

Apparate ebenso vornehmen und die dabei stattfindenden Volumverhältnisse anschaulich machen. Sehr geeignet sind Kohlenoxyd und Aethylengas. Um das Kohlensäureanhydrit aufzufangen, schaltet man hinter *C* noch ein Rohr mit Natronkalk nebst Chlorcalcium ein. Dann kann man es durch gute Regulirung des Sauerstoffzufflusses ebenfalls dahinbringen, dass kein überschüssiges Gas aus *D* entweicht. Das Volum des gebundenen Kohlensäureanhydrits kann nachträglich durch Uebersättigung des Natronkalks mit concentrirter Salzsäure in einer passenden Entbindungsflasche zur Anschauung gebracht werden.

Schliesslich ist zu bemerken, dass der Apparat auch ziemlich gute calorische Bestimmungen zulässt, indem man die Temperaturerhöhung des Kühlwassers ermittelt. Selbstverständlich muss das Wasser gut gemischt werden, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man den Apparat herausnimmt und den mit einer Glasplatte bedeckten Cylinder einige Male umkippt.

Osnabrück, den 15. October 1876.

437. Friedrich C. G. Müller: Ueber die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes.

(Eingegangen am 23. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Thatsache, dass Kochsalzlösung durch Einleiten von Wasserdämpfen gewöhnlichen Druckes mehrere Grade über 100° erwärmt wird, wurde von mir bereits im Jahre 1870 flüchtig constatirt und in der Beschreibung meines Vorlesungsapparates zur Condensation des Ammoniak¹⁾ erwähnt.

Erst kürzlich wurde ich auf das Paradoxe dieser Erscheinung aufmerksam und wiederholte das Experiment im Zweifel, ob sich die früher gemachte Angabe bestätigen würde. Ich konnte mir nicht vorstellen, wie Dampf von 100° eine wässerige Salzlösung, also einen Körper, mit dem er sich nicht chemisch verbindet, über seine Eigen-

¹⁾ Da dieser Apparat mehrfach im Gebrauche ist, bemerke ich in Bezug auf denselben, dass er durch die Hahnöffnung jederzeit von Neuem gefüllt werden kann. Man schiebt in die Höhlung einen kleinen Kork, welcher ähnlich den Luftpumpenhähnen, zwei von den Stirnflächen auf die Seiten mündende Durchbohrungen hat. Die genau gegenüberstehenden seitlichen Ausgänge der Durchbohrungen müssen auf die Oeffnungen in der Höhlung passen. Dann leitet man durch die nach dem Condensationsgefäss ausgehende Bohrung trockenes Ammoniak bis zur Sättigung. Diese Füllung lässt sich zweckmässig in der Vorlesung ausführen. Auch Alkohol kann auf demselben Wege in den Apparat gebracht werden. Ich benutze noch immer das erste Exemplar, welches also 6 Jahre im Gebrauche ist. Es möge noch erwähnt sein, dass das innere Rohr thunlichst eng sein muss, sonst findet durch dasselbe beim Gebrauche leicht ein Uebersteigen von Flüssigkeit statt.

temperatur sollte erwärmen können. Die Versuche bestätigten aber doch die frühere Beobachtung. Alle von mir untersuchten Salzlösungen wurden bis nahe zu ihrem Siedepunkt erhitzt. Ganz vorzüglich eignet sich Chlorcalciumlösung; ich hatte Lösungen verschiedener Concentration, welche durch Wasserdampf von 100° auf 103° , 121.5° , 125° , 147.5° gebracht wurden, ihre respectiven Siedepunkte waren 104° , 122.5° , 127° , 150.5° . Concentrirte Lösungen von SO_4Na_2 , NaCl , NO_3K mit den Siedepunkten 104.5° , 110° , 114.5° erwärmte Wasserdampf auf 104° , 109° , 112.5° . Eine alkoholische Lösung von essigsauerm Kalium mit dem Siedepunkte 87° wurde durch Alkoholdämpfe von 78.3° auf 84° erhitzt.

