

**EXPERIMENTELLE STUDIEN ÜBER DIE
BESTIMMUNG VON ISOTHERMEN UND
KRITISCHEN KONSTANTEN**

VON

J. WILIP

DORPAT 1924

Druck von C. Mattiesen, Dorpat

Experimentelle Studien über die Bestimmung von Isothermen und kritischen Konstanten.

Von J. Willip.

§ 1. Einleitung.

In dieser Abhandlung werden Ergebnisse von Versuchen gebracht, die ich bereits im Winter 1896—1897 im Physikalischen Laboratorium der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St.-Petersburg, teils unter der Leitung des Mitgliedes der Akademie Fürst B. Galitzin, teils auch ganz selbstständig ausgeführt habe.

Das umfangreiche Beobachtungsmaterial wurde von mir in den Sommerferien des Jahres 1897 verarbeitet und in Tabellen, die bis 90 Bogenseiten umfassten, zusammengestellt.

Die Veröffentlichung der Resultate sollte unter unser beider Namen erfolgen, wie dieses in den „Untersuchungen über das Brechungsverhältnis des Äthyläthers in der Nähe des kritischen Punktes“ erwähnt ist¹⁾. Es hat aber anders sein sollen.

Das sorgfältige Beobachtungsmaterial ist mir, ungeachtet der politischen Wirren, dennoch gelungen zu retten.

Bereits länger als 25 Jahre haben die Tabellen fast unbenutzt dagelegen, bis auf einige gelegentliche Einblicke in dieselben, ohne jedoch eine weitere Verarbeitung erfahren zu haben. So habe ich dann die Mussestunden der akademischen Ferien des Jahres 1923 dazu verwertet, um dieses Material einer näheren Auswertung zu unterziehen.

Was den Stoff anbetrifft, der hier behandelt werden soll, so berührt er teils die kapitale Frage, wie wir uns den Zustand der Materie oberhalb der kritischen Temperatur und den Cha-

1) Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg. T. XI, № 3, p. 118, 1899.

rakter der Isothermen in diesem Bereich vorzustellen haben. Ohne in die Erscheinungen in der Nähe des kritischen Zustandes tiefer eingedrungen zu sein, sieht man die kritische Isotherme vielfach als die Grenze an, oberhalb welcher der Stoff sich bereits im gasförmigen Zustande befinden soll, obgleich jedes Isothermennetz deutlich erkennen lässt, dass es ein Zwischengebiet gibt, wo die Materie weder gasförmig noch flüssig ist, sondern vielmehr beiden Zuständen zugleich angehört, und zwar noch viele Grade oberhalb der kritischen Temperatur.

Man hat vielfach Versuche gemacht, die es klargelegt haben, dass die Materie oberhalb des kritischen Punktes bei ein und demselben Druck und gleicher Temperatur mehrere Dichtigkeiten besitzen kann. Immer wieder haben die Gegner dieser letzten Anschauung mitunter sogar ganz triftige Gegen Gründe ins Feld geführt.

Unter den erwähnten Versuchen sind diejenigen von Cailletet und Colardeau¹⁾ berühmt, die in einem ellipsenförmigen Rohr Kohlensäure über Schwefelsäure eingeschlossen hielten und oberhalb der kritischen Temperatur in der Schwefelsäure eine Niveaudifferenz konstatierten, sobald man den Meniskus nur in dem einen Schenkel hatte verschwinden lassen. Ganz besonders energisch sind in dieser Frage de Heen und Dwelshauvers-Dery²⁾ vorgegangen: sie haben sogar einen Analysator des kritischen Zustandes konstruiert, mit dem man feststellen konnte, dass es unendlich viele kritische Dichten gibt.

Fürst B. Galitzin³⁾ bediente sich eines U-Rohres, welches unten Quecksilber enthielt und in den beiden Schenkeln über dem Quecksilber Äther in verschiedenen Portionen. Er konnte durch diese Methode bedeutende Dichtigkeitsunterschiede bei einem und demselben Druck konstatieren.

Traube⁴⁾ und Teichner⁵⁾ haben gleichfalls in dieser Frage gearbeitet und zwei verschiedene Arten Moleküle noch weit oberhalb des kritischen Zustandes feststellen können (Gasonen und Fluidonen). Alle diese Experimente und Bestrebungen sind

1) Ann. Chim. Phys. 18, p. 269, 1889.

2) Bull. Acad. Belg. 31, p. 379, 1896.

3) Wied. Ann. 50, p. 521, 1893.

4) Drudes Ann. 8, p. 267, 1902. Auch Berichte d. D. Physik. Ges. p. 1219, 1913.

5) Drudes Ann. 13, p. 595, 1904.

wohlbegründet. Man denke nur an die grosse Anzahl von Zustandsgleichungen, welche diejenige von van der Waals nach sich gezogen hat, wobei aber keine von ihnen den wirklich gemessenen Isothermen vollständig oder auch nur annähernd entspricht.

Hieraus allein kann man schon schliessen, dass man einen viel sichereren Weg in dieser Frage einschlagen müsste, der eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis ermöglichte. Niemand wird ja die Tatsache bestreiten können, dass die van der Waals'sche Zustandsgleichung wundervolle theoretische Diskussionen zulässt. Praktisch ist sie jedoch weit davon entfernt, die Isothermen eines Stoffes naturgetreu wiederzugeben. Ihre Bedeutung besteht fast ausschliesslich darin, dass sie nur qualitativ, nicht aber quantitativ die Erscheinung wiedergibt.

Obenerwähnte Versuchsergebnisse haben die Gegner unter dem Namen der „abnormen Erscheinungen“ des kritischen Zustandes zusammengefasst und ihre Ursachen durch Temperaturinkonstanz, Verunreinigungen, Einfluss der Schwere und Verzögerungen erklären wollen, wobei man vollkommen vergisst, dass gerade Verzögerungsprozesse inhärente Eigenschaften von Flüssigkeiten und Dämpfen sind und erst recht dazu dienen können, die Inhomogenität der Materie oberhalb des kritischen Punktes zu beweisen. Haben wir es mit einer wirklichen Gasmasse zu tun, so sind die Einwirkungen der Schwere von ganz anderer Grössenordnung, als die auf Dämpfe oberhalb der kritischen Temperatur.

Als Verteidiger des van der Waals'schen Standpunktes gelten Kammerlingh Onnes¹⁾ und ganz besonders Kuenen²⁾, der zum Ausgleich der Dichtigkeitsunterschiede einen elektromagnetischen Rührer benutzte.

Bei den vorliegenden Untersuchungen habe ich mich fast durchweg eines elektromagnetischen Rührers bedient und muss hier gleich zu Anfang vorausschicken, dass gerade dieser Rührer dazu angetan war, das Gegenteil davon darzutun, was er eigentlich sollte. Wir sind nun einmal gezwungen unsere Experimente im Gravitationsfelde unserer Erde vorzunehmen. Wollen wir uns aber ein Gedankenexperiment vorstellen und annehmen, dass wir die zu untersuchende Flüssigkeit in der Röhre im Welten-

1) Comm. Phys. Lab. Leiden № 68. 1900.

2) Versl. Akad. Amsterdam 1893/94 u. 1894/95.

raum hätten, wo alle fremden Anziehungskräfte im Gleichgewicht wären. Unterhalb der kritischen Temperatur würde die Flüssigkeit im gesättigten Dampf die kugelige Tropfenform annehmen, die wir nur durch irgend welche künstliche Vorrichtung verkleinert denken. Wir hätten dann überhaupt keine Grenze zwischen Dampf und Flüssigkeit. Wenn wir das Volumen nahe beim kritischen festhalten und allmählich eine Erwärmung des Reservoirs vornehmen würden, so würde die trübe Mischung in der Röhre sich immer mehr und mehr verändern und zum Schluss ziemlich homogen aussehen. Wir hätten überhaupt nichts mit dem Verschwinden des Meniskus zu tun und könnten aus dem Charakter der gezogenen Isothermen nur schliessen, dass dieselben keine ausgeprägten Stellen haben, die einen Wendepunkt aufweisen, wie die kritische es tun soll. Die Isotherme würde einen ziemlich geraden Teil besitzen, der mit der Temperaturerhöhung immer schräger und schräger ansteigen würde. Mit diesem Beispiel wollte ich nur darauf hindeuten, dass die Meniskusbildung selbst zu den abnormen Erscheinungen des dampfförmigen und flüssigen Zustandes gehört.

Bei der Ausarbeitung von Isothermen kann man mit Hilfe des elektromagnetischen Rührers eine ziemlich plausible Vorstellung erreichen, wie es sich mit den Verdampfungsprozessen unterhalb und oberhalb des kritischen Punktes verhält. Dass es eine beträchtliche Verzögerung gibt, das kann man mit Hilfe eines Rührers bei der Verdampfung beständig feststellen. Bei genau konstanter Temperatur braucht, obgleich Flüssigkeit und Dampf in Berührung sind, der Dampfraum nicht immer gesättigt zu sein. Ähnlich wie eine Diffusionserscheinung geht die Verdampfung vor sich und dabei steigt allmählich der Druck. Setzt man den Rührer energisch in Funktion, so dass die Flüssigkeit umherspritzt, so erreicht man ein Sättigungsmaximum. Diesen Charakter zeigt auch jede Isotherme in der Nähe des gesättigten Dampfvolums. Es fehlen dort die scharfen Ecken.

Was geschieht aber, wenn man den Rührer einige Zeit ausser Funktion setzt? Sofort werden die unteren Schichten dichter, wie dieses ganz besonders augenscheinlich die optische Methode, nämlich die Bestimmung des Brechungsverhältnisses mit Hilfe eines schmalen Prismas¹⁾, zeigt, wo das Spaltbild im

1) Siehe: Fürst B. Galitzin und J. Wilip. Bull. Ac. Imp. des Sciences de St.-Petersbourg, 1899. T. XI, № 3.

Gesichtsfelde nach Aufhören mit dem Rühren zu wandern beginnt.

Es sind also schwerere Teilchen im Dampf vorhanden, welche gravitieren, und dieses sowohl unterhalb als auch oberhalb der kritischen Temperatur. Es sind Molekülkomplexe, die unter den leichteren Dampf molekülen schweben und sich senken. Diese Molekülkomplexe werden mit der Erhöhung der Temperatur immer kleiner und kleiner, aber sie sind schwerer als die reinen Dampf moleküle, gravitieren ebenso auch oberhalb der kritischen Temperatur und bilden am Boden der Röhre eine schwerere, ziemlich homogene Masse, die doch mehr den Charakter einer Flüssigkeit besitzt als den des Dampfes. Der Rührer weitet wiederum die Abstände zwischen ihnen soweit, dass die einzelnen Moleküle zwischen ihnen Platz finden. Für jeden Stoff muss es eine bestimmte Temperatur geben, wo die letzten Molekülkomplexe in Moleküle zerfallen, und dort erst haben wir es mit einem rein gasförmigen Zustande zu tun. Dieses legt das Arbeiten mit dem Rührer klar, und dasselbe zeigt auch das Bild eines jeden Isothermennetzes.

Wenn man nun wirklich von einer Zustandsgleichung verlangen wollte, dass sie quantitativ eine Isotherme darstellen soll, so könnte dieses in erster Linie für einen einatomigen Stoff zutreffen, wenn man zugeben wollte, dass dabei die Elektronen keine massgebende Rolle spielen. Haben wir es aber mit dem komplizierten Bau eines Moleküls eines zusammengesetzten Stoffes zu tun, wobei zudem die Elektronen keine untergeordnete Stellung einzunehmen brauchen, so müssten in der van der Waals'schen Gleichung sowohl das Attraktionsglied, als auch das Kovolumen unglaublich komplizierte Funktionen sein.

Es lag nicht in meiner Absicht, hier eine nähere Untersuchung über die Zustandsgleichung vorzunehmen; es galt nur etwas auf den Teil der Isotherme einzugehen, in dessen Gebiet die hauptsächlichsten Dichtigkeitsunterschiede bei demselben Druck zu erwarten waren. Daher wurde auf ein möglichst grosses Messbereich der Volumina kein Wert gelegt, sondern die Versuchsanordnung so getroffen, dass das Volum eines Grammes von Flüssigkeit oder Dampf zwischen 2,00 und 7,50 ccm variiert werden konnte.

§ 2. Versuchsanordnung.

Da diese Versuche denen der Bestimmung des Brechungsverhältnisses vorausgingen, so ist über die Versuchsanordnung bereits in der oben zitierten Mitteilung¹⁾ das wichtigste gesagt worden.

Wo man es mit der Bestimmung von Isothermen und kritischen Grössen zu tun hat, muss man darauf achten, dass man total reine und einheitliche Stoffe zur Verfügung habe. Die Hauptverunreinigungen können aufgelöste Gase, Feuchtigkeit und gelöste feste Stoffe sein.

Alle diese fremden Beimischungen können die Erscheinungen aufs verschiedenste modifizieren. Daher war die Vorbehandlung des Äthers eine der Hauptbedingungen, ehe man zur Füllung des Versuchsrohres überging. Um dem Vorwurfe der Zersetzung des Äthers beim Zuschmelzen der Röhre zu entgehen, wurde die Lötstelle von der Versuchsflüssigkeit immer durch eine Quecksilbersäule getrennt.

