

Von geringerem Interesse ist das Verhalten des Corallins beim Schmelzen mit Aetzkali; ich führe dieses nur deshalb an, weil H. Fresenius unter den hierbei entstehenden Reactionsprodukten eines derselben übersehen hat, nämlich die Paraoxybenzoesäure. Durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Schmelze mittelst Aether erhält man reichliche Mengen dieser Säure, welche ich an ihrer Elementarzusammensetzung, ihren Eigenschaften und Salzen erkannte.

Von grösserer Bedeutung ist dagegen die Thatsache, dass Rosolsäure, in absolutem Alkohol gelöst, durch eine alkoholische Lösung von Aetzkali quantitativ herausgefällt wird. Der hierbei entstehende Niederschlag ist dunkelvioletroth gefärbt, die darüberstehende Flüssigkeit besitzt eine kaum wahrnehmbare Färbung.

Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, salzartige Verbindungen der Rosolsäure von constanter Zusammensetzung zu erhalten, was die chemische Untersuchung derselben nicht wenig erschwerte. Ich verspreche mir von obiger Reaction die Möglichkeit zu einer Kaliumverbindung von constanter Zusammensetzung zu gelangen, welche sodann den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Metallverbindungen bilden dürfte. Vielleicht lässt sich dieselbe auch für die Reindarstellung der Rosolsäure verwerthen.

Nachdem nunmehr festgestellt erscheint, dass bei der Bildung des Corallins nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren nicht ein, sondern zwei Körper in nahezu gleichen Mengen gebildet werden, von denen die chemische Zusammensetzung des einen noch völlig unbekannt ist, so kann von einer Deutung dieses Processes vorläufig noch keine Rede sein.

Brünn, Laboratorium der Lehrkanzel für chem Technologie an der k. k. techn. Hochschule.

## 120. L. Pfaundler: Ueber die Temperatur der Dämpfe aus siedenden Salzlösungen.

(Eingangen am 27. Febr.)

Wenn ich auf dieses schon vielfach behandelte Thema zurückkomme, so geschieht es, weil, wie mir scheint, die Ansichten der Fachmänner über dasselbe noch immer nicht ganz geklärt sind. Ich schliesse dies unter Anderem aus den Mittheilungen von Friedr. C. G. Müller in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup>, mit welchen ich mich in mehreren Punkten nicht einverstanden erklären kann.

Bevor ich auf den Kern der Frage eingehe, will ich kurz einige damit im Zusammenhange stehende, von F. C. G. Müller

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, S. 1629 und X, S. 7.

berührte Punkte besprechen. Derselbe erwähnt zunächst die bekannte, mehrfach beobachtete Thatsache, dass Salzlösungen durch Einleiten gesättigten Dampfes von  $100^{\circ}$  C. über  $100^{\circ}$  bis nahe zum Siedepunkte erhitzt werden können. Ich betrachte diese Erscheinung durch die von Kirchhof gezogenen Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie <sup>1)</sup> im Wesentlichen für vollkommen erklärt. Die entstandene Wärmemenge ist das Aequivalent für die verlorene Spannkraft. Ich bemerke nebenbei, dass ich mich vor mehreren Jahren durch Versuche, die ich nicht publicirt habe, überzeugen konnte, dass auch solche Salzlösungen, welche bei  $100^{\circ}$  mit Wasser von  $100^{\circ}$  gemischt Wärme absorbiren, beim Einleiten von Dampf höher erhitzt werden.

Die im Weiteren von F. C. G. Müller entwickelte Ansicht, dass der aus der siedenden Salzlösung aufsteigende Dampf von Anfang an nur  $100^{\circ}$  besitze, ferner die Ansicht, dass dieser Dampf sich der Salzlösung gegenüber wie von aussen zugeführter Wasserdampf verhalte, scheint mir nicht haltbar, die erstere würde allen bisherigen Erfahrungen über das Temperaturngleichgewicht der Körper widersprechen; gegen die letztere ist einzuwenden, dass der Dampf siedender Salzlösungen ein überhitzter ist, während der von aussen zugeführte gesättigt ist, worüber später noch Näheres folgen wird. Am allerwenigsten dürfte die Annahme haltbar sein dass die Temperatur des unter normalen Druck gebildeten Wasserdampfes unbekannt sei und nothwendig unter  $100^{\circ}$ , ja wahrscheinlich unter  $95^{\circ}$  liege.

Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich zur Mittheilung meiner eigenen Ansichten über die Temperatur der Dämpfe siedender Salzlösungen. Ich habe die Grundzüge derselben am 23. September 1875 in der physikalischen Section der Prager Naturforscherversammlung vorgetragen; da sich aber hiervon im Tagblatt dieser Versammlung S. 208 nur ein ganz kurzer Auszug findet, so will ich sie hier veröffentlichen.

