ist bald von GULDBERG⁴⁾ als sehr zweckmässig erkannt worden. BERTRAND⁵⁾ hat dieselbe an 16 von REGNAULT untersuchten Flüssig-

1) BERTRAND, Compt. rend. 104, pag. 1568. 1883.

2) UNWIN, Phil. mag. (5) 21, pag. 299. 1881.

3) Sie findet sich in DUPRÉ, Théorie mécanique de la chaleur, Paris, GAUTHIER VILLARS 1869, pag. 96.

4) GULDBERG, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 12, pag. 676. 1868.

5) BERTRAND, Thermodynamique, Paris 1887, pag. 90—100, s. a. DE LUNGO, WIED. Ann. 42, pag. 344. 1891.

keiten geprüft und ausgezeichnet bestätigt gefunden. In neuerer Zeit hat BARUS¹⁾ sie auf seine Beobachtungen an den Dämpfen von Schwefel, Cadmium, Zink, Wismuth angewendet und gefunden, dass die Constante c für sie alle denselben Werth hat, $c = 3.868$.

Andere Ableitungen dieser Formel geben GIBBS²⁾ und J. J. THOMSEN³⁾.

Die Werthe der Constanten a , b , c , wie sie BERTRAND für die von REGNAULT untersuchten Flüssigkeiten gefunden hat, sind im folgenden zusammengestellt. Die Drucke sind dabei in *mm* Hg gerechnet

| | a | b | c |
|---------------------------------|------------|----------|-----------|
| Wasser | 17.44324 | 2795 | 3.8682 |
| Aether | 13.4231147 | 1729.98 | 1.9787 |
| Alkohol | 21.4468082 | 2743.842 | 4.22482 |
| Chloräthyl | 17.04235 | 1747.13 | 3.8721 |
| Chloroform | 19.2979278 | 2179.142 | 3.9158245 |
| Schwefelkohlenstoff | 12.59852 | 1684 | 1.7689 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 19.28670 | 2226.8 | 3.94667 |
| Schweflige Säure | 16.99036 | 1604.8 | 3.2198 |
| Ammoniak | 13.37156 | 1449.83 | 1.8726 |
| Stickoxydul | -17.987082 | -328.95 | -8.7119 |
| Kohlensäure | 6.41443 | 819.77 | -0.41861 |
| Terpentinöl | 18.88373 | 2674.9 | 3.7283 |
| Schwefelwasserstoff | 8.80739 | 992.6 | 0.51415 |
| Methylalkohol | 22.431907 | 2661.25 | 4.6336 |
| Quecksilber | -4.79892 | 2010.25 | -3.8807 |
| Schwefel | 19.10740 | 4684.492 | 3.40483 |

70) Schon REGNAULT hatte bemerkt, dass in seiner Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

einerseits das Glied $c\gamma^t$ eine sehr geringe Rolle spielt, dass aber andererseits die Grösse β sich für alle Substanzen nahezu gleich ergab. Der Mittelwerth aus REGNAULT's Zahlen war $\beta = 0.9932$. Auch NACCARI und PAGLIANI⁴⁾ in ihren oben (pag. 707) citirten Untersuchungen fanden bei den von ihnen untersuchten Flüssigkeiten Werthe von β , welche nur wenig von einander abwichen, nämlich 0.9934, 0.9928, 0.9926, 0.9932, 0.9911, 0.9931. Ebenso fand SCHUMANN⁵⁾ die Werthe 0.9932, 0.9936, 0.9929, 0.9926, 0.9928, 0.9936, 0.99305, allerdings für ähnliche Flüssigkeiten.

In Folge dessen versuchten BARTOLI und STRACCIATI⁶⁾, nachdem sie ein ziemlich umfangreiches Resumé der vorhandenen Formeln gegeben hatten, sämtliche vorliegende Beobachtungen durch eine solche Formel darzustellen, in welcher β für alle Substanzen denselben Werth, 0.9932, hat. Ihre Formel ist also

$$\log P = a + b \cdot 0.9932^t,$$

und sie prüften diese Formel an 156 bis dahin bekannten Beobachtungsreihen und fanden sie sehr gut bestätigt.

¹⁾ BARUS, Phil. mag. (5) 29, pag. 141. 1890.

²⁾ GIBBS, Thermodynamische Studien übersetzt von OSTWALD, pag. 181, Anmerkung.

³⁾ J. J. THOMSEN, Anwendungen der Dynamik. Deutsche Ausgabe, pag. 190.

⁴⁾ NACCARI und PAGLIANI, N. Cim. (3) 10, pag. 49. 1881.

⁵⁾ SCHUMANN, WIED. ANN. 12, pag. 58. 1881.

⁶⁾ BARTOLI und STRACCIATI, Atti Acc. di Catania (4) 2, pag. 1. 1889-90.

Eine Zusammenstellung ihrer Resultate ist in folgender Tabelle gegeben.
(Die Drucke sind in *mm* Hg ausgedrückt.)