Was den Thermostaten anbetrifft, so empfiehlt es sich, zu ähnlichen Versuchen den Siedepunkt eines Stoffes unter variierbarem Druck zu benutzen, wobei das Versuchsrohr nicht direkt in den Dampf, sondern in eine andere Flüssigkeit kommt, die vom Heizdampf umspült wird. Da es sich hier um ein Temperaturintervall von 190° bis 200° C handelte, so genügte als Heizflüssigkeit Naphthalin, dessen Dämpfe ein Glyzerinbad erwärmten. Im Glyzerinbad befand sich ein Rührer aus Eisen, der durch eine Spule bewegt werden konnte; in der Versuchsflüssigkeit war gleichfalls ein in Glas eingeschmolzenes Eisenstäbchen zwecks Durchrührung des Dampfes und der Flüssigkeitsschichten untergebracht. Die Stromspule war ausserhalb des Naphthalinbades tätig. Es ist wünschenswert, in ähnlichen Fällen derart vorzugehen, dass die Spule selbst im Glyzerinbade als Rührer dient oder mit einem solchen verbunden ist, da eine grosse Spule von aussen bisweilen durch ihren Schatten im Thermostaten kleine Temperaturdifferenzen hervorrufen kann, worauf man bei diesen Beobachtungen wohl sein Augenmerk zu richten hätte. Der Anschaulichkeit wegen ist der Hauptteil des Thermostaten auf Fig. 1 skizziert. Man sieht dort rechts die Kugel mit Naphthalin, welche seitwärts in den zylindrischen Mantel mündet. Der Zylinder besitzt oben

1) Siehe oben S. 6, Fussnote.

und unten auf Gummipfropfen Quecksilbersverschluss. Der untere dient eigentlich hauptsächlich dazu, um eine Berührung des heissen Naphthalins mit dem Gummipfropfen zu vermeiden, wodurch ein Braunwerden des Naphthalins verhindert wird. Das Knierohr oben führt zum Druckregulator des Siedeapparats. Der schmale Zylinder innerhalb des Dampfmantels stellt das Glycerinbad vor, welches gegen Luftzug oben durch mehrere Asbestscheiben geschützt ist. Das schwarze innerste Rohr enthält die Versuchsflüssigkeit und ist mit dem Druckapparat, welcher mit zwei Luftmanometern ausgestattet war, verbunden. Die Rührer und das Thermometer sind in der Zeichnung fortgelassen.

Das Thermometer war ein kurzes in $\frac{1}{5}^{\circ} C$ geteiltes Geissler'sches mit Milchglasskala und war vollständig in das Glycerinbad eingetaucht. Es besass Korrekturen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg und funktionierte tadellos, ohne dass irgendwelche Nachwirkungen bemerkt wurden, die vielleicht wegen der unregelmässigen Verschiebbarkeit der Skala auftreten könnten. Mittels eines Fernrohres konnten die Hundertstel bequem geschätzt werden.

Was die Temperaturkonstanz des Thermostaten selbst anbetrifft, so war dieselbe durchweg ganz vorzüglich: stundenlang konnte eine und dieselbe Temperatur bis auf $0^{\circ},01 C$ festgehalten werden. Änderungen wurden nur beobachtet bei ungünstiger Stellung der elektromagnetischen Spule, welche die strahlende Wärme von der elektrischen Lampe zur Beleuchtung bei längerem Röhren verdeckte. Ebenso machte sich selbstverständlich eine Druckveränderung in der Versuchsflüssigkeit geltend. Die Differenzen glichen sich jedoch nach einigen Minuten aus.

Natürlich hängt die Temperaturkonstanz auch teilweise von der des äusseren Raumes ab, in dem die Beobachtungen vorgenommen werden. Bei grösseren Gradienten wurden einige Abweichungen bemerkbar, die mit Hilfe des Luftdrucks nachreguliert werden mussten. Man liess aber fast nie die Schwankungen $0^{\circ},03 C$ übersteigen.

Die Ausmessung der Volumina des Versuchsrohres geschah mit Hilfe eines Kathetometers, das in halbe Millimeter eingeteilt war und nach dessen Nonius sich $0,01 m/m$ mittels einer Lupe ab-



Fig. 1.

lesen liess. Bei der Bestimmung von Isothermen haben dünnere Röhren gewisse Vorteile. Erstens ist hier bei der Volumveränderung der Ausgleich der entstandenen Temperaturdifferenzen viel schneller, als dort, wo man grössere Flüssigkeits- resp. Dampfmassen auf die ursprüngliche, Temperatur zurückzubringen hat, zweitens macht der begangene Ablesefehler sich weniger geltend, insofern man gleich grosse Volumina in Röhren von verschiedenem Durchmesser im Auge hat.

Ein Ablesefehler von $\delta h = 0,001$ c/m entspricht einer Volumenveränderung $\delta v = r^2\pi \cdot 0,001$ ccm = $0,003142 r^2$ ccm. Die benutzten Röhren hatten einen inneren Durchmesser von nicht über 6 m/m, sodass δv für den äussersten Fall gleich 0,00028 ccm ausmacht.

Bei den Hauptisothermen wurde von der Versuchsflüssigkeit 0,2784 gr genommen. Bei der Umrechnung der Beobachtungen auf das Volumen eines Grammes Stoff würde daher ein Ablesefehler von 0,01 m/m einem Volumenfehler von ca. 0,001 ccm entsprechen. Der Radius der Röhren war gewöhnlich zwischen 2 und 3 m/m, so dass der Fehler noch weniger betrug.

Bei der Volumenbestimmung musste natürlich auch der Teil am Quecksilbermeniskus berücksichtigt werden, sowie auch die thermische Ausdehnung der Glasröhre, wobei nur eine Flächenausdehnung in Rechnung kommt, da die Längen so wie so schon gemessen sind. Die Volumina wurden in üblicher Weise aus dem Gewicht und der Dichte des Quecksilbers bestimmt, wobei der obere, konische Teil von einer festen Marke an gezählt wurde, die auch bei den Hauptvolumenmessungen als Fixpunkt diente. Die Auswertung geschah graphisch auf dem Koordinatenpapier, wobei die den Messungen entsprechenden Volumina eines Grammes mit einem Fehler von höchstens $\pm 0,001$ ccm entnommen wurden.

Die zur Druckbestimmung dienenden Manometer sind in der früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben worden. Es kommt hier überhaupt nur das genauere Manometer für höhere Drucke in Betracht, das am unteren Ende eine Erweiterung besass. Es möge hier ergänzt werden, dass das ganze Volumen desselben mit dem erweiterten Ansatz 11,9 ccm ausmachte, wobei in dem kalibrierten Messteil auf je 5 m/m 0,00844 bis 0,00848 ccm kamen. Das Manometerrohr war also im unteren Teil etwas breiter. Der

1) l. c.

Durchmesser des kapillaren Teils betrug ca. 0,46 m/m und die entsprechende Meniskuskorrektion für die Luftvolumina — 0,00028 ccm. Die Angaben des Manometers, sowie seines Thermometers, wurden mittels eines besonderen Fernrohres abgelesen. Der grösste Ablesefehler konnte 0,1 m/m betragen.

Die Drucke wurden berechnet nach der Formel:

$$p = \left[\frac{v_0}{v} (1 + at) C + \Delta p - \Delta p_1 \right],$$

worin v_0 die Konstante des Manometers, v das variable zu messende Luftvolumen, t die Temperatur der Luft im Rohr, C die Korrektion A m a g a t's, Δp Druckdifferenz der Quecksilbersäulen und Δp_1 die Tension der Quecksilberdämpfe im Versuchsrohr bedeuten.

Die Manometerkonstante war ein für allemal bestimmt und betrug 11,34 ccm. Die Temperatur des Luftvolums wurde in einem Wasserbade mit einem einfachen Rührer konstant gehalten und richtete sich nach den Temperaturverhältnissen im Messraum. Dieselbe wurde jedes Mal bei der Druckablesung notiert. Wollen wir sehen, welchem Fehler hinsichtlich des Drucks ein Ablesefehler des Luftvolums um 0,1 m/m entspricht. Es folgt aus der obigen Gleichung ($C=1$ gesetzt):

$$\delta p = -\frac{v_0}{v^2} (1 + at) \delta v.$$

Die mittlere Temperatur betrug $18^\circ C$, und für δv können wir schreiben

$$\delta v = r^2 \pi \delta h = 0,023^2 \pi \cdot 0,01.$$

Für die äussersten vorkommenden Drucke 30 und 60 Atmosphären war $v=0,40$ und $0,20$ ccm.

Nach diesen Angaben ergibt sich für

$$\begin{array}{ll} 30 \text{ Atm.} & \delta p = 0,00125 \\ 60 \text{ „} & \text{„} = 0,00502, \end{array}$$

also für die höchsten Drucke ca. 0,005 Atm., was eine sehr befriedigende Genauigkeit bedeutet.

Ein anderer Fehler machte sich bisweilen bei der Druckbestimmung geltend. Der Quecksilbermeniskus war nicht jedes Mal gleicher Güte, obgleich viel Sorgfalt auf die Reinigung des Quecksilbers und des Manometers verwendet wurde. Ganz besonders leicht änderte sich die Form des Meniskus im Mano-

meter, sobald die flüssige und dampfförmige Phase zu gleicher Zeit im Versuchsrohr vorhanden waren. Diese Erscheinung war sehr auffallend und liess auf ein höchst langsames Fallen des Druckes schliessen. Man merkte sich daher beim Notieren des Druckes drei Arten von Meniskussen: einen vollen, mittleren und flachen. Die Korrektion für den vollen Meniskus betrug 0,00028 ccm, für den mittleren schätzungsweise 0,00014 und für den flachen 0.

Nehmen wir an, dass man keinen Unterschied zwischen einem vollen und mittleren Meniskus gemacht hätte, so wäre $\delta v = 0,00014$ ccm und der begangene Fehler betrüge:

$$\delta p = 0,0106 \text{ Atm.} \quad \text{für } 30 \text{ Atm.}$$

$$\text{„} = 0,0423 \text{ „} \quad \text{„} \quad 60 \text{ „}$$

also wäre er beträchtlich grösser, als im ersten Fall. Da nun ein schlechter Meniskus gewöhnlich bei gesättigten Dämpfen, wo der Druck für reinen Äther zwischen 34,0 und 36,5 Atmosphären schwankte, auftrat, so hat man es hier meistens mit einem Fehler zu tun, der höchstens 0,01 Atm. ausmachte.

Aus diesem Grunde werden die Drucke in den Tabellen auf Hundertstel abgerundet.

Alle Messungen wurden auf folgende Weise ausgeführt. Nachdem die nötige Temperaturkonstanz erreicht war und man mit allen Rührern genügend lange gewirkt hatte, wurde ganz zuerst das Kathetometerfernrohr auf den Quecksilbermeniskus des Versuchsrohrs eingestellt und gleich darauf das Manometer nebst seinem Thermometer abgelesen. Dann erst notierte man die Angaben des Kathetometers und führte weiter die übrigen nötigen Messungen aus. Für den nächsten Isothermenpunkt wurde dann mittels des Druckapparates ein neues Volumen eingestellt, worauf nach erreichtem Temperaturgleichgewicht die neue Messungsserie erfolgte.

Die Versuche zerfallen in folgende Gruppen:

- 1) Orientierungsversuche mit reinem Äther und Beimischungen.
- 2) Isothermenbestimmungen mit reinem Äther.
- 3) Isothermenbestimmungen mit Beimengungen von Luft (2 verschiedene Füllungen).
- 4) Isothermenbestimmungen mit Beimengung von Borneol.
- 5) Isothermenbestimmungen mit reinem Äther in parallelen Röhren (2 Doppelserien).
- 6) Beobachtungen über das Verhalten des Dampfes und der Flüssigkeit beim Rühren.

- 7) Beobachtungen über den Druck und das Volumen des gesättigten Dampfes.
- 8) Beobachtungen über die Grenzvolumina von Dampf und Flüssigkeit zur Bestimmung des kritischen Volums.
- 9) Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf das Erscheinen des Meniskus.
- 10) Ein Versuch ohne Druckapparat über die Temperaturverhältnisse im Innern des Rohres beim Verschwinden des Meniskus.

§ 3. Orientierungsversuche.

Die Orientierungsversuche sollten einigermassen klarlegen, in welchen Messbereichen der Volumina es ratsam wäre die Messungen vorzunehmen und in welcher Weise kleine Beimengungen von Fremdstoffen ihren Einfluss auf die kritischen Elemente und den Charakter der Isotherme geltend machen. Es war unter den Salzen schwer welche zu finden, die in Äther löslich sind. Da die Salze des Kadmiums diese Eigenschaft in geringem Masse besitzen, wählte man $CdBr_2$ und CdJ_2 , aus denen man bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen herstellte, doch schien die Einwirkung auf die kritischen Elemente sehr gering zu sein.

In der folgenden Tabelle I sind einzelne Daten zusammengestellt, die sich auf diese Versuche beziehen.

Tabelle I.

	t_k	p_k	v_k
Reiner Äther	193°,30	36,10 Atm.	3,86 ccm.
Lösung von $CdBr_2$	193,48	36,36	3,91
Lösung mit Überschuss von festem Salz und ohne Luftbefreiung . . .	193,44	36,52	3,87
Reiner Äther	193,44	36,14	3,77
Lösung von CdJ_2	193,48	36,24	3,73

Die in der Tabelle gegebenen kritischen Temperaturen stellen Werte vor, die sich beim Abkühlen des Systems ergaben und die man beim Erscheinen des Meniskus ablas. Dieselben können, wie wir später sehen werden, um ein paar Zehntel Grad niedriger ausfallen als die wahre kritische Temperatur. Das kritische Volumen ist nur ein angenähertes, welches man so feststellte, dass

man den Meniskus in der Mitte des Gesamtvolums auftreten liess. Ein gewisser Einfluss von festen Beimengungen ist in der Tat zu erkennen, wo t_k und p_k in beiden Fällen sich als grösser erwiesen haben. Die mittlere, von der Luft nicht gereinigte Füllung zeigt noch eine Druckerhöhung und geringe Temperaturerniedrigung im Vergleich zur vorhergehenden, was auf Rechnung der dringeblichenen Luft zu setzen ist.

Atm.