Eine andere, sehr einfache Methode, dieselbe Thatsache zu constatiren, besteht darin, dass man ein Thermometer mit der Salzlösung, z. B. CaCl_2 -Lösung, befeuchtet und in Wasserdampf bringt, nachdem man dasselbe zuvor über der Flamme auf 100° erwärmt hat, damit das sich an der kälteren Kugel niederschlagende Wasser das Salz nicht fortspült. Das so vorbereitete Thermometer zeigt nicht 100° , sondern den Siedepunkt der Lösung, mit der es befeuchtet wurde. Es fällt indessen nach und nach auf 100° , indem sich fortwährend auf demselben Wasser verdichtet, welches abtropft und somit das Salz fortspült. Folgender interessante Vorlesungsversuch macht einem ganzen Auditorium die in Rede stehende Thatsache anschaulich. Man füllt ein Probirgläschen zu einem Drittel mit Wasser, befeuchtet es mit concentrirter CaCl_2 -Lösung und erhitzt es über einer Flamme zum Sieden. Darauf steckt man das Röhrchen in den Dampfraum eines Kolbens mit siedendem Wasser. Als bald beginnt ein heftiges Sieden im Röhrchen, welches etwa eine Minute anhält und durch Einstreuen von einigen Sandkörnchen befördert werden kann. Natürlich wird auch hier durch abtropfendes Wasser das Salz abgespült. Sehr gut eignet sich Kochsalzlösung bei diesem Versuch. Es umgiebt sich dann das Röhrchen beim Vorwärmen mit einer Salzkruste. Beim Eintauchen beginnt deshalb das Kochen nicht sofort, weil bei der Auflösung der Kruste Wärme gebunden wird, was übrigens ganz lehrreich ist.

Die Deutung der durch die mitgetheilten Versuche festgestellten, auf den ersten Blick paradoxen Thatsache wird jedem, der den Verlauf des Versuches genauer beobachtet, sofort an die Hand gegeben. Salzlösungen von 100° absorbiren Wassergas von 100° und dadurch wird die Temperatur erhöht, ähnlich wie beim Einleiten von Ammoniakgas in Wasser. Man sieht die Blasen des eingeleiteten Wasserdampfes sich verkleinern, ja ganz verschwinden, auch wenn die Temperatur der Salzlösung bereits einige Grad über 100° liegt. Diese Absorption ist begründet in einer anziehenden Wirkung, welche die Salz-moleküle auf die Wassermoleküle ausüben. Dass die durch Ein-

leiten von Wasserdampf hervorgebrachte Temperatur, wie die obigen Zahlen zeigen, ein wenig unter dem Siedepunkte der betreffenden Lösung liegt, ist auf die abkühlende Wirkung des im Ueberschusse durchstreichenden Dampfes zurückzuführen, weshalb auch bei starkem Dampfströme die Temperatur bis 1° niedriger steht, als bei schwachen.

Die Versuche werfen auch Licht auf eine noch nicht endgültig entschiedene, wenn auch oft discutirte Frage: Hat der aus hochsiedenden Salzlösungen entweichende Dampf die Temperatur der Lösung, oder ist er nur 100° warm? Durch die Versuche und theoretische Entwicklung von Magnus und Wüllner ist die Ansicht allgemein geworden, dass die Dampftemperatur der Temperatur der Lösung nahe kommen muss. Unsere Versuche nöthigen uns, dem zu widersprechen. Wenn der von aussen durch die Flüssigkeit getriebene Wasserdampf von 100° die obige Chlorcalciumlösung auf 147.5° erwärmt, so liegt die Annahme nahe, dass sich der in der Flüssigkeit selbst bildende Dampf ebenso verhält; wir meinen, theoretische Erwägungen und Bedenken durchaus beiseit gelassen, es bildet das Lösungswasser Dampfblasen von 100° , welche zum Theil von der Salzlösung absorbirt werden und dadurch die Temperatur erhöhen. Die weitere experimentelle Prüfung bestätigte aufs schlagendste diese Auffassung. Erstens: Es beginnt das Sieden, d. h. das Aufwallen durch die bis zur Oberfläche aufsteigenden und dort zerplatzenden Dampfblasen, schon unter der Maximaltemperatur und steigt langsam auf dieselbe. Eine bei 126° siedende Chlorcalciumlösung z. B. kocht bei 110° bereits vollständig und die Temperatur steigt in etwa 30 Sekunden auf 126° . Zweitens: Bei schwachem Sieden zeigen hochsiedende Salzlösungen eine höhere Temperatur, als bei heftigem Sieden. Die oben erwähnte Chlorcalciumlösung zeigt bei starkem Sieden nur 126° , bei ganz schwachem Sieden aber 127.5° Siedetemperatur. Am allerdeutlichsten zeigt sich das Gesetz, wenn man unter der lebhaft siedenden Lösung die Flamme fortnimmt; zum höchsten Erstaunen sieht man das Thermometer um 1° bis 1.5° steigen. Der Versuch gelingt bei hoch siedenden CaCl_2 -Lösungen so oft man ihn anstellt; Fehlerquellen sind dabei nicht vorhanden. So unglaublich die Erscheinung an und für sich ist, so steht sie doch in Uebereinstimmung mit den vorhergehenden Experimenten und bestätigt unsere Ansicht auf das schlagendste. Der beim Sieden der Salzlösungen aufsteigende Wasserdampf hat nur eine Temperatur von 100° , wird zum Theil absorbirt und erhöht dadurch die Temperatur der Flüssigkeit; ein starker Dampfstrom wirkt etwas abkühlend. Es spielen also die beim Sieden in der Flüssigkeit aufsteigenden Dampfblasen genau dieselbe Rolle, wie von aussen eingeleiteter Dampf.