| Name der Substanz | Beobachter | Intervall der Temperatur | | <i>a</i> | <i>b</i> |
|--|---------------------|-----------------------------|------|-----------|------------|
| | | von | bis | | |
| Aether | REGNAULT | -20 | +110 | 5·15927 | -2·89245 |
| Schwefelkohlenstoff . | „ | -10 | +110 | 4·97152 | -2·86549 |
| Chloroform | „ | +20 | +140 | 5·01424 | -3·21624 |
| Aethylalkohol | „ | +20 | +140 | 5·39940 | -4·29601 |
| Aceton | „ | +30 | +130 | 5·08286 | -3·23342 |
| Aethylformiat | NACCARI u. PAGLIANI | +20 | +60 | 5·145646 | -3·281410 |
| Aethylpropionat | „ | +49 | +105 | 4·462036 | -3·902719 |
| Isobutylalkohol | „ | +71 | +113 | 5·213177 | -4·841927 |
| Propylalkohol | „ | +60 | +101 | 5·348753 | -4·767534 |
| Methylformiat | SCHUMANN | -24 | +50 | 5·284904 | -2·996861 |
| Aethylacetat | „ | +13 | +97 | 4·986727 | -3·562567 |
| Propylpropionat | „ | +53 | +145 | 4·722570 | -4·242721 |
| Methylisobutirat | „ | +23 | +113 | 4·861981 | -3·719053 |
| Methylvalerat | „ | +45 | +138 | 4·748159 | -4·140390 |
| Essigsäureanhydrid | KAHLBAUM | +45 | +136 | 4·802625 | -4·874263 |
| Isobutylbenzoat | „ | +106 | +237 | 4·226993 | -6·782746 |
| Tribromaldehyd | „ | +61 | +174 | 4·505925 | -5·327183 |
| Aethylchlorid | STAEDEL | -3 | +22 | 5·261157 | -2·592633 |
| Aethylenchlorid | „ | +65 | +96 | 4·853157 | -3·500324 |
| Acetyltrichlorid | „ | +93 | +126 | 4·693975 | -3·939338 |
| CHCl ₂ — CCl ₃ | „ | +138 | +176 | 4·493713 | -4·852521 |
| CH ₃ — CHClBr | „ | +63 | +94 | 4·885355 | -5·524132 |
| Brombenzol | RAMSAY u. YOUNG | +120 | +161 | 4·4598300 | -4·5857900 |
| Anilin | „ | +150 | +185 | 4·4966742 | -5·6912880 |
| Methylsalicylat | „ | +175 | +225 | 4·2946349 | -6·4912990 |
| Bromnaphthalin | „ | +215 | +280 | 4·5875476 | -8·2506375 |
| Ameisensäure | LANDOLT | +10 | +100 | 4·7908222 | -3·7765617 |
| Amylalkohol | GRASSI | +67 | +127 | 5·0209442 | -5·2450660 |
| Normales Propyljodid | BROWN | +62 | +102 | 4·7156522 | -3·1964860 |
| Isopropyljodid | „ | +50 | +96 | 4·7568554 | -3·4643216 |

b) Beziehungen zwischen *P*, *T* und *s* resp. δ .

71) Sowohl die Spannung des gesättigten Dampfes *P*, wie das spezifische Volumen *s*, resp. die Dichte δ des gesättigten Dampfes sind reine Functionen der Temperatur. Da aber die Formel für $P=f(T)$ resp. $s=f(T)$ nicht rationell aufzustellen ist, so haben manche Autoren versucht, Beziehungen zwischen *P*, *s* und *T* resp. zwischen *P*, δ und *T* oder auch nur zwischen *P* und *s*, resp. *P* und δ zu finden.

72) So untersucht CICCONE¹⁾ für Wasserdampf nach den REGNAULT'schen Zahlen die Beziehung zwischen *s* und *P* und findet

$$s = \alpha + \beta P + \gamma P^2,$$

wo die Constanten folgende Werthe haben

$$\alpha = 0\cdot002994360803$$

$$\beta = 0\cdot000901738620$$

$$\gamma = -0\cdot000000154998.$$

¹⁾ CICCONE, Riv. Sc. Industr. 13, pag. 170. 1881.

73) In der Technik wird gewöhnlich die von ZEUNER¹⁾ angegebene Formel $P_s^\mu = \text{const}$ benutzt. Wenn der Druck in Atmosphären ausgedrückt ist, so ist für Wasserdampf $\mu = 1.0646$ und die Constante rechts ist $= 1.7049$. Umgekehrt ist die Dichtigkeit

$$\delta = \alpha P^n,$$

worin $\alpha = 0.6061$, $n = 0.9393$ ist.

74) WINKELMANN²⁾, der zuerst für Wasser die Gleichung aufgestellt hatte

$$t = 200 \cdot 1.3652 \log P - 200,$$

worin P in Atmosphären und t in Celsiusgraden zu nehmen ist, führte in die Formel dann das Verhältniss der Dichte δ des gesättigten Dampfes zur Dichte d des überhitzten Dampfes (beide bezogen auf Luft unter gleichen Verhältnissen von Druck und Temperatur) ein und fand als Formel, die für alle Flüssigkeiten gültig sein soll

$$t = (a + b) P^{0.13507 \frac{\delta}{d}} - a,$$

eine Formel mit 2 Constanten. Da jedoch δ nicht für alle Substanzen mit derselben Genauigkeit bekannt ist, wie P , so ist die Anwendbarkeit der Formel beschränkt. SCHUMANN³⁾ fand bei einer grossen Anzahl von Estern die WINKELMANN'sche Formel bestätigt. Die Formel lässt sich auch schreiben

$$P^A \frac{\delta}{d} = RT,$$

worin A eine Constante, $\frac{\delta}{d}$ das Verhältniss der Dichtigkeit des gesättigten zum ungesättigten Dampf und R eine von der Natur der Substanz abhängige Constante ist. Dagegen findet SCHUMANN die DÜHRING'sche Formel (pag. 730) nicht bestätigt.

75) ANTOINE⁴⁾ stellte für Luft die Beziehung auf

$$\frac{P_s}{\delta} = G \cdot 10^{-\frac{\mu}{\beta+t}}$$

mit drei Constanten und dann⁵⁾ allgemein für alle Dämpfe die Beziehung

$$\log s = k + 947 \frac{A}{t+c},$$

worin $-c$ wieder die Verdampfungsgrenze (s. o. pag. 730) bedeutet.

