**3. Störungen am kritischen Punkt
von reinen Flüssigkeiten und Mischungen;
von R. v. Hirsch.**

Die am kritischen Punkt von reinen Stoffen und Gemischen beobachteten Erscheinungen haben zu einer Reihe von Auffassungen Anlass gegeben, welche die einfache Theorie von van der Waals-Andrews verwerfen und in den Ideen von de Heen¹⁾, Galitzine²⁾, Battelli³⁾ ihren schärfsten Ausdruck finden. Diese scheinbaren Anomalien sind, wie besonders Gouy⁴⁾ und Kuenen⁵⁾ gezeigt haben, durch Störungen veranlasst, welche in diesem Gebiete deshalb einen so bedeutenden Einfluss ausüben, weil hier die Aenderung des spezifischen Volumens mit dem Druck $(dv/dp) = \infty$ wird.

Da sich im Lauf hierher gehöriger Experimente einige Ergänzungen und Aenderungen der bisherigen Darstellungen dieser Einflüsse als nötig ergeben haben, so soll deren Theorie im Anschluss an die genannten Arbeiten im Folgenden gegeben werden. Die erwähnten Versuche, die bereits bei den citirten Autoren in ähnlichen Formen zu finden sind, wurden mit sorgfältig gereinigtem Aether ausgeführt, der vor der Benutzung mehrmals über Natrium destillirt worden war. Derselbe befand sich in zugeschmolzenen Glasröhren, die zur Entfernung von Luft stets an der Pumpe geschlossen wurden. Die Heizung geschah durch Dämpfe von Dimethylanilin, welches unter regulirbarem Druck zum Sieden gebracht, eine geeignete Temperatur constant zu erhalten und mit wechselnder Geschwindigkeit zu verändern gestattete.

1) P. de Heen, Bull. de l'acad. Belge (3) **24.** p. 96 u. p. 267. 1892; **25.** p. 14 u. p. 695. 1893; **27.** p. 580. 1894.

2) B. Galitzine, Wied. Ann. **50.** p. 521. 1893.

3) A. Battelli, Ann. chim. et phys. (6) **29.** p. 400. 1893.

4) Gouy, Compt. rend. **115.** p. 720. 1892; **116.** p. 1289. 1893; **121.** p. 201. 1895.

5) J. P. Kuenen, Comm. of the Lab. of Phys. Leiden, Heft 1, 4, 8, 11, 13, 17; Arch. Néerl. (2) **1.** p. 22, 270, 274, 277, 331, 342. 1898.

I. Reine Substanzen.

Der Betrachtung zu Grunde gelegt sei eine Erhitzung bei constantem Volumen (isochore Zustandsänderung).

1. Ohne Störung ergibt die Theorie von van der Waals folgendes: Bei steigender Temperatur wird die Menge der einen Phase = 0, ausser für die kritische Isochore AB , auf der am kritischen Punkt beide Phasen in endlicher Menge identisch werden. Die kritische Erscheinung (Verschwinden bez. Erscheinen des Meniscus im Innern des Rohres) ist auf diese eine Isochore beschränkt, wäre also experimentell schwer zu verwirklichen (Fig. 1).

Fig. 1.

Fig. 2.

2. Unter der Wirkung der Schwere: Anstatt der Gleichgewichtsbedingung $p = \text{const.}$ im ganzen Rohr gilt hier¹⁾:

$$\frac{dp}{dh} = -dg,$$

wo p den Druck, h die Niveauhöhe im Rohr, d die Dichte, g die Beschleunigung durch die Schwere bedeuten. Obwohl dieser Druckunterschied gegenüber dem Gesamtdruck minimal ist, bewirkt er ein erhebliches Dichtegefälle am kritischen Punkt, da hier eben $(dv/dp) = \infty$ ist. Die kritische Erscheinung tritt ein, wenn t gleich der kritischen Temperatur ϑ , in dem Niveau, in dem p gleich dem kritischen Druck π ; sie ist also nicht mehr auf eine Isochore beschränkt, sondern innerhalb eines Isochorenbandes AB sichtbar, dessen Breite bestimmt ist durch

$$\frac{dp}{dH} = -dg,$$

wo H die Rohrlänge bedeutet. (Vgl. Fig. 2.)

¹⁾ Vgl. J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien p. 173.

3. Verzögerung: Da die Herstellung des Gleichgewichtes durch Verdampfung und Diffusion von der Trennungsfläche aus geschieht, so kommt dasselbe beim Erwärmen oder Abkühlen nur langsam zu stande. Dies veranlasst ein Dichtegefälle im gleichen Sinne wie die Schwere, verstärkt also deren Einfluss, verbreitert das Isochorenband AB . Die Wirkung der Verzögerung gleicht sich, wie Gouy gezeigt hat¹⁾, mit der Zeit sehr langsam aus, kann jedoch durch Rühren aufgehoben werden; hierdurch wird zugleich der Einfluss der Schwere beeinträchtigt, da ein Zustand gleichmässiger Dichteverteilung angestrebt wird. Doch können die auftretenden Strömungen der Beobachtung hinderlich werden. Bei gleichmässiger, langsamer Temperaturänderung macht nämlich beim Ueberschreiten des kritischen Punktes die Unstetigkeitsfläche allmählich einem stetigen Uebergang Platz, bez. umgekehrt. Man sieht dies deutlich an dem Bild eines hinter der Versuchsröhre aufgestellten Glühlampfadens, welches die in Fig. 3 angedeutete Wandlung durchmacht.²⁾ Bei Benutzung eines derartigen Hilfsmittels genügt die häufig angefochtene „optische“ Methode wohl vollständig zur genauen Bestimmung des kritischen Punktes. Bei zu rascher oder ungleicher Temperaturänderung, bei Strömungen, kurz bei der geringsten thermischen oder mechanischen Störung treten die bekannten Nebel-, Wolken- und Regenbildungen auf, die bei der reinen Erscheinung fehlen. Umgekehrt können durch absichtliche Einwirkungen weitere Anomalien hervorgebracht werden, insbesondere wurde ein doppelter Meniscus an beiden Rohrenden in solchen Fällen mehrmals gesehen.

Fig. 3.

Durch Beobachten mittels des Glühfadens erkennt man, dass der Meniscus beim Erhitzen stets etwas höher im Rohr verschwindet als er beim Abkühlen erscheint, wie dies der

1) Gouy, Compt. rend. 116. p. 1289. 1893.

2) Die Stelle m in der Figur entspricht dem Meniscus. In 1 ist derselbe stark ausgebildet, in 2 bereits verflacht, in 3 ist nur mehr eine Einschnürung an der betreffenden Stelle vorhanden, in 4 ist jede Unstetigkeit verschwunden. Moment 3 entspricht dem kritischen Punkt.

angenommenen Verzögerung entspricht, die beim Ueberschreiten des kritischen Punktes sehr bedeutend ist, da hier der Meniscus sehr rasch wandert. Der Sinn der Abweichung ist insbesondere derselbe, ob die Trennungsfläche gegen den kritischen Punkt zu steigt oder fällt, was durch stärkere oder schwächere Füllung des Rohres erreicht werden kann; im zweiten Fall kehrt dieselbe nämlich kurz vor dem Verschwinden nochmals um. Fig. 4 zeigt in übertriebener Weise diesen Gang des Meniscus¹⁾,

Fig. 4.

Fig. 5.

während in Fig. 5 neben den punktierten Isochoren die Curven constanter spezifischer Dampfmenge roh gezeichnet sind; diese erhält man mittels der Gleichung

$$\frac{d_1 m + d_2 n}{m + n} = x$$

aus den Grenzcurven²⁾, welche die Dichte des gesättigten Dampfes (d_1) und der Flüssigkeit (d_2) angeben. Dieselben enthalten offenbar keinen zweiten Wendepunkt, der dem Punkt C in Fig. 4 entspräche, derselbe ist also nur durch eine Abweichung vom Gleichgewicht hervorgebracht. Ein weiterer Anhaltspunkt dafür, dass es sich nur um Verzögerung handelt, ist der deutliche Einfluss der Geschwindigkeit der Temperaturänderung, die der Versuch zeigt.

1) In Fig. 4 entspricht 1 der starken Fällung, 2 der schwachen. In V verschwindet der Meniscus, in E erscheint er.

2) $m : n$ ist das Verhältniß der Dampfmenge zur Flüssigkeitsmenge.

Beispiel.

Temperatur, von 30'' zu 30'' abgelesen	Stand des Meniscus in mm einer Teilung mit willkürlichem Nullpunkt		
	beim Verschwinden	Differenz	beim Erscheinen
194,3			
195,0			
195,5			
195,5	91,2	1,2	—
194,5			90,0
195,2	—	1,5	—
195,9	91,5	—	—
195,0			
194,0	—	1,8	—
	—	—	89,7
196,5			
193,5			
188,5	—	—	87,0
191,4	—	5,2	—
195,5			
197,2	92,7	—	—

Da die erwähnte Wirkung auch bei sehr langsamer Temperaturänderung nicht ganz verschwindet, und das Thermometer, vor der verzögerten Versuchsröhre voraneilend, beim Verschwinden des Meniscus höhere, beim Erscheinen desselben tiefere Temperaturen zeigt, so ist als kritische Temperatur der Mittelwert aus beiden zu nehmen. Für Aether ergab sich auf diese Weise unter Benutzung von fünf verschiedenen Röhren die Zahl 194,7; der Wert ist etwas höher als er ohne Benutzung des Glühfadens ausgefallen wäre, da derselbe die Unstetigkeit noch anzeigt, wenn bei gewöhnlicher Beleuchtung nichts mehr zu sehen ist.

II. Mischungen.

Das Verhältnis beider Bestandteile, d. h. die mittlere Concentration im ganzen Rohr, sei als constant vorausgesetzt.

1. Ohne Störung: Der Zustand ist im Gegensatz zu reinen Substanzen durch die Temperatur nicht vollständig bestimmt. Druck (p), Dichte (d) und Zusammensetzung (c) ändern sich während der Condensation. Um daher die Erscheinungen über-

sehen zu können, muss eine Abbildung im p - d - t - oder p - c - t -System gewählt werden. Dieselbe besteht aus zwei Flächen, die flüssigen bez. dampfförmigen d (oder c) entsprechen, und einen Punkt, den Faltenpunkt¹⁾ F gemeinsam haben. Ihre Projectionen auf die p - t -Ebene decken sich (Fig. 6) und bilden die „Grenzcurve“, auf der neben dem Faltenpunkt F die kritischen Contactpunkte C_1 und C_2 liegen, die bei der räumlichen Darstellung (Fig. 7) in C_1 und C'_1 bez. C_2 und C'_2 zerfallen. Im Punkt F berühren Isotherme und Isobare²⁾, die Condensation ist kritisch (Fig. 7, a); zwischen F und C_1 bez. C_2

Fig. 6.

Fig. 7.

ist die Condensation auf der Isotherme bez. Isobare retrograd, d. h. diese Linien durchsetzen den Zweiphasenraum, indem sie durch die gleiche Fläche ein- und austreten (Fig. 7, b). Die während der retrograden Condensation coexistirenden Phasen (in der Figur punktirt verbunden) liegen auf verschiedenen Flächen, die eine besitzt also grössere, die andere kleinere Dichte und Concentration als dem Faltenpunkt entspricht; es ist dies deshalb hervorgehoben, weil aus einigen Stellen in den Abhandlungen von Kuenen die entgegengesetzte Auffassung entnommen werden könnte. Auf allen anderen Isothermen und Isobaren ist die Condensation normal (Fig. 7, c), diese Linien treten durch die eine Fläche in das heterogene Gebiet ein, durch die andere aus.

1) Die Bezeichnungen sind die gleichen wie bei Kuenen.

2) In Fig. 7 sind nur die Isothermen gezeichnet.

2. Unter der Wirkung der Schwere: Die Gleichgewichtsbedingungen werden:

$$1. \quad \frac{dp}{dh} = -dg,$$

$$2. \quad \frac{d\mu}{dh} = -g,$$

wo μ die Potentiale der Bestandteile bedeuten.¹⁾ Druck und besonders Dichte und Concentration ändern sich also mit der Höhe im Rohr. Dies bedingt eine doppelte Abänderung der Abbildung für die Umgebung des Faltenpunktes:

I. Statt jedes abbildenden Punktes tritt eine Curve, welche alle infolge der Schwere gleichzeitig im Rohr vorhandenen

Fig. 8.

Zustände zusammenfasst (Gravitationscurve nach Kuenen²⁾; Isothermen und Isobaren sind daher in Bänder verbreitert.

II. Die beiden Grenzflächen des heterogenen Raumes, welche für eine bestimmte Zusammensetzung galten, verbreitern sich auf beiden Seiten des Faltenpunktes in Gebiete, die eigentlich zu benachbarten Zusammensetzungen gehören, durch die Wirkung der Schwere aber gleichzeitig im Rohr vorhandenen Zuständen entsprechen. Die so verbreiterten Flächen haben ein Stück der Faltenpunktlinie für Gemische aus den betrachteten Bestandteilen gemeinsam ($F_1 F_2$, Fig. 8).

Wo die Gravitationslinien G die Faltenpunktcurve treffen, berühren sie dieselbe; wo auf einer Isotherme oder Isobare diese Berührung stattfindet, ist die Condensation kritisch;

1) Vgl. J. W. Gibbs, l. c.

2) J. P. Kuenen, l. c. Nr. 17.

dieser Fall ist also infolge der Schwerkraft auf ein grösseres Gebiet ($abcd$) ausgedehnt. Diese Vergrösserung des kritischen Raumes geschieht offenbar auf Kosten des Bereichs retrograder Condensation, der hierdurch vollständig verdeckt werden kann; in Fig. 8 ist dieser Fall, der den Versuchen von Kuenen entspricht, angenommen.¹⁾

3. Verzögerung verstärkt, wie bei reinen Substanzen die Wirkung der Schwere, Rühren wirkt beiden entgegen, ist daher zur Beobachtung retrograder Condensation von Kuenen mit Erfolg angewandt worden. Beide Störungen veranlassen aber noch eine weitere Schwierigkeit. Da die Faltenpunkttemperatur, bei der die kritischen Erscheinungen im geschlossenen Rohr auftreten, von der Concentration abhängt, so ändert sich dieselbe infolge der Schwere mit der Höhe, infolge der Verzögerung mit der Zeit und entspricht nicht der angewandten Zusammensetzung; d. h. die Dichte und Concentration am Faltenpunkt bietet der directen Bestimmung dieselbe Schwierigkeit, wie die kritische Dichte reiner Substanzen, was um so hinderlicher ist, da hier eine dem Durchmesser Gesetz von Matthias entsprechende Abhülfe nicht bekannt ist. Die Verzögerung ist bei Gemischen grösser als bei einfachen Stoffen; folgender Versuch ist ein Beispiel für diese Wirkung.

Lösung von 3,4 g Borneol in 100 ccm Aether.

Beobachtete Temperatur der kritischen Erscheinung.

1.	194,5	} Dauer etwa 30 sec	} Der Meniscus verschwand etwa um $\frac{1}{3}$ Rohrlänge von der oberen Spitze entfernt und verschob sich langsam nach unten.
	194,6		
	195,7		
	196,0		
Nach 12 Stunden:			
	197,4	} Dauer etwa 30 sec	} Der Meniscus verschwand fast am oberen Rohrende
	197,9		
	198,5		
	198,6		

Der Endzustand ist hier noch nicht erreicht.

Endzustand nahezu erreicht.

1) In Fig. 8 sind nur die Isothermen gezeichnet.

Durch Berücksichtigung der erörterten Einflüsse lässt sich wohl die grosse Zahl der von verschiedenen Autoren beschriebenen Anomalien am kritischen Punkt in befriedigender Weise erklären, ohne den Boden der einfachen Theorie von van der Waals zu Gunsten neuer Hypothesen zu verlassen.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität München ausgeführt, deren Leiter, Hrn. Prof. Graetz, ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche für die liebenswürdige Unterstützung, welche mir die Anstellung der nötigen Versuche ermöglichte.

(Eingegangen 27. Februar 1900.)