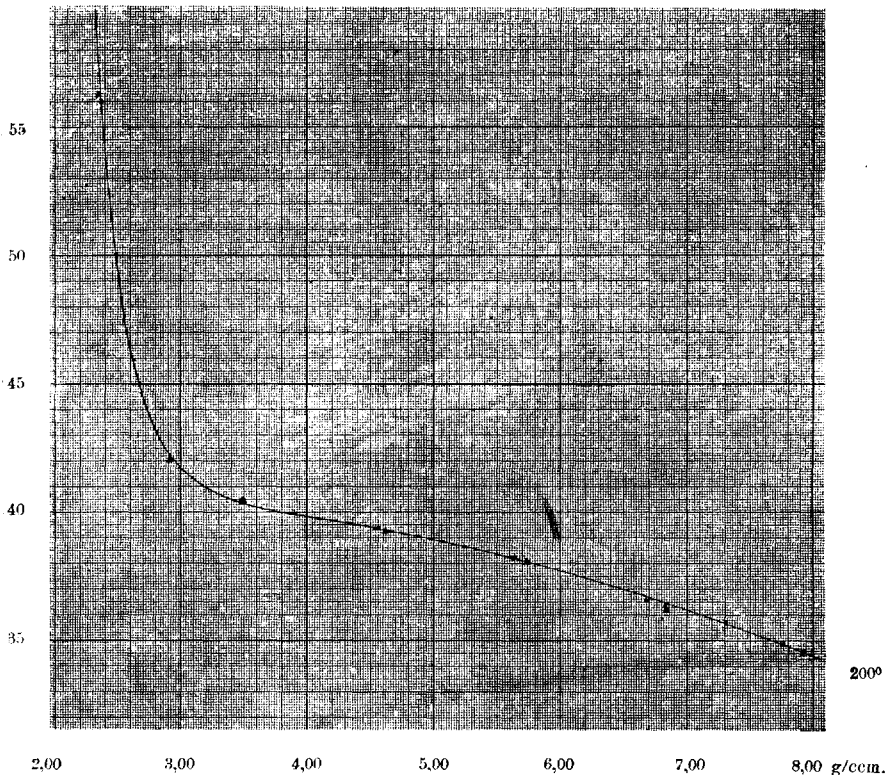


Fig. 2.

Um den Einfluss solcher Beimengungen auf den Verlauf einer ganzen Isotherme zu untersuchen, wurden für $t = \text{ca. } 200^\circ$ im vorletzten und letzten Fall ganze Serien von Messungen ausgeführt. Das Resultat ist auf Fig. 2 graphisch dargestellt. Es wurde zunächst die Grundisotherme der unten zu besprechenden Hauptmessungen für reinen Äther gezogen, für welche die Punkte mit einem Kreuz bezeichnet sind, und darauf

die Angaben der Orientierungsversuche für reinen Äther und seine CdJ_2 -Lösung aufgetragen. In Kreise geschlossene Kreuze entsprechen reinem Äther, in Dreiecke gesetzte — der Lösung. Die Anzahl dieser Messungen war keine grosse (im ganzen nur je 6 Punkte), dieselben wurden aber doppelt ausgeführt, vom kleineren Volumen zum grösseren und umgekehrt, wobei sich fast identische Werte ergaben. Die grösste Abweichung ist auf der Figur dort zu sehen, wo sich wahrscheinlich ein zufälliger Fehler geltend gemacht hat. Im allgemeinen erkennt man hier eine gute Übereinstimmung, da die Punkte von der Grundisotherme nicht weit abweichen. Der Einfluss von CdJ_2 ist kaum merklich. Zugleich dient dieser Vergleich als Beweis dafür, wie vertrauenswürdige Resultate drei verschiedene Füllungen des Versuchsrohres liefern können.

§ 4. Isothermenbestimmungen mit reinem Äther.

Diese Messungen nahmen einen Zeitraum von $1\frac{1}{2}$ Monaten in Anspruch. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, lag es nicht im Plan der Arbeit, ein grosses Messbereich sowohl für die Temperatur, als auch für Druck und Volumen zu beherrschen. Es galt nur, besonders in der Umgebung des kritischen Zustandes oder der mehrfachen Dichtigkeiten, an einem Teil der Isothermen genauer zu untersuchen, ob es überhaupt möglich ist eine sogenannte kritische Isotherme festzustellen.

Beobachtungen über grössere Messbereiche für Äthyläther sind bereits von Ramsay und Young¹⁾ sowie von Batelli²⁾ ausgeführt worden, wobei die ersteren Messungen für Temperaturen von 100° — 280° und Volumina von 1,85 bis 300 ccm pro Gramm vornahmen. Hier galt es hauptsächlich, ganz spezielle Fragen etwas näher zu studieren. Bei allen diesen Beobachtungen bediente man sich eifrig aller Rührer, so dass jede mögliche Schichtenbildung oder Verzögerung vermieden wurde. Man beobachtete langsam, so dass für eine Isotherme mit 15 Punkten ca. 3 Stunden aufgewendet wurden. Es kamen im ganzen auf 34 Isothermen 460 Punkte, die ausgemessen wurden.

In der folgenden Tabelle II sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt, wobei unter v das Volum eines Gramms

1) Phil. Mag. (5) 23, p. 435, 1887.

2) Mem. d. R. Acc. d. Sc. Torino (2) 40, 1889. 112 pp.

Äthyläther in Kubikzentimetern, p den Druck in Atmosphären und $\frac{v_d}{v}$ das Verhältnis des Dampfolumens zum ganzen Volumen bedeutet. Die Temperaturen wurden jedes Mal fast genau auf ganze Grade einreguliert; die Bruchteile erklären sich durch die Thermometerkorrekturen.

Tabelle II.

$t = 190^{\circ},19$			$t = 191^{\circ},18$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,168 ccm	58,96 Atm.		2,179 ccm	59,31 Atm.	
2,248	49,73		2,262	50,07	
2,337	43,80		2,357	43,85	
2,398	40,81		2,418	41,08	
2,454	38,71		2,481	39,11	
2,531	36,77		2,571	37,06	
2,587	35,93		2,649	36,14	
2,643	35,19		2,709	35,59	
2,746	34,40	0,000	2,838	34,95	0,000
3,759	34,37	0,514	3,213	34,95	0,245
4,951	34,28	0,823	3,767	34,87	0,510
5,893	34,25	1,000	4,859	34,84	0,837
6,631	33,71		5,568	34,74	1,000
7,060	33,32		6,387	34,23	
7,581	32,73		6,863	33,78	
			7,437	33,17	
$t = 192^{\circ},18$			$t = 193^{\circ},18$		
2,195	59,05		2,216	58,47	
2,288	49,55		2,307	50,08	
2,383	43,89		2,402	44,55	
2,458	40,92		2,484	41,51	
2,528	39,00		2,568	39,39	
2,637	37,19		2,709	37,48	
2,740	36,23		2,923	36,40	
2,829	35,86		3,163	35,97	0,000
2,945	35,46	0,000	4,680	35,94	1,000
3,701	35,46	0,477	5,541	35,66	
4,705	35,40	0,858	6,421	34,94	
5,179	35,38	1,000	7,169	34,08	
5,967	34,92				
6,823	34,14				
7,428	33,42				

Tabelle II. Fortsetzung.

$t = 194^{\circ},17$			$t = 195^{\circ},18$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,224 ccm	59,05 Atm.		2,251 ccm	57,56 Atm.	
2,332	50,02		2,350	49,94	
2,414	45,52		2,439	45,68	
2,520	41,83		2,557	41,99	
2,684	38,88		2,754	39,09	
3,047	36,99		3,290	37,53	
3,759	36,68		3,892	37,19	
4,565	36,54		4,768	36,89	
5,463	36,12		5,715	36,31	
6,154	35,56		6,241	35,74	
7,187	34,35		7,396	34,30	
2,501	42,17				
2,331	50,04				
$t = 196^{\circ},21$			$t = 197^{\circ},23$		
2,259	58,80		2,276	58,83	
2,386	49,45		2,414	49,55	
2,473	45,57		2,515	45,55	
2,607	42,10		2,657	42,22	
2,851	39,24		2,863	39,96	
3,659	37,80		3,369	38,61	
4,606	37,46		4,402	38,02	
5,386	36,98		4,986	37,71	
5,844	36,54		5,568	37,18	
6,524	35,75		6,438	36,16	
7,276	34,67		7,139	35,24	
$t = 200^{\circ},30$					
2,328	58,88				
2,486	50,08				
2,625	45,95				
2,812	43,13				
3,202	40,94				
3,908	39,94				
4,535	39,39				
5,243	38,69				
6,039	37,66				
6,587	36,90				
7,298	35,77				
6,234	37,41				
3,906	39,96				
2,621	46,08				

Tabelle II. Fortsetzung.

$t = 195^{\circ},18$			$t = 195^{\circ},19$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,603 ccm	40,86 Atm.		2,601 ccm	40,82 Atm.	
2,818	38,42		2,819	38,45	
3,231	37,35		3,220	37,35	
3,649	37,17		3,650	37,15	
4,273	37,04		4,266	37,00	
5,308	36,57		5,315	36,58	
6,356	35,58		6,345	35,60	
7,406	34,25		7,412	34,27	
Beim Vorwärmen kleines Volumen, die Messungen geschahen in der Richtung der wachsenden v .			Beim Vorwärmen grosses Volumen (ca. 7,4 ccm entsprechend), die Messungen wurden in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen. Beide Serien wurden an verschiede- nen Tagen ausgeführt.		
$t = 193^{\circ},25$			$t = 193^{\circ},27$		
2,507	40,89		2,500	40,94	
3,115	36,08	0,000	2,599	38,83	
3,206	36,04	0,005	2,787	36,96	
4,007	36,05	0,727	2,999	36,25	
4,450	36,04	0,990	3,150	36,07	0,000
4,461	36,03	0,979	3,327	36,06	0,130
4,661	36,02	0,984	3,617	36,05	0,400
4,487 ¹⁾	36,03	1,000	4,172	36,07	0,749
5,248	35,85		4,576	36,02	1,000
6,223	35,15		5,380	35,73	
7,058	34,22		6,054	35,25	
2,529	40,47		6,737	34,55	
2,284	51,86		7,331	33,82	
Ausgeführt am 23. II. 1897.			Ausgeführt am 27. III. 1897.		
$t = 192^{\circ},38$			$t = 192^{\circ},57$		
2,539	39,01		2,557	38,93	
2,682	36,97		2,695	36,95	
2,829	36,00		2,826	36,13	
2,988	35,54	0,000	3,036	35,73	0,000
3,804	35,54	0,521	3,657	35,69	0,443
5,148	35,45	1,000	5,185	35,49	0,961
5,904	35,00		6,034	35,01	
6,517	34,52		6,787	34,29	

1) Durch anhaltendes Rühren die Flüssigkeit in Dampf verwandelt.

Tabelle II. Fortsetzung.

$t = 1920,77$			$t = 1920,97$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,579 ccm	38,91 Atm.		2,591 ccm	38,91 Atm.	
2,750	36,99		2,770	37,01	
2,948	36,18		2,910	36,27	
3,068	35,81	0,004	3,118	35,90	0,001
3,349	35,81	0,215	3,767	35,87	0,496
3,810	35,82	0,516	4,852	35,83	0,995
5,111	35,67	0,960	5,873	35,32	
6,000	35,19		6,623	34,64	
6,826	34,32				
$t = 1930,36$			$t = 1930,46$		
2,609	38,97		2,602	39,04	
2,768	37,18		2,786	37,21	
2,991	36,36		2,960	36,61	
3,207	36,15	0,000	3,316	36,19	0,000
3,496	36,09	0,260	3,477	36,15	0,246
3,727	36,09	0,513	3,792	36,14	0,532
4,324	36,06	0,852	4,350	36,15	0,974
4,862	36,00	1,000	4,544	36,08	1,000
5,595	35,69		6,247	35,17	
6,360	35,01		7,218	34,06	
$t = 1930,56$			$t = 1930,66$		
2,502	41,48		2,517	41,14	
2,526	40,74		2,608	39,14	
2,626	38,75		2,843	37,09	
2,778	37,31		2,853	37,01	
2,886	36,80		3,559	36,35	
3,232	36,32		3,658	36,34	
3,464	36,29		4,027	36,34	
3,553	36,23	0,000	4,284	36,24	
		0,207	4,378	36,28	
3,670	36,24	0,000	4,832	36,21	
3,756	36,23		5,090	36,07	
3,801	36,22		5,772	35,63	
3,839	36,22		6,032	35,42	
4,131	36,24	1,000	6,400	35,08	
4,170	36,22		6,514	34,99	
5,645	35,73		7,122	34,22	
7,148	34,16		7,364	33,95	

Tabelle II. Fortsetzung.

 $t = 193^{\circ},76$

v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,574 ccm	40,23 Atm.	
2,967	36,81	
3,447	36,40	
4,046	36,37	
4,699	36,26	
5,101	36,13	
5,624	35,79	
6,080	35,41	
6,622	34,89	
7,276	34,04	

Die graphische Darstellung für die Hauptisothermen ist aus diesen Tabellen entnommen und auf Fig. 3 und 4 gegeben, wobei für das Bereich der Flüssigkeitsvolumina ein abweichender Massstab gewählt wurde.

In den Tabellen finden sich 4 verschiedene Beobachtungsserien: erstens die Hauptisothermen von Grad zu Grad, und oberhalb des kritischen Punktes mit einem Intervall von 3 Grad (198° und 199° wurden überhaupt nicht gemessen), zweitens für die Isotherme 195° 2 Serien, Messungen in der Reihenfolge vom kleineren Volumen zum grösseren und umgekehrt, drittens 2 Serien für $t = 193^{\circ},26$, die erste gleich am Anfang nach der Füllung ausgeführt, die zweite mehr zum Schluss, nach einem Monat, wo man bereits den Äther lange Zeit erhitzt hatte, und viertens Beobachtungen für dichter gedrängte Isothermen von 0°,2 zu 0°,2 und 0°,1 zu 0°,1 C, unter welchen sich die den kritischen Punkt einschliessenden befinden und recht viele Punkte aufweisen.

Wenn man in den Tabellen diejenigen Werte näher berücksichtigt, die einem gesättigten Dampfdruck entsprechen, so fällt dort sofort etwas auf, was unseren theoretischen Anschauungen nicht ganz entspricht, dass nämlich der Dampfdruck umso höher, je kleiner das Dampfvolumen ist. Die Tension des gesättigten Dampfes ist nicht eine reine Funktion der Temperatur allein, sondern hängt auch vom Volumen ab. Diese Eigenschaft ist von früheren Beobachtern gleichfalls beständig wahrgenommen worden. Im vorliegenden Fall beträgt der Unterschied des Druckes

für die Isothermen $190^{\circ},19$ und $191^{\circ},18$ ca. $0,4$ bis $0,6\%$, für $192^{\circ},18$ ca. $0,2\%$, für $193^{\circ},18$ ca. $0,1\%$ und ist erst für $193^{\circ},56$ verschwindend klein. Dementsprechend ist der gerade Teil auf Figur 3 gleichfalls geneigt gezeichnet worden. Der innere Rührer gestattet es, etwas tiefer in diese Anomalie einzudringen.