76) Aus der Zustandsgleichung der Gase, sei es von VAN DER WAALS, sei es von CLAUSIUS, ergeben sich theoretisch die Beziehungen zwischen P , s , σ und T , worin σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit unter dem Druck des gesättigten Dampfes ist. Die Ableitung, die schon oben pag. 492 mitgetheilt ist, beruht darauf, dass, wenn $p = f(vT)$ die Zustandsgleichung ist

$$P(s - \sigma) = \int_{\sigma}^s f(vT) dv$$

sein muss. Diese Betrachtungen sind fast gleichzeitig von PLANCK⁶⁾ und CLAUSIUS⁷⁾ angestellt worden. CLAUSIUS geht dabei von einer Gleichung aus, welche noch eine unbestimmte Temperaturfunction θ enthält und die die Form hat

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{1}{\theta(v + \beta)^2}.$$

1) ZEUNER, Technische Thermodynamik II, pag. 36.

2) WINKELMANN, WIED. Ann. 9, pag. 217. 1880.

3) SCHUMANN, WIED. Ann. 12, pag. 58. 1881.

4) ANTOINE, Compt. rend. 108, pag. 181. 1889.

5) ANTOINE, Compt. rend. 107, pag. 1143. 1888.

6) PLANCK, WIED. Ann. 13, pag. 535. 1881.

7) CLAUSIUS, WIED. Ann. 14, pag. 279. 692. 1881.

Man erhält aus ihr die drei Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{P}{RT} &= \frac{1}{s - \alpha} - \frac{1}{\theta(s + \beta)^2} \\ \frac{P}{RT} &= \frac{1}{\sigma - \alpha} - \frac{1}{\theta(\sigma + \beta)^2} \\ \frac{P}{RT}(s - \sigma) &= \log \frac{s - \alpha}{\sigma - \alpha} - \frac{1}{\theta} \left(\frac{1}{\sigma + \beta} - \frac{1}{s + \beta} \right).\end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen sind P , s , σ als Functionen von T zu berechnen, wenn für θ eine bekannte Function eingesetzt wird. Die Berechnung ist aber nur auf Umwegen möglich und liefert keine explicite Function zwischen P und T resp. s und T .

Für Kohlensäure setzte CLAUSIUS

$$\theta = \text{const } T^2.$$

Für Aether setzte er

$$\frac{1}{\theta} = AT^{-n} - B,$$

$$\text{wo } A = 15.607, B = 0.0044968, n = 1.19233$$

$$\alpha = 0.0010876 \quad \beta = 0.0006476.$$

Für Wasser setzte er in derselben Formel

$$A = 45.17, B = 0.00737, n = 1.24,$$

$$\alpha = 0.000754, \beta = 0.001815.$$

Die Form der Function θ , welche CLAUSIUS eingeführt hatte, ist willkürlich und hat keine rationale Begründung. Andererseits zeigte es sich aus den Beobachtungen über das MARIOTTE-GAY LUSSAC'sche Gesetz, dass die einfache Formel von VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT,$$

worin a und b Constanten sind, nicht vollkommen ausreicht, sondern dass a und vielleicht auch b jedenfalls von der Temperatur, vielleicht auch vom Druck resp. Volumen abhängen. Da aber bei der obigen Ableitung P , s , σ sich gerade als Functionen von T , a , b ergeben, so ist klar, dass, wenn über die Abhängigkeit der Grössen a und b von der Temperatur Unsicherheiten bestehen, diese sich ganz besonders auf die Ermittlung von P , s , σ als Function von T übertragen. Insofern ist die obige Ableitung bisher nur von theoretischem Interesse, bis über die Zustandsgleichung genügende Sicherheit herrscht (s. w. unten »Ungesättigte Dämpfe«). FITZGERALD¹⁾ hat die CLAUSIUS'sche Form der Zustandsgleichung auf die Ermittlung von P , s , σ für Alkohol nach den Versuchen von RAMSAY und YOUNG angewendet und gute Uebereinstimmung gefunden. SARRAU²⁾ hat die VAN DER WAALS'sche Formel auf Kohlensäure angewendet, nur mit dem Unterschied, dass er statt der Constanten a eine Temperaturfunction einführte

$$a = k e^{-T}.$$

Aehnlich hat v. LAAR³⁾ die CLAUSIUS'sche Zustandsgleichung verändert, indem er die Form derselben annimmt

$$\left[p + \frac{af(t)}{(v + \beta)^2} \right] (v - b) = RT$$

und $f(t) = e^{-\frac{T}{T_1}}$ setzt.

1) FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. 42, pag. 216. 1887.

2) SARRAU, Compt. rend. 101, pag. 994, 1145. 1895.

3) v. LAAR, Ostw. Zeitschr. 11, pag. 433. 1893.

V. Beziehungen zwischen Dampfdrucken und Temperaturen bei verschiedenen Substanzen.

a) Formeln von DALTON, DÜHRING, RAMSAY und YOUNG.

77) Der erste Versuch, eine Beziehung zwischen verschiedenen Flüssigkeiten in Bezug auf ihre Siedetemperaturen bei verschiedenen Drucken aufzustellen, rührt, wie oben (pag. 702) erwähnt, von DALTON her. Sein Gesetz hat, wie oben (pag. 708) gezeigt, in manchen Fällen angenäherte Gültigkeit. Es sagt aus: wenn für einen Stoff *A* die normale Siedetemperatur ϑ' ist, für einen anderen Stoff *B* aber t' die normale Siedetemperatur ist, und wenn bei einem anderen bei beiden gleichen Druck ϑ und t die Siedetemperaturen sind, so ist nach DALTON

$$\vartheta - \vartheta' = t - t'$$

also

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - t'} = 1$$

für alle Flüssigkeiten. Für homologe Säuren z. B. gilt dieses Gesetz bei Drucken, die über eine Atmosphäre nicht hinausgehen. Allgemein ist es unrichtig.

