6. Dichtebestimmungen von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten; von Rudolf Freiherr von Hirsch.

(Hirsch Taf. VII.)

Einleitung.

Die specifischen Volumina der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeiten unter Sättigungsdruck spielen einestheils in den Gleichungen der Thermodynamik eine Rolle, andererseits scheinen sie geeignet, über den Zusammenhang des flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustandes wichtige Aufschlüsse zu geben.

Dennoch umfasst die experimentelle Untersuchung verhältnissmässig wenige Stoffe und ist auch für diese nur innerhalb enger Temperaturgrenzen ausgeführt; besonders für hohe Temperaturen sind die vorliegenden Resultate so wenig zahlreich, dass weitere Bestimmungen als wünschenswerth erschienen.

Bei der Ausführung der Versuche bediente ich mich folgender von S. Young angegebenen Methode¹⁾: Eine beiderseitig geschlossene Glasröhre wird nacheinander mit zwei verschiedenen Gewichtsmengen p und p' der zu untersuchenden Substanz gefüllt²⁾ und auf eine constante Temperatur T gebracht. Aus dem abgelesenen Stand des Meniscus ergeben sich in dem calibrirten Rohr die von Flüssigkeit und Dampf eingenommenen Volumina, V_a bez. V_b für die erste, V'_a bez. V'_b für die zweite Füllung. Bildet man die Grössen

$$Sa = \frac{Va}{p}, \quad Sb = \frac{Vb}{p},$$

$$Sa' = \frac{V'_a}{p'}, \quad Sb' = \frac{V'_b}{p'},$$

1) Eine Uebersicht und Discussion der sonst bekannten Methoden findet sich in der Dissertation.

2) S. Young, Journ. of the Chemical Society of London 59. p. 911 ff. 1891.

so ist S_b bei der ersten Füllung das aus der Gewichtseinheit entwickelte Dampfvolumen, S_a die von der Gewichtseinheit übrig bleibende Flüssigkeit; also das spezifische Volumen der Flüssigkeit, d. h. das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit

$$S = S_a + S_b r,$$

wo r das Verhältniss der specifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit bedeutet. Dieselbe Betrachtung, auf die zweite Füllung angewendet, ergibt

$$S = S'_a + S'_b r.$$

Aus beiden Gleichungen berechnet sich

$$S = \frac{S_a S'_b - S'_a S_b}{S'_b - S_b},$$

$$r = \frac{S_b}{S - S'_a} = \frac{S'_b}{S - S'_a}$$

und

$$s = r \cdot S.$$

Der bei den Versuchen benutzte Apparat war bis auf einige geringfügige Aenderungen nach den Angaben von S. Young¹⁾ angefertigt (vgl. Fig. 1):

Ein vertical stehendes, etwa 20 mm weites, 60 cm langes Rohr aus dickwandigem, schwer schmelzbarem Glase (Verbrennungsrohr ab) war in einen kurzen Messingansatz (bc) eingekittet; derselbe trug zwei seitliche Ansatzrohre, von denen das eine zu einer Kühlschlange k , das andere zu einem Kolben führte, der die zur Herstellung der hohen Temperaturen dienenden Siedeflüssigkeiten enthielt. Mit einem

Fig. 1.

1) S. Young, Journ. Chem. Soc. 59. p. 37. 1891.

ebensolchen Kolben war das obere Ende der Röhre *ab* durch ein doppelt gebogenes Messingrohr verbunden. Die Röhren sind in die Siedekolben mittels durchbohrter Korke eingesetzt; diese stehen in Sandbädern und werden durch starke Bunsenbrenner erhitzt. Das Dampfrohr *ab* ist von einem weiteren Schutzrohr *ef* umgeben, welches durch Korke auf diesem gehalten wird. Ausserdem sind, ebenfalls zum Schutz gegen Abkühlung nach aussen, alle erwärmten Theile des Apparates mit dickem Asbestpapier umwickelt. Das Versuchsrohr wurde anfangs nach den Angaben von S. Young an einem Stiel von unten in das Dampfrohr eingeführt und mittels eines durchbohrten Korkes festgeklemmt, während ein Thermometer von oben an einem Draht in den Dampfraum hing. Da jedoch der Kork beständig undicht wurde und die Röhre nicht ordentlich festhielt, so wurde später die untere Oeffnung des Dampfrohres ganz verschlossen, die Versuchsrohre aber ohne Stiel an das Thermometer gebunden von oben eingeführt. Gegenüber der Flüssigkeitsoberfläche *o* ist aus der Asbestumwicklung vorne und hinten ein längliches Fenster ausgeschnitten; das eine dient zur Beleuchtung des Meniscus mit einer kleinen Glühlampe, das andere zur Ablesung durch ein etwa 5 m entferntes Fernrohr. Da während der Versuche die Drucke im Rohr sehr gross werden, so ist zum Schutz gegen etwaige Explosionen der ganze Apparat von einem Drahtgitter umgeben. Der Gang der Versuche bedarf keiner Erläuterung. Bringt man die Flüssigkeit in den Kolben zum Sieden, so erfüllt sich der Innenraum des Apparates mit einem Dampfstrom von constanter Temperatur; diese sowie der Stand des Flüssigkeitsmeniscus in der Röhre werden abgelesen. Der verbrauchte Dampf strömt durch die von kaltem Wasser umflossene Kühlschlange ab und wird in einem unterstellten Gefäss als lauwarme Flüssigkeit wiedergewonnen, welche sofort zur Wiederholung des Versuches benutzt werden kann.

Die Füllung der Versuchsröhren mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten geschah nach der von Young angegebenen Methode.¹⁾ Ein Glasrohr von $2\frac{1}{2}$ bis 5 mm innerem Durch-

1) S. Young, Journ. Chem. Soc. 59. p. 37 ff. 1891.

messer und etwa 5 mm Wandstärke (vgl. Fig. 2) wurde mit einer Millimetertheilung versehen und mittels Quecksilberfadens calibrirt. Hierauf wurde die Röhre etwa 30 cm von einem Ende zugeschmolzen (bei *a*), sodass das

Stück *a b* den Stiel bildete; bei *c* den späteren Versuchen, wo derselbe weggelassen wurde,

Fig. 2.

zog man die Röhre bei *a* ab. Das Ende bei *a* wurde mit Quecksilber ausgewogen und auf das sorgfältig gereinigte Rohr bei *c* der nebenbei abgebildete Ansatz aufgeschmolzen. Nachdem der ausgebauchte Theil desselben etwa zur Hälfte mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt war, wurde die Oeffnung *o* mit einer Quecksilberpumpe verbunden und das Rohr ausgepumpt. Befindet sich die Oeffnung

des kleinen Rohrstückes *r* unter der Oberfläche der Flüssigkeit, so saugt es dieselbe jetzt ein, ist eine genügende Quantität eingedrungen, so dreht man das Rohr, sodass die Oeffnung von *r* jetzt über dem Niveau der Flüssigkeit steht und die Saugwirkung aufhört. Nach einigen Stößen der Luftpumpe wird sodann das Ansatzstück an der zu diesem Zweck verengten Stelle *e* abgeschmolzen. Nachdem man der Flüssigkeit einige Stunden Zeit gelassen hat, an den Wänden herabzufließen,

Fig. 3.

wird der Stand bei Zimmertemperatur abgelesen und hieraus mittels des bekannten specifischen Gewichtes das Gewicht der Füllung berechnet. Hierauf wird die Röhre umgekehrt und jetzt mittels des bekannten Gewichtes der Füllung das Volumen des anderen Endes bestimmt. Diese Methode der Füllung ist nicht gerade sehr einfach, dafür leistet sie aber Gewähr, dass die Luft aus der Röhre vollkommen entfernt ist, und die Substanz, welche ja nur mit den Rohrwänden in Berührung kommt, nicht verunreinigt wird (vgl. Fig. 3).

Als Siedeflüssigkeiten wurden folgende Substanzen verwendet:

Dimethylanilin	(Siedepunkt 190°)
Diäthylanilin	(Siedepunkt 212°)
Benzoesäureisobutylester	(Siedepunkt 237°)
Bromnaphthalin	(Siedepunkt 276°)

Die drei ersten Substanzen sieden sehr constant, Bromnaphtalin dagegen zersetzt sich sehr stark, sodass die Temperatur während eines Versuches nie ganz constant wird, besonders wenn man den in den Kolben bleibenden Rest der Flüssigkeit nicht jedesmal entfernt und nur das Destillat verwendet; thut man dies, so braucht man sehr grosse Mengen Substanz; auch der sehr unangenehme Geruch des Bromnaphtalins, der ein längeres Arbeiten in diesen Dämpfen erschwert, lässt es als Siedeflüssigkeit wenig geeignet erscheinen.

Betreffs der Berechnung der Versuche ist folgendes zu erwähnen:

Alle Volumina sind auf $\frac{1}{10}$ cmm genau bestimmt und hieraus die Grössen S_a und S_b auf 4 Decimalstellen ausgerechnet; die vierte Stelle, welche keinen Anspruch auf Richtigkeit machen kann, ist in dem nach der Formel

$$S = \frac{S_a S'_b - S'_a S_b}{S'_b - S_b}$$

berechneten Werth des specifischen Volumens weggelassen. Ein immerhin möglicher Ablesefehler von $\frac{1}{10}$ mm macht sich bereits in der dritten Decimale bemerkbar, deren Einheiten daher nicht als sicher betrachtet werden können.

Die Berechnung von

$$r = \frac{S_b}{S - S_a}$$

wird um so ungenauer, je kleiner $S - S_a$ ist, d. h. je weniger Substanz verdampft ist. Die Methode ist daher nur für Temperaturen erheblich über dem normalen Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz anwendbar.

Wird S zu gross gefunden, so muss r zu klein ausfallen und umgekehrt. Das specifische Volumen des Dampfes, auf das es eigentlich ankommt, $s = r \cdot S$, ist daher immer weniger ungenau als r .

Es wurden folgende Correctionen angebracht.

1. Correction wegen des Caliberfehlers des Rohres.

2. Correction wegen des Meniscus (stets als $\frac{1}{3}$ Grundfläche-Höhe berechnet). Dieselbe Correction wurde auch bei der Calibrirung mit Quecksilber angewendet.

3. Eine Correction wegen Ausdehnung des Glases war nicht nöthig, da dieselbe auch bei den grössten Werthen der Volumina (2000 cmm) mit dem gewöhnlichen Ausdehnungscoefficienten des Glases 0,000025, erst 0,05 cmm ausmacht, während alle Volumina nur auf 0,1 cmm berechnet sind.

4. Die wichtigste Correction ist die wegen des bei Zimmertemperatur im Rohr vorhandenen Dampfes, welche bei der Gewichtsbestimmung einige Milligramm ausmachen kann. Sie beeinflusst den Werth von S fast gar nicht, den von r sehr stark, um so stärker je grösser r , also je niedriger die Temperatur ist.

Bei dieser Correction wurde für den Dampf stets die normale Dichte angenommen, d. h. das halbe Moleculargewicht multiplicirt mit der Dichte des Wasserstoffs, 0,0008988.

Alle Versuche wurden mindestens dreimal, und wenn die Resultate schlecht übereinstimmten, noch öfter wiederholt.

Um S aus den Versuchen mehrere Male zu berechnen, müssen mindestens drei verschiedene Füllungen untersucht werden, wie dies bei der einen Hälfte der geprüften Substanzen auch geschah; da aber in der Gleichung

$$S = \frac{S_a S'_b - S'_a S_b}{S'_b - S_b}$$

$S'_b - S_b$ nicht zu klein werden darf, so können nur solche Werthe zur Berechnung combinirt werden, bei welchen die Füllungen erheblich voneinander abweichen. Da die mehrmals berechneten Werthe von S stets gut miteinander übereinstimmten, so erscheint auch da, wo diese Grösse aus den Versuchen nur einmal berechnet werden konnte, die Genauigkeit hinreichend.

Versuchsergebnisse.

Es wurden folgende Substanzen untersucht: Toluol; Ortho-, Para- und Metaxylol; Propionsäure; normale und Isobuttersäure¹⁾.

1) Ueber Reinigung der Substanzen vgl. die Dissertation.

I. Toluol.

Siedepunkt 110° ; spezifisches Gewicht bei 18° : 0,8665.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt¹⁾:

Tabelle 1.

T	1		2		3		4	
	S_a	S_b	S_a	S_b	S_a	S_b	S_a	S_b
190°	1,2318	7,0657			1,2255	7,1188	1,3476	3,3628
212	1,1949	7,1026			1,1751	7,1692	1,3648	3,3456
237			1,4318	2,5276	1,0798	7,2645	1,3634	3,3470
276	0,6685	7,6290	1,4558	2,5036			1,3207	3,3897

Tabelle 2.

T	I				II			
	S	r	s		S	r	s	
190°	1,452	30,7	44,7	1 . 4	1,456	31,4	45,7	3 . 4
212	1,516	22,1	33,5	1 . 4	1,534	19,8	30,4	3 . 4
237	1,620	13,4	21,8	2 . 3	1,606	13,8	22,1	3 . 4
276	1,839	6,43	11,8	1 . 4	1,842	6,59	12,4	1 . 2

Tabelle 3.

T	S	r	s	D	d
190°	1,455	31,1	45,2	0,687	0,022
212	1,525	21,0	32,0	0,656	0,031
237	1,613	13,6	22,0	0,620	0,045
276	1,841	6,51	12,1	0,543	0,082

Die erste Tabelle enthält die aus der Beobachtung an vier Versuchsreihen entnommenen Werthe von S_a und S_b , die zweite die hieraus berechneten Grössen S , r und s , wobei die letzte Columnne die Nummern der Beobachtungsreihen angiebt, welche der Berechnung zu Grunde liegen. In der dritten Tabelle

1) Bei Toluol ist das ganze Material angegeben, bei den folgenden Substanzen nur die für Temperaturintervalle von 10° abgeleiteten Werthe von S , s , D und d .

sind die aus beiden Berechnungen gezogenen Mittelwerthe von S , r und s , sowie deren reciproke Werthe, die Dichten $D = 1/S$ und $d = 1/s$ zusammengestellt. Trägt man diese Werthe D und d in einem Coordinatensystem, dessen Ordinaten die Temperaturen sind, als Abscissen auf, so sollen nach einem von Matthias aufgestellten Gesetz¹⁾ die Mittelwerthe $(D + d)/2$ auf einer Geraden, dem sogenannten Durchmesser der Dichtecurven, liegen. Dieses Gesetz zeigte sich hier wie bei allen anderen untersuchten Substanzen vollständig bestätigt, wie nachstehende Tabelle zeigt, in welcher die erste Columnne die beobachteten, die zweite die nach der Formel

$$\Delta = 0,4464 - 0,000483 \, t$$

berechneten Werthe von $(d + D)/2$ zeigt:

Tabelle 4.

190°	0,3517	0,3546
212	0,3435	0,3440
237	0,3328	0,3319
276	0,3128	0,3131

Da also die Curve, welche die Dichten als Function der Temperatur darstellt, einen geradlinigen Durchmesser hat, so ist die Annahme naheliegend, dass die Curve eine Parabel sei; thatsächlich haben Cailletet und Matthias²⁾ für eine Reihe von Substanzen die Formel $d = a - \beta t - \gamma \sqrt{\vartheta - t}$ bestätigt gefunden, wobei sie allerdings für den der Flüssigkeit entsprechenden Curvenast andere Constanten α , β , γ annahmen als für den Theil, welcher dem Dampf entspricht; (ϑ bedeutet die kritische Temperatur). Um diese Gesetzmässigkeit zu prüfen, wurden die Constanten der Parabel $y^2 = mx + ny$ bestimmt, welche auf ein schiefwinkliges Coordinatensystem bezogen ist, dessen eine Axe dem Durchmesser $\Delta = a - t \, \text{tg} \, a$ parallel ist, sodass

$$y = d + t \, \text{tg} \, \alpha, \quad x = \frac{t}{\cos \alpha}$$

1) E. Mathias, Compt. rend. 115. p. 35. 1890.

2) L. Cailletet u. E. Matthias, Compt. rend. 104. p. 1563. 1887.

ist. Die Scheitelkoordinaten dieser Parabel sind

$$\frac{n}{2} = a \quad \text{und} \quad -\frac{n^2}{4m} = \frac{\vartheta}{\cos \alpha}$$

(ϑ kritische Temperatur); also $n = 2a = 0,8928$

$$m' = \frac{m}{\cos \alpha} = \frac{y^2 - n y}{t}.$$

Setzt man in dieser Gleichung nacheinander die vier beobachteten Werthe von d bez. D ein, so erhält man

$$m' = 0,0004680 = 0,0004659$$

$$m' = 0,0004804 = 0,0004820$$

$$m' = 0,0004959 = 0,0004904$$

$$m' = 0,0005293 = 0,0005302.$$

Die Werthe der Constante werden also immer grösser, wenn man von niedrigen zu höheren Temperaturen fortschreitet, was auf eine regelmässige Abweichung von der Parabelgestalt deutet. Diese Abweichung ist sehr bedeutend; denn berechnet man mit dem Mittelwerth von $m' = 0,0004932$ die kritische Temperatur $\vartheta = -(n^2/4m')$, so findet man 452° anstatt des beobachteten¹⁾ Werthes 320° . Die Curve, welche die Dichten als Function der Temperatur darstellt, ist also im Vergleich mit dieser Parabel erheblich abgeplattet; sie wurde aus den beobachteten Werthen D und d auf graphischem Wege für das Intervall 190° bis 280° construirt. Die aus der Curve abgelesenen Werthe von D und d und ihre reciproken Werthe S und s sind in beistehender Tabelle für Intervalle von 10° angegeben; die Curve selbst ist beigelegt (vgl. Taf. VII). In einer zweiten Tabelle sind die aus der Curve entnommenen Werthe von S und s mit den aus der Beobachtung direct abgeleiteten verglichen.

Tabelle 5.

T	D	d	S	s	T	D	d	S	s
190	0,687	0,022	1,455	45,5	240	0,614	0,048	1,629	20,8
200	0,672	0,026	1,488	38,5	250	0,594	0,057	1,684	17,5
210	0,658	0,030	1,520	33,3	260	0,574	0,066	1,742	15,1
220	0,644	0,035	1,553	28,6	270	0,554	0,076	1,805	13,2
230	0,630	0,040	1,587	25,0	280	0,534	0,085	1,873	11,8

1) Pawlewski, Chem. Ber. 21. p. 2141. 1888.

Tabelle 6.

T	Beobachtet		Aus der Curve	
	S	s	S	s
190	1,455	45,2	1,455	45,5
212	1,525	32,0	1,527	32,4
237	1,613	22,0	1,616	22,1
276	1,841	12,1	1,846	12,3

II. Orthoxylol.

Siedepunkt 141° ; spezifisches Gewicht bei 18° : 0,8790.
Es wurde wieder die Curve der Dichten construirt, deren Durchmesser der Gleichung

$$\Delta = 0,4578 - 0,000481 t$$

entspricht. Die nach dieser Formel berechneten Werthe sind in Tab. 8 mit den aus der Beobachtung sich ergebenden Grössen $(d + D)/2$ verglichen und zeigen die Richtigkeit des Matthias'schen Gesetzes für Orthoxylol. Aus der Curve sind die Werthe d und D für Intervalle von 10° abgelesen und die zugehörigen Grössen s und S berechnet (Tab. 7).

Tabelle 7.

T	S	s	D	d	T	S	s	D	d
190	1,396	71,4	0,716	0,014	240	1,524	35,7	0,656	0,028
200	1,418	62,5	0,705	0,016	250	1,560	29,4	0,641	0,034
210	1,441	52,6	0,694	0,019	260	1,600	25,0	0,625	0,040
220	1,466	47,6	0,682	0,021	270	1,642	21,7	0,609	0,046
230	1,493	41,7	0,670	0,024	280	1,686	19,2	0,593	0,052

Tabelle 8.

T	$\frac{d + D}{2}$	Δ
190	0,3663	0,3664
212	0,3546	0,3558
237	0,3459	0,3438
276	0,3249	0,3250

III. Paraxylol.

Siedepunkt 137 °; Schmelzpunkt 13,0 °; spezifisches Gewicht bei 18 °: 0,8620.

Der Durchmesser entspricht der Gleichung

$$\Delta = 0,3902 - 0,00344 t.$$

Tabelle 9.

T	$\frac{d + D}{2}$	Δ
190°	0,3237	0,3248
212	0,3163	0,3172
237	0,3127	0,3086
276	0,2933	0,2952

Tabelle 10.

T	D	d	S	s	T	D	d	S	s
190°	0,620	0,028	1,613	35,7	240°	0,575	0,041	1,739	24,4
200	0,612	0,030	1,634	33,3	250	0,562	0,045	1,779	22,2
210	0,603	0,032	1,658	31,3	260	0,548	0,051	1,825	19,6
220	0,594	0,035	1,684	28,6	270	0,534	0,057	1,878	17,5
230	0,585	0,038	1,710	26,3	280	0,520	0,062	1,923	16,1

IV. Metaxylol.

Siedepunkt 138 °; spezifisches Gewicht bei 18 °: 0,8667.

Die Durchmesser Gleichung wird

$$\Delta = 0,4385 - 0,000438 t.$$

Tabelle 11.

T	$\frac{D + d}{2}$	Δ
190	0,3552	0,3553
212	0,3457	0,3457
237	0,3351	0,3348
276	0,3175	0,3177

Tabelle 12.

<i>T</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>s</i>	<i>T</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>s</i>
190	0,690	0,020	1,449	50,0	240	0,629	0,038	1,590	26,3
200	0,678	0,023	1,475	44,5	250	0,615	0,043	1,626	23,3
210	0,666	0,026	1,501	38,5	260	0,600	0,048	1,667	20,8
220	0,654	0,030	1,529	33,3	270	0,585	0,054	1,709	18,5
230	0,642	0,034	1,557	29,4	280	0,570	0,060	1,754	16,7

V. Propionsäure.

Siedepunkt 140°; spezifisches Gewicht bei 18°: 1,005.

Die Gleichung des Durchmessers ist:

$$\Delta = 0,5212 - 0,000605 t.$$

Tabelle 13.

<i>T</i>	$\frac{d + D}{2}$	Δ
190	0,4052	0,4053
212	0,3928	0,3932
237	0,3779	0,3781
275	0,3538	0,3533

Tabelle 14.

<i>T</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>s</i>	<i>T</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>s</i>
190	0,800	0,0103	1,250	97,2	240	0,722	0,029	1,383	34,4
200	0,786	0,013	1,272	77,0	250	0,703	0,036	1,422	27,8
210	0,772	0,016	1,295	62,5	260	0,682	0,044	1,466	22,7
220	0,756	0,019	1,323	52,7	270	0,662	0,052	1,511	19,2
230	0,740	0,023	1,351	43,5	280	0,642	0,060	1,558	16,7

VI. Normale Buttersäure.

Siedepunkt 162°; spezifisches Gewicht bei 18°: 0,969.

Die Gleichung des Durchmessers ist:

$$\Delta = 0,4953 - 0,000528 t.$$

Tabelle 15.

T	$\frac{d + D}{2}$	Δ
190°	0,3950	0,3950
212	0,3830	0,3834
237	0,3690	0,3702
275	0,3496	0,3501

Tabelle 16.

T	D	d	S	s	T	D	d	S	s
190°	0,790	0,0033	1,266	300	240°	0,713	0,020	1,403	50,0
200	0,774	0,006	1,292	166	250	0,699	0,024	1,430	41,7
210	0,758	0,009	1,319	111	260	0,685	0,028	1,460	34,3
220	0,743	0,012	1,346	83,3	270	0,671	0,032	1,490	31,2
230	0,728	0,016	1,373	62,5	280	0,657	0,036	1,520	27,8

Die Versuche bei 190° liefern so grosse Werthe von r , dass dieselben nur geringe Ansprüche auf Genauigkeit machen können. Der Werth $d_{190} = 0,0033$ ist kleiner als die normale Dampfdichte 0,00395; wenn dieser Werth aber auch etwas fehlerhaft sein kann, so lässt sich doch durch diesen Umstand allein das auffällig rasche Abnehmen der Dampfdichte mit der Temperatur nicht erklären.

VII. Isobuttersäure.

Siedepunkt 153°; spezifisches Gewicht bei 18°: 0,959.

Die Gleichung des Durchmessers wird

$$\Delta = 0,4965 - 0,000573 t$$

Tabelle 17.

T	$\frac{D + d}{2}$	Δ
190°	0,3877	0,3876
212	0,3760	0,3750
237	0,3612	0,3607
275	0,3396	0,3389

Tabelle 18.

<i>T</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>s</i>	<i>T</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>S</i>	<i>s</i>
190°	0,762	0,013	1,311	77,7	240°	0,692	0,027	1,445	37,0
200	0,750	0,014	1,333	71,4	250	0,673	0,033	1,486	30,3
210	0,738	0,015	1,355	66,7	260	0,654	0,040	1,529	25,0
220	0,724	0,018	1,381	55,5	270	0,636	0,048	1,572	20,8
230	0,708	0,022	1,412	45,4	280	0,618	0,057	1,618	17,5

Zur Theorie.

1. Die Beobachtungen gestatten eine directe Bestimmung der Constanten *a* und *b* der van der Waals'schen Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Die Versuche liefern nämlich für das spezifische Volumen *v* zwei Werthe, *S* für die Flüssigkeit, und *s* für den Dampf, welche beide derselben Temperatur und demselben Druck entsprechen; also

$$(I) \quad p = \frac{RT}{S-b} - \frac{a}{S^2} = \frac{RT}{s-b} - \frac{a}{s^2}.$$

Ferner gilt für die Sättigungcurve die aus der Thermodynamik bekannte Gleichung:

$$\int_{v_1}^{v_2} p \, dv = p_1 (v_2 - v_1).$$

Setzt man den aus Gleichung (I) genommenen Werth von *p* hier ein und führt die Integration aus (wobei mit den bisher angewandten Bezeichnungen $v_2 = S$, $v_1 = s$ zu setzen ist), so erhält man

$$(II) \quad RT \log \left(\frac{S-b}{s-b} \right) + a \frac{s-S}{s \cdot S} = (S-s) \left(\frac{RT}{s-b} - \frac{a}{s^2} \right).$$

Aus den beiden Gleichungen (I) und (II) ergibt sich durch Elimination von *a*:

$$(s-b)(S-b) \log \left(\frac{S-b}{s-b} \right) = \frac{2S \cdot s(S-s)}{s+s} - (S-s)b.$$

Da diese Gleichung nicht direct auflösbar ist, so wurden ihre beiden Theile

$$(s-b)(S-b) \log \frac{S-b}{s-b} = y$$

und

$$\frac{2 S s (S-s)}{S+s} - (S-s)b = y$$

als Curven construiert und aus ihrem Schnitt der Werth von b entnommen. Es ist dann ferner

$$a = \frac{R T S^2 s^2}{(S-b)(s-b)(S+s)},$$

wo

$$R = \frac{\text{absolute Gasconstante}}{\text{Moleculargewicht}} = \frac{81,49}{m}.$$

Die bei jeder untersuchten Substanz für drei Temperaturen berechneten Werthe der Constanten b und a zeigen untenstehende Tabellen. Hieraus ergibt sich, dass b mit der Temperatur langsam wächst, während a im allgemeinen abnimmt; nur bei Paraxylol wird auch a mit der Temperatur grösser.

Tabelle 19.

T	Toluol	
	b	a
200°	1,105	2456
230	1,120	2365
270	1,145	2270

Tabelle 20.

T	Orthoxylol		Paraxylol		Metaxylol	
	b	a	b	a	b	a
190°	1,097	2311	1,185	2143	1,110	2191
230	1,120	2291	1,210	2226	1,125	2192
270	1,135	2183	1,295	2469	1,150	2130

Tabelle 21.

T	Propionsäure		n-Buttersäure		Isobuttersäure	
	b	a	b	a	b	a
190°	0,990	3058	1,067	3451	1,040	2709
230	1,025	3081	1,080	3002	1,072	2715
270	1,040	2836	1,087	2752	1,100	2581

Die „Constanten“ sind also nicht vollständig constant, d. h. die Zustandsgleichung entspricht den wirklichen Verhältnissen nur angenähert; dieses Resultat war vorausszusehen, da alle bisherigen Vergleiche der Theorie mit dem Versuch dasselbe ergeben haben. Die zahlreichen anderen, von verschiedenen Autoren nach dem Muster von van der Waals aufgestellten Zustandsgleichungen enthalten stets mehr als zwei Constanten, welche daher aus den hier besprochenen Versuchen mit Hilfe obiger Gleichungen nicht direct berechnet werden können.

2. Theorie des kritischen Punktes.

Die Dichten von Flüssigkeit und Dampf im Sättigungszustand stellen sich als Functionen der Temperatur in Form zweier Curven dar, welche nach der herrschenden Theorie an der kritischen Temperatur

Fig. 4.

ineinander übergehen sollen, indem sie dort ein Maximum der jetzt geschlossenen Curve bilden; dieser Maximalpunkt, an dem die Curve die Abscisse der kritischen Temperatur berührt, heisst der kritische Punkt, das ihm entsprechende Volumen das kritische Volumen.

Lässt man nun in einer geschlossenen Röhre, welche eine bestimmte Quantität Substanz theils als Flüssigkeit, theils als Dampf enthält, die Temperatur wachsen, so wird die gleich-

zeitige Aenderung der Dichten in der Fig. 4 durch zwei Punkte dargestellt, die entlang den beiden Aesten der Sättigungscurve fortschreiten und solange auf ihr bleiben, als im Rohr Flüssigkeit und Dampf vorhanden sind. Dehnt sich die Flüssigkeit so stark aus, dass sie das ganze Rohr erfüllt, oder verdampft so viel Substanz, dass das Rohr nur mehr Dampf enthält, so hört die eine abbildende Linie auf, während die andere die Sättigungscurve verlässt und entlang der Ordinate weitergeht. Denn jetzt befindet sich eine homogene Substanz von unveränderlichem Gewicht im Rohr von unveränderlichem Volumen, die Dichte ist also constant.

Ist dagegen die Füllung so gewählt, dass beim Erreichen der kritischen Temperatur noch Flüssigkeit und Dampf im Rohr vorhanden sind, so müssen beide Aeste der Sättigungscurve vollständig bis zur kritischen Temperatur durchlaufen werden. Oberhalb dieser Grenze wird die Substanz plötzlich homogen, die abbildende Curve setzt sich also entlang einer Ordinate fort, die nur vom Verhältniss der verwandten Substanzmenge zum Rohrvolumen abhängig ist, also sehr verschiedene Lagen haben kann, da es in der Willkür des Beobachters liegt, wieviel Substanz das Rohr enthält.

Bezeichnen nun d_1 und d_2 die Dichten von Dampf und Flüssigkeit bei einer Temperatur unterhalb der kritischen, v_1 und v_2 die von beiden eingenommenen Volumentheile, V das Gesamtvolumen des Rohres, d die Dichte der homogen gewordenen Substanz bei einer Temperatur oberhalb der kritischen, endlich p das Gewicht der Füllung, so ist

$$Vd = v_1 d_1 + v_2 d_2 = p,$$

$$(I) \quad d = d_1 + \frac{(d_2 - d_1)v_2}{V},$$

also

$$d_2 \geq d \geq d_1,$$

und da d mit der Füllung willkürlich veränderlich ist:

$$d_2 > d_1.$$

Hierbei kann d_2 und d_1 bei jeder Temperatur genommen werden, bei welcher noch Flüssigkeit und Dampf im Rohr vorhanden sind, d. h. bis zum Verschwinden des Meniscus. Bezeichnen also δ_1 und δ_2 die Dichten des gesättigten Dampfes

und der Flüssigkeit an der kritischen Temperatur vor diesem Verschwinden der Trennungsfläche, so gilt auch hier:

$$\delta_2 > \delta_1,$$

d. h. die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur sind nicht gleich; die beiden Sättigungscurven gehen nicht ineinander über, sondern treffen die kritische Temperatur in zwei verschiedenen Punkten, *A* und *B*. (Vgl. Fig. 5.)

Aus Gleichung (I) ergeben sich für die kritische Temperatur die Grenzwerte von *d*:

$$d = \delta_1 \text{ für } v_2 = 0,$$

$$d = \delta_2 \text{ für } v_2 = V, \text{ d. h. } v_1 = 0,$$

d. h. die Dichte des gesättigten Dampfes an der kritischen Temperatur ist gleich der Dichte der homogen gewordenen Substanz bei derjenigen Füllung, bei welcher bei der kritischen Temperatur gerade alle Flüssigkeit verdampft ist; die Dichte der Flüssigkeit unter Sättigungsdruck an der kritischen Temperatur ist gleich der Dichte der homogen gewordenen Substanz bei derjenigen Füllung, bei welcher bei der kritischen Temperatur die Flüssigkeit das Rohr gerade ganz ausfüllt.

Fig. 5.

Der Deutlichkeit halber sei das Resultat obiger Entwicklung nochmals kurz zusammengefasst:

a) Oberhalb der kritischen Temperatur ist die Dichte der Substanz jedenfalls durch eine Ordinate dargestellt, deren Lage mit der Füllung willkürlich geändert werden kann, etwa durch *Cc* oder *Dd* oder etc.; die äussersten möglichen Lagen derselben seien *Aa* und *Bb*. (Fig. 6.)

b) Unterhalb der kritischen Temperatur sind die Dichten von Flüssigkeit und Dampf nach der herrschenden Theorie durch die Curven lmK bez. $l'm'K$ dargestellt.

c) Demgegenüber wird behauptet, der Verlauf dieser Curven sei $l'm'A$ bez. lmB .

Beim Ueberschreiten der kritischen Temperatur findet also in beiden Fällen ein plötzlicher Uebergang der Dichten statt, entweder von K nach einem Punkt zwischen A und B , etwa C , oder von A und B zugleich nach C . Während aber

Fig. 6.

gegen diesen letzteren Weg von A und B zu C nichts einzuwenden ist, erweist sich ein Uebergang KC als unmöglich; denn in K hätte die Substanz bereits eine einheitliche Dichte; eine Aenderung derselben im geschlossenen Rohr, d. h. bei constantem Volumen, würde eine Aenderung des Gewichtes in sich schliessen, ist daher unmöglich. Hierdurch ist bewiesen, dass die Sättigungscurve die kritische Temperatur nicht berührt, sondern ihre beiden Aeste in zwei verschiedenen Punkten treffen. Den diesen Punkten entsprechenden gesättigten Dichten δ_1 und δ_2 gebührt der Name „kritische Dichten“, denn sie gehören als dritte Variable zur „kritischen Temperatur“ und zum „kritischen Druck“, der ja als Sättigungsdruck bei der kritischen Temperatur definiert ist.

Nach dem Gesetz von Matthias¹⁾ wird die „kritische

1) E. Matthias, Compt. rend. 115. p. 35. 1890.

Dichte“ als Schnittpunkt des Durchmessers mit der kritischen Temperatur bestimmt; diese Dichte

$$\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$$

entspricht offenbar dem Mittelpunk von $A B$. Aus Gleichung (I)

$$d = \frac{d_1 + (d_2 - d_1) v_2}{V}$$

ersieht man, dass dieser Mittelwerth dann wirklich erreicht wird, wenn $v_1 = v_2$ ist, d. h. der Meniscus gerade in der Mitte der Röhre verschwindet; dieses δ entspricht dann aber der homogen gewordenen Substanz, keinem gesättigten Zustand und bildet daher mit der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck keinen möglichen Zustand der Substanz; daher verdient δ auch nicht den Namen einer „kritischen“ Dichte.

Jede experimentelle Bestimmung, welche den verschwindenden Meniscus beobachtet, muss die Grössen δ_1 und δ_2 liefern. Denn da sie auf der Beobachtung einer Trennungsfläche beruht, so setzt sie noch zwei getrennte Theile, Flüssigkeit und Dampf, voraus. Dennoch behaupten verschiedene Autoren auf Grund ihrer Versuche, die Dichten von Flüssigkeit und Dampf seien an der kritischen Temperatur gleich, so Amagat ¹⁾ und Young ²⁾ bei Gelegenheit der Untersuchung von Pentan. Sie finden nämlich, dass bei den höchsten beobachteten Temperaturen beide Grössen so rasch aufeinander zustreben, dass die bei der kritischen Temperatur, welche einige Zehntel, ja einige Hundertstel Grade höher liegen soll, einander gleich würden. Offenbar braucht man die kritische Temperatur nur einige Hundertstel Grade niedriger anzunehmen, um zu dem entgegengesetzten Resultat zu gelangen, und da die Erscheinungen im kritischen Zustand eine so genaue Bestimmung dieser Temperatur unmöglich mit Sicherheit ausführen lassen, so muss angesichts der logischen Unmöglichkeit, zu der er führt, dieser Schluss der genannten Beobachter als unstatthaft angesehen

1) E. H. Amagat, Compt. rend. **114**. p. 1093 u. 1322. 1892: Physik. Revue **1**. p. 37. 1892.

2) S. Young, Journ. Chem. Soc. **71**. p. 446. 1897.

werden. Hier ist hervorzuheben, dass wenn auch wenige Bruchtheile eines Grades über der letzten beobachtbaren Temperatur die Dichtecurven ineinander übergehen würden, doch ihre thatsächlich gefundenen Endwerthe nicht in gleichem Maasse nahe aneinander liegen, da die Curven hier eben sehr flach verlaufen.

Battelli ¹⁾ führt für die Gleichheit der kritischen Dichten einen theoretischen Grund an. Er sagt: In Gleichung

$$\Delta u \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) = 0 ,$$

wo u die Differenz der specifischen Volumina bedeutet, muss entweder u oder der Klammerausdruck $= 0$ sein; letzterer lässt sich berechnen und ist nicht $= 0$; also ist $u = 0$. Die angeführte Gleichung ist offenbar aus der bekannten Beziehung abgeleitet:

$$r = Tu \frac{dp}{dt} ,$$

wo r die Verdampfungswärme bedeutet. Zerlegt man dieselbe in die innere Verdampfungswärme ϱ , welche die Energie der Molecüle vermehrt, und die äussere, welche die Ausdehnungsarbeit pu leistet, und setzt an der kritischen Temperatur $\varrho = 0$, so erhält man die von Battelli angeführte Gleichung. Offenbar liegt aber in der Voraussetzung $\varrho = 0$ bereits die Annahme, dass Dampf und Flüssigkeit identisch sind, der Schluss von Battelli ist also nicht stichhaltig.

Auch die Darstellung von Stoletow ²⁾ in seiner Arbeit über den kritischen Zustand ist nicht einwurfsfrei. Er nimmt nämlich an, die abbildende Curve gehe nur dann durch den „kritischen Punkt“, wenn der Meniscus in der Mitte des Rohres verschwindet, während sie in jedem anderen Fall die kritische Temperatur an einem etwas seitwärts gelegenen Punkt überschreite. Da aber unterhalb der kritischen Temperatur stets Flüssigkeit und Dampf im gesättigten Zustand vorhanden sind, so ist hier ein Abweichen von der

1) A. Battelli, Physik. Revue 1. p. 264. 1892.

2) A. G. Stoletow, Physik. Revue 2. p. 44. 1892.

Sättigungscurve unmöglich, die Dichten sind durch die Temperatur allein vollständig bestimmt; erst oberhalb derselben werden sie von der Füllung abhängig, erst hier also kann die abbildende Curve sich verzweigen.

Eine vollständig hiervon verschiedene Auffassung vertritt Boltzmann in den „Vorlesungen über Gastheorie“, II, p. 21: Er nimmt an, der Meniscus verschwinde überhaupt nicht wirklich in der Röhre, sondern wandere auch bei der kritischen Temperatur stets nach einem Ende, wobei er jedoch so undeutlich würde, dass man ihn in den letzten Momenten nicht mehr sehen soll. Diese Darstellung ist der einzige Ausweg, bei welchem die Annahme *einer* kritischen Dichte bestehen kann, scheint aber den Versuchsergebnissen direct zu widersprechen; denn aus den Angaben der verschiedenen Experimentatoren ergibt sich, dass der Meniscus an einer *ganz bestimmten* Stelle im Rohr verschwindet.

Ueberträgt man die ausgeführten Betrachtungen in ein Coordinatensystem mit Druck und specifischem Volumen als Variablen, so ergibt sich eine der früheren ganz ähnliche Figur: die beiden Grenzcurven vereinigen sich nicht, da für den kritischen Druck die Dichten nicht gleich sind, sie sind vielmehr durch das horizontale Stück der kritischen Isotherme verbunden. Die Curve hat also kein bestimmtes Maximum, die Annahme von van der Waals, dass am „kritischen“ Punkt

$$(1) \quad \frac{dp}{dv} = 0, \qquad (2) \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

sei, wird hinfällig; denn die erste Gleichung gilt für alle Punkte auf AB , die zweite für keinen, ein „kritischer Punkt“ existirt nicht. Van der Waals hat aus obigen Gleichungen den Zusammenhang der kritischen Grössen mit den Constanten seiner Zustandsgleichung abgeleitet, hieraus die reducirte Zustandsgleichung und schliesslich die Theorie der correspondirenden Zustände.

Die Grundlage dieser ganzen Entwicklung wird daher hinfällig; dagegen lässt sich aus dem vorhergehenden kein Schluss gegen die van der Waals'sche Anschauung ziehen, dass es möglich sei, die individuellen Constanten der Substanz

aus der Zustandsgleichung durch Einführung der kritischen Grössen zu entfernen; als solche müssen dann aber neben Temperatur und Druck die beiden kritischen Dichten von Flüssigkeit und Dampf angesehen werden. Erst wenn der Zusammenhang dieser Grössen mit den Constanten der (richtigen) Zustandsgleichung ermittelt ist, lässt sich die Frage entscheiden, ob eine „reducirte“ Zustandsgleichung und „correspondirende“ Zustände existiren.

Es erübrigt mir, dem Leiter des Institutes, Hrn. Professor Dr. E. von Lommel, sowie Hrn. Professor Dr. L. Graetz, von dem die Anregung zu dieser Arbeit ausging, meinen Dank für ihre liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

(Eingegangen 7. Juni 1899.)

I. Dichtecurven und Durchmesser für Toluol.

II. Dichtecurven und Durchmesser für Ortho-, Para- und Meta-Xylol.

III. Dichtecurven und Durchmesser für Propion-, n-Butter- und i-Buttersäure.