

ebene des Lichtes in dünnen Metallschichten, welche in das magnetische Feld gebracht werden, der Fall ist, so kann man die kegelförmigen Eisenkerne auch so construiren, dass an den zugekehrten Enden derselben gar keine ebenen Endflächen übrig bleiben. Man wird so eine grössere Intensität des Feldes erzielen. Zur Berechnung der magnetischen Kraft in der Mitte des Feldes ist dann statt der Formel (4) die Formel (3), welche die Gestalt:

$$H_2 = 4\pi\mu \frac{2}{3\sqrt{3}} \log \frac{r}{r_0} = 4\pi\mu \cdot 0,8863 \operatorname{Log} \frac{r}{r_0}$$

annimmt, zu verwenden. Zur Bestimmung der Kraft H_2' am Ende des Feldes dient die Formel (8).

VIII. *Bemerkungen zu dem Aufsätze
des Hrn. Tammann: „Ueber die Gesetze der Dampf-
spannungen wässeriger Salzlösungen etc.“¹⁾;
von R. Emden.*

Hr. Tammann hat Einwendungen gemacht, sowohl gegen die in meiner Arbeit: „Ueber die Dampfspannungen der Salzlösungen“²⁾ beschriebene Versuchsweise, als auch gegen das durch meine Messungen bestätigte Babo'sche Gesetz. Er hat aus den von mir gegebenen Formeln die Dampfspannungsverminderungen von Salzlösungen bei 100° berechnet, mit den von ihm gefundenen Werthen verglichen und gefunden, dass sie durchschnittlich einige Millimeter grösser ausgefallen sind. Den Grund hierfür sucht er in Folgendem. Hr. Tammann hatte nachgewiesen³⁾, dass Flüssigkeiten, denen geringe Mengen anderer flüchtiger Substanzen beigemischt sind, nach einer Verkleinerung oder Vergrößerung des Dampfraumes Dampfspannungsänderungen zeigten, und dass eine gewisse Zeit erforderlich war, bis die Dampfspannung ihren normalen Werth wieder erreicht hatte. Doch

1) Tammann, Wied. Ann. **36**. p. 692. 1889.

2) Emden, Wied. Ann. **31**. p. 145. 1887.

3) Tammann, Wied. Ann. **32**. p. 684. 1887.

zeigte sich schon hier, wenn Wasser das Lösungsmittel war, und auch bei einigen anderen Lösungsmitteln, nach einer Dilatation nach 1—2 Minuten keine merkliche Aenderung der Dampfspannung mehr. Diese Verhältnisse überträgt Hr. Tammann direct auf Salzlösungen. Bei meinen Versuchen betrug, was in meiner Arbeit nicht besonders erwähnt ist, die Zeit zwischen einer Dilatation und deren Ablesung 2—3 Minuten. Diese Zeit hält Hr. Tammann für zu kurz und sucht hierin den Grund für die Verschiedenheit unserer Messungen. Hierzu ist zu bemerken: Ist eine Flüssigkeit durch flüchtige Beimengungen verunreinigt, so müssen nach Compressionen und Dilatationen Aenderungen der Dampfspannungen vorkommen; die Gründe hierfür sind von Hrn. Tammann angegeben worden. Diese Verhältnisse lassen sich aber nicht ohne weiteres auf Salzlösungen übertragen, denn die Beimengungen des Wassers sind hier, weil Salze, nicht flüchtig. Zwar wird auch hier nach einer Verkleinerung des Dampfraumes eine Aenderung der Dampfspannung vorkommen müssen, da sich hierbei an den Manometerwandungen reines Wasser niederschlägt. Bei einer Vergrößerung des Dampfraumes ist aber ein Grund für ein Nachwachsen der Dampfspannung nicht einzusehen. Es werden eben nur die durch die betreffende Temperatur gegebene Anzahl Wassermoleküle die Flüssigkeit verlassen, und der Dampf wird keine andere Zusammensetzung zeigen, als eben reiner Wasserdampf hat. Die Flüssigkeit wird sich zwar etwas abkühlen, allein Hr. Tammann gibt selbst zu, dass bei meinen Manometern sich diese Temperaturänderungen schon nach einer Minute ausgeglichen haben werden. In der Flüssigkeit werden auch kleine Konzentrationsstörungen vorkommen, da sich der Dampf hauptsächlich in den Parthien an der Oberfläche entwickelt. Allein auch diese Konzentrationsstörungen müssen sich in meinen Manometern, die durch die Rührvorrichtung ziemlich stark geschüttelt wurden, nach zwei Minuten vollständig ausgeglichen haben. Auch sind die in Dampfform weggehenden Mengen Wasser im Verhältniss zur zurückbleibenden Masse so gering, dass Dampfspannungsänderungen dadurch schwerlich nachweisbar sind. Und schliesslich beruhen die Dampfspannungsände-

rungen in der oben erwähnten Arbeit des Hrn. Tammann ja nicht in kleiner Concentrationsverschiedenheit der Flüssigkeit, sondern darin, dass während der Dilatation auch flüchtige Substanzen in nicht controlirbarer Menge in den Dampf übergehen, und dann Dampf und Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung nicht übereinstimmen. Thatsächlich konnte ich in meinen Manometern nach 2—3 Minuten auch keine Aenderung der Dampfspannung mehr wahrnehmen. Ich bemerkte in meiner Arbeit ausdrücklich¹⁾: „Selbstverständlich geschah die Ablesung nur dann, wenn das Quecksilber einen unveränderlichen Stand einhielt. Bei höheren Temperaturen gab dies eine empfindlichere Probe auf die Constanz der Temperatur, als sie die Beobachtung der Thermometer gewährt.“ Der von Hrn. Tammann angegebene Umstand kann also nicht der Grund für die Verschiedenheit unserer Messungen sein. Dies geht auch aus folgendem hervor. Die von Hrn. Tammann vermuthete Fehlerquelle würde Fehler geben, die immer nach der gleichen Seite hin liegen. Nun untersuchte ich aber Salzlösungen, die nach den Messungen des Hrn. Tammann nach verschiedenen Seiten hin vom Babo'schen Gesetze abweichen. Hätte jene Fehlerquelle gewirkt und für die einen Salze diese Abweichungen aufgehoben, so müsste sie dieselbe für die anderen gerade verstärkt haben. Die von mir untersuchten Lösungen zeigen ausnahmslos ein Verhalten, wie es das Babo'sche Gesetz fordert.

Hr. Tammann behauptet ferner, dass Abweichungen unserer Messungen nur in höheren Temperaturen vorkommen, während dieselben in den niederen Temperaturen übereinstimmen sollten. Nun betragen allerdings diese Abweichungen in niederen Temperaturen öfters nur einige Zehntel Millimeter. Aber in diesen Temperaturen sind die Dampfspannungen so viel kleiner, dass diese Abweichungen, procentisch gerechnet, hier weit beträchtlicher sind, als in höheren Temperaturen. Eine Uebereinstimmung unserer Messungen in niederen Temperaturen findet also nicht statt, im Gegentheil sind die Differenzen hier besonders beträchtlich.

Hr. Tammann schreibt ferner, ich hätte ihm vorge-

1) Emden, Wied. Ann. **31**, p. 155. 1887.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXVIII.

worfen, seine Messungen unmittelbar nach einer Compression angestellt zu haben. In meiner Arbeit steht indess kein Satz, der diesen Vorwurf enthält. Hingegen bespricht Hr. Tammann keine der Fehlerquellen, auf die ich aufmerksam machte.

Vergleiche ich, wie es Hr. Tammann gethan hat, die vorhandenen Arbeiten über das Babo'sche Gesetz, so komme ich zu einem dem seinen entgegengesetzten Resultate.

