

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Gesammelte Werke

Schriften vermischten Inhalts

Hertz, Heinrich

Vaduz/Liechtenstein, 1987

8. Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers,
im luftleeren Raume

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

8. Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume.

Aus WIEDEMANN'S Annalen der Physik und Chemie, Bd. 17; S. 177—193, 1882.

Verdunstet eine Flüssigkeit in einem Gase, dessen Druck gröfser ist als der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit, so ist der Dampf in der Nähe der Oberfläche beständig dem Sättigungszustande außerordentlich nahe, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Verdunstung erfolgt, ist in erster Linie bedingt durch die Geschwindigkeit, mit welcher der entstehende Dampf abgeführt wird. Die Entfernung des Dampfes aber erfolgt, wenigstens durch die der Oberfläche nächsten Schichten, auf dem Wege der Diffusion. Von dieser Vorstellung ausgehend, hat man die Verdunstung einer Flüssigkeit in einem Gase häufig in Betracht gezogen. Hingegen hat man bisher, wie es scheint, noch keine Aufmerksamkeit den Bedingungen geschenkt, welche die Verdunstungsgeschwindigkeit in einem Raume regeln, in welchem sich außer der Flüssigkeit nur deren eigener Dampf befindet. Gerade in diesem Sinne aber soll von der Verdunstung in vorliegendem Aufsätze die Rede sein. Zunächst ist auch im luftleeren Raume die Verdunstung mitbedingt durch die Geschwindigkeit, mit welcher der gebildete Dampf entweichen kann, insofern dies Entweichen durch die innere Reibung unter Umständen sehr verlangsamt wird, aber offenbar ist diese Bedingung eine sehr unwesentliche. Denn denken wir uns die Verdunstung geschehend zwischen zwei ebenen parallelen Flüssigkeitsflächen, so könnte um ihretwillen die Verdunstung mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgen. Sodann kann man die Geschwindigkeit, mit welcher der Flüssigkeitsoberfläche Wärme zugeführt wird, angeben als Bedingung der Verdunstung. Allerdings

wird im stationären Zustande genau eine solche Menge von Flüssigkeit verdunsten, daß deren latente Wärme gleich der zugeführten Wärme ist, aber diese Auskunft ist eine unvollständige, denn man kann mit demselben Rechte auch umgekehrt die Wärmezufuhr als bedingt ansehen durch die Verdunstung. Beide nämlich hängen ab von der Temperatur der äußersten Oberfläche, diese aber wiederum ist bedingt durch das Verhältnis der möglichen Wärmezufuhr durch Leitung und der möglichen Wärmeabfuhr durch Verdunstung. Zweierlei kann nun nur der Fall sein: entweder a) die Verdunstung ist wenigstens an keine andere Grenze gebunden, als diejenige, welche durch die Wärmezufuhr gesteckt ist, und es kann von einer gegebenen Oberfläche in der Zeiteinheit bei hinreichender Wärmezufuhr eine unbegrenzte Menge von Flüssigkeit abdunsten, ohne daß Temperatur, Dichte und Druck des abziehenden Dampfes sich merklich von denen des gesättigten Dampfes unterscheiden: dann müssen alle in demselben Raume befindlichen Flüssigkeitsoberflächen die gleiche Temperatur annehmen, und diese Temperatur sowohl als auch die verdunstenden Flüssigkeitsmengen sind bedingt durch das Verhältnis der möglichen Wärmezufuhr zu den verschiedenen Oberflächen; oder b) es kann von einer Flüssigkeitsoberfläche von gegebener Temperatur nur eine begrenzte Menge Flüssigkeit abdunsten; dann können in demselben Raume Oberflächen von verschiedener Temperatur bestehen, und Druck und Dichte des übergehenden Dampfes müssen von Druck und Dichte des gesättigten Dampfes mindestens einer dieser Oberflächen um ein Endliches verschieden sein; die Geschwindigkeit der Verdunstung hängt ab außer von einer Reihe von Nebenbedingungen in erster Linie von der Natur der Flüssigkeit, es bestände dann also für jede Flüssigkeit ein spezifisches Verdunstungsvermögen. Es ist ersichtlich, daß die Alternative a) als ein Grenzfall derjenigen von b) betrachtet werden kann, und daß also ohne Hypothese oder Belehrung durch die Erfahrung nur die letztere, allgemeinere als richtig kann angenommen werden; weiter unten wird aber eine genauere Überlegung zeigen, daß die erstgenannte Alternative sogar als äußerst unwahrscheinlich bezeichnet werden kann.

In der Absicht, eine experimentelle Entscheidung zwischen

den beiden genannten Alternativen herbeizuführen, womöglich durch die exakte Messung des Verdunstungsvermögens für irgend eine Flüssigkeit unter verschiedenen Bedingungen, habe ich eine Reihe von Versuchen über die Verdunstung im luftleeren Raume ausgeführt, welche indessen ihr Ziel nur teilweise erreicht haben. Nichtsdestoweniger beschreibe ich dieselben hier, da sie geeignet sind, das Problem, um welches es sich handelt, klarer zu legen und vielleicht den Weg zu besseren Methoden zeigen können. Diese Beschreibung folgt unter I; unter II knüpfte ich daran eine Reihe von Überlegungen, welche die zu Grunde liegende Vorstellung rechtfertigen und wenigstens Grenzen für die in Betracht kommenden Größen feststellen sollen.