Atm.

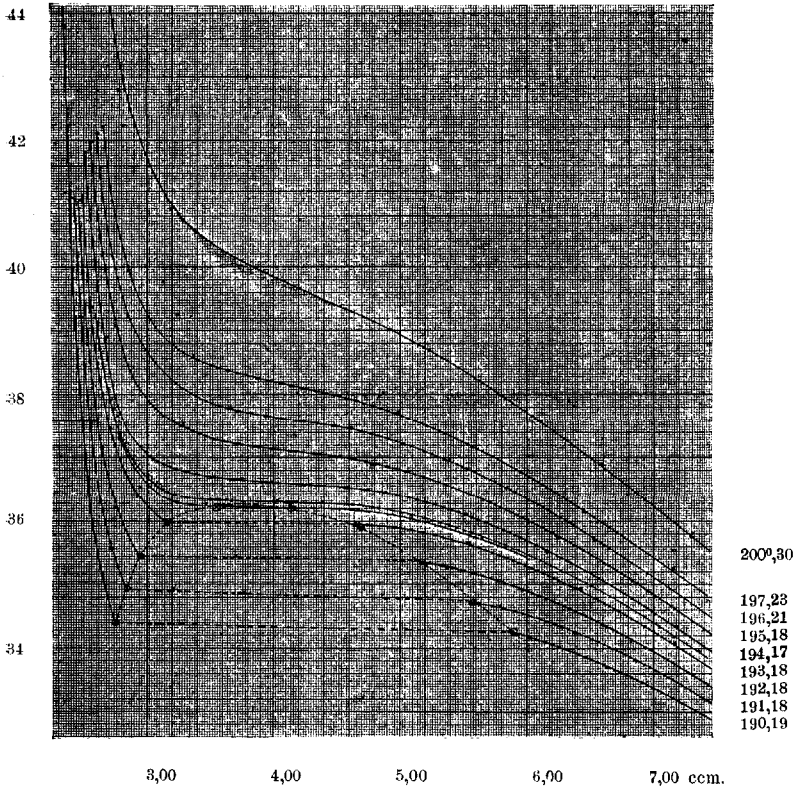


Fig. 3.

Betrachten wir etwas näher den Charakter der Isothermenkurve in der Nähe der kritischen Temperatur in dem Punkte, wo das volle gesättigte Dampfvolumen in das ungesättigte übergeht, so erkennt man, dass die Druckerniedrigung eine sehr allmähliche ist, so dass sich die Kurve fast geradlinig fortsetzt. In der Tat beobachtet man, dass bereits unterhalb des kritischen Punktes bei genau einer und derselben Temperatur mehrere gesättigte Dämpfe existieren; die mehr gesättigten besitzen auch einen höheren Dampfdruck. Durch den Rührer ist es möglich, einen gewissen

Grenzwert zu erreichen, und es ist nicht ausgeschlossen, dass man diesen Wendepunkt der Kurve durch sehr lange Anwendung des Rührers noch etwas hinaufbringen kann. Ausserdem ist es eine inhärente Eigenschaft von gasfreien Flüssigkeiten, dass bei niedrigen Temperaturen (bei Äther z. B. bei Zimmertemperatur), falls das abgeschlossene Rohr von der Flüssigkeit ganz ausgefüllt wird, bei beträchtlichem negativem Druck sich

Atm.

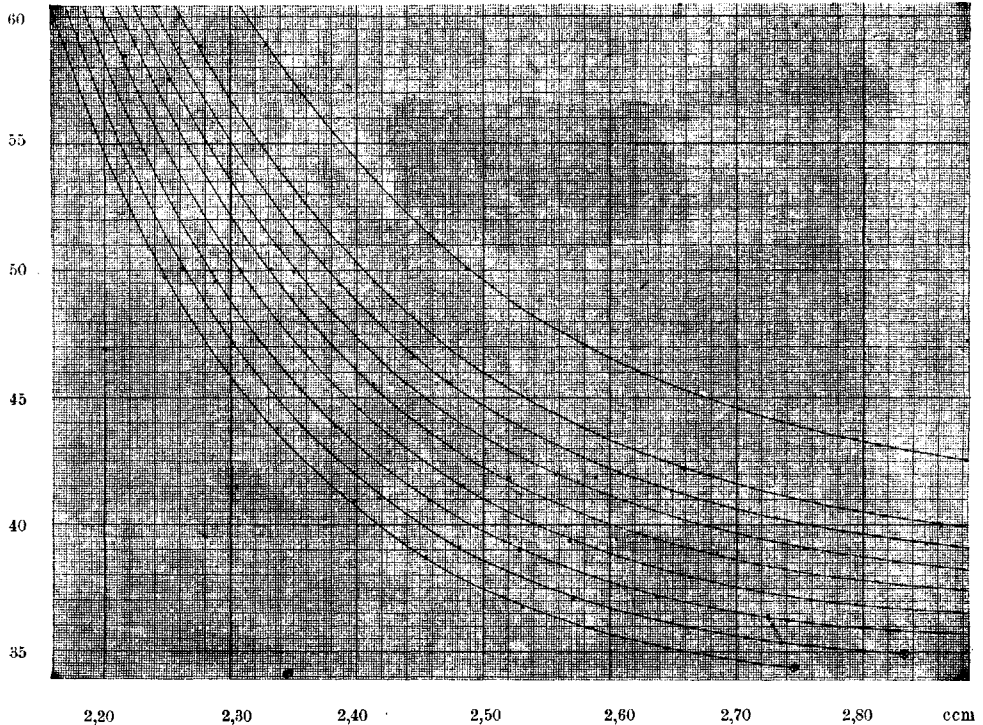


Fig. 4.

kein Dampf bildet. Die Flüssigkeitssäule wird dann plötzlich zerrissen, was bisweilen erst durch starkes Klopfen erzielt werden kann, und der Dampf tritt auf. Diese Eigenschaft habe ich auch an dieser Füllung bemerkt. Etwas Ähnliches habe ich aber sehr oft in der Nähe des kritischen Punktes wahrgenommen: bei Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens fällt der Druck etwas, wobei sich die Flüssigkeitssäule dehnt, ohne dass eine Dampfbildung eintritt. Letzteres wäre wohl umsomehr zu

erwarten, da ausserdem noch beim Vergrössern des Volums die Temperatur ein wenig sinkt. Plötzlich trennt sich dann die Flüssigkeit von der oberen Wand, und der Meniskus senkt sich, worauf der Druck dann etwas zunimmt. Je mehr wir uns dem kritischen Punkt nähern, um so auffällender gestaltet sich diese Erscheinung. Die Flüssigkeit verhält sich ähnlich, wie ein elastisches Band.

Wenn noch dieses mitberücksichtigt wird, so ist es wohl zulässig, dass eine solche Druckdifferenz zustande kommt, da das Volumen etwas variabel ist. Beobachtungen über ähnliche Erscheinungen sollen in einem anderen Kapitel gebracht werden.

Bei der Isotherme für $t = 200^{\circ},30$ sind die beiden letzten Punkte unter folgenden Bedingungen erhalten worden: man liess das Volumen nach der Ausführung der Hauptmessungen, die vom kleinen zum grossen Volumen geschahen, recht gross bleiben (ca. 7,3 ccm entsprechend), löschte den Bunsenbrenner auf einige Zeit aus und erwärmte dann die Füllung von neuem bei diesem Volumen bis $200^{\circ},30$, um sich zu überzeugen, ob sich bei den früheren Volumina derselbe Druck bildet, nachdem der Stoff einige Zeit beim grossen Volumen bei hoher Temperatur gehalten worden ist, und man folglich erwarten kann, dass die Molekülkomplexe bereits vollständig zerfallen sind.

Als Resultat ergab sich:

	im ersten Fall $v = 2,625$ ccm.	$p = 45,95$ Atm.
	im zweiten „ $v = 2,621$ „	$p = 46,08$ „
und		
	im ersten Fall $v = 3,908$ „	$p = 39,94$ „
	im zweiten „ $v = 3,906$ „	$p = 39,96$ „

Daraus ersieht man, dass kaum eine Spur von Einwirkung sich bemerkbar macht, falls man sich fleissig des Rührers bedient. Also hat man bei der Hauptserie, wo man nach Volumenvergrösserung jedesmal eine Abkühlung verursachte, der Füllung genügend Zeit gegeben, um einen Grenzzustand zu erreichen.

Ähnliche Beobachtungen wurden dann für eine ganze Isotherme $t = 195^{\circ},18$ und zwar an verschiedenen Tagen ausgeführt. In der Tabelle stehen zuerst die Werte, die sich ergaben, wenn man das Erwärmen beim kleinen Volumen vornahm und die Messungen in der Richtung vom kleinen zum grossen Volumen durchführte.

Die zweite Serie der Versuche wurde am nächsten Tage in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen.

Es finden sich in der Tabelle einige kleine Abweichungen, doch nicht nach ein und derselben Richtung, sondern so, dass man beim Durchziehen einer Isotherme alle Punkte zu derselben Kurve zählen würde. Also konnte man hier ebenfalls keinen besonderen Einfluss konstatieren.

Es handelte sich noch darum, sich davon zu überzeugen, ob der Stoff, den man bereits einen Monat lang fast täglich lange Zeit bis ca. 200° erhitzt hatte, nicht irgend welchen Veränderungen unterworfen gewesen sei.

Am ersten Tage nach der Füllung versuchte man eine Isotherme zu bestimmen, die sich möglichst nahe bei dem kritischen Punkt befand, nämlich für $t = 193^{\circ},25$. Dieselbe Isotherme, mit nur $0^{\circ},02$ Unterschied, fand sich unter den Messungen wieder, die mehr als einen Monat später ausgeführt wurden.

Ein Blick auf die Tabelle lässt sofort erkennen, dass die Drucke im Falle der flüssigen und dampfförmigen Phase einander genügend entsprechen, wenn man im zweiten Fall die etwas höhere Temperatur in Betracht zieht.

Also kann man von Äthyläther sicher behaupten, dass er bei den hier vorgekommenen Temperaturen ein vollständig stabiler Stoff ist. Als Ergänzung zu diesen Tabellen sind weiter noch Werte für ein dichteres Isothermennetz in der Umgebung der kritischen Isotherme zusammengestellt worden, die eigentlich nichts neues bieten und sich auf ein Koordinatennetz unter Benutzung eines grösseren Massstabes auftragen lassen. Sie beweisen nur, dass es unter Anwendung eines Rührers bei gewisser Sorgfalt möglich ist, solche Bestimmungen durchzuführen, ungeachtet der verschiedenen möglichen Verzögerungserscheinungen, die sehr leicht den Ort der Isotherme etwas höher oder niedriger sich ergeben lassen.

Bei den beiden Kurven sind zahlreiche Punkte ausgemessen worden, welche die kritische Isotherme einschliessen, nämlich $t = 193^{\circ},56$ und $193^{\circ},66$. Hierbei mag erwähnt sein, dass bei $t = 193^{\circ},56$ für $v = \text{ca. } 3,8$ ccm infolge des Rührens immer ein ganz flacher Meniskus zum Vorschein kam, während es für $t = 193^{\circ},66$ auch bei lange fortgesetztem Rühren nicht gelang, einen solchen sichtbar zu machen. Bei $t = 194^{\circ},17$ liess sich der Meniskus durch plötzliches Vergrössern des Volumens hervorrufen, wobei derselbe nach einigen Sekunden verschwand. Bei $t = 195^{\circ},18$

liess sich nach einer ähnlichen Manipulation nur ein weisslicher Nebel konstatieren, der sich fast momentan auflöste. Hieraus erkennt man, wie schnell die Wärmeleitung aus dem Glycerinbade durch die Glassröhrenwand hindurch stattfand.

Andere Versuche mit dieser Füllung werden weiter unten beschrieben werden.

§ 5. Isothermenbestimmungen mit Beimengung von Luft.

Dieselbe Füllung des Versuchsrohres wurde dazu benutzt, um den Einfluss einer Beimengung von Luft auf den Charakter der Isothermen, sowie auch auf die kritischen Elemente zu untersuchen. Nachdem der Thermostat abgenommen war, wurde der Äther abgekühlt, die kapillare Spitze wurde leicht mit einer Feile eingeritzt und über dieselbe ein ganz dünner Gummischlauch gezogen, der mit einem Gasmessrohr verbunden war, in welches man trockene Luft eingeführt hatte. Durch Regulieren der Höhe der Quecksilberniveaus konnte man ein bestimmtes Volumen aus dem Messrohr durch den Schlauch in ein anderes Reservoir, in unserem Fall in das Versuchsrohr, hinüberführen und aus dem Rest die Gewichtsmenge desselben berechnen. Man brach durch den Schlauch hindurch die eingeritzte Spitze ab und liess etwas Luft in den Ätherraum hineinströmen, worauf die Spitze wieder abgeschmolzen wurde. Die erste auf diese Weise hergestellte Mischung aus Äther und Luft bestand aus 0,27840 gr Äther und 0,00066 gr Luft, oder es war dem Äther 0,23% Luft beigefügt worden.

Die folgende Tabelle III enthält die Hauptisothermen für dieses Gemenge.

Tabelle III.

$t = 190^{\circ},18$			$t = 191^{\circ},18$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,176 ccm	58,23 Atm.	0,000	2,193 ccm	58,38 Atm.	0,000
2,332	45,64	0,000	2,309	48,59	0,000
2,400	42,55	0,000	2,427	42,95	0,000

Tabelle III. Fortsetzung.

$t = 1900,18$			$t = 1910,18$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,474 ccm	40,16 Atm.	0,001	2,532 ccm	40,23 Atm.	0,000
2,574	38,22	0,005	2,633	38,61	0,000
2,757	36,64	0,012	2,704	37,87	0,011
2,965	36,22	0,129	2,886	36,91	0,017
3,310	35,99	0,335	3,136	36,64	0,183
3,764	35,78	0,529	3,793	36,24	0,543
4,395	35,49	0,734	4,603	35,99	0,826
4,960	35,32	0,869	5,394	35,77	1,000
5,718	35,17	1,000	6,008	35,31	
6,211	34,83		6,689	34,64	
6,775	34,26		7,223	34,11	
$t = 1920,17$			$t = 1930,07$		
2,211	58,37	0,000	2,225	58,39	
2,334	48,47	0,000	2,356	48,81	
2,476	42,54	0,000	2,497	42,99	
2,570	40,53	0,000	2,607	40,76	
2,793	38,09	0,000	2,807	38,75	
2,836	37,89	0,000	3,106	37,83	0,011
2,961	37,52	0,003	3,436	37,54	0,013
3,015	37,33	0,009	3,503	37,47	0,046
3,215	37,15	0,145	3,565	37,37	0,161
3,425	37,02	0,313	3,768	37,34	0,533
3,736	36,85	0,516	4,044	37,22	0,783
4,521	36,54	0,874	4,141	37,15	1,000
4,926	36,42	1,000	5,274	36,64	
5,768	35,89		6,384	35,61	
6,517	35,15				
7,132	34,39				
$t = 1930,17$			$t = 1940,16$		
2,226	58,71		2,242	58,71	
2,358	48,64		2,383	48,80	
2,519	42,79		2,554	43,07	
2,635	40,59		2,695	40,73	
2,844	38,70		2,976	38,94	
3,863	37,39		3,551	38,16	
4,194	37,24		4,179	37,81	
4,688	37,07		4,966	37,30	
5,439	36,58		5,540	36,76	
6,128	35,89		6,353	35,99	
6,710	35,22		7,024	35,07	
7,352	34,38		7,446	34,49	

Tabelle III. Fortsetzung.

$t = 195^{\circ},18$			$t = 197^{\circ},23$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,253 ccm (2,379)	58,94 Atm. 48,90)		2,293 ccm 2,464	58,33 Atm. 49,11	
2,618	42,78		2,726	43,17	
2,784	40,74		3,045	40,92	
3,332	38,87		3,688	39,70	
4,228	38,26		4,497	39,01	
4,997	37,73		5,106	38,45	
5,925	36,80		5,827	37,60	
6,435	36,16		6,407	36,86	
7,024	35,36		6,996	35,97	
7,382	34,84		7,532	35,13	

Mit neuem Luftzusatz.

$t = 190^{\circ},18$			$t = 191^{\circ},18$		
2,231	58,53	0,000	2,260	58,08	0,000
2,396	48,18	0,000	2,424	48,27	0,000
2,581	42,81	0,006	2,661	42,52	0,000
2,788	40,33	0,011	2,879	40,63	0,010
2,908	39,67	0,018	3,004	40,00	0,016
3,139	39,13	0,203	3,077	39,84	0,033
3,671	38,40	0,494	3,233	39,52	0,180
4,383	37,53	0,753	3,688	38,83	0,500
5,529	36,74	1,000	4,254	38,19	0,750
6,008	36,29		5,119	37,54	1,000
6,566	35,64		5,767	36,92	
7,182	34,81		6,439	36,16	
			7,150	35,18	

$t = 192^{\circ},17$			$t = 193^{\circ},17$		
2,277	57,94		2,289	58,48	
2,439	48,79		2,480	48,81	
2,685	43,02		2,763	43,09	
3,009	40,69		3,184	40,84	
3,395	39,81	0,015	3,887	39,64	
3,580	39,57	0,319	4,699	38,79	
4,523	38,48	1,000	5,512	37,95	
5,472	37,57		5,948	37,41	
6,423	36,47		6,548	36,58	
7,164	35,43		7,312	35,43	

Tabelle III. Fortsetzung.

$t = 192,37$			$t = 195,018$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
3,764 ccm	39,96 Atm.		2,327 ccm	58,58 Atm.	
			2,536	49,18	
			2,928	43,44	
			3,587	41,25	
			4,543	39,97	
			5,388	38,96	
			5,941	38,20	
			6,595	37,17	
			7,203	36,16	

Diese Angaben entsprechen dem kritischen Zustande.

Es wurde ausserdem noch eine zweite Beobachtungsserie ausgeführt, wo man den Luftzusatz noch beträchtlich vergrössert
Atm.

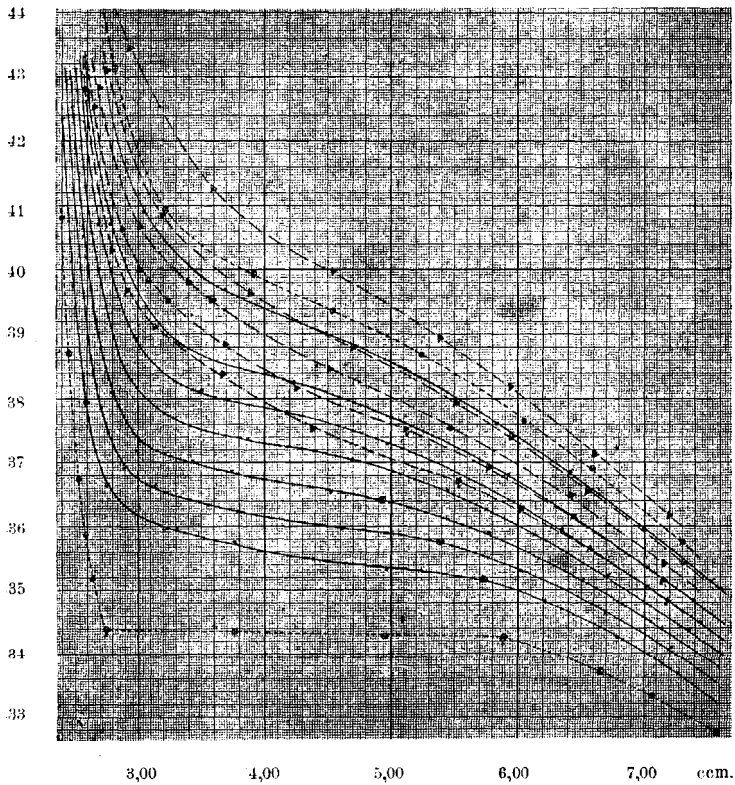


Fig. 5.

hatte, sodass der Äther 0,70% Luft enthielt oder ca. 3 mal mehr als im ersten Fall. Die Messungsergebnisse finden sich am Schluss der Tabelle III.

In der ersten Serie war die höchste Temperatur $197^{\circ},23$. Aus der Tabelle ersieht man, dass $193^{\circ},07$ sich unterhalb der

Atm.

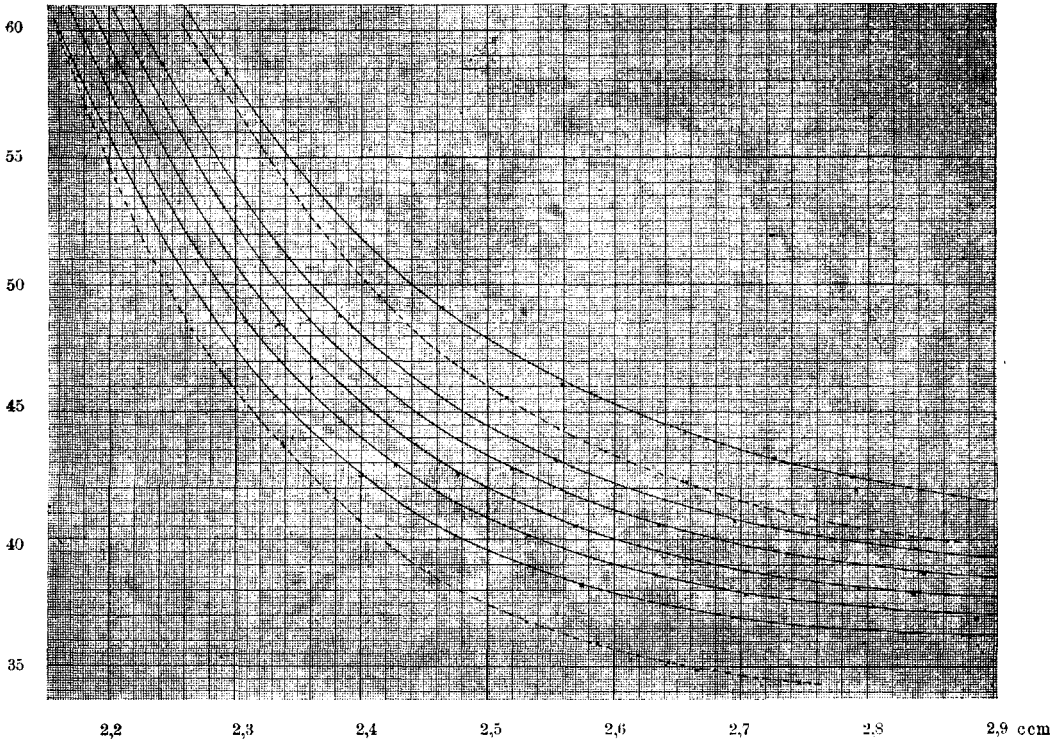


Fig. 6.

kritischen Temperatur befand und $193^{\circ},17$ bereits oberhalb, da es dort nicht gelang den Meniskus sichtbar zu machen, obgleich man sehr eifrig vom Rührer Gebrauch machte. Beim Volumen 3,863 zeigte sich bei langsamer Ausdehnung Nebel. Indem man das Rohr längere Zeit mit Hilfe anhaltenden Rührens periodisch durch den Schatten der Spule vor der Bestrahlung der Beleuchtungslampe schützte, gelang es die Temperatur bis auf $193^{\circ},14$ zu erniedrigen. Da wurde zunächst der Nebel dichter und der Meniskus ganz unten sichtbar.

Als kritische Daten würden für diesen Fall also gelten

$t = 193^{\circ},14$ und $p = 37,35$ Atmosphären. Das angegebene Volumen ist grösser, als das kritische, da der Meniskus unterhalb der Mitte des ganzen Volumens auftrat.

In der zweiten Serie wurden die kritischen Grössen auf ähnliche Weise bestimmt, indem man die Temperatur von $192^{\circ},17$ weiter um $0^{\circ},21$ erhöhte. Diesem Fall entsprechen:

$$t_k = 192^{\circ},37$$

$$p_k = 39,36 \text{ Atm.}$$

$$v_k = 3,764 \text{ ccm,}$$

wo das gegebene v_k dem kritischen Volumen näher zu stehen kommt, als im vorhergehenden Fall.

Die höchste Temperatur in dieser Serie war $195^{\circ},18$.

Auf Figur 5 sind diese Tabellen in ein Koordinatennetz eingetragen, wobei die ausgezogenen Linien der ersten, und die langgestrichelten mit Dreiecken der zweiten Serie entsprechen. Zum Vergleich sind hier für den reinen Äther die Isothermen für $t = 190^{\circ},19$ und $t = 200^{\circ},30$ mit punktierten Linien und Kreisen eingezeichnet.

Man erkennt hier deutlich, wie ein kleiner Luftzusatz das Isothermennetz nach der Seite des gasförmigen Zustandes verschiebt. Der 200° -Isotherme des reinen Äthers entspricht dem Charakter nach die 197° -Isotherme des Gemenges. Eine etwas höhere Temperatur für das Gemenge gibt fast naturgetreu die Ätherisotherme für 200° wieder. Man kann also durch Zusatz reiner Gasmoleküle dasselbe erreichen, was sonst eine höhere Temperatur von selbst tut, wo sie von Molekülkomplexen einen Teil in Form von reinen Molekülen abspaltet.

Fig. 6 zeigt den Teil der Isotherme für höhere Drucke. Beträchtlich höher liegen die Kurven für den zweiten Fall, wo bereits die 195° -Isotherme eine höhere Lage einnimmt, als die 200° -Isotherme für den reinen Äther, und dabei dem Aussehen nach einen mehr gasförmigen Zustand darstellt.

§ 6. Isothermen mit Beimengung von Borneol.

Bei den Orientierungsversuchen habe ich wiederholt Stoffe ausfindig zu machen versucht, die in Äther leicht löslich wären, und unter den Salzen keine solchen finden können.

Es zeigte sich, dass Borneol in beliebigen Verhältnissen in Äther löslich ist. Man stellte daher eine schwache Borneollösung her (auf 100 gr reinen Äther 0,8 gr Borneol) und füllte ein Rohr mit dieser Lösung unter ähnlichen Vorsichtsmassregeln, wie beim Experiment mit reinem Äther. Die folgenden Beobachtungen wurden dann mit einer solchen Füllung durchgeführt.

In der Tabelle IV sind die Hauptisothermen zusammengestellt.

Tabelle IV.

$t = 190^{\circ}, 19$			$t = 191^{\circ}, 19$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,154 ccm	58,50 Atm.		2,176 ccm	57,09 Atm.	
2,229	49,30		2,252	48,82	
2,312	43,47		2,327	43,50	
2,345	41,11		2,373	41,28	
2,394	38,94		2,423	39,03	
2,455	36,97		2,492	37,27	
2,491	36,14		2,605	35,34	
2,543	35,21		2,711	34,47	0,000
2,597	34,42		3,058	34,38	0,209
2,626	34,01	0,000	3,694	34,28	0,485
2,957	33,91	0,186	4,583	34,05	0,721
3,617	33,81	0,470	5,301	33,92	0,856
4,392	33,67	0,688	6,175	33,67	0,944
5,027	33,56	0,808	6,593	33,49	0,975
5,676	33,40	0,898	6,829	33,47	1,000
7,256	32,90	1,000			
$t = 192^{\circ}, 17$			$t = 193^{\circ}, 17$		
2,181	57,86		2,186	58,87	
2,267	49,34		2,283	49,67	
2,356	43,39		2,385	43,38	
2,407	41,20		2,431	41,45	
2,472	39,08		2,497	39,49	
2,546	37,36		2,591	37,62	
2,675	35,59		2,877	35,49	0,000
2,778	35,04	0,000	3,141	35,48	0,183
3,042	34,94	0,168	3,687	35,34	0,471
3,707	34,79	0,485	4,396	35,19	0,724
4,421	34,66	0,704	4,887	35,07	0,835
5,068	34,53	0,844	6,157	34,70	1,000
5,936	34,28	0,947	6,809	34,13	
6,458	34,09	1,000			
6,964	33,64				

Tabelle IV. Fortsetzung.

$t = 194^{\circ},16$			$t = 195^{\circ},09$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
2,197 ccm	59,02 Atm.		3,362 ccm	36,67 Atm.	0,000
2,302	49,56		3,496	36,57	0,223
2,405	43,67		3,741	36,54	0,500
2,470	41,29		4,214	36,41	0,797
2,553	39,31		4,530	36,28	0,914
2,674	37,49		4,947	36,15	1,000
2,921	36,19		5,467	35,91	
3,015	35,99	0,000	6,179	35,42	
3,312	35,96	0,224	6,617	34,98	
3,757	35,85	0,491	6,954	34,58	
4,397	35,75	0,747			
5,036	35,52	0,895			
5,648	35,29	1,000			
6,266	34,87				
6,974	34,22				
$t = 195^{\circ},19$			$t = 195^{\circ},27$		
3,457	36,59	0,000	3,558	36,64	0,000
3,566	36,59	0,211	3,621	36,62	0,099
3,722	36,58	0,460	3,737	36,61	0,480
4,110	36,50	0,768	3,994	36,59	0,723
4,888	36,25	1,000	4,760	36,32	1,000
5,506	35,92		5,327	36,10	
6,396	35,28		6,203	35,48	
6,888	34,70		6,835	34,82	
$t = 195^{\circ},40$			$t = 195^{\circ},50$		
2,237	57,93		3,437	36,86	
2,352	48,80		3,636	36,80	
2,468	43,34		3,805	36,74	
2,549	41,02		3,984	36,73	0,917
2,675	38,89		4,252	36,61	1,000
2,891	37,39		4,671	36,46	
3,087	36,68		5,404	36,11	
3,712	36,63		6,218	35,51	
3,826	36,61		6,966	34,68	
3,998	36,61				
4,276	36,51	0,913			
4,595	36,47	1,000			
5,015	36,28				
6,149	35,50				
6,807	34,84				

Tabelle IV. Fortsetzung.

$t = 195^{\circ},59$			$t = 196^{\circ},21$		
v	p	$\frac{v_d}{v}$	v	p	$\frac{v_d}{v}$
3,208 ccm	37,09 Atm.		2,248 ccm	58,27 Atm.	
3,621	36,83		2,353	49,25	
3,847	36,79		2,412	46,46	
4,097	36,75		2,483	43,69	
4,739	36,56		2,563	41,53	
5,357	36,16		2,725	39,25	
6,112	35,69		3,110	37,46	
6,385	35,38		3,726	37,09	
6,845	34,89		4,439	36,86	
			5,111	36,54	
			5,704	36,16	
			6,405	35,56	
			6,823	35,08	
$t = 197^{\circ},23$			$t = 200^{\circ},30$		
2,256	58,20		2,303	58,79	
2,370	49,60		2,455	49,49	
2,515	43,95		2,553	46,24	
2,632	41,39		2,664	43,78	
2,814	39,20		2,852	41,60	
3,413	37,85		3,436	39,69	
4,009	37,54		4,117	39,08	
4,651	37,29		4,711	38,57	
5,255	36,89		5,505	37,83	
6,230	36,08		6,387	36,86	
6,764	35,46		6,958	36,06	

Im Gebiete des kritischen Zustandes sind Temperaturintervalle von $0^{\circ},1$ zu $0^{\circ},1$ gegeben, um sich hier etwas genauer über die Erscheinungen zu orientieren. Man hat es bei solch einer Lösung eigentlich mit keinem reinen kritischen Zustande zu tun. Bereits bei $t=190^{\circ}$ zeigte es sich, dass die Krümmung des Meniskus um so stärker wurde, je niedriger derselbe im Rohre zu stehen kam, und ähnlich gestaltete sich weiter die Erscheinung bei höheren Temperaturen.

Bei $t=195^{\circ},40$ verschwindet der Meniskus bei $v=3,720$ ccm; vergrößert man aber das Volumen, so bildet sich weisser Nebel, wobei unten über dem Quecksilber der Flüssigkeitsme-

niskus zum Vorschein kommt. Der kritische Zustand hängt hier also auch vom Volumen ab.

Bei $t = 195^{\circ},50$ zeigt sich für $v = 3,805$ ccm nach sehr langem Rühren dichter Nebel, wobei sich unter keiner Bedingung ein Meniskus ausscheidet. Für $v = 3,984$ lässt sich durch andauerndes

Atm.

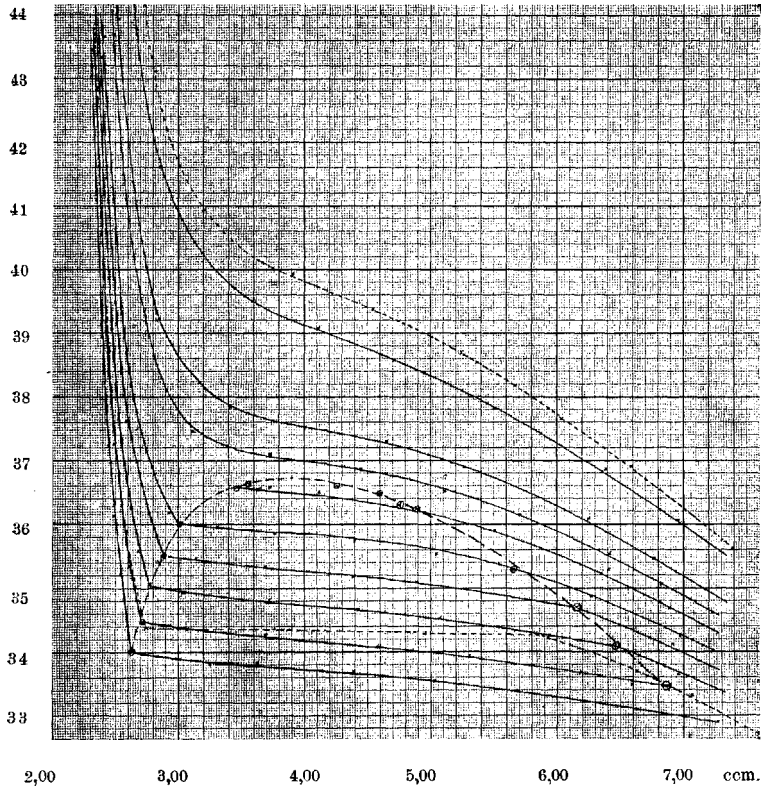


Fig. 7.

Rühren ein Meniskus hervorrufen, der sehr bald verschwindet. Bei $t = 195^{\circ},59$ lässt sich bereits auf keiner Höhe ein Meniskus sichtbar machen.

Einen Teil der Werte dieser Tabelle habe ich auf Fig. 7 und 8 graphisch veranschaulicht. Man erkennt hier, wie der Zusatz des festen Stoffes erstens die kritische Temperatur und dann das kritische Volumen beträchtlich erhöht. Das ganze Isothermennetz wird nach der Seite des flüssigen Zustandes verschoben. Zum Ver-

gleich sind die beiden Isothermen für reinen Äther bei $t = 190^{\circ}$ und 200° punktiert hineingezeichnet. Der gesättigte Dampfdruck der Lösung hängt hier in beträchtlichem Masse vom Volumen ab.

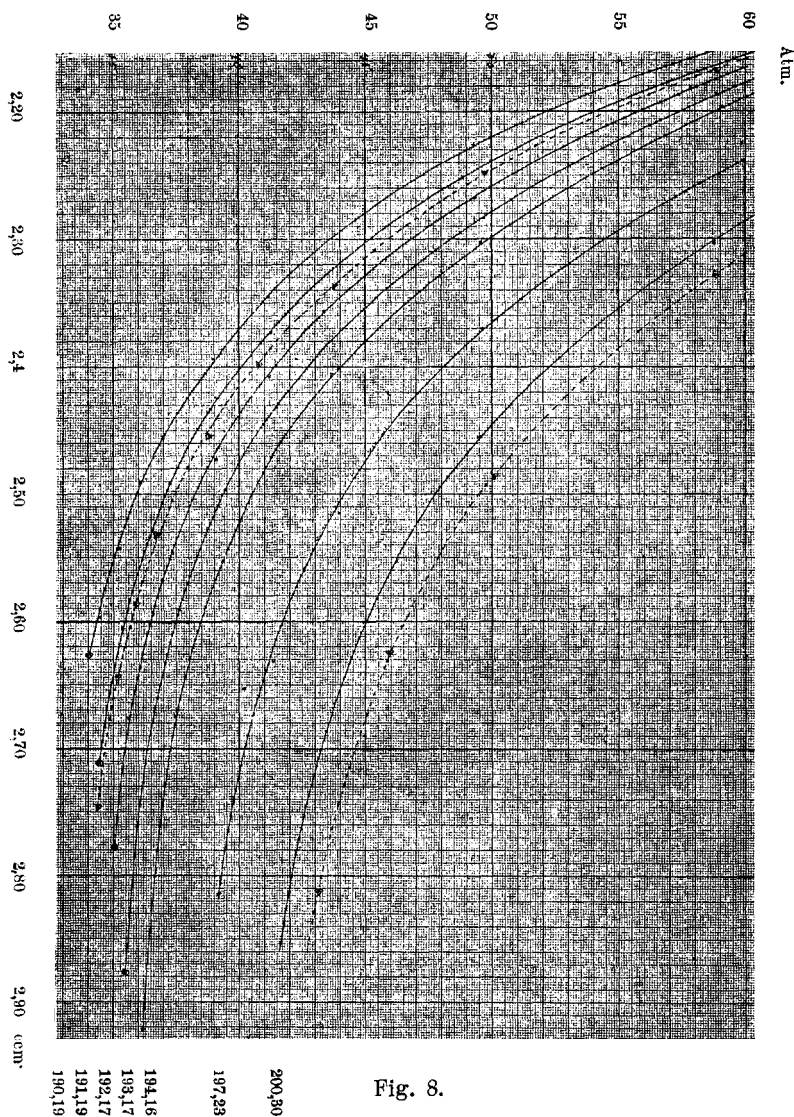


Fig. 8.

Figur 8 zeigt den Teil der Isothermen für höhere Drucke in anderem Masstabe. Hier verlaufen die Kurven denen des reinen Äthers parallel.

§ 7. Isothermenbestimmungen mit reinem Äthyl- äther in parallelen Röhren.

Aus Fürst B. Galitzin's¹⁾ Versuchen mit gebogenen Röhren, in denen 2 Äthermengen in verschiedenen Portionen durch einen Quecksilberfaden von einander getrennt auf Temperaturen oberhalb der kritischen gebracht wurden, ging hervor, dass bei ein und demselben Druck und Temperatur bedeutende Dichtigkeitsunterschiede vorkommen können. Daraus lässt sich schliessen, dass diejenigen Isothermen, die von einer grösseren Menge von Flüssigkeit herkommen, einem etwas flüssigeren Zustande entsprechen oder niedriger liegen müssten, als die von kleineren Portionen. Um zu entscheiden, wie diese Frage sich beim Gebrauch eines Rührers in der Versuchsflüssigkeit gestaltet, wurden 2 Beobachtungsserien mit parallelen Röhren an- gestellt, wobei jedes Mal in der zweiten Röhre ungefähr 3 Mal mehr Flüssigkeit genommen wurde.

In der ersten Serie waren die Röhren gleich lang, so dass die Quecksilberkuppe rechts bei hohen Temperaturen beträchtlich niedriger stand (ca. 6—7 cm), in der zweiten Serie war das Rohr mit weniger Flüssigkeit kürzer gewählt, so dass für Volumina, die grösser als das kritische waren, die Quecksilbermeniskusse fast auf gleicher Höhe sich befanden (Fig. 9). Jedes Paar dieser Röhren wurde in eine besondere Hülse mit 2 Durchbohrungen eingekittet und in üblicher Weise mit inneren Rührern ausgestattet. Auf der Figur sind die Rührer fortgelassen; den beiden Röhren entsprechend wurde auch der Rührer im Glycerinbade modifiziert.

Es wurden nun mit diesen Röhren Messungen oberhalb der kritischen Temperatur vorgenommen und zwar nur in der Umgebung des kritischen Volumens, wobei man vor den Messungen von allen Rührern eifrig Gebrauch machte. Ich halte es für überflüssig, das Zahlenmaterial in Tabellen zu veröffentlichen, und ziehe hier die Graphik vor.

Zu Beginn der Beobachtungen mit dem ersten Röhrenpaar zeigte sich im rechten Rohr ein beträchtlicher negativer Druck, wobei im linken sich Dampf bildete und die Quecksilberkuppe bedeutend niedriger geschraubt werden konnte. Erst beim Wei-

1) Ann. d. Physik. L. 1893, p. 540.

tererwärmen bildete sich auch im rechten Schenkel Dampf, worauf dann das Quecksilber im linken Schenkel sich höher einstellte. Im zweiten Fall beobachtete man gewöhnlich so, dass man beim Erwärmen im linken Schenkel ein möglichst grosses Dampfvolumen aufrecht hielt, so dass z. B. bis 180° eine Differenz der Kuppen von 110 mm statt hatte.

Es wurden folgende Temperaturen gewählt, die bereits für die Grundisothermen benutzt waren: 194° , 195° , 196° , 197° und 200° . Auf Fig. 10 ist das Resultat auf ein Koordinatennetz aufgetragen, wo die Kreise mit Strichen ausgemessene Punkte des ersten Röhrenpaares und die Dreiecke mit Strichen ausgemessene Punkte des zweiten Röhrenpaares bedeuten (1 Strich \equiv weniger Flüssigkeit).

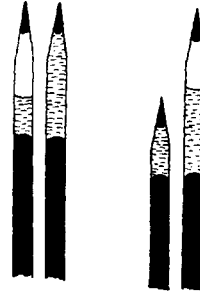


Fig. 9.

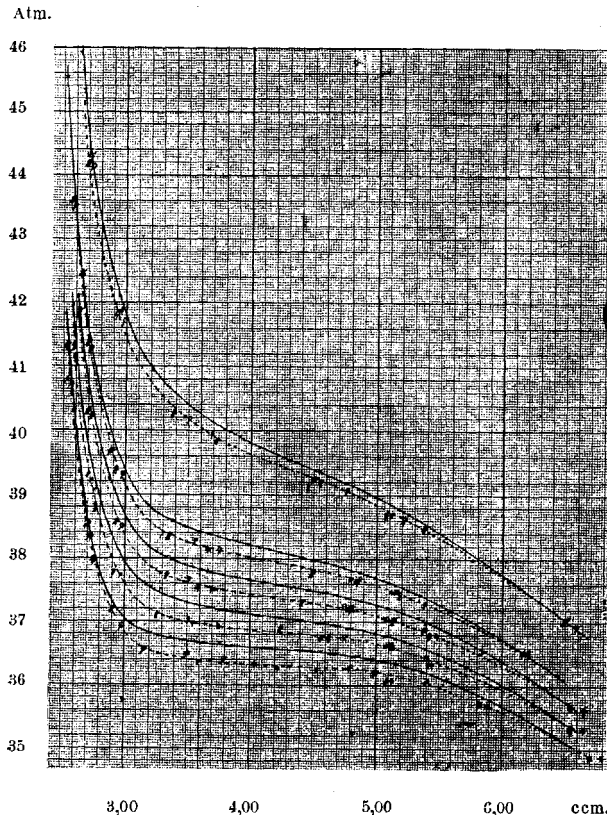


Fig. 10.

Ein Blick auf die Figur lässt erkennen, dass im ersten Fall in der Tat ein geringer Unterschied bestehen geblieben ist, so dass die Isotherme für mehr Flüssigkeit etwas niedriger liegt, d. h. einem flüssigeren Zustande entspricht. Im zweiten Fall lässt sich das nicht behaupten. Immerhin sind die Unterschiede sehr gering und bleiben von denen weit entfernt, die man früher ohne Rührer beobachtet hat. Durch alle diese Punkte habe ich daher eine gestrichelte Durchschnittsisotherme gezogen. Um nun diese Kurven mit den Grundisothermen zu vergleichen, sind nebenbei diese letzteren eingezeichnet. Es fällt hier sofort auf, dass alle 4 Röhren bei genau ein und derselben Temperatur einen flüssigeren Zustand anzeigen, als dieses in den Grundisothermen der Fall gewesen ist. Sehen wir zu, wieviel % Dichtigkeitsunterschiede bei genau derselben Temperatur und demselben Druck hier vorkommen. Aus den Kurven findet man:

t	p	v	Δv
194 ⁰	36,42 Atm.	3,40—4,90 ccm	44 %
195	37,00	3,50—4,46	27 %
196	37,60	3,55—4,16	17 %
197	38,20	3,60—4,04	12 %
200	39,80	3,80—4,01	6 %

Wir sehen, dass noch bei 200⁰ bis 6 % Volumendifferenz eines Gramms konstatiert wurde. Es fragt sich nun, was hier eigentlich als Ursache gelten soll, warum eine solche Dichtedifferenz noch vorkommt, wo man doch in beiden Fällen sich aller Rührer bedient hat, und wo in den parallelen Röhren unter sich die Differenzen fast vollständig beseitigt waren.

Es handelt sich hier um die Dauer der Beobachtungen. Während bei der Grundisotherme und anderen sonstigen Beobachtungen auf jeden Punkt der Isotherme 12—15 Minuten kamen, fiel bei dieser Beobachtungsserie nur $\frac{1}{4}$ dieser Zeitdauer oder noch etwas weniger auf jeden Punkt, da erstens 2 Punkte parallel zu messen waren und zweitens alle diese 5 mal 4 Isotermenteile innerhalb von 4 Tagen ausgeführt werden mussten. Das Rühren beschleunigt also in der Tat die innere Verdampfung, ist aber nicht genügend lange fortgesetzt worden, um einen endgültigen Grenzzustand herbeizuführen. Man muss auch Zeit geben, damit die Molekülkomplexe, die in grösseren Massen gruppiert sind, bis zu einem Grenzzustande weiter zerfallen können. Dieser

Umstand scheint die beobachtete Differenz am plausibelsten zu erklären, da man alle diese Messungen in der Reihenfolge vom kleineren Volumen zum grösseren ausführte. Was die gemachten Einwände anbetrifft, inbezug auf Beimengungen von Luft und Gasen, die durch Zersetzung beim Zulöten der Röhren entstehen sollen, so scheinen dieselben von untergeordneter Bedeutung zu sein. Dieses geht aus dem Umstande hervor, dass die Beseitigung der Luft bei den oben verwendeten 4 Röhren kaum mit gleicher Präzision gelingen konnte, die gemessenen Punkte aber sehr geringe Abweichungen aufweisen. Anders wäre es schon, wenn man absichtlich bemerkbare Portionen von Luft drinliesse, etwa eine kleine Blase, die man mit dem blossen Auge schon bemerken könnte, was aber bei derartigen Füllungen nie der Fall sein konnte.

§ 8. Beobachtungen über das Verhalten des Dampfes und der Flüssigkeit beim Rühren.

Bei der Ausmessung der Isothermen für reinen Äther hatte es sich herausgestellt, dass die Lage des Flüssigkeitsmeniskus im Versuchsrohr keine konstante war, sondern allmählich sich von selbst langsam änderte, durch Eingreifen des inneren Rührers aber recht schnell eine fast konstante Stellung einnahm und dieselbe beibehielt, solange der Rührer in Funktion blieb. Liess man das Rohr ruhig stehen und brachte nur den äusseren Rührer in Anwendung, so änderte sich allmählich wieder die Höhe des Meniskus. Daraus ersieht man, dass die Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit bereits beim Vorhandensein einer scharfen Grenze variable Grössen sind.

In den folgenden Tabellen V und VI sind einige Messungsergebnisse zusammengestellt, die teils bei der Bestimmung der Isothermen erlangt wurden, teils aber ganz unabhängig von jenen Messungen angestellt wurden. In Tab. V stehen in den beiden letzten Kolonnen Werte für $\frac{v_d}{v}$ vor und nach dem Rühren.

Tabelle V.

t	p	v	$\frac{v_d}{v}$ vor	$\frac{v_d}{v}$ nach
190 ^o ,19	34,28 Atm.	4,951 ccm	0,818	0,828
190 ,68	34,71	3,168	0,242	0,239
	34,54	4,854	0,831	0,835

Tabelle V. Fortsetzung.

t	p	v	$\frac{v_d}{v}$	$\frac{v_d}{v}$
191 ⁰ ,18	34,95	3,213	0,246	0,245
	34,84	4,859	0,829	0,845
191 ,67	35,19	3,255	0,251	0,250
	35,10	4,653	0,817	0,824
192 ,18	—	3,231	0,209	0,194
	35,40	4,705	0,852	0,864
192 ,77	35,81	3,349	0,219	0,212
			0,225	0,216
Noch länger gemischt →				0,202
193 ,27	36,05	3,617	0,432	0,369
	36,06	4,172	0,722	0,776
193 ,36	36,09	3,496	0,271	0,249
	36,09	3 727	0,523	0,503
	36,06	4,324	0,813	0,893

Bei den folgenden Beobachtungen wurden die Drucke nicht abgelesen. Für $\frac{v_d}{v}$ sind mehrere Werte gegeben worden, je nachdem, unter welchen Bedingungen man die Messungen anstellte.

Tabelle VI.

t	v	$\frac{v_d}{v}$			
		Ungemischt.	Gemischt.	Nach 2 Min.	Gemischt.
193 ⁰ ,02	3,732 ccm	0,470	0,475	0,477	0,467
193 ,03	4,647	0,845	0,899	0,902	0,936
192 ,98	3,882	0,583	0,566	0,571	0,574
192 ,99	3,373	0,278	0,208	0,230	0,214
192 ,56	4,505	0,836	0,845	—	—
"	"	0,839	0,844	—	—
"	"	0,835	0,847	—	—
"	"	0,833	0,849	—	—
192 ,37	4,532	0,818	0,831	—	—
"	"	0,826	0,835	—	—
"	"	0,824	0,832	—	—
"	3,130	0,171	0,136	—	—
192 ,17	3,222	0,208	0,194	—	—
"	"	0,202	0,198	—	—
"	"	0,207	0,189	—	—

Aus der Tabelle V ersieht man, dass das Rühren der inneren Schichten das Verhältnis des Dampfolumens v_d zum ganzen Volumen v verändert. Wenn der Meniskus eine solche Stellung einnimmt, dass das Dampfolumen kleiner oder fast gleich dem Flüssigkeitsvolumen ist, bewirkt der Rührer gewissermassen eine Auseinanderspreizung der der Schwere folgenden flüssigen Molekülkomplexe. Wird das Dampfolumen aber beträchtlich grösser, so sättigt sich der Raum über dem Meniskus nicht momentan, sondern der Rührer erst spritzt die flüssigen Teile in den Dampfraum, wodurch, wie die Zahlen zeigen, bisweilen beträchtliche Differenzen zustande kommen.

Etwas ähnliches ergibt sich aus der Wiederholung derartiger Versuche, deren Resultate in der Tabelle VI zusammengestellt sind. Hier sieht man zunächst, dass der Meniskus beim Stillstand nach 2 Minuten wieder eine andere Stelle eingenommen hat, wobei dann das Rühren dieselbe wiederum verändert. Im zweiten Fall, beim grossen Dampfolumen, ist der Sättigungspunkt noch nicht erreicht, und der Meniskus hat sich nach 2 Minuten ohne Mithilfe des Rührers etwas gesenkt, worauf dann das Eingreifen des Rührers einen beträchtlichen Unterschied hervorruft. In den anderen Fällen, bei $t = 192^{\circ},56$, $192^{\circ},37$ und $192^{\circ},17$, ist bereits sowohl die maximale Dampf- als auch die minimale Flüssigkeitsdichte erreicht, und jedesmal nach dem Rühren strebt der Meniskus der Schwere folgend auf seinen entsprechenden Gleichgewichtszustand zu. Alle diese Versuche deuten darauf hin, dass bereits unterhalb der kritischen Temperatur sowohl für die Dampf- als auch für die Flüssigkeitsphase die Dichtigkeiten variabel sind, und dieses bei sehr konstanter Temperatur. Ohne Anwendung des Rührers können die Differenzen beträchtlich sein, wie dieses aus der zweiten Beobachtung der Tabelle VI klar hervorgeht.

§ 9. Beobachtungen über den Druck und das Volumen des gesättigten Dampfes.

Wie die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, ist die Dichtigkeit beider Phasen bei Gegenwart des Meniskus etwas variabel. Durch Rühren liessen sich gewisse extreme Werte aufrecht erhalten. Es steht nun zu erwarten, dass derselbe Fall eintritt für das kleinste gesättigte Dampf- und das grösste Flüs-

sigkeitsvolumen. Es war bereits erwähnt worden, dass man für den gesättigten Dampf mehrere Volumina beobachtet hatte, wobei dem kleinsten Volumen auch der höchste Druck entspricht. Hier wollen wir einzelne Zahlenwerte geben, die dieses bestätigen.

Tabelle VII.

t	p	v
190 ^o ,19	34,19 Atm.	6,024 ccm
"	34,23	5,890
191 ,18	34,66	5,783
"	34,74	5,568
192 ,18	35,26	5,360
"	35,38	5,179
193 ,18	35,92	4,702
"	35,96	4,657
"	36,03	4,586
193 ,26	35,94	4,999 ¹⁾
"	36,02	4,576
"	36,03	4,487
193 ,36	36,00	4,862
"	36,06	4,482
"	36,08	4,444
"	36,10	4,403
"	36,12	4,402
193 ,56	36,22	4,169
"	36,24	4,131
193 ,07	36,09	3,108
"	"	3,114
"	"	3,126
"	"	3,130
"	"	3,144
193 ,57	36,24	3,455
"	"	3,553
"	"	3,670
"	"	3,767

In der Tabelle VII werden zunächst Angaben über das Dampfvolumen gegeben, in dem Moment, wo am Rande des Quecksilbermeniskus noch die letzten Flüssigkeitsspuren wahrgenommen wurden, was als Zeichen gilt, dass der Raum oberhalb gesättigt sein muss. Wir ersehen nun aus der Tabelle, dass ein und derselben Temperatur mehrere solcher Volumina entsprechen können. Am gesättigtsten ist der Dampf beim kleinsten Volumen, wobei diesem Zustande auch der höchste Druck entspricht. Diese kleinsten Werte sind die extremsten, die man durch fortgesetztes Rühren erreichen konnte. Bei der geringsten Volumenveränderung scheidet sich sofort mehr Flüssigkeit über dem Quecksilbermeniskus aus.

Bei $t = 193^{\circ},26$ war der innere Rührer zufällig oben im konischen Teil der Röhre stecken geblieben, und man konnte

durch stundenlanges Warten auf keine Weise ein kleineres Dampfvolumen hervorrufen. Die beiden anderen durch den Rührer erreichten Werte weichen bedeutend von jenem ab.

Wie verhält es sich nun eigentlich mit einer Säule gesättigten Dampfes?

1) Diese Beobachtung ist ohne Mitwirkung des inneren Rührers gemacht worden.

Wir wissen, dass bei der geringsten Druckerhöhung Kondensation eintritt. In einer solchen Säule herrscht aber unten an der Quecksilberoberfläche unter der Wirkung der Dampfsäule ein höherer Druck als in der Rohrspitze, weshalb dort streng genommen nur in der untersten Schicht gesättigter Dampf bestehen kann. In den oberen Schichten müsste der Dampf also ungesättigt sein. Folglich entspricht der abgelesene Druck dem des ungesättigten Dampfes in der obersten Spitze des Versuchsrohrs. Von diesem Standpunkt aus ist ein etwas niedrigerer Druck im Falle des gesättigten Dampfvolomens plausibel und führt zu keinem Widerspruch mit der theoretischen Anschauung.

Wir erinnern uns der eigentümlichen Erscheinung, dass sich beim Vorhandensein beider Phasen im Versuchsrohr der Quecksilbermeniskus im Manometer verflachte, was auf ein höchst langsames Abnehmen des Druckes hindeutet. Gesetzt den Fall, dass wir durch anhaltendes Rühren eine vollständige Sättigung erreicht haben, so entspricht diesem höchsten Sättigungsgrad auch ein höchster Druck, wobei aber dieser Zustand kein stabiler ist, sondern sofort beim Ausschalten des Rührers der Wirkung der Schwere nachgibt, wodurch ein äusserst langsames Kriechen des Quecksilbers im Manometer entsteht. Also steht diese Erscheinung in vollem Einklang mit der oben erwähnten Vorstellung.

Etwas weniger variabel ist die Dichte der Flüssigkeit, und dabei bleibt der Druck konstant. Beim Dampfvolomen vergrössert der Rührer die Dampfdichte und zugleich auch den Druck, bei der Flüssigkeit geschieht das umgekehrte, insofern der Rührer gewissermassen die Entfernung der Molekülkomplexe zu vergrössern strebt und den unter der Wirkung der Schwere vielleicht flach an einander gedrückten Gebilden zu einer etwas runderen Gestalt verhilft. Die beiden letzten Serien für $t = 193^{\circ},07$ und $193^{\circ},57$ geben einen kurzen Überblick über den Vorgang, wo die letzten Zahlenwerte das grösste Volomen bedeuten, welches man durch langes vorsichtiges Rühren herstellen konnte.

§ 10. Beobachtungen über die Grenzvolumina von Dampf und Flüssigkeit zur Bestimmung des kritischen Volumens.

Es wurden noch unabhängig von den Bestimmungen der Isothermen spezielle Messungen über die extremen erreichbaren

Flüssigkeits- und Dampfvolumina vorgenommen, erstens, um aufzuklären, wie nahe man die Drucke in beiden Fällen durch beständiges Mitwirken des Rührers bringen kann, und zweitens, um genaueres Material für das Gesetz der geraden Mittellinie zu sammeln und aus demselben genaue kritische Konstanten zu bestimmen. Diese Beobachtungen wurden ebenfalls für die Borneollösung ausgeführt.

In der folgenden Tabelle VIII sind diese Resultate niedergelegt, wie dieselben sich für reinen Äther als Mittelwerte von Messungen an zwei verschiedenen Tagen ergaben.

Tabelle VIII.

<i>t</i>	<i>v</i>	<i>p</i>
190 ^o ,18	2,747 ccm	34,40 Atm.
	5,891	34,24
191 ,18	2,833	34,92
	5,568	34,74
192 ,17	2,945	35,46
	5,179	35,38
193 ,17	3,163	35,97
	4,680	35,94
193 ,36	3,232	36,08
	4,463	36,07
193 ,56	3,505	35,23
	4,154	36,21

Tabelle IX.

<i>t</i>	<i>v</i>	<i>p</i>
194 ^o ,17	3,020 ccm	36,18 Atm.
	5,558	35,52
194 ,67	3,152	36,34
	5,237	35,86
194 ,98	3,224	36,49
	5,078	36,04
195 ,08	3,326	36,49
	5,006	36,10
195 ,18	3,399	33,58
	4,879	36,26
195 ,28	3,520	36,59
	4,788	36,29
195 ,38	3,721	36,62
	4,700	36,36

In der Tabelle IX finden sich ähnliche Angaben für die Borneollösung.

Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, dass es in diesem letzten Fall keinen reinen kritischen Zustand gibt, da nach dem scheinbaren Verschwinden des Meniskus beim Vergrössern des Volumens die flüssige Phase wiederum sichtbar wird. Diese Erscheinung ist mit dem Namen „retrograde Kondensation“ bezeichnet worden. In unserem Fall haben wir es aber mit einer sehr geringen Beimengung eines zweiten Körpers zu tun, daher macht sich dieser erwähnte Umstand nur sehr wenig geltend.

Für die niedrigeren Temperaturen wurden hier keine Wiederholungen vorgenommen. Bei den späteren Auswertungen

werden dieselben durch diejenigen ergänzt werden, die bei den Isothermenbestimmungen vorgeführt worden sind. Bei $t = 195,018$ erscheint bereits beim Flüssigkeitsvolumen die Röhre mit weisslichem Nebel erfüllt, wobei aber der Meniskus immer noch zu erkennen ist; bei $t = 195,028$ ist dieser Nebel beträchtlich intensiver geworden, und im letzten Fall ($t = 195,038$) macht der ganze Inhalt den Eindruck eines vollständigen kritischen Zustandes, wobei die Röhre total undurchsichtig erscheint. Im weiteren Verlauf gelang es keine Bestimmungen vorzunehmen.

Von allen diesen Werten in Tabelle VIII und IX soll später Gebrauch gemacht werden.

§ 11. Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf das Erscheinen des Meniskus.

Die anfänglichen Beobachtungen zeigten bereits klar, dass die Temperatur, die das Thermometer anzeigt, beträchtlich von der richtigen kritischen Temperatur abweichen muss, wenn man beim Abkühlen des Stoffes oberhalb der kritischen Temperatur das Erscheinen des Meniskus hervorruft. Sie muss nämlich immer niedriger sein, da das Thermometer sich ausserhalb der Versuchsflüssigkeit befindet und die Abkühlung durch die Rohrwand hindurch nach innen stattfindet. Je langsamer und vorsichtiger man die Temperaturerniedrigung vor sich gehen lässt, umso weniger muss die Differenz betragen.

Es wurden nun Versuche über diese Frage angestellt, um zu sehen, wie die Sache sich mit einem solchen Thermostaten gestaltet und wie nahe man der kritischen Temperatur auf diesem Wege kommen kann. Hier benutzte man nicht die umgekehrte Methode, nämlich die Bestimmung der Temperatur des Verschwindens des Meniskus, da diese wegen der Druckregulierung des Siedeapparates etwas mühevoller gewesen wäre.

Eine erste Beobachtungsserie mit reinem Äther wurde in der Weise ausgeführt, dass man nur den äusseren Rührer energisch funktionieren liess, während die inneren Schichten des Äthers selbst ungerührt blieben.

t	v	p	$\frac{v_d}{v}$
195,18	3,741 ccm	37,13 Atm.	—
193,55	3,669	36,21	0,394

Die erste Zeile gibt an, von welchen Anfangsbedingungen man bei der Abkühlung ausging. Man hielt den Thermostaten etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei der angegebenen Temperatur und erreichte nach einer Stunde langsam abkühlend $t = 193^{\circ},56$, worauf man in der Mitte der Röhre beim Hindurchblicken rötliche Färbung bemerkte. Indem man dann ein wenig mit dem äusseren Rührer wirkte, zeigte sich der Meniskus, der wiederum bald verschwand.

t	v	p	$\frac{v_d}{v}$
196 ⁰ ,23	3,489 ccm	37,80 Atm.	—
193 ,55	3,396	36,21	0,009

Bei diesem Volumen wurde der Versuch wiederholt, wobei sich hier Färbung und Trübung bemerkbar machte, der Meniskus aber ganz oben sichtbar wurde und sich dort bald auflöste.

t	v	p	$\frac{v_d}{v}$
196 ⁰ ,21	3,665 ccm	37,78 Atm.	—
193 ,56	3,578	36,23	0,229

Hier vergrösserte man etwas das Volumen und verfuhr in ähnlicher Weise wie früher. Wenn man nur den äusseren Rührer benutzte, so zeigte sich nie intensiver Nebel, sondern nur an der Stelle des Meniskus Trübung, was darauf hindeutet, dass der Inhalt bei voller Temperaturkonstanz nicht homogen war.

t	v	p	$\frac{v_d}{v}$
196 ⁰ ,21	4,046 ccm	37,63 Atm.	—
193 ,57	3,972	36,22	0,843

In diesem Fall, wo das Volumen über das kritische vergrössert ist, zeigt sich zunächst im unteren Teil der Röhre rötlicher Nebel, der allmählich farblos wird, wobei der Meniskus sich langsam vom Boden erhebt. Wiederum ein Beweis, dass die schwereren flüssigen Teile auch oberhalb der kritischen Temperatur sich im unteren Teil der Röhre konzentriert hatten.

Die folgende Beobachtungsserie wurde nun in ähnlicher Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass man eifrig auch den inneren Rührer in Funktion hielt.

Man ging immer von einer höheren Temperatur aus und kühlte dann langsam ab, wobei man zuerst den Druck des Ther-

mostaten auf $t = 193^{\circ},46$ einstellte. So hatte man genügend Zeit die Erscheinung genauer zu verfolgen.

t	v	$\frac{v_d}{v}$
193 ^o ,51	3,942 ccm	0,761
193 ,55	3,755	0,394
193 ,57	3,594	0,088
193 ,55	3,809	0,444

Man wiederholte die Beobachtungen bei einem grösseren, kleineren und mittleren Volumen. Der vierte Versuch wurde in der Weise abgeändert, dass man den Stoff zunächst 10 Minuten lang bei 200^o gehalten hatte, um zu sehen, ob ein Einfluss sich geltend machte.

Im ersten Fall herrscht bei $t = 193^{\circ},56$ rötlicher Nebel, der Meniskus erscheint erst bei $t = 193^{\circ},51$, wobei zunächst der Nebel verschwindet. Im zweiten Fall zeigt sich bereits bei $t = 193^{\circ},71$ ein sehr leichter Nebel, der bei 193^o,60 etwas stärker wird.

Bei $t = 193^{\circ},56$ füllt sich das Rohr mit sehr dichtem rötlichem Nebel an, der beim weiteren Rühren in Trübung übergeht, keinen Meniskus entstehen lässt, sich aber wiederum in Nebel verwandelt. Erst bei $t = 193^{\circ},55$ entwickelt sich aus der Trübung der Meniskus.

Im dritten Fall ist der Charakter der Erscheinung ein ähnlicher, indem sich bei $t = 193^{\circ},66$ rötlicher Nebel und dann Trübung zeigt, worauf ganz oben ein Meniskus erscheint, der sich allmählich senkt.

Im vierten Fall erkannte man Spuren von rötlichem Nebel bei $t = 193^{\circ},76$, worauf dieser Nebel immer intensiver wurde, sich in Trübung verwandelte und bei $t = 193^{\circ},55$ den Meniskus erscheinen liess.

Alle diese Versuche würden sich auch ebenso gut in umgekehrter Richtung durchführen lassen, wo man das Verschwinden des Meniskus beobachten würde. In diesem Fall würde t sich etwas höher ergeben, als die wahre kritische Temperatur.

So gestaltet sich der kritische Zustand ohne und mit innerem Rührer: bei homogener Masse haben wir gleichmässige Nebelbildung des ganzen Rohrinhalts, ohne Durchrührung der Schichten bildet sich jedoch der Nebel in der Gegend, wo der Meniskus entsteht.

Hierbei soll noch auf einen sehr wichtigen Umstand hingede-

wiesen werden, nämlich dass bereits oberhalb der kritischen Temperatur, z. B. bei $t = 193^{\circ},76$, ein rötlicher Nebel konstatiert wurde, wo bereits der gasförmige Zustand eingetreten und der Stoff homogen sein müsste. Dieses nimmt man bei einer Schichtdicke von nur einigen wenigen Millimetern wahr!

Gesetzt den Fall, dass wir zur Beobachtung eine Röhre von mehreren Zentimetern Durchmesser wählen wollten, so steht zu erwarten, dass wir mit Hilfe eines empfindlichen Photometers oder einer photographischen Methode noch weit oberhalb der kritischen Temperatur eine stärkere Lichtabsorption konstatieren könnten, besonders wenn wir das Volumen mit dem kritischen fast identisch wählen sollten.

Dieses würde vollständig im Einklang sein mit dem Charakter der Isotherme, die noch oberhalb der kritischen Temperatur einen fast horizontalen Teil besitzt, wie im Fall des gesättigten Dampfzustandes. Dieses soll eben besagen, dass oberhalb der kritischen Temperatur noch die flüssige Phase in feinverteiltem Zustande fortbesteht, ohne dass dabei ein Meniskus zustande kommt.

Ich glaube, dass hier die Einwände in betreff verschiedener Verunreinigungen nicht stichhaltig sind. Die erwähnte Eigenschaft kommt ganz besonders reinen und einheitlichen Stoffen zu.

Es müssen hier noch einige Beobachtungen Platz finden, die sehr deutlich die Bedeutung beider Rührer in solchen Fällen illustrieren. Das Volumen wurde bei allen diesen Versuchen in der Nähe des kritischen gehalten, nämlich $v = 3,809$ ccm. t soll wiederum die Temperatur bedeuten, die abgelesen wurde im Moment, wo der Meniskus sich zeigte, τ aber die Zeitdauer in Sekunden, in welcher das Thermometer um $0^{\circ},1$ fiel, woraus man die Abkühlungsgeschwindigkeit ersieht.

t	τ
I. $193^{\circ},51 - 193^{\circ},56$	24^s

Nachdem man 30 Min. lang das Rohr bei $t = 197^{\circ}$ gehalten hatte, kühlte man es ab, wobei nur im Glycerinbade gerührt und nach einer Uhr das Fallen des Thermometers verfolgt wurde. Der Meniskus erschien etwas unterhalb der Mitte.

t	τ
II. $192^{\circ},97$	24^s
$192^{\circ},67$	22

Im Falle II wiederholte man den Versuch I, mit dem Unterschiede, dass man von keinem Rührer Gebrauch machte. Hier zeigte sich bei $t = 193^{\circ},07$ in der Mitte Nebel.

	t	τ
III.	$190^{\circ},18$	2°

Nachdem man das Rohr 10 Minuten lang bei $t = 197^{\circ}$ gehalten hatte, löschte man den Bunsenbrenner aus und beobachtete die Erscheinung bei sehr schneller Abkühlung, ohne von den Rührern Gebrauch zu machen. Hierbei zeigte sich bei der Bildung des Meniskus der Nebel und die Trübung nicht längs des ganzen Inhalts, sondern nur an der Stelle, wo der Meniskus entstand.

	t	τ
IV.	$193^{\circ},41$	16°
	$193,33$	12
	$192,47$	$1,8$

In der IV. Serie wurde von beiden Rührern Gebrauch gemacht, wobei das Rohr vorher lange Zeit bei $t = 197^{\circ}$ gehalten wurde. Die letzte der 3 Beobachtungen entspricht vollständig III, nur wurde in diesem Falle gerührt. Hier erkennt man besonders klar die Bedeutung des äusseren Rührers, da dank demselben t sich um mehr als 2° der kritischen Temperatur näher ergab.

Ähnliche Versuche wurden auch mit der ersten Luftmischung ausgeführt, wobei man gleichfalls von $t = 197^{\circ}$ ausging. Im folgenