

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Gesammelte Werke

Schriften vermischten Inhalts

Hertz, Heinrich

Vaduz/Liechtenstein, 1987

9. Über den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes

[urn:nbn:de:bsz:31-269592](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-269592)

9. Über den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes.

Aus WIEDEMANN'S Annalen der Physik und Chemie, Bd. 17, S. 193—200, 1882.

Die folgenden Bestimmungen des Druckes, welchen der gesättigte Quecksilberdampf ausübt, wurden aus Anlaß und im Verlaufe der soeben beschriebenen Versuche¹⁾ über die Verdunstung angestellt. Bei der Berechnung der letzteren benutzte ich anfangs die von REGNAULT angegebenen Zahlen, aber dieselben paßten offenbar nicht in den Zusammenhang. Trug ich nämlich die Resultate der nach der zweiten Methode²⁾ ausgeführten Versuche in der Weise auf, daß ich für eine bestimmte Temperatur der Oberfläche die in der Zeiteinheit abdunstenden Mengen als Abscissen, die zugehörigen Drucke als Ordinaten nahm, so erhielt ich Punktreihen, welche geraden Linien sehr nahe lagen, verlängerte ich nun diese Geraden nur sehr wenig über das beobachtete Intervall hinaus, so fand ich diejenigen Drucke, welche der Verdunstung Null entsprachen, und also die Sättigungsdrucke darstellen mußten. Die so gefundenen Zahlen waren sämtlich kleiner als die REGNAULT'schen. Daß die Erklärung dieses Umstandes in Fehlern der letzteren zu suchen sei, wurde mir wahrscheinlich durch die Versuche Herrn HAGEN's³⁾, die Werte selbst aber, welche derselbe gefunden, lagen ebenfalls abseits der erwähnten Geraden. Herr HAGEN vermutete selber, daß seine Werte für Temperaturen über 100°, um welche Temperaturen es sich vorzüglich handelte, zu klein seien, so war ich auf eigene Bestimmungen angewiesen.

¹⁾ [Siehe No. 8 S. 199.]

²⁾ Siehe S. 205.

Für diese Bestimmungen wurde zunächst im Anschlusse an die Verdunstungsversuche das U-förmige Manometer benutzt, welches aus dem in Fig. 21 (S. 204) dargestellten Verdunstungsgefäße entsteht, wenn die Vorlage und das Verbindungsrohr fortgelassen, und dadurch die Verdunstung aufgehoben wird. Aus beiden Schenkeln des Gefäßes war durch die vereinte Wirkung des Auskochens und der Quecksilberpumpe alle Luft entfernt. Die Temperatur des erhitzten Schenkels ergab das inmitten des Quecksilbers befindliche Thermometer, durch Kalibrierung desselben und Umrechnung wurde dieselbe auf die Angaben des Luftthermometers reduziert. Die Bestimmung des Druckes setzte sich zusammen aus der direkten Ablesung des Niveauunterschiedes in beiden Schenkeln und der Ermittlung einer Korrektur von beträchtlicher Größe. Der hauptsächlichste Teil der letzteren rührte her von der Ausdehnung des Quecksilbers durch die Temperatur, dieser Teil wurde berechnet, indem auf die durch das Wärmeleitungsgesetz bedingte Temperaturverteilung in dem Verbindungsrohre beider Schenkel Rücksicht genommen wurde, und die zur Erkenntnis dieser Verteilung notwendigen Konstanten durch besondere Versuche ermittelt wurden. Ein kleinerer Teil der Korrektur hatte seinen Ursprung in der verschiedenen Größe der Kapillardepression in den beiden Schenkeln; diesen Teil glaubte ich als gleich für alle vorkommenden Temperaturen ansehen zu können, und wurde derselbe daher einfach durch den Niveauunterschied bei gleicher Temperatur der Schenkel gemessen. Von den nach dieser Methode gefundenen Drucken sind nur diejenigen, welche sich auf Temperaturen über 150° bezogen, für die schließliche Rechnung beibehalten worden, diese wurden zu drei Mittelwerten zusammengezogen, welche in die gleich folgende Tabelle aufgenommen und durch einen Asteriscus kenntlich gemacht sind. Die Beobachtungen unter 150° wurden verworfen aus dem Grunde, weil hier die Korrekturen viel größer als die zu beobachtenden Größen waren, und daher die Resultate unsicher wurden. Beispielsweise wurde bei $137,4^{\circ}$ der Druck zu 1,91 mm gefunden, aber dieser Wert setzt sich zusammen aus einer Korrektur von + 2,49 mm und einer Beobachtung von - 0,58 mm. Nimmt man Rücksicht auf diese ungünstigen Verhältnisse, so stimmten die verworfenen

Beobachtungen hinreichend mit den später als richtig anzugebenden Werten, sie wichen nie mehr als 0,2 bis 0,3 mm von denselben ab und lagen zwischen jenen und den REGNAULT'schen, derart aber, daß sie von letzteren doppelt bis dreimal so weit als von ersteren abstanden.