1) Der Begriff „gesättigter Dampf“ ist, je nachdem man ihn definirt, ein absoluter oder nur ein relativer.

Definirt man gesättigten Dampf als jenen, welcher für seine Temperatur das Maximum der Spannkraft besitzt, oder, was dasselbe sagen will, jenen Dampf, der die Temperatur besitzt, für welche die vorhandene Spannkraft die höchstmögliche ist, so ist diese Definition unzweideutig, denn es kann nur ein bestimmter Dampfzustand darunter gemeint sein.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. 103, S. 612. (Siehe auch J. Mautier's Abhandlung über die Auflösungswärme der Salze; Chem. Centralbl. 1873, S. 344.)

Geht man aber auf die Bedeutung des Wortes „gesättigt“ zurück so kann man auch definieren: „Gesättigter Dampf ist jener, der aus der Flüssigkeit, aus welcher er entstanden Nichts mehr aufzunehmen vermag.“ Für Dampf, der aus reinem Wasser entstanden, fallen beide Definitionen zusammen. Gegenüber einer Salzlösung aber wird die zweite Definition zu einer relativen. Denn derselbe Dampf, der für eine concentrirte Salzlösung gesättigt ist, ist bei derselben Temperatur für eine verdünnte Lösung des kalten Salzes und noch mehr für reines Wasser überhitzt. Es giebt bei derselben Temperatur im Allgemeinen für jede Salzlösung einen anderen gesättigten Dampf mit anderer Spannung. Bei 760 Mm. entwickelter Dampf von  $100^{\circ}$  ist daher einer Salzlösung gegenüber übersättigt und giebt an dieselbe Wasser ab, indem er sich in relativ gesättigten Dampf verwandelt. Nicht so ein aus der siedenden Salzlösung entwickelter Dampf, derselbe ist relativ gesättigt, kann also an dieselbe Lösung kein Wasser abgeben.

Dieser Sachverhalt ist sicher für die meisten Physiker und Chemiker nichts Neues, er ist, wenn auch mit anderen Worten im Wesentlichen in der Darstellung enthalten, welche z. B. Wüllner in seinem Lehrbuche im Kapitel von der Spannkraft der Salzlösungen gegeben. Neu ist meines Wissens nur mein Vorschlag, die erwähnte Verschiedenheit durch die Bezeichnungen absolut gesättigt und relativ gesättigt auseinander zu halten. Da es kein Salz giebt, welches den Siedepunkt erniedrigt, so ist jeder relativ gesättigte Dampf zugleich ein absolut überhitzter und jeder absolut gesättigte Dampf ein relativ übersättigter.

2) Der Unterschied im Verhalten des Dampfes aus siedendem Wasser und desjenigen einer siedenden Salzlösung gegenüber abkühlenden Wänden lässt sich nun durch eine einfache Rechnung ersichtlich machen. Kommt 1 Grm. bei  $100^{\circ}$  absolut gesättigter Wasserdampf, wie er eben aus siedendem reinem Wasser aufsteigt, mit einem kältern Körper (Gefäßwand, Thermometer) in Berührung, so entsteht daraus Wasser von  $100^{\circ}$  und erst, wenn mehr als 536.5<sup>1)</sup> Wärmeeinheiten entzogen werden, könnte die Temperatur der Körper und des Dampfes unter  $100^{\circ}$  sinken. Es ist daher leicht begreiflich, dass durch einen einigermaassen ergiebigen Dampfstrom die Temperatur  $100^{\circ}$  eingehalten werden kann.

Nicht so beim relativ gesättigten (absolut überhitzten) Dampfe, wie er aus der Salzlösung aufsteigt. Trifft dieser einen kälteren Körper, so muss er beim geringsten Wärmeverlust an Temperatur verlieren und er kann überhaupt nur wenig Wärme abgeben ohne auf  $100^{\circ}$  herab zu sinken.

<sup>1)</sup> 536.5 ist die latente Wärme des Wasserdampfes bei  $100^{\circ}$ .

1 Grm. Wasserdampf von  $108^{\circ}$ , wie er z. B. aus gesättigter, siedender Kochsalzlösung entweicht, kann nur  $8 \times 0.48^1) = 3.84$  Wärmeeinheiten abgeben, um eben auf  $100^{\circ}$  zu sinken, und da ein so geringer Wärmeverlust schwer zu vermeiden ist, so ist es eben schwer Wände und Thermometer höher als auf  $100^{\circ}$  zu erhitzen.