I. Bei den Versuchen ging ich von der Annahme aus, daß die Geschwindigkeit der Verdunstung von einer Oberfläche jedenfalls bestimmt sei durch die Temperatur der Oberfläche und den Druck, welchen der entweichende Dampf auf sie ausübt. Im Verlaufe der Untersuchung kamen mir Zweifel, nicht ob jene beiden Größen notwendige, sondern ob sie auch die hinreichenden Bedingungen für die Menge der verdunstenden Flüssigkeit seien; aus den Betrachtungen in II wird man sehen, daß dieser Zweifel ungerechtfertigt ist. Ich stellte mir also die nähere Aufgabe, für irgend eine Flüssigkeit zusammengehörige Werte der Temperatur t einer Oberfläche, des Druckes P auf sie und der Höhe h der in der Zeiteinheit abdunstenden Flüssigkeitsschicht zusammenzustellen. Die Schwierigkeit, welche die Lösung dieser scheinbar einfachen Aufgabe hat, besteht in der Bestimmung von t und P . Ist die Verdunstung auch nur eine mäfsige, so sind doch schon sehr grofse Wärmemengen nötig, um sie zu unterhalten; dieser Umstand hat zur Folge, daß die Temperatur von der Oberfläche aus ins Innere reisend zunimmt; taucht daher ein Thermometer auch nur ein wenig in die Flüssigkeit ein, so zeigt es schon nicht mehr die wahre Oberflächentemperatur. Es ergeben ferner die Versuche, daß bei mäfsiger Verdunstung die Abweichung des Druckes vom Drucke des gesättigten Dampfes jedenfalls sehr klein ist; da es gerade auf diese Abweichung ankommt, so folgt, daß beide Drucke sehr genau gemessen werden müssen. Endlich befinden sich die Flüssigkeiten im Inneren bei diesen

Versuchen notwendigerweise im überhitzten Zustande; da nun stofsweises Sieden die Versuche unmöglich machen würde, so ist man auf ein sehr enges Gebiet von Temperatur und Druck beschränkt.

Ich übergehe die Versuche, welche ich mit Wasser anstellte, da ich bald bemerkte, daß das Wasser wegen seiner großen latenten Wärme und seines geringen Leitungsvermögens wenig geeignet für mein Vorhaben sei. Als die geeignetste Flüssigkeit erschien das Quecksilber, welches mit einer relativ kleinen latenten Wärme ein metallisches Leitungsvermögen verbindet und außerdem wegen des geringen Druckes seines Dampfes und seiner großen Kohäsion die Fähigkeit besitzt, starke Überhitzungen ohne Sieden zu ertragen. Die ersten Versuche wurden in dem in Fig. 20 dargestellten Apparate ausgeführt.

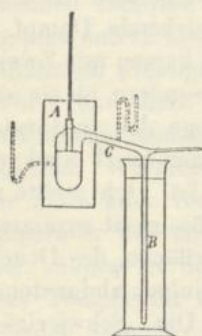


Fig. 20.

In die Retorte *A*, welche sich inmitten eines Heizkastens befand, war ein oben offenes, unten geschlossenes Glasrohr eingeschmolzen, in welchem inmitten des Quecksilbers und dicht unter der Oberfläche desselben das die Temperatur angegebende Thermometer sich befand, die Vorlage *B* bestand in einer Röhre, welche in einem größeren Kühlgefäße auf 0° oder auf einer anderen Temperatur erhalten werden konnte. Aus dem Apparate waren durch gleichzeitige Benutzung einer Quecksilberluftpumpe und starken Auskochens alle meßbaren

Spuren von Luft entfernt. Die Geschwindigkeit der Verdunstung wurde nun gemessen durch die Geschwindigkeit, mit welcher das Quecksilber im Rohre *B* stieg, der Druck *P* sollte gar nicht direkt gemessen werden, sondern einer häufig ausgesprochenen Anschauung folgend, glaubte ich, daß derselbe nicht größer als der Druck des gesättigten Dampfes sein könnte, welche der niederen Temperatur der Vorlage entsprach, und daß also nur letztere Temperatur zu ändern sein würde, damit der Druck verschiedene und bekannte Werte annähme. Die Irrigkeit dieser Annahme wurde bald klar, denn wenn die Temperatur anfang, 100° zu überschreiten, und die Verdunstung