Was nun die Versuche von Magnus betrifft, (Pogg. Ann. CXII) so ist zu bedenken, dass jener Forscher sie wegen ihrer geringen

Uebereinstimmung selber nicht für völlig beweisend hält. Es sind auch zwei Fehlerquellen bei der betreffenden Versuchsanordnung: Einmal mussten die aus Metall bestehenden Gefässtheile durch Wärmeleitung eine über 100° liegende Temperatur erhalten, zweitens musste die das Thermometer schützende Röhre durch emporspritzende Salzlösung befeuchtet werden und dadurch, wie das mit Salzlösung befeuchtete Thermometer bei unseren obigen Versuchen, eine erhöhte Temperatur erhalten. Die von Wüllner entdeckte Verminderung der Dampfspannung durch aufgelöste Salze steht den mitgetheilten Thatsachen nicht entgegen, abgesehen davon, dass sicher festgestellte Thatsachen sich überhaupt nicht widersprechen können. Nur die theoretischen Entwicklungen Wüllners führen zu der Annahme, dass der Dampf der Lösung eine erhöhte Temperatur haben müsse. Ich unterlasse für diesmal jegliche theoretische Erörterungen, bemerke aber, dass die Theorie der mitgetheilten Thatsachen grosse Schwierigkeiten bereiten wird.

Ich verweile zum Schluss noch bei einer Thatsache, die bei allen Untersuchungen über die Temperatur der Dämpfe von Salzlösungen störend empfunden wurde, nämlich der Verdichtung von Wasser auf der Thermometerkugel. Diese Verdichtung ist so bedeutend, dass durchschnittlich in 90 Sekunden ein Tropfen von 0.02 Gr. sich ablöst. Selbst wenn das Thermometer vorher über den Siedepunkt des Wassers erhitzt wird, beschlägt es sich nach dem Abkühlen auf 100° mit Wasser, welches herabtropft. Diese Thatsache erklärt sich, wie ich meine, ungezwungen aus den besprochenen Versuchen. Die Glas-moleküle verdichten Wassergasmoleküle, ähnlich wie die Moleküle des gelösten Salzes es thuen. Es ist ja auch die bekannte Thatsache, dass destillirtes Wasser in Glaskolben oft 103° während des Siedens zeigt, auf die anziehende Kraft der Glaswände zurückgeführt. Consequenter Weise muss das Glas der Thermometerkugel ebenso wirken, und thatsächlich beobachten wir das abtropfende condensirte Wasser. Damit gelangen wir aber zu dem gewiss höchst auffälligen Schlusse, dass uns die wahre Temperatur des Wasserdampfes unbekannt ist, vielleicht auch niemals bekannt werden wird. Sie muss nothwendig unter 100° liegen, ja aus Vergleichung mit den Temperaturen eines mit CaCl_2 -Lösung befeuchteten Thermometers, bei dem das Abtropfen nur wenig schneller erfolgt, wird man zur Ueberzeugung geführt, dass die Temperatur des unter normalem Drucke gebildeten Wasserdampfes wohl unter 95° liegt. Die Thermometerkugel freilich wird durch die latente Wärme des sich auf derselben verdichtenden Wasserdampfes auf 100° erwärmt. Wir sind somit auf ein Problem von der grössten Wichtigkeit geführt, welches dem Anscheine nach dem Experimentator wie dem Theoretiker ein weites Feld bietet.

Osnabrück, den 22. Oct. 1876.