78) Eine Verallgemeinerung des DALTON'schen Gesetzes ist das Gesetz von DÜHRING¹⁾, welches aussagt, dass für zwei solche Flüssigkeiten *A* und *B* die Differenzen $\vartheta - \vartheta'$ und $t - t'$ nicht gleich sind, sondern dass die eine ein vielfaches von der anderen ist, welches nur von der Natur von *A* und *B* abhängt. Es ist also

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - t'} = q,$$

wo *q* eine Constante ist; die specifischer Faktor genannt wird. Nimmt man als Substanz *B* Wasser an, so wird, da $t' = 100$ ist

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - 100} = q.$$

DÜHRING hat für eine grosse Reihe von Substanzen die Grössen *q* bezogen auf Wasser als Einheit berechnet. Sie bewegen sich zwischen 0.522 (bei Kohlensäure) bis zu 2.292 (bei Schwefel). Das Gesetz von DÜHRING hat vielfache Anfechtungen gefunden. Es scheint aber in vielen Fällen einen einfachen und genügenden Ausdruck der Thatsachen zu geben. Ob es sich rationell begründen lässt, ist eine noch nicht in Angriff genommene Frage.

79) Eine andere sehr allgemein sich bestätigende Beziehung zwischen den Siedetemperaturen haben RAMSAY und YOUNG gefunden²⁾. Sind T_A und T_A' für einen Stoff *A* die Siedetemperaturen bei zwei verschiedenen Drucken *P* und *P'* und sind bei denselben Drucken für einen Stoff *B* die Siedetemperaturen T_B und T_B' und bezeichnet man das Verhältniss $\frac{T_A}{T_B}$ mit *R*, und $\frac{T_A'}{T_B'}$ mit *R'*, so ist

$$R' = R + c(T_B' - T_B).$$

Die Grössen $R' - R$ wachsen also proportional der Temperaturdifferenz bei dem Normalkörper $T_B' - T_B$. Die Grösse *c* ist im Allgemeinen sehr klein. Die Grösse *c* wird gleich Null, bei Chlorbenzol und Brombenzol und bei den 28 von SCHUMANN untersuchten Estern. Dann wird also

¹⁾ DÜHRING, Rationelle Grundgesetze etc., pag. 20. 1878.

²⁾ RAMSAY und YOUNG, Phil. mag. (5) 21, pag. 33; 22, pag. 37. 1886; s. DÜHRING, WIED. Ann. 52, pag. 556. 1894.

$$R' = R \quad \text{d. h.} \quad \frac{T_A'}{T_B'} = \frac{T_A}{T_B},$$

also auch

$$\frac{T_A' - T_A}{T_B' - T_B} = \frac{T_A}{T_B} = q.$$

In diesem Falle erhält man also das DÜHRING'sche Gesetz. Als Probe für diese Beziehung von RAMSAY und YOUNG können folgende Zahlen gelten, die aus den Beobachtungen von RICHARDSON¹⁾ sich ergeben. In diesen sind T_x die Siedetemperaturen der betreffenden Substanz bei dem angegebenen Druck, T_w die des Wassers bei demselben Druck. Die Grössen $\frac{T_x}{T_w}$ wachsen langsam linear mit der Temperatur und c ist der Coëfficient dieses Wachstums.

Werthe von $R \left(= \frac{T_x}{T_w} \right)$ für

| Druck | Methylalkohol | Aethylalkohol | Propylalkohol | Isobutylalkohol | Isoamylalkohol |
|-------|---------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|
| 50 mm | | 0.4974 | 1.0064 | 1.0334 | 1.0964 |
| 100 „ | 0.9059 | 0.9455 | 1.0021 | 1.0311 | 1.0918 |
| 150 „ | 0.9079 | 0.9454 | 1.0018 | 1.0292 | 1.0911 |
| 250 „ | 0.9076 | 0.9435 | 0.9997 | 1.0262 | 1.0890 |
| 250 „ | 0.9096 | 0.9439 | 1.0000 | 1.0264 | 1.0884 |
| 300 „ | 0.9094 | 0.9429 | 0.9983 | 1.0261 | 1.0860 |
| 350 „ | 0.9090 | 0.9430 | 0.9977 | 1.0261 | 1.0849 |
| 400 „ | 0.9095 | 0.9424 | 0.9966 | 1.0247 | 1.0830 |
| 450 „ | 0.9101 | 0.9431 | 0.9953 | 1.0237 | 1.0837 |
| 500 „ | 0.9101 | 0.9434 | 0.9958 | 1.0225 | 1.0824 |
| 550 „ | 0.9100 | 0.9427 | 0.9926 | 1.0225 | 1.0818 |
| 600 „ | 0.9099 | 0.9414 | 0.9911 | 1.0215 | 1.0810 |
| 650 „ | 0.9097 | 0.9418 | 0.9911 | 1.0206 | 1.0805 |
| 700 „ | 0.9093 | 0.9418 | 0.9903 | 1.0205 | 1.0804 |
| 750 „ | 0.9100 | 0.9425 | 0.9909 | 1.0204 | 1.0810 |
| $c =$ | 0.0007 | 0.0009 | 0.0025 | 0.0022 | 0.0025 |