Sorgt man durch die Umhüllung mit schlechten Wärmeleitern dafür, dass der Verlust unter dieser Grenze bleibt, so dauert es dennoch auffallend lange (oft mehrere Stunden) bis die Temperatur im oberen Dampfraume über  $100^{\circ}$  zu steigen beginnt. Auch dies ist leicht zu berechnen. Die Temperatur kann erst dann über  $100^{\circ}$  steigen, wenn das zuerst condensirte Wasser durch den überhitzten Dampf vollends aufgetrocknet ist. Man benöthigt aber zur Auftrocknung von

1 Grm. Wasser von  $100^{\circ}$  mindestens:  $\frac{536.5}{8 \times 0.48} = 139.7$  Grm. auf

$108^{\circ}$  überhitzten Wasserdampfes. Ich sage mindestens, denn dabei wird angenommen, dass aller vorbeiströmende Dampf mit dem Wasser in Berührung komme. Da überdies die Wände (das Thermometer) über  $100^{\circ}$  erhitzt werden müssen, und die Verluste nicht ganz zu vermeiden sein werden, so erklärt sich die von Faraday, Rudberg, Regnault und Magnus beobachtete Thatsache, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen die Temperatur im oberen Dampfraume siedender Salzlösungen nur gleich der des Siedepunktes reinen Wassers ist, und dass es ganz besonders sorgfältiger Vorkehrungen bedarf, um die Dampf-temperatur der Siedetemperatur der Salzlösung zu nähern.

In der That führen diese Physiker die niedere Temperatur des Thermometers auf das sich condensirende Wasser zurück und Regnault <sup>2)</sup> macht darauf aufmerksam, dass unterhalb einer gewissen Zone, wo Wände und Thermometer trocken sind, die Temperatur höher ist, als oberhalb derselben.

Bis hierher wären wir also keiner theoretischen Schwierigkeit begegnet und herrscht wohl Übereinstimmung unter den Physikern.

3) Nun kommt aber die Schwierigkeit, zu erklären, warum das Thermometer auch dann, wenn es gegen das vom Stiel herabrinne Wasser geschützt wird, fast immer noch mit condensirtem Wasser sich bedeckt und warum es, wie es bei einigen Versuchen von Regnault und Magnus gelang, wenn es trocken erhalten wird, doch nie ganz die Temperatur der siedenden Lösung annimmt.

Regnault <sup>3)</sup> hält die Verdampfung an der vergrößerten Oberfläche der emporgeworfenen Flüssigkeitstropfen für die abkühlende Ursache. Allein wie soll der aus der Flüssigkeit eben entstandene

<sup>1)</sup> 0,48 ist die specifische Wärme des Wasserdampfes.

<sup>2)</sup> Poggend. Ann. Bd. XCIII, pag. 549.

<sup>3)</sup> Ebendaselbst pag. 550.

und dieser gegenüber relativ gesättigte Dampf aus den Tropfen derselben Flüssigkeit noch Wasser aufnehmen können? Das ist offenbar nicht möglich. Also kann auch auf diese Weise keine Abkühlung und weiterhin keine Condensation von reinem Wasser erfolgen. Es sollte eher umgekehrt das vorher feuchte Thermometer durch den überhitzten Dampfstrom langsam getrocknet werden.

Ich erlaube mir nun, die Grundzüge einer Hypothese zu entwickeln, welche vielleicht geeignet ist, diese und andere Eigenthümlichkeiten des schwach überhitzten Dampfes zu erklären.

Dampf von  $108^{\circ}$  besteht nicht aus lauter Molekülen von je  $108^{\circ}$ , sondern nur die Mitteltemperatur der Moleküle ist  $108^{\circ}$ . Die einzelnen Moleküle müssen in Folge der Stösse ihre Temperatur innerhalb gewisser Grenzen wechseln. Dampf von  $108^{\circ}$  enthält demnach wahrscheinlich eine beträchtliche Anzahl von Molekülen von  $107^{\circ}$  und  $109^{\circ}$ , etwas weniger von  $106^{\circ}$  und  $110^{\circ}$ , noch weniger von  $105^{\circ}$  und  $111^{\circ}$  u. s. f.