Gegen das Babo'sche Gesetz sprechen vor allem die Arbeiten von Wüllner, Pauchon und Tammann, doch erfolgen bei diesen verschiedenen Beobachtern die Abweichungen vom Babo'schen Gesetz bei ein und demselben Salze öfters gerade nach entgegengesetzter Richtung, sodass aus diesen Abweichungen eher der Schluss gezogen werden kann, dass sie wohl Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind, was besonders für Pauchon¹⁾ gelten dürfte, wo alle Abweichungen denselben Sinn zeigen. Die Zahlen von Nicol²⁾ können beinahe ebensogut für wie gegen das Gesetz sprechen; die Art und Weise, wie Nicol seine Zahlen berechnet, steht in keinem Verhältniss zur Genauigkeit der Methode. An NaCl-Lösungen endlich hat R. v. Helmholtz³⁾ bei niederen Temperaturen Messungen vorgenommen und Abweichungen vom Gesetze constatirt, doch sagt er selbst, dass es ihm mehr um die Erprobung der Methode, als um absolut richtige Zahlen zu thun war, und er deshalb die Calibrirung seiner Thermometer, Manometer etc. unterliess. Werden in niederen Temperaturen die Angaben der Thermometer nur um wenige Hundertstel Grade geändert, so ändert sich „*μ*“ bedeutend.

Abgesehen von meinen Messungen, welche das Babo'sche Gesetz durchgehends innerhalb der Beobachtungsfehler bestätigen, stehen damit im Einklang die Messungen, die Wüllner⁴⁾ in einer späteren Arbeit an Lösungen von Salzgemischen vornahm, auch wenn die Salze einzeln nach seiner früheren Arbeit Abweichungen im selben Sinne bewirkten.

1) Pauchon, Compt. rend. **89**. p. 18. 1879.

2) Nicol, Phil. Mag. **22**. p. 502. 1886.

3) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**. p. 568. 1886.

4) Wüllner, Pogg. Ann. **105**. p. 85. 1858.

Nur das Gemisch $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ macht eine Ausnahme, um so merkwürdiger, als auch nach Wüllner die Salze einzeln dem Gesetze folgen. An CaCl_2 -Lösungen hat Bremer¹⁾ das Babo'sche Gesetz ebenfalls bestätigt gefunden; nur in niederen Temperaturen machen sich Abweichungen geltend, die aber, wie Bremer selbst sehr richtig bemerkt, durch die in niederen Temperaturen sich besonders stark geltend machenden unvermeidlichen Beobachtungsfehler erklärt werden. Es sei hier noch bemerkt, dass nach einer ganz neuen, sehr genauen Methode Walker²⁾ solche Messungen in niederen Temperaturen vornahm; die von ihm gefundenen μ stimmen genügend mit dem μ überein, das ich durch das ganze Temperaturintervall constant fand. Wie für Salzlösungen, so gilt nach Raoult³⁾ das Babo'sche Gesetz auch für Lösungen nicht flüchtiger Stoffe in Aether (nur bei einer Lösung zeigten sich kleine Abweichungen). Daraus ist nun wohl der Schluss zu ziehen, dass das Babo'sche Gesetz keine grobe Annäherungsregel ist, wie Hr. Tammann sagt, sondern ein allgemeines Naturgesetz, dem für die Dampfdrucke der Lösungen eine ähnliche Bedeutung zukommt, wie dem Mariotte'schen Gesetz für die Gase. Wie die kinetische Gastheorie das Mariotte'sche Gesetz für ideale Gase fordert, so kann das Babo'sche Gesetz für ideale Lösungen hergeleitet werden aus den Betrachtungen, welche van't Hoff⁴⁾ über den osmotischen Druck angestellt hat, als auch aus denen, die Planck⁵⁾ seinen Arbeiten: „Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie“ zu Grunde legt. Wie die Gase vom Mariotte'schen Gesetz, so können die Lösungen auch vom Babo'schen Gesetz abweichen, aber diese Abweichungen sind keinesfalls so gross, wie sie Hr. Tammann gefunden hat, sondern werden durch die bei Dampfspannungsmessungen unvermeidlichen Beobachtungsfehler verdeckt.

1) Bremer, Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas. **6**. p. 122. 1887.

2) Walker, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**. p. 602. 1888.

3) Raoult, Compt. rend. **103**. p. 1125. 1886; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**. p. 353. 1888.

4) Van't Hoff, Zeitsch. f. phys. Chem. **1**. p. 481. 1887.

5) Planck, Wied. Ann. **30**. p. 562. 1887; **31**. p. 189. 1887; **32**. p. 462. 1887.