Für die Bestimmung der kleineren Drucke wurde die folgende weit geeignetere Methode verwendet. Die offenen Schenkel zweier Manometer *A* und *B* (Fig. 23) kommunizieren mit einander, dieselben enthalten Luft von geringem Drucke, etwa von 10 bis 20 mm; die geschlossenen Schenkel sind völlig luftfrei. Das eine der Manometer *A* wurde im Wasserbade auf Zimmertemperatur gehalten, das andere *B* in einem Heizkasten von dickem Gufeseisen im Paraffinbade erhitzt, jedoch nur so weit, daß das Quecksilberniveau des geschlossenen Schenkels nicht unter das des offenen sank.

Dann war also der Druck des Quecksilberdampfes kleiner als der jedesmalige Druck der Luft im offenen Schenkel, eine Verdunstung, aufer durch Diffusion, konnte nicht stattfinden, es war also auch der Druck in den offenen Schenkeln beider Manometer gleich,

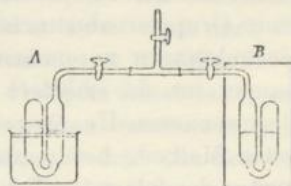


Fig. 23.

und die Differenz der auf Quecksilber von 0° reduzierten Ablesungen der beiden Manometer gab die Differenz des Sättigungsdruckes für die Temperatur des heißen und des kalten Manometers. Der Druck des Quecksilberdampfes in letzterem aber kann nach den Resultaten dieser Untersuchung gleich Null gesetzt werden. Die Temperatur des Bades wurde an einem sehr guten GEISSLER'schen Thermometer abgelesen, welches ich zur Reduktion seiner Angaben direkt mit einem JOLLY'schen Luftthermometer verglich. Die Niveauunterschiede wurden mittels des Okularschraubenmikrometers des zum Kathetometer gehörigen Mikroskopes gemessen. Ich bemerke noch, daß die lichte Weite der Manometerrohre 20 mm betrug, daß die Einstellung auf das wahre Niveau durch hinter den Rohren angebrachte Drahtgitter erleichtert wurde, deren Drähte unter 45° gegen den Horizont geneigt waren, daß der Druck der Luft in den offenen Schenkeln variiert wurde, endlich,

dafs ich mich von der Abwesenheit der Luft in den geschlossenen Schenkeln nach jeder Erhitzung von neuem überzeugete, indem ich unter dem Einflusse äufserer elektrischer Spannungen Entladungen in denselben erzeugte; die Röhren zeigten dann das grüne Phosphorescenzlicht und nur dieses, wonach der Druck der Luft in ihnen nicht über ein bis zwei Hundertstel Millimeter betragen konnte. Das Resultat der Versuche war das folgende: Bis zu 50° konnte ich keinen Druck wahrnehmen, welcher aufserhalb der Unsicherheit einer Einzelbestimmung (0,02 mm) lag, bei 60° erhielt ich etwa 0,03, bei 70° 0,05, bei 80° 0,09 mm Druck, von hier ab wurden die Fehler klein gegen die ganzen Werte, von 120 bis 130° ab konnten überhaupt die beobachteten Drucke als richtig angesehen werden, da ihre Fehler verschwanden gegen diejenigen, welche aus der Temperaturbestimmung resultierten. Es wurden dann Gruppen von acht bis zwölf nahe gelegenen Einzelbeobachtungen zusammengefafst, indem einfach der mittleren Temperatur der mittlere Druck zugeordnet wurde; die sechs so gewonnenen Hauptwerte, zusammen mit den drei nach der ersten Methode bestimmten, sind durch die ersten beiden Kolonnen der folgenden Tabelle wiedergegeben. Der Inhalt dieser Kolonnen bildet die Unterlage der Rechnung.

t	p	Δp	Δt	t	p	Δp	Δt
89,4	0,16	0,00	0,0	*184,7	11,04	+0,15	+0,4
117,0	0,71	+0,04	+1,1	190,4	12,89	-0,37	-0,8
154,2	3,49	+0,01	+0,1	203,0	20,35	+0,23	+0,3
*165,8	5,52	+0,04	+0,2	*206,9	22,58	-0,20	-0,3
177,4	8,20	-0,22	-0,7				