Die Abweichungen nach oben und unten folgen dem Wahrscheinlichkeitsgesetze, wie bei der Dissociation von Dämpfen. Es ist nun durchaus nicht einzusehen, warum die untere erreichbare Temperaturgrenze nicht unter  $100^{\circ}$  hinabreichen sollte. In die Sprache der dynamischen Gastheorie übersetzt, würde das bedeuten, dass durch günstige Zusammenstösse die lebendige Kraft einzelner Moleküle so sehr verringert werden kann, dass zwei oder mehrere solcher sich begegnenden Moleküle sich nicht mehr trennen, dass sie also nicht mehr ihren geradlinigen Weg als Molekül fortsetzen, sondern zu einer Wasserpartikel vereinigt bleiben. Im abgeschlossenen Dampfraume würde natürlich eine solche Wasserpartikel nach kürzerer oder längerer Zeit wiederum durch aufliegende heissere Moleküle zerschellt (zum Verdampfen gebracht) werden, und es würden in gleichen Zeiten gleich viele Wasserpartikel sich bilden, als wieder verdampft werden. Sollte sich aber im „Kampfe um's Dasein“ für diese Wasserpartikeln eine Eigenschaft ergeben, welche ihrer Erhaltung oder ihrem Verbleiben günstiger ist, als denen der heisseren (rascher sich bewegenden) Dampfmoeküle, so könnte es zu einer dauernden Vermehrung (bis zu einer gewissen Grenze) kommen. Solche, der Erhaltung oder dem Verbleiben günstige Eigenschaften lassen sich aber auffinden.

Die Dampfmoeküle bewegen sich nach allen Richtungen, wenn auch vorherrschend in der des Dampfstromes, aber jedenfalls fliegt ein Theil immer wieder auf die nahe Flüssigkeitsoberfläche zurück. Hingegen die Wasserpartikeln folgen der mittleren Stromrichtung aus leicht zu verstehendem Grunde.

Während also aus der siedenden Lösung Moleküle mit der mittleren Temperatur derselben aufsteigen, kehren vorherrschend die heisseren theilweise zurück, die kältsten (in den Wasserpartikeln

enthaltenen) bleiben im Dampf. Das ist eine Quelle der Abkühlung, resp. der Vermehrung condensirten Wassers im Dampf.

Die Wände und die Oberfläche des Thermometers werden von Molekülen und Wasserpartikeln getroffen, allein während die (heisseren) Moleküle zurückprallen, adhären die kälteren Wasserpartikeln und werden auf der Oberfläche vorherrschend. Werden sie auch später durch den Stoss heisserer Moleküle getroffen und verdampft, so ist dies doch, wie leicht einzusehen, eine Quelle der Abkühlung.

Die in einer gewissen Zone oberhalb der Flüssigkeit entstehenden und sich sammelnden Wasserpartikelchen bilden gewissermassen eine dazwischen gelegte Schichte reinen Wassers, die von unten durch die anstossende Menge der heisseren Moleküle zum Verdampfen gebracht wird und nach oben Dampfmoleküle mit der Mitteltemperatur  $100^{\circ}$  entsendet. Da diese Wasserschichte nicht continuirlich, sondern durch viele Zwischenräume getrennt ist, so können zwar immer noch dazwischen hindurch heissere Moleküle durchfliegen, sie müssen aber um so seltener werden, je höher hinauf wir im Dampfraume steigen.

Die Annahme, dass im Dampf, welcher wenig überhitzt, also dem Condensationspunkte nahe ist, eine gewisse Menge Wasserpartikel vorhanden sei, ist vielleicht geeignet, auch einige andere Eigenschaften solchen Dampfes zu erklären, die sich als Abweichungen vom Gesetze Mariotte-Gay-Lussac, vom diathermanen Verhalten stärker überhitzter Dämpfe u. dergl. darstellen. Auch die von Regnault<sup>1)</sup> besprochenen Erscheinungen an Dämpfen, die mit Gasen gemengt stets die Neigung zeigen, unter Benetzung fester Körper unter den Sättigungsgrad zu sinken (überhitzte Dämpfe zu werden) bis ein Ueberschuss von Wasser zugegen ist, dürfte mit dem besprochenen Gegenstande im Zusammenhange stehen. Vielleicht ist es auch möglich, auf diesem Wege die Brücke zwischen flüssigem und gasförmigem Zustande in analoger Weise herzustellen, wie ich dies für den Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand jüngst versucht habe<sup>2)</sup>.

Innsbruck, 25. Februar 1877.

„Nachschrift. Nachdem dieser Artikel abgesendet war, kam mir in darauf erschienenen dritten Hefte dieses Jahrgangs Hr. Wüllner's Abhandlung zur Kenntniss, in welcher bereits die wichtigsten Bedenken gegen mehrere Ansichten von Friedr. C. G. Müller ausgesprochen sind. Ich constatire daher hier für diese Punkte meine volle Uebereinstimmung mit Hr. Wüllner's Widerlegungen. Der Hauptinhalt meiner obigen Mittheilung ist von dieser Controverse unabhängig“.

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. XCII, 564—566.

<sup>2)</sup> Ueber das Wesen des weichen oder halbflüssigen Aggregatzustandes; Sitzb. d. der Wiener Akademie Bd. LXXII, Märzheft.