Gegen die Gültigkeit des Babo'schen Gesetzes werden von Hrn. Tammann die Kirchhoff'schen Formeln angeführt, die eine Beziehung ergeben zwischen Verdünnungswärme und Dampfspannung der Salzlösungen. Nun hat aber bereits Duhem¹⁾ Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Formeln geltend gemacht; und die von Arons²⁾ aus diesen Formeln unter Zugrundelegung der Wüllner'schen Zahlen berechneten Verdünnungswärmen sind mit den wirklich beobachteten absolut nicht vergleichbar. Aber selbst wenn diese Formeln richtig sein sollten, so können doch die dadurch erforderlichen Abweichungen vom Babo'schen Gesetz so klein sein, dass sie durch Beobachtungsfehler verdeckt werden. Auch ist möglich, dass, wie die NaCl-Lösungen, auch die anderen Salzlösungen in höheren Temperaturen das Vorzeichen ihrer Verdünnungswärmen ändern, sodass auch μ abwechselnd ab- und zunehmen müsste. Diese Veränderungen von μ müssten dann aber erst recht schwer nachweisbar sein.

Wie bequem und genau man mit dem Babo'schen Gesetze rechnen kann, möchte ich nur an einem Beispiele zeigen und dafür sogar die Zahlen des Hrn. Tammann anwenden. Es haben Guldberg und auch Koláček die Beziehung abgeleitet:

$$10t = 1,045 \mu \cdot m,$$

wo t die Gefriertemperatur der Salzlösung, m die Menge Salz auf 100 Theile Wasser bedeutet, μ beobachtet bei der Temperatur des Gefrierpunktes. Nun ist aber nach dem Babo'schen Gesetz μ unabhängig von der Temperatur, kann also z. B. auch aus Siedepunktsbestimmung entnommen werden. Alle Sätze, die für die Gefriertemperatur t in Bezug auf ihre Abhängigkeit von den Concentrationen, Moleculargewicht etc. gelten, sind also ohne weiteres auf den Coëfficienten μ übertragbar. Dann hat R. v. Helmholtz³⁾ die beobachteten Gefriertemperaturen den nach dieser Formel berechneten hier eine grosse Anzahl von Salzlösungen

1) Duhem, Compt. rend. **104**, p. 683. 1887.

2) Arons, Wied. Ann. **25**, p. 408. 1885.

3) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30**, p. 401. 1887.

gegenüber gestellt und dabei μ den Messungen von Tammann in niederen Temperaturen entnommen, dabei aber angegeben durch $<$ oder $>$, ob μ nach Tammann zu- oder abnimmt. Nun zeigte es sich aber fast ausnahmslos, dass bei $<$ der berechnete Gefrierpunkt zu hoch, bei $>$ aber zu tief ausgefallen ist, was auch R. v. Helmholtz nicht entgangen ist. Im Gegensatz zu den Speculationen, die derselbe an dies auffällige Verhalten knüpft, erklärt sich die Sache überaus einfach. Die Zahlenwerthe μ des Herrn Tammann sind in höheren Temperaturen, wo die Beobachtungsfehler sich, procentisch gerechnet, weniger stark geltend machen, genauer als in niederen Temperaturen. Hätte R. v. Helmholtz diese richtigern Werthe benutzt und unter Anwendung des Babo'schen Gesetzes gerechnet, so würde er eine sehr befriedigende Uebereinstimmung erhalten haben.

Da das Babo'sche Gesetz gilt, so ist es also ohne weiteres möglich, aus dem Siedepunkt einer nicht zu concentrirten Salzlösung ihren Gefrierpunkt, und umgekehrt, zu berechnen.

IX. *Messungen mit dem Abbe'schen Dilatometer; von G. Weidmann.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1–4.)

I. Die Kenntniss der Ausdehnungscoefficienten der verschiedensten Glasarten, namentlich der neueren optischen und Thermometergläser ist für die praktische Optik und Thermometrie von nicht geringem Interesse. Gelegentlich einer Untersuchung über die elastische und thermische Nachwirkung¹⁾ habe ich auch die Ausdehnungscoefficienten von drei Thermometergläsern angegeben. Die Bestimmung geschah mit dem Weinhold'schen Apparat. Die Genauigkeit der Resultate war eine relativ geringe, da die Fehler bis zu 4 Proc. betragen konnten.

Hr. Prof. Abbe hat an einem im Jahre 1884 von ihm con-

1) G. Weidmann, Wied. Ann. 29. p. 214. 1886.