Werthe von $R \left(= \frac{T_x}{T_w} \right)$ für

| Druck | Ameisensäure | Essigsäure | Propionsäure | Isobuttersäure | Isovalsäure |
|-------|--------------|------------|--------------|----------------|-------------|
| 50 mm | 0.9766 | 1.0314 | 1.1083 | 1.1794 | 1.2111 |
| 100 „ | 0.9852 | 1.0333 | 1.1078 | 1.1463 | 1.2082 |
| 150 „ | 0.9880 | 1.0366 | 1.1090 | 1.1432 | 1.2083 |
| 200 „ | 0.9897 | 1.0380 | 1.1087 | 1.1411 | 1.2054 |
| 250 „ | 0.9930 | 1.0407 | 1.1089 | 1.1434 | 1.2051 |
| 300 „ | 0.9945 | 1.0434 | 1.1072 | 1.1433 | 1.2049 |
| 350 „ | 0.9970 | 1.0440 | 1.1081 | 1.1441 | 1.2030 |
| 400 „ | 0.9994 | 1.0447 | 1.1082 | 1.1446 | 1.2039 |
| 450 „ | 1.0017 | 1.0457 | 1.1098 | 1.1452 | 1.2039 |
| 500 „ | 1.0022 | 1.0462 | 1.1098 | 1.1442 | 1.2037 |
| 550 „ | 1.0015 | 1.0470 | 1.1096 | 1.1441 | 1.2037 |
| 600 „ | 1.0027 | 1.0483 | 1.1089 | 1.1435 | 1.2032 |
| 650 „ | 1.0022 | 1.0491 | 1.1082 | 1.1438 | 1.2026 |
| 700 „ | 1.0033 | 1.0507 | 1.1079 | 1.1433 | 1.2032 |
| 750 „ | 1.0043 | 1.0526 | 1.1091 | 1.1439 | 1.2050 |
| $c =$ | 0.0047 | 0.0040 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0013 |

1) RICHARDSON, Journ. chem. Soc. 49, pag. 761. 1886.

b) Theorie der übereinstimmenden Zustände von VAN DER WAALS.

80) In der Abhandlung über mechanische Wärmetheorie (s. pag. 493) ist gezeigt worden, wie sich aus der Gleichung von VAN DER WAALS ergibt, dass übereinstimmende Zustände einer Substanz diejenigen sind, bei denen ihre reducirten Drucke ε , ihre reducirten Temperaturen m , ihre reducirten Volumina n einander gleich. Die reducirten Bestimmungsstücke waren die Verhältnisse der betreffenden Grössen zu den kritischen. Es war also, wenn mit ϑ , π , φ wieder kritische Temperatur, kritischer Druck, kritisches Volumen bezeichnet werden.

$$\varepsilon = \frac{p}{\pi}, \quad m = \frac{T}{\vartheta}, \quad n = \frac{v}{\varphi}.$$

Speziell für gesättigten Dampf sei E der reducirte Druck und n_1 und n_2 das reducirte Volumen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf. Dann ergaben sich aus der VAN DER WAALS'schen Betrachtung folgende Beziehungen:

1) Die Curve, welche die Beziehung des reducirten gesättigten Dampfdruckes zur reducirten Temperatur darstellt, ist für alle Flüssigkeiten dieselbe. RAMSAY und YOUNG¹⁾ nennen diese Curve die orthometrische Curve. Daraus folgt: Bei gleichen reducirten Temperaturen sind die reducirten Drucke für alle Substanzen gleich.

2) Die reducirten Molekulare volumina des gesättigten Dampfes ebenso wie die der Flüssigkeit sind bei gleichen reducirten Temperaturen einander gleich für alle Substanzen.

Statt der reducirten Temperaturen kann man auch die reducirten Drucke in \mathcal{Z} einführen.

81) Uebrigens hat schon VAN DER WAALS²⁾ gezeigt, dass man auch aus der CLAUDIUS'schen Form der Zustandsgleichung dieselben Schlüsse ziehen kann, und KAMMERLING-ONNES, der eine allgemeine Form der Zustandsgleichung aufgestellt hat, fand dieselben Schlüsse wieder. Es ist nämlich seine allgemeine Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - rm)\chi\left(\frac{m}{v}\right) = RT,$$

in welcher m das Volumen der Moleküle in der Volumeneinheit, r eine Zahl und χ eine für alle Körper gleiche Function ist. Dass sich daraus eine Theorie der übereinstimmenden Zustände ableiten lässt, zeigte KAMMERLING ONNES³⁾ auf folgende Weise. Es wird nämlich rm , dividirt durch das kritische Volumen φ , eine, für alle Körper gleiche Constante C . Ebenso wird $\frac{r m R \vartheta}{\alpha}$ eine für alle Körper gleiche Constante C'' und $\frac{r^2 m^2 \pi}{\alpha}$ wird ebenfalls eine stets gleiche Constante C''' . Wenn man nun den reducirten Druck ε , die reducirte Temperatur m , das reducirte Volumen n einführt, so wird die Zustandsgleichung

$$\left(\varepsilon + \frac{C^2}{C''^2 n^2}\right)(n - C)\chi\left(\frac{C}{rn}\right) = \frac{C'' C}{C'} m,$$

welche also auch nur Constanten enthält, die für alle Körper gleich sind.

82) Weiter zeigte P. CURIE⁴⁾, dass man aus der VAN DER WAALS'schen Gleichung nicht bloss dann eine allgemein gültige Gleichung bekommt, wenn man die

1) RAMSAY und YOUNG, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 237, 433. 1887.

2) VAN DER WAALS, Continuität, pag. 129.

3) KAMMERLING-ONNES, k. Ak. von Vetensch. 1881, 45; Beibl. 5, pag. 718.

4) CURIE, Arch. Gen. 26, pag. 13. 1893.

kritischen Bestimmungsstücke als Einheiten nimmt, sondern auch, wenn man beliebige Grössen $p_0 v_0 T_0$ als Einheit nimmt. Setzt man in der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$b = Bv_0, \quad a = Ap_0 v_0^2, \quad R = \frac{Cp_0 v_0}{T_0},$$

worin v_0, p_0, T_0 beliebige Volumina, Drucke, Temperaturen seien, ABC reine Zahlen sind, setzt man ferner

$$\frac{p}{p_0} = N_p, \quad \frac{v}{v_0} = N_v, \quad \frac{T}{T_0} = N_T,$$

so wird die reducirte Form

$$N_p = \frac{CN_T}{N_v - B} - \frac{A}{N_v^2},$$

die also auch nur Zahlenconstanten enthält. Die VAN DER WAALS'sche Form ist ein specieller Fall davon.