einigermaßen beträchtlich wurde, kondensierte sich der Dampf keineswegs in dem kalten Rohre *B*, sondern in dem Verbindungsrohre, etwa bei *C*, und erhitzte dasselbe so stark, daß es nicht mehr berührt werden konnte, jedenfalls höher als auf 60 bis 80°. Dies ist unverständlich, wenn man annimmt, daß der Dampf den äußerst geringen Druck besessen habe, welcher dem gesättigten Dampfe von 0° zukommt, er hätte dann durch Berührung mit einer Fläche von 60° nur überhitzt und keineswegs zur Kondensation veranlaßt werden können. Um nun den Druck des Dampfes zu bestimmen, brachte ich bei *C* das in der Zeichnung angedeutete Manometerrohr an. Aber dasselbe zeigte bei wachsender Geschwindigkeit der Verdunstung keine Änderung seines anfänglichen Standes. Es war indes zu beachten, daß der Dampf jedenfalls eine gewisse Geschwindigkeit besitzen müsse, daß daher auch sein Druck auf die Oberflächen, aus welchen er entsprang, und in welche er einmündete, ein anderer sein müsse als derjenige, welchen er in sich selber besaß. Daß seine Geschwindigkeit sogar eine recht beträchtliche war, darauf deutete die Erscheinung selbst hin, denn wenn die sich an der Glaswand absetzenden Quecksilbertröpfchen eine gewisse Größe erreichten, fielen sie nicht, ihrer Schwere folgend, senkrecht ab, sondern wurden fast parallel der Richtung der Röhre abgerissen. Um nun zu sehen, ob der Dampf auf die verdunstende Fläche einen Druck ausübe (auf welchen Druck es schließlich hier ankam), schmolz ich jetzt das Manometerrohr bei *A* in der durch die Figur angedeuteten Weise an, derart, daß die Retorte selbst den offenen Schenkel darstellte. Hier nun erhielt ich einen sehr bemerklichen Druck, nämlich beispielsweise 2 bis 3 mm, wenn das Thermometer 160 bis 170° zeigte und gleichzeitig eine Schicht von ca. 0,8 mm in der Minute abdunstete. Hiernach lag kein Widerspruch mehr darin, daß der Dampf bei seiner Kondensation eine 100° überschreitende Temperatur hervorbrachte, aber es war klar, daß die versuchte einfache Methode nicht zum Ziele führe, sondern daß direkte Druckmessungen erforderlich seien. Es wurde deshalb der Apparat Fig. 21 benutzt. *A* ist wieder das wie früher eingerichtete Retortenrohr; der in der Zeichnung nur angedeutete Heizkasten, welcher gleichzeitig das Glasgefäß trägt, besteht aus einem

die Retorte eng umschließenden, mit einer Asbesthülle umgebenen Hohlzylinder von Messing, welcher $1\frac{1}{2}$ cm Wandstärke hat, durch einen Krauz kleiner Gasflammen erhitzt wird und einen senkrechten Schlitz besitzt, durch welchen hindurch das Niveau des Quecksilbers genau erkennbar bleibt.

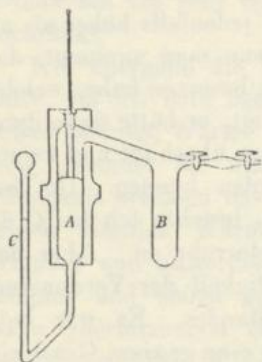


Fig. 21.

B ist wieder die Vorlage; hinzu kommt gegen früher das Manometerrohr *C*, welches in der Zeichnung perspektivisch dargestellt ist. Dem Fernrohre des beobachtenden Kathetometers war eine solche Vergrößerung gegeben, daß auf $\frac{1}{50}$ mm sicher eingestellt werden konnte. Der Unterschied der beiden Niveaus, d. h. der

Druck wurde mittels eines Okularschraubenmikrometers mit zwei Fäden gemessen, die absolute Höhe des Niveaus zu verschiedenen Zeiten, d. h. die Verdunstungsgeschwindigkeit wurde an der Skala des Instrumentes abgelesen. Die Temperatur wurde durch verschiedenen Gaszufluß variiert, bei gleichen Temperaturen wurden verschiedene Drucke dadurch möglich gemacht, daß in den Apparat, welcher anfangs völlig luftfrei war, kleine und verschiedene Mengen Luft eingeführt wurden. Betrug der Druck der eingeführten Luft etwa 1 mm, so konnte keine Verdunstung in unserem Sinne eintreten, bis nicht der Druck des über der Oberfläche gesättigten Dampfes größer als 1 mm war, d. h. bis nicht die Temperatur der Oberfläche 120° überstieg, überstieg aber die Temperatur dieses Maß, so wich die Luft in die Vorlage zurück, und es trat Verdunstung ein, aber nun natürlich unter größerem Drucke als vorher bei gleicher Temperatur in dem luftleeren Apparate.³⁾ Was nun die drei zu messenden Größen *h*, *P* und *t* anlangt, so hatte die Bestimmung der ersten keinerlei Schwierigkeit; die Be-

³⁾ Da sich also während der Beobachtung in der Retorte und im Verbindungsrohre keine Luft befand, so bietet die Einführung der letzteren keinen Einwurf dar gegen die Überschrift, unter welcher diese Versuche beschrieben sind, welche Überschrift übrigens nur der Kürze halber an die Stelle einer präziseren gesetzt worden ist.