Was nun die Berechnung dieser Versuche anlangt, so habe ich versucht, auf dieselben eine zu gleichem Zwecke noch nicht benutzte Formel¹⁾ anzuwenden, welche theoretische Be-

¹⁾ Eine analoge und auf Grund wesentlich gleicher Schlüsse abgeleitete Formel ist indessen von Hrn. KOLÁČEK (Wied. Ann. 15, S. 38, 1882) benutzt worden, um den Druck des vom Sättigungszustande entfernten Wasserdampfes auf Salzlösungen darzustellen. In jenem Falle ist die theoretische Berechtigung der Formel sogar weit gröfser als in dem unserigen, in welchem die Anwendbarkeit derselben erst durch die Ver-

rechti gung besitzt und richtig sein muß mit derselben Annäherung, mit welcher der gesättigte Dampf dem für den sehr verdünnten Dampf gültigen GAY-LUSSAC-MARIOTTE'schen Gesetze gehorcht. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit dieses Gesetzes besitzt der Dampf eine konstante spezifische Wärme bei konstantem Volumen, es sei dieselbe c , es sei ferner s die spezifische Wärme der Flüssigkeit und q_T die innere Verdampfungswärme für die absolute Tempertur T . Dann ist unter der gemachten Voraussetzung notwendigerweise $q_T = \text{const} - (s - c)T$. Man beweist diese Behauptung, indem man sich eine Flüssigkeitsmenge von der Temperatur T auf eine beliebige andere Temperatur gebracht, hier ohne äußere Arbeit in Dampf verwandelt, den Dampf, immer ohne äußere Arbeit, auf die Temperatur T zurückgebracht und niedergeschlagen denkt; die Flüssigkeit kann bei diesem Prozesse Wärme weder aufgenommen noch abgegeben haben. Andererseits hat man nach den Sätzen der mechanischen Wärmetheorie $q_T = Au(Tdp/dT - p)$, worin p den Druck des gesättigten Dampfes bezeichnet, und unter u das spezifische Volumen desselben verstanden, also $u = RT/p$ gesetzt werden kann. Eliminiert man aus den drei angegebenen Gleichungen q_T und u , so erhält man eine Differentialgleichung für die Kurve der Dampfspannung, die das folgende Integral ergibt:

$$p = k_1 T^{1 - \frac{s-c}{AR} - \frac{k_2}{T}} .$$

Für Quecksilber ist s bekannt. Aus eigenen Versuchen und

gleichung mit der Erfahrung erwiesen wird. Zu der Arbeit des Hrn. KOLÁČEK möchte ich mir die Anmerkung erlauben, daß alle experimentellen Daten vorhanden sind, um mittels obiger Formel die Spannkraft des Dampfes über dem Eise und über überkältetem Wasser bis zum absoluten Nullpunkte zu verfolgen, die Berechtigung einer solchen Anwendung wird dargethan durch den (zu führenden) Nachweis, daß die erhaltene Formel die Spannkraft des Dampfes in einem beträchtlichen Intervalle oberhalb 0° mit guter Annäherung wiedergibt. Erweist sich nämlich die Formel als zulässig innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles, so wird sie auch zulässig sein für alle Temperaturen unterhalb dieses Intervalles, da ein gesättigter Dampf mit abnehmender Temperatur sich dem vollkommenen Gaszustande mehr und mehr nähert.

einer Angabe REGNAULT's findet Hr. WINKELMANN¹⁾ eine kleine Abnahme dieser Gröfse für wachsende Temperaturen und als Mittelwert zwischen 0° und 100° $s = 0,0330$. Versuche, welche Hr. Dr. RONKAR aus Lüttich im hiesigen physikalischen Institute²⁾ angestellt hat, haben demselben gezeigt, dafs die Änderung zwischen -20° und $+200^{\circ}$ jedenfalls auferordentlich klein ist und haben im Mittel $s = 0,0332$ ergeben; diesen Wert führe ich in die Rechnung ein. Die Gröfse c ist dadurch bestimmt, dafs nach den Resultaten KUNDT's und WARBURG's das Verhältnis der spezifischen Wärmen für Quecksilberdampf $= \frac{5}{3}$ ist, und wird gleich $0,0149$ gefunden. Hieraus ergibt sich der Exponent von T' zu $-0,847$. Die beiden übrigen Konstanten sind aus den Beobachtungen zu bestimmen, es genügen hierzu zwei derselben; wählt man etwa die Beobachtung bei 206° der ersten Reihe und die bei 154° der zweiten, so erhält man schon eine Formel, die sämtliche Beobachtungen hinreichend wiedergibt. Die so bestimmten Konstanten sind durch eine Ausgleichsrechnung zu verbessern; dabei ist es rationell, die Drucke als richtig beobachtet anzunehmen und also die Summe der Quadrate der Temperaturfehler zu einem Minimum zu machen; auf diesem Wege habe ich gefunden:

$$\log k_1 = 10,59271 \quad , \quad \log k_2 = 3,88623 \quad .$$

Führt man diese Konstanten in die Formel ein und giebt derselben eine für die Rechnung bequemere Gestalt, so wird dieselbe:

$$\log p = 10,59271 - 0,847 \log T' - 3342/T' .$$

Um die Vergleichung der mittels dieser Formel berechneten Werte mit den Beobachtungen zu ermöglichen, sind obiger Tabelle die dritte und vierte Kolonne zugefügt, die dritte giebt die Fehler, welche in den Druckmessungen stattgefunden haben müssen, wenn die Temperaturen richtig beobachtet sind, die vierte die Fehler, welche man den Temperaturmessungen zumuten muß, wenn man die Drucke als richtig beobachtet ansehen will. Es zeigt sich, dafs die Formel die Beobachtungen vollständig wiedergibt, wenn man eine mittlere

¹⁾ Siehe Poggendorff's Ann. Bd. 159, S. 152, 1876.

²⁾ [d. i. in dem zu Berlin.]

Unsicherheit von 0,02 mm in den Druckmessungen und von 0,6° in den Temperaturmessungen zugiebt; dafs solche Unsicherheiten zugegeben werden müssen, zeigt die Anordnung der Abweichungen. Die Messungen, welche unterhalb 89° vorgenommen wurden, zeigen sich, so weit ein Vergleich möglich ist, vollständig im Einklange mit der Formel. Mit Hilfe der letzteren ist dann die folgende Tabelle berechnet, welche zwischen 0 und 220° den Druck des Dampfes für alle vollen 10 Grade giebt:

t	p	t	p	t	p	t	p
0°	0,00019	60°	0,026	120°	0,779	180°	9,23
10	0,00050	70	0,050	130	1,24	190	13,07
20	0,0013	80	0,093	140	1,93	200	18,25
30	0,0029	90	0,165	150	2,93	210	25,12
40	0,0063	100	0,285	160	4,38	220	34,90
50	0,013	110	0,478	170	6,41		

Zu bemerken ist noch, dafs $p=0$ wird für $t=-273^{\circ}$, sowie dafs die Formel für die innere latente Wärme des Dampfes den Wert $q_T = 76,15 - 0,0183 T$ ergibt. Die oben mitgetheilten Zahlen weichen nicht unbedeutend ab, sowohl von den REGNAULT'schen als von den HAGEN'schen, sie sind durchweg kleiner als die REGNAULT'schen, nähern sich denselben aber mit wachsender Temperatur und fallen nahe bei 220° mit denselben zusammen, sie sind hinwieder gröfser als die HAGEN'schen oberhalb 80°, stimmen übrigens zwischen 80 und 100° nahe mit denselben zusammen und sind kleiner als jene unterhalb 80°.

Das Hauptinteresse knüpft sich an den Druck des Dampfes bei gewöhnlicher Lufttemperatur. Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung beträgt derselbe weniger als ein Tausendstel Millimeter.¹⁾ Eine Korrektur wegen dieses Druckes

¹⁾ Allerdings ist dieser Wert nur berechnet, während beide früheren Beobachter bei Lufttemperatur Beobachtungen angestellt und übereinstimmend einen Druck von einigen Hundertstel Millimetern wahrzunehmen geglaubt haben. Indessen erscheint die verwandte Formel hinreichend begründet und auf die einzige in ihr enthaltene Hypothese hinreichend geprüft, um es mit der schwierigen und Täuschungen ausgesetzten Beobachtung so kleiner Gröfsen aufnehmen zu können. Hinzu kommt, dafs

an Barometer- und Manometerablesungen wäre also nicht anzubringen. Die Kleinheit des in Rede stehenden Druckes und nicht eine besondere Eigenschaft des Quecksilbers dürfte auch der Grund für den verschwindenden Einfluss sein, welchen der stets vorhandene Quecksilberdampf auf die Entladungserscheinungen in GEISSLER'schen Röhren ausübt.

ch selber bis zu 50° keinen merklichen Druck auffinden konnte, während 0,10 mm, wie REGNAULT, oder selbst 0,04 mm, wie HAGEN angiebt, der Beobachtung nicht hätten entgehen können.