Aehnliche Betrachtungen hat NATANSON¹⁾ angestellt.

83) Prüfungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände hat schon VAN DER WAALS an dem damals bekannten Material ausgeführt (s. o. pag. 494).

Eine sehr interessante Bestätigung des VAN DER WAALS'schen Theorem's lieferten die Untersuchungen von CAILLETET und MATHIAS über die Dichtigkeiten der gesättigten Dämpfe, welche von ihnen wie oben pag. 724 gezeigt, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Formeln dargestellt wurden.

MATHIAS²⁾ zeigte nun, dass man diese Dichtigkeit, wenn man $\frac{T}{\vartheta} = m$ setzt, wo m die reducirte Temperatur ist, durch folgende Formeln nach den Beobachtungen darstellen kann.

$$\text{Kohlensäure} \quad \delta = 1.285 (1 - m - 2 \cdot 0.565 \sqrt{1 - m + 0.5994^2})$$

$$\text{Stickoxydul} \quad \delta = 1.169 (1 - m - 2 \cdot 0.562 \sqrt{1 - m + 0.580^2})$$

$$\text{Aethylen} \quad \delta = 0.5305(1 - m - 2 \cdot 0.548 \sqrt{1 - m + 0.589^2}).$$

Die Klammergrössen erweisen sich also für alle 3 Stoffe gleich, womit das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Dichten bewiesen ist. Allgemein ist also die Dichte eines gesättigten Dampfes bei irgend einer Temperatur T , wenn $\frac{T}{\vartheta} = m$ gesetzt wird,

$$\delta = A(1 - m - 2 \cdot 0.565 \sqrt{1 - m + 0.579^2}).$$

84) O. MASSON³⁾ hat empirisch aus den Beobachtungen folgende Regel aufgestellt. Werden flüssige Verbindungen einer und derselben Gruppe bei Temperaturen gleicher Dampfspannungen verglichen, so sind die specifischen Volumina dem Molekulargewicht umgekehrt und der absoluten Temperatur direkt proportional. Ist also w_T das Molekularvolumen bei der Temperatur T , so soll

$$\frac{w_T}{T} = \text{const} = c$$

sein. Eben dasselbe gilt für den Dampfzustand. Ist w_T' das Molekularvolumen im Dampfzustand, so ist

$$\frac{w_T'}{T} = \text{const}$$

¹⁾ NATANSON, Compt. rend. 109, pag. 855, 890. 1889.

²⁾ MATHIAS, Compt. rend. 112, pag. 35. 1891.

³⁾ MASSON, Phil. mag. (5) 30, pag. 413. 1890.

Ebenso fand er, dass das Produkt aus dem Molekulargewicht μ der Verdampfungswärme ρ und der absoluten Temperatur T bei allen Körpern für gleichen Druck constant ist.

$$\left(\frac{\mu \rho}{T}\right)_{p=\text{const}} = \text{const.}$$

So ist nach dem Versuche von RAMSAY und YOUNG für

| | $\frac{\mu \rho}{T}$ | | $\frac{\mu \rho}{T}$ |
|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Chloroform . . . | 19·57 | Chloräthyl . . . | 22·55 |
| Jodoform . . . | 20·66 | Jodäthyl . . . | 21·18 |

YOUNG¹⁾ zeigte, dass diese Beziehungen mit den WAALS'schen Theorien nur dann verträglich sind, wenn die kritischen Drucke nahezu gleich sind.

85) Eine sehr ausführliche Prüfung des Gesetzes der correspondirenden Temperaturen, Drucke und Volumina nahm S. YOUNG²⁾ an dem grossen Material von Beobachtungen vor, welches er theils in Verbindung mit RAMSAY, theils allein zusammengebracht hatte und das in den weiter unten stehenden Tabellen enthalten ist. Die Substanzen, die der Prüfung unterworfen wurden, waren mit ihren kritischen Constanten zusammengestellt folgende:

| Substanz | Formel | Krit. Temp. ϑ | | Krit. Temp. π in mm Hg | Krit. Volumen φ in <i>con</i> von 1 gr von 1 Grm.-Mol. | |
|---------------------------|---|-------------------------|--------|-------------------------------|---|-------------|
| | | in C° | abs. | | von 1 gr | 1 Grm.-Mol. |
| Fluorbenzol | C ₆ H ₅ Fl | 286·55 | 559·55 | 33912 | 2·43 | 233 |
| Chlorbenzol | C ₆ H ₅ Cl | (360) | (633) | (33911) | (2·34) | (262) |
| Brombenzol | C ₆ H ₅ Br | (397) | (670) | (33912) | (1·76) | (275) |
| Jodbenzol | C ₆ H ₅ J | (448) | (721) | (33912) | (1·47) | (298) |
| Benzol | C ₆ H ₆ | 288·5 | 561·5 | 36395 | 2·82 | 219 |
| Kohlenstofftetrachlorid . | CCl ₄ | 283·15 | 556·15 | 34180 | | |
| Zinnchlorid | SnCl ₄ | 318·7 | 591·7 | 28080 | | |
| Aether | (C ₂ H ₅) ₂ O | 194·4 | 467·4 | 27060 | | |
| Methylalkohol | CH ₃ OH | 240·0 | 513·0 | 59760 | | |
| Aethylalkohol | C ₂ H ₅ OH | 243·1 | 516·1 | 47850 | | |
| Propylalkohol | C ₃ H ₇ OH | 263·7 | 536·7 | 38120 | | |
| Essigsäure | CH ₃ CO OH | 321·6 | 594·6 | 43400 | 2·46 | 147 |

Die eingeklammerten Werthe sind nicht beobachtet, sondern berechnet. Als Vergleichsubstanz nahm YOUNG Fluorbenzol an, weil bei diesem alle Werthe bis zur kritischen Temperatur beobachtet wurden. Die oben pag. 494 angeführten Sätze von VAN DER WAALS verlangen nun folgendes:

I. Sind π_1 und ϑ_1 die kritischen Drucke und Temperaturen für die Normalsubstanz (Fluorbenzol) und π und ϑ dieselben für eine andere Substanz, und bezeichnet man das Verhältniss eines beliebigen Druckes p_1 der Normalsubstanz zum kritischen Druck π_1 mit E_1 , das entsprechende Temperaturverhältniss $\frac{T_1}{\vartheta_1}$ mit m_1 , und für einen anderen Körper $\frac{p}{\pi}$ mit E und $\frac{T}{\vartheta}$ mit m , so sind diejenigen Drucke p der Substanz, für welche $E = E_1$ ist, correspondirende Drucke und diejenigen Temperaturen T , für welche $m = m_1$ ist, correspondirende Temperaturen. Es wird also zuerst verlangt, dass die den correspondirenden Drucken entsprechenden Temperaturen auch correspondirende Temperaturen sind, oder in Zeichen, wenn

1) YOUNG, Phil. mag. (5) 30, pag. 423. 1890.

2) YOUNG, Phil. mag. (5) 33, pag. 153. 1892; Physik. Revue I, pag. 385. 1890.

$$\frac{E}{E_1} = 1$$

ist, so muss auch $\frac{m}{m_1} = 1$ sein.

YOUNG berechnete nun zu den auf einander folgenden Drucken p_1 des Fluorbenzols von 20 mm bis 33912 mm, die entsprechenden reducirten Drucke E_1 , berechnete ferner die diesen correspondirenden Drucke E und ebenso die correspondirenden Temperaturen m_1 und m und prüfte direkt, ob, wenn $\frac{E}{E_1} = 1$ ist, auch $\frac{m}{m_1} = 1$ ist. Es ergab sich $\frac{m}{m_1}$ nicht genau gleich 1 und auch nicht vollständig constant. Vielmehr trat folgendes ein:

1) Bei Chlorbenzol schwankte $\frac{m}{m_1}$ um den Mittelwerth 1·1309 (statt 1) herum mit höchstens 0·2% Abweichung zwischen dem grössten und kleinsten Werth.

2) Bei Brombenzol war ebenso der Mittelwerth 1·1976 (statt 1) mit derselben grössten Abweichung.

3) Bei Jodbenzol war der Mittelwerth 1·2885 (statt 1) mit derselben Abweichung.

4) Bei Benzol nahm $\frac{m}{m_1}$ zu, von 0·9890 bis 1·0035, während die entsprechenden Drucke beim Fluorbenzol in den oben angegebenen Grenzen schwankten.

5. Bei CCl_4 nahm $\frac{m_1}{m}$ zu von 0·9699 bis 0·9939.

6. Bei SnCl_4 nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0679 bis 1·0575.

7. Bei Aether nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 0·8431 bis 0·8353.

8. Bei Methylalkohol nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0127 bis 0·9168.

9. Bei Aethylalkohol nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0494 bis 0·9223.

10. Bei Propylalkohol nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0997 bis 0·9592.

11. Bei Essigsäure nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·1278 bis 1·0626.

86) In derselben Weise wurden auch die übrigen Eigenschaften untersucht. Bezeichnet man also

a) für die Normalsubstanz (Fluorbenzol)

die reducirten Drucke mit E_1 ,

die reducirten, absoluten Temperaturen mit m_1 ,

die reducirten Molekularvolumina im Dampfzustand mit ω_1 ,

die „ „ „ im flüssigen Zustand mit Ω_1 .

b) für eine andre Substanz

die reducirten Drucke mit E ,

die reducirten, absoluten Temperaturen mit m ,

die reducirten Molekularvolumina im Dampfzustand mit ω ,

die „ „ „ flüssigen Zustand mit Ω ,

so verlangt das Gesetz der correspondirenden Temperaturen, dass wenn

$$\frac{E}{E_1} = 1 \text{ ist, auch } \frac{m}{m_1} = 1, \quad \frac{\omega}{\omega_1} = 1, \quad \frac{\Omega}{\Omega_1} = 1$$

ist, oder wenn

$$\frac{m}{m_1} = 1 \text{ ist, auch } \frac{E}{E_1} = 1, \quad \frac{\omega}{\omega_1} = 1, \quad \frac{\Omega}{\Omega_1} = 1 \text{ ist.}$$

Die wirklichen Verhältnisse sind aber folgende:

A. Wenn $\frac{E}{E_1} = 1$ ist, so variirt, wenn man von kleinen E zu grossen übergeht:

| Substanz | $\frac{m}{m_1}$ | | $\frac{\omega}{\omega_1}$ | | $\frac{\Omega}{\Omega_1}$ | |
|---|-----------------|--------|---------------------------|-------|---------------------------|--------|
| | von | bis | von | bis | von | bis |
| C ₆ H ₅ Cl | 1·1309 | | 1·137 | | 1·1246 | |
| C ₆ H ₅ Br | 1·1976 | | 1·189 | | 1·1802 | |
| C ₆ H ₅ J | 1·2885 | | 1·282 | | 1·2772 | |
| C ₆ H ₆ | 0·9890 | 1·0035 | 0·946 | | 0·9439 | |
| CCl ₄ | 0·9699 | 0·9939 | 0·969 | 1·017 | 1·0173 | 1·0248 |
| SnCl ₄ | 1·0679 | 1·0575 | 2·282 | | 1·2700 | 1·2910 |
| (C ₂ H ₅) ₂ O | 9·8431 | 0·8353 | 1·035 | | 1·0319 | 1·0456 |
| CH ₃ OH | 1·0127 | 0·9168 | 0·533 | 0·473 | 0·4317 | 0·4172 |
| C ₂ H ₅ OH | 1·0494 | 0·9223 | 0·706 | 0·625 | 0·6307 | 0·6058 |
| C ₃ H ₇ OH | 1·0997 | 0·9592 | 0·903 | 0·836 | 0·8198 | 0·7937 |
| CH ₃ COOH | 1·1278 | 1·0626 | 0·545 | 0·631 | 0·6342 | |

B. Wenn $\frac{m}{m_1} = 1$ ist, so variirt, wenn man vom kleinen m_1 zum grossen übergeht

| Substanz | $\frac{E}{E_1}$ | | $\frac{\omega}{\omega_1}$ | | $\frac{\Omega}{\Omega_1}$ | |
|---|-----------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|--------|
| | von | bis | von | bis | von | bis |
| C ₆ H ₅ Cl | 0·998 | 1·007 | 1·139 | | 1·1245 | |
| C ₆ H ₅ Br | 0·987 | 1·007 | 1·194 | | 1·1800 | |
| C ₆ H ₅ J | 0·985 | 1·007 | 1·285 | | 1·2773 | |
| C ₆ H ₆ | 1·338 | 1·073 | 0·842 | 0·940 | 0·9479 | |
| CCl ₄ | 1·460 | 1·008 | 0·828 | 1·401 | 1·0266 | |
| SnCl ₄ | 0·706 | 0·828 | 1·336 | 1·262 | 1·2657 | 1·2913 |
| (C ₂ H ₅) ₂ O | 0·705 | 0·798 | 1·101 | 1·025 | 1·0284 | 1·0983 |
| CH ₃ OH | 0·359 | 1·762 | 1·244 | 0·484 | 0·409 | |
| C ₂ H ₅ OH | 0·201 | 1·411 | 2·076 | 0·648 | 0·6044 | 0·5900 |
| C ₃ H ₇ OH | 0·099 | 1·124 | 2·678 | 0·866 | 0·772 | |
| CH ₃ COOH | 0·476 | 1·280 | 0·894 | 0·631 | 0·623 | |

87) Wenn man daher den Zahlen von RAMSAY und YOUNG resp. denen von YOUNG allein nur etwas trauen kann, so erweist sich das Gesetz der correspondirenden Zustände als auch nicht angenähert gültig, wenigstens nicht für solche Stoffe, deren chemische Constitution sehr verschieden ist. Es würde daraus folgen, dass die wahre Zustandsgleichung nicht eine solche Form haben kann, dass sie bei Einführung der reducirten Bestimmungsstücke nur Zahlenconstanten enthält, sondern sie würde noch Constanten behalten müssen, die von der Natur der Substanz abhängig sind, resp. sogar Functionen von Druck und Volumen. Uebrigens spielt offenbar bei allen untersuchten Substanzen die Thatsache eine

Rolle, dass die Moleküle bei hohen Drucken nicht mehr einfache, sondern 2, 3fache etc. sind. Auf diesen Umstand, der aus den unten angeführten Berechnungen von BATTELLI direkt hervorgeht, nimmt die VAN DER WAALS'sche Formel keine Rücksicht. Auch ist das offenbar eine Eigenschaft, von der man sich die Materie auch frei denken könnte. Sie würde also nur als eine Correction in die Zustandsgleichung eingehen, die selbst wiederum nur eine Art idealen Zustandes darstellen werden. GRAETZ.

Gesättigte Dämpfe. Zahlenmaterial über Spannung und specifisches Volumen gesättigter Dämpfe.

Vorbemerkung.

In diesem Aufsatz ist das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial zusammengestellt, welches über die Druck- und Dichteverhältnisse der gesättigten Dämpfe vorhanden ist. Arbeiten von Bedeutung sind alle aufgenommen. Als werthlos erkanntes und überholtes Material ist fortgelassen worden, höchstens ist die Literatur dafür citirt. Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, wie viel in diesem Gebiet nach den sorgfältigen Arbeiten von REGNAULT, RAMSAY und YOUNG und BATTELLI noch zu leisten ist, bevor wir eine eingehende Kenntniss der gesättigten Dämpfe aller einigermaassen wichtigen Substanzen erhalten.

Die Drucke sind immer in *mm* Quecksilber angegeben, bei einigen Beobachtern auch in Atmosphären. Die specifischen Volumina *s* der gesättigten Dämpfe sind durchweg in *ccm* pro 1 *gr* Substanz aufgeführt. Es ist stets -- bis auf 2 Fälle -- der Verlauf von *s* mit der Temperatur *t*, nicht mit dem Dampfdruck *P* angegeben. Aus den Angaben über den Dampfdruck in seiner Abhängigkeit von der Temperatur kann man zu jedem *t* auch das zugehörige *P* finden. Der reciproke Werth des specifischen Volumens *s* ist die (absolute) Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes (Wasser = 1). Es ist δ auch gleich dem Gewicht in *gr* von 1 *ccm* des gesättigten Dampfes. Hat der gesättigte Dampf die Temperatur *t* und die Spannung *P* (*mm* Hg), so hat 1 *ccm* Luft unter denselben Verhältnissen das Gewicht

$$\delta_l = \frac{0.001293}{(1 + \alpha t)} \frac{P}{760} \text{ gr.}$$

Das Verhältniss $\frac{\delta}{\delta_l}$ ist die Dampfdichte *l* des gesättigten Dampfes (bezogen auf Luft).

Multiplicirt man die auf Luft bezogenen Dampfdichten mit 28.9, so erhält man die Dampfdichte λ des gesättigten Dampfes, bezogen auf *H* = 1.

Sowohl die Grössen *l*, wie die Grössen λ sind in einigen Tabellen angegeben.

Multiplicirt man endlich das specifische Volumen *s* des gesättigten Dampfes mit dem Molekulargewicht μ , so erhält man das Molekularvolumen $\tilde{\omega}$ des gesättigten Dampfes (d. h. das Volumen von 1 Grammmolekül), welches auch in einigen Tabellen angeführt ist.