stimmung der zweiten P machte allerdings aufser der genauen Messung des Niveauunterschiedes noch die Kenntnis sehr grosser Korrekturen wegen der Ausdehnung des Quecksilbers u. s. w. notwendig, welche die zu messende Grösse teilweise bedeutend übertrafen, aber diese Korrekturen konnten durch eine sorgfältige Anwendung der Theorie und durch besondere Versuche soweit ermittelt werden, dafs die schliesslichen Drucke auf etwa 0,1 mm sicher waren, und dafs die bleibende Unsicherheit den Wert wenigstens eines grossen Teiles der Beobachtungen nicht schädigte. Am unsichersten war die Bestimmung von t ; ich glaubte annehmen zu dürfen, dafs die wahre mittlere Temperatur der Oberfläche nur um wenige Grade verschieden sein könne von derjenigen Temperatur, welche das Thermometer anzeigte, wenn das obere Ende seines beiläufig 18 mm langen Gefässes gerade in die Oberfläche fiel, und dafs jene eher etwas höher als diese sein müsse, indem ich mir vorstellte, dafs die Wärmezufuhr zur Oberfläche in überwiegendem Mafse durch die ersichtlich schnellen Strömungen erfolge, und dafs diese Strömungen an der erhitzten Aussenwand aufwärts, dann dicht an der Oberfläche entlang, endlich abgekühlt am Thermometerrohr abwärts führen müfsten. War diese Vorstellung gerechtfertigt, so befand sich das Gefäss des Thermometers an der kältesten Stelle, welche sich in der Flüssigkeit überhaupt vorfand.

Mit dem beschriebenen Apparate habe ich eine grosse Zahl von Versuchen angestellt bei Temperaturen, welche zwischen 100 und 200° lagen und bei neun verschiedenen Drucken, d. h. bei neun verschiedenen Füllungen mit Luft. Die Einzelbeobachtungen zeigten natürlich manche Unregelmässigkeiten; waren indes konstante Fehler nicht vorhanden, so ergab sich unzweifelhaft das folgende Resultat: Der beobachtete Druck P war allemal kleiner, als der Druck P_t des der Temperatur t zugehörigen gesättigten Dampfes; bei gleicher Temperatur war die Höhe der in der Zeiteinheit abdunstenden Schicht der Differenz $P_t - P$ proportional; für einen Wert dieser Differenz von 1 mm Quecksilber betrug die Höhe der sich in einer Minute verflüchtigenden Schicht bei 120° etwa 0,5 mm, bei 150° etwa 0,35 mm, bei 180 bis 200° etwa 0,25 mm. Als Beispiel mag derjenige Fall angeführt werden,

welcher die größte überhaupt beobachtete Verdunstungsgeschwindigkeit zeigte, in diesem Falle war das Gefäß völlig luftleer, die Temperatur betrug $183,3^{\circ}$, der Druck $3,32$ mm, und es sank der Spiegel des Quecksilbers gleichmäßig um $1,80$ mm in der Minute. Da nun der Druck des gesättigten Dampfes¹⁾ bei $183,3^{\circ}$ gleich $10,35$ mm, bei $153,0^{\circ}$ hingegen gleich $3,32$ mm ist, so muß man einen Fehler in der Druckmessung von 7 mm oder in der Temperaturmessung um 30° annehmen, wenn man nicht die Existenz einer begrenzten, der Flüssigkeit eigentümlichen Verdunstungsgeschwindigkeit als bewiesen ansehen will. Der erstgenannte Fehler war unmöglich, der letztgenannte schien wenigstens so. Indessen konnte ich mir nicht verhehlen, daß die Resultate, als quantitative betrachtet, sehr unsicher seien, und ich versuchte deshalb, dieselben durch andere Versuche zu stützen. Zu dem Ende stellte ich Beobachtungen mit dem Apparate an, welcher in Fig. 22a dargestellt ist. Das manometerartige, völlig luftleere Glasgefäß *A* befindet sich in einem Heizkasten von dickem Gußeisen im Paraffinbade, das Niveau des Quecksilbers in beiden Schenkeln ist durch eine ebene Glasplatte von außen zu beobachten. Der offene Schenkel kommuniziert mit der kalten Vorlage *B*, das Verbindungsrohr ist nicht allzu dick, damit die Verdunstung eine langsame sei, die kleine Vorlage innerhalb des Heizgefäßes soll verhindern, daß kondensiertes Quecksilber in das Retortenrohr zurückfließt. Die Beobachtung der Verdunstungsgeschwindigkeit hat nun keine Schwierigkeit, ebensowenig die des Druckes, wenigstens insofern man den Druck des gesättigten Dampfes im geschlossenen Schenkel als bekannt ansieht, die Unsicherheit liegt wieder in der Bestimmung der Temperatur der verdunstenden Oberfläche. Diese Temperatur ist gleich derjenigen des Bades, vermindert um eine Korrektur, welche für denselben Apparat nur Funktion des zur Oberfläche führenden Wärmestromes ist. Aus der bekannten Verdunstungsgeschwindigkeit ergiebt sich die notwendige Wärmezufuhr, hieraus kann wieder die Temperatur-

¹⁾ Wegen aller Angaben, welche in der vorliegenden Arbeit über den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes gemacht werden, verweise ich auf die gleich folgenden Bestimmungen. [S. 9, S. 215.]

differenz gefolgert werden, falls genannte Funktion bestimmt ist. Zur Ermittlung der letzteren wurden besondere Versuche angestellt, die durch Fig. 22b erläutert werden. Einem Stücke desselben Rohres, aus welchem das Manometer gefertigt war, wurde an seinem unteren Ende die Gestalt des Manometerschenkels gegeben und dasselbe ebensoweit wie das Manometerrohr mit Quecksilber gefüllt; über das Quecksilber kam eine Schicht Wasser von ca. 10 cm, in welcher sich ein Thermometer und ein Rührer befand.

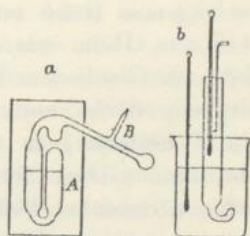


Fig. 22.

Dies Rohr wurde bis zum Niveau des Quecksilbers in ein etwas erwärmtes Leinölbad getaucht, dessen Temperatur ein zweites Thermometer angab. Es trat dann bald ein stationärer Wärmestrom vom Bad durch das Quecksilber zum Wasser ein, die Differenz der beiden Thermometer gab die Differenz zwischen den Temperaturen des Bades und derjenigen der Quecksilberoberfläche, das Wachstum der Temperatur gab den zugehörigen Wärmestrom. Selbstredend war eine Reihe von Korrekturen notwendig, nach Anbringung derselben ergab sich, daß der Wärmestrom etwas schneller wuchs als die Temperaturdifferenz, und daß beispielsweise eine Differenz von $10,0^\circ$ notwendig war, um der Oberfläche in der Minute eine Wärmemenge zuzuführen, mit welcher eine über der Oberfläche stehende Schicht Wasser von 117 mm Höhe um $0,48^\circ$ erwärmt werden konnte. Diese Angabe will ich benutzen, um einen mit dem Verdunstungsapparate angestellten Versuch zu berechnen. Es wurde gefunden, daß bei einer Temperatur des Bades von $118,0^\circ$, bei einer Niveaudifferenz von 0,26 mm in 3,66 Minuten das Quecksilber in jedem der beiden Schenkel um 0,105 mm (als Mittel aus den Messungen an beiden Schenkeln) sank. Da die Verdunstung nur in einem Schenkel stattfand, so entfernte sich aus diesem in der Minute eine Schicht von $2 \times 0,105/3,66 = 0,057$ mm Höhe. Um eine Gewichtseinheit Quecksilber bei 118° unter dem Drucke des gesättigten Dampfes zu verflüchtigen, ist so viel Wärme nötig, wie erforderlich ist, um 72,8 Einheiten Wasser um 1° zu erwärmen. Mit großer

Annäherung können wir diesen Wert auch für die Berechnung unseres Versuches anwenden, es mußte darnach während desselben der Oberfläche in der Minute so viel Wärme zugeführt werden, daß damit eine Wasserschicht von $0,057 \times 13,6 \times 72,8 = 56,4$ mm Höhe um 1° , oder daß eine Wasserschicht von 117 mm Höhe um $56,4/117 = 0,48^\circ$ hätte erwärmt werden können. Nach dem Vorigen mußte zu diesem Ende zwischen der Oberfläche und dem Bade eine Temperaturdifferenz von $10,0^\circ$ bestehen, es war also die wahre Temperatur der verdunstenden Oberfläche $108,0^\circ$. Da das Quecksilber in dem offenen Schenkel kälter als in dem geschlossenen war, so ist der gemessene Niveauunterschied, nämlich 0,26 mm, etwas kleiner, als er bei gleicher Temperatur beider Schenkel gewesen wäre, eine Diskussion der Wärmeverteilung im Inneren des Rohres ergibt die erforderliche Korrektur zu 0,03 mm, und der Druckunterschied in den Schenkeln wird daher 0,29 mm in Quecksilber von 118° oder gleich 0,28 mm in Quecksilber von 0° gerechnet. Ziehen wir von diesem Druckunterschiede den Unterschied der Sättigungsdrucke von 118 und 108° ab, so erhalten wir den Abstand des Druckes auf die verdunstende Oberfläche vom Sättigungsdrucke. Der abzuziehende Unterschied aber beträgt 0,27 mm, und es bleibt also nur 0,01 mm. Es zeigt sich demnach, daß der Druck des entweichenden Dampfes vom Sättigungsdrucke nur um ein Unmerkliches abweicht, und das gleiche Resultat ging aus sämtlichen Beobachtungen hervor, die nach gleicher Methode angestellt wurden. Bei kleinen Temperaturen (90 bis 100°) fanden sich allerdings Abweichungen von einigen Hundertstel Millimetern im erwarteten Sinne, dafür aber wurden bei höheren Temperaturen selbst Drucke berechnet, welche den Sättigungsdruck ein wenig übertrafen. Die Korrekturen enthielten also offenbar kleine Fehler, was nach der Art der Bestimmung derselben auch zu vermuten war. Zweierlei aber zeigten die gemachten Versuche unzweideutig, nämlich erstens, daß sie auch in größerer Zahl nicht geeignet seien, quantitative Resultate zu geben, da die zu beobachtenden Größen innerhalb der konstanten Versuchsfehler der Methode lagen, zweitens, daß auch die nach der früheren Methode erhaltenen positiven Resultate teilweise, ja vielleicht gänzlich ihren Ursprung in den Fehlern der Tempe-

raturmessung hatten.¹⁾ Denn wären jene richtig, so hätten sich in den letzten Versuchen Druckabweichungen von 0,10 bis 0,20 mm zeigen müssen, welche der Beobachtung nicht hätten entgehen können.

Das Gesamtergebnis der Versuche ist daher ein sehr bescheidenes, sie zeigen, dafs vom Standpunkte der Anwendung aus der Druck des entweichenden Dampfes auf die Flüssigkeit gleich dem Drucke des der Oberflächentemperatur entsprechenden gesättigten Dampfes gesetzt werden, und also die in der Einleitung zuerst erwähnte Alternative als richtig angesehen werden kann, sie zeigen aber nicht mit Bestimmtheit die kleine Abweichung, welche von dieser Regel höchst wahrscheinlich statt hat, und an welche sich das theoretische Interesse knüpft.

II. Wir betrachten den stationären Vorgang der Verdunstung, welcher zwischen zwei unendlichen, ebenen, parallelen Flüssigkeitsflächen eintritt, wenn dieselben auf konstanten, aber für beide Flächen verschiedenen Temperaturen gehalten werden und der übergedunsteten Flüssigkeit durch irgend welche Kanäle ein Weg geboten wird, an ihren Ausgangspunkt zurückzugelangen. Alle Dampfteilchen werden von der einen zur anderen Oberfläche in der Richtung der gemeinsamen Normale übergehen, und mit hinreichender Annäherung können wir annehmen, dafs sie während dieses Überganges Wärme weder aufnehmen noch abgeben, indem wir von der Wirkung der Strahlung absehen. Unter dieser Voraussetzung ergeben die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen, dafs Druck, Temperatur, Dichtigkeit und Geschwindigkeit des Dampfes konstant sein müssen während des ganzen Überganges von der einen Oberfläche zur anderen, gleichgültig, welches die Entfernung derselben. Daraus ergibt sich, dafs wir den genannten Vorgang vollständig kennen, wenn wir die folgenden Gröfsen anzugeben vermögen:

1. Die Temperaturen T_1 und T_2 der beiden Oberflächen.
2. Die Temperatur T , den Druck p und die Dichte d

¹⁾ Dafs sehr grofse Fehler immerhin möglich waren, erkennt man, wenn man diejenigen berechnet, welche entstehen mufsten, wenn die Wärmezufuhr zur Oberfläche nur durch Leitung stattfand.

des übergehenden Dampfes. Die Temperatur muß gemessen gedacht werden mittels eines Thermometers, welches sich mit dem Dampfe mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegt, der Druck p ist ebenso mittels eines mit dem Dampfe bewegten Manometers gemessen oder als bestimmt aus der Zustandsgleichung des Dampfes zu denken. Als letztere können wir angenähert die Gleichung des vollkommenen Gaszustandes annehmen, also setzen $RT = p/d$.

3. Die Geschwindigkeit u und die Gewichtsmenge m , welche in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit der einen Oberfläche zur anderen übergeht. Offenbar ist $m = ud$.

4. Den Druck P , welchen der Dampf auf die Flüssigkeitsoberflächen ausübt. Derselbe ist notwendigerweise gleich für die beiden Oberflächen und verschieden von dem Drucke p des Dampfes in sich. Wir können aber P berechnen, wenn uns die übrigen genannten Größen gegeben sind. Denken wir uns nämlich die Menge m auf der Einheit der Fläche ausgebreitet, auf der einen Seite derselben den Druck P , auf der anderen den Druck p ruhend und nun ihre Temperatur konstant auf T_1 erhalten, so wird sie genau so verdunsten, wie vorher, nach der Zeiteinheit wird sie daher völlig in Dampf verwandelt sein, den Raum u einnehmen und die Geschwindigkeit u erlangt haben. Die lebendige Kraft ihrer sichtbaren Bewegung ist daher $\frac{1}{2}mu^2/g$, und diese ist erlangt, indem der Schwerpunkt unter dem Einflusse der Kraft $P-p$ den Weg $\frac{1}{2}u$ zurücklegte, indem also äußere Kräfte die Arbeit $\frac{1}{2}(P-p)u$ leisteten. Hieraus folgt die Gleichung $P - p = mu/g$, oder in Verbindung mit der Gleichung unter (3): $m^2 = gd(P - p)$.

Das Problem, welches uns die Verdunstung stellt, besteht nun darin, die Beziehungen zwischen diesen Größen für alle zulässigen Werte derselben aufzufinden. Von den acht Größen $T_1, T_2, T, p, d, u, m, P$ sind offenbar zwei, zunächst T_1 und T_2 , dann aber auch irgend zwei andere, unabhängige Variablen, die übrigen sechs sind mit diesen durch sechs Gleichungen verbunden, drei Gleichungen haben wir von vornherein angegeben, sonach erfordert die vollständige Auflösung noch die Auffindung weiterer drei Gleichungen aus der Theorie oder der Erfahrung. Wählen wir aber, wie in den Versuchen, T_1 und P als unabhängige Variablen und beschränken unsere

Aufmerksamkeit auf die Verdunstung im engeren Sinne, so interessiert uns T_2 nicht, und es bleibt als Aufgabe die Darstellung zweier der Größen T , p , d , u , m als Funktionen von T_1 und P . Diese zu bestimmenden Funktionen beziehen sich dann aber nicht allein auf den Fall, daß die Verdunstung zwischen parallelen Wänden stattfindet, sondern sie gelten für jeden Dampf, welcher von einem ebenen Flüssigkeitselemente von der Temperatur T_1 aufsteigt und auf dasselbe den Druck P ausübt. Denn wir können uns jede solche Verdunstung auch in der Weise vorgenommen denken, daß wir auf der Oberfläche von der Temperatur T_1 einen Kolben ruhen lassen und diesen von einem bestimmten Augenblicke an mit der Geschwindigkeit u von der Oberfläche entfernen; das Resultat dieses Versuches muß ein eindeutig durch T_1 und u bestimmtes sein, ein mögliches Resultat aber ist uns durch die beiden soeben erwähnten Funktionen gegeben, und dieses muß daher auch das einzig mögliche sein.

Hiernach sind die auf ein verdunstendes Oberflächen-element bezüglichen Größen vollständig bestimmt durch zwei von ihnen, und es ist also die Voraussetzung, welche den Versuchen zu Grunde lag, gerechtfertigt; andererseits zeigen unsere Betrachtungen, daß diese Versuche, auch wenn sie erfolgreich gewesen wären, das Problem nicht erschöpft haben würden.

Für die in Rede stehenden Größen können wir Grenzen aufstellen, wenn wir von je zwei Aussagen Gebrauch machen, deren Richtigkeit durch allgemeine Erfahrung mindestens äußerst wahrscheinlich gemacht wird. Es sind die folgenden: 1. Erniedrigen wir die Temperatur einer Flüssigkeitsoberfläche von mehreren, welche sich in demselben Raume befinden, während die Temperaturen der übrigen die ursprünglichen bleiben, so kann der mittlere Druck auf diese Oberflächen hierdurch nur abnehmen, nicht zunehmen; 2. der von einer verdunstenden Oberfläche aufsteigende Dampf ist gesättigt oder ungesättigt, jedenfalls nicht übersättigt. Denn derselbe erscheint stets völlig klar, was nicht der Fall sein könnte, wenn er Flüssigkeit im tropfbaren Zustande mit sich führte. Die erste Behauptung sagt aus, daß $P < p_1$, die zweite, daß $d < d_p$, wenn wir unter p_1 den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T_1 , und unter d_p die Dichte des gesättigten Dampfes

vom Drucke p verstehen. Nun ist $m = \sqrt{gd(P-p)}$, also ist $m < \sqrt{gd_p(p_1-p)}$. Die rechte Seite dieser Ungleichung aber wird Null für $p = 0$ und für $p = p_1$ und erreicht zwischen beiden Drucken einen größten Wert, welchen also m für die Oberflächentemperatur T_1 unter keinen Umständen überschreitet. Kann aber trotz hinlänglicher Wärmezufuhr die Verdunstung eine endliche Grenze nicht überschreiten, so kann der Hinderungsgrund nur in der Natur der Flüssigkeit liegen, und es muß dann notwendigerweise jeder Flüssigkeit ein spez. Verdunstungsvermögen zukommen. Die Existenz eines solchen hat demnach denselben Grad von Wahrscheinlichkeit wie die beiden unserem Schlusse zu Grunde liegenden Voraussetzungen. Ich habe die aus obiger Gleichung folgende Grenze für m berechnet, indem ich für den Dampf das GAY-LUSSAC-MARIOTTE'sche Gesetz als gültig annahm und für die Beziehung zwischen Druck und Temperatur des gesättigten Dampfes die folgende setzte: $\log p = 10,59271 - 0,847 \log T - 3342/T$, deren Zulässigkeit ich besonders nachweisen werde.¹⁾ Indem ich die erhaltenen Größen m durch das spez. Gewicht des Quecksilbers dividierte, erhielt ich Werte für die Höhe der Flüssigkeitsschicht, welche in der Zeiteinheit von einer Oberfläche von gegebener Temperatur höchstens abdunsten kann.

$T =$	100	110	120	130	140	150	160	170	180	°C.
$h <$	0,70	1,11	1,86	3,01	4,50	6,73	9,82	14,31	20,42	mm
$u <$	2110	2192	2294	2400	2522	2668	2823	2980	3145	min
$P >$	0,046	0,07	0,09	0,14	0,20	0,27	0,38	0,53	0,71	m
$d/d_1 >$	0,0034	32	30	28	26	24	22	20	18	sec.
$h >$	0,08	0,13	0,21	0,32	0,47	0,65	0,88	1,21	1,67	mm
$u >$	7,5	7,4	7,3	7,1	6,9	6,8	6,6	6,5	6,3	min
$(P-p)/p_1 >$	0,0034	32	30	28	26	24	22	20	18	sec.

Diese Werte sind, gerechnet in mm/minut. in der zweiten Zeile der eingeschobenen Tabelle angegeben, sie sind etwa zehnmal größer, als die größten Werte, welche bei den entsprechenden Temperaturen beobachtet wurden. Letztere sind in der sechsten Zeile aufgeführt als untere Grenzen; untere Grenzen sind diese Werte nicht für die Verdunstung allgemein,

¹⁾ [Siehe No. 9, S. 220.]

da ja dieselbe sehr wohl Null sein kann, sondern sie sind untere Grenzen für die größtmögliche Verdunstungsgeschwindigkeit. Ebenfalls auf den Fall, daß die Verdunstung ihren größten Wert erreicht hat, beziehen sich die übrigen in der Tabelle angegebenen Grenzen; die in Zeile 3, 4 und 5 angegebenen aber gelten auch wohl allgemein, da man annehmen kann, daß das Maximum von u und das Minimum von P und d gleichzeitig mit dem Maximum von m eintritt. Was die Ableitung dieser Grenzen anlangt, so hat man zunächst $u = (P-p)/mg = m/d$, da nun $m > m_{\min}$, $P-p < p_1$, $d < d_1$ ist, so folgt $p/m_{\min} > u > m_{\min}/d_1$; ferner ist $P = p + m^2/d$, also da $m > m_{\min}$ und $d < d_p$, so folgt $P > p + m_{\min}^2/d_p$, der Ausdruck rechter Hand aber hat einen Minimalwert, da er unendlich wird für $p = 0$ und für $p = \infty$, dieser Minimalwert ist der in der Tabelle gegebene. Endlich ist $d = m^2/(P-p)$ und $P-p = m^2/d$, also folgt sowohl $d/d_1 > m_{\min}^2/d_1 p_1$ als auch $(P-p)/p_1 > m_{\min}^2/d_1 p_1$.

Um den Sinn der Tabelle klarer zu legen, führe ich an, daß dieselbe beispielsweise behauptet: Durch keine Mittel können wir bewirken, daß von einer Quecksilberoberfläche von 100°C . eine Schicht von mehr als 0,7 mm in der Minute abdunste, daß der Dampf mit einer größeren Geschwindigkeit als 2110 m/sec von der Oberfläche ausströme, daß der Druck auf die Oberfläche kleiner als 4 bis 5 Hundertstel Millimeter werde, oder daß die Dichte des abströmenden Dampfes weniger als $1/300$ der Dichte des gesättigten Dampfes betrage; auf der anderen Seite können wir jedenfalls bewirken, daß mehr als 0,08 mm/min abdunste, daß die Geschwindigkeit des Dampfes größer als 7,3 m/sec werde, und daß der Druck des abziehenden Dampfes sich vom Drucke des gesättigten Dampfes um mehr als $1/300$ der Größe des letzteren unterscheide.

Zum Schlusse bemerke ich noch, daß die Existenz einer begrenzten, jeder Flüssigkeit eigentümlichen Verdunstungsgeschwindigkeit auch den Anschauungen der kinetischen Gastheorie entspricht, und daß man auch auf Grund dieser Anschauung eine ziemlich sichere obere Grenze für die genannte Geschwindigkeit aufstellen kann. Seien T , p und d jetzt Temperatur, Druck und Dichte des gesättigten Dampfes, dann ist $m = \sqrt{pdg}/2\pi$ diejenige Gewichtsmenge, welche in der Zeit-

einheit die Flächeneinheit einer den Dampf begrenzenden festen Oberfläche trifft. Nahezu die gleiche Menge aber wird in sehr dünnem Dampfe auch die begrenzende Flüssigkeitsfläche treffen, da die Moleküle in ihrem mittleren Abstände von der Oberfläche dem Einflusse der letzteren entzogen sein werden. Da nun die Menge des gesättigten Dampfes weder zunimmt noch abnimmt, so können wir schliessen, das die gleiche Menge von der Flüssigkeit in den Dampf ausgeworfen wird. Diese von der Flüssigkeit ausgegebene Menge aber wird nahezu unabhängig sein von der eingenommenen, es tritt also Abnahme der Flüssigkeit, d. h. Verdunstung dadurch ein, das aus dem Dampfe aus irgend welchen Gründen eine kleinere Gewichtsmenge als die genannte zur Flüssigkeit zurückkehrt und in dem extremen Falle, das gar keine Moleküle der Flüssigkeit zurückgegeben werden, mus die letztere in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit die obige Menge verlieren. Diese Menge ist also eine obere Grenze der Verdunstungsgeschwindigkeit; dieselbe ist etwas enger als die früher ermittelte, für Quecksilber ergibt die Rechnung bei 100° diese Grenze zu $0,54$ mm/min, während wir aus unseren früheren Voraussetzungen nur folgern konnten, das die Verdunstungsgeschwindigkeit kleiner als $0,70$ mm/min sein müsse. Ähnliche Schlüsse lassen sich auf die Energie anwenden, welche von einer verdunstenden Oberfläche höchstens ausgehen kann, es zeigt sich so, das die Geschwindigkeit des abströmenden Dampfes niemals grösser sein kann, als die mittlere Molekulargeschwindigkeit des der Oberflächentemperatur entsprechenden gesättigten Dampfes, also beispielsweise für Quecksilber und eine Temperatur von 100° nicht grösser als 215 m/sec. Da endlich der Druck eines gesättigten Dampfes auf seine Flüssigkeit zur Hälfte herrührt aus dem Stoffe der in die Flüssigkeit eintretenden, zur Hälfte aus dem Rückstoffe der die Oberfläche verlassenden Moleküle, die Zahl und mittlere Geschwindigkeit der letzteren aber nahezu die ursprüngliche bleibt, so ist zu schliessen, das der Druck auf eine verdunstende Oberfläche nicht wesentlich kleiner als die Hälfte des Sättigungsdruckes werden könne.

Weiter als bis zur Aufstellung von Grenzwerten lassen sich diese Überlegungen aber nicht benutzen, wenn man nicht Hypothesen von sehr zweifelhaftem Werte zu Hilfe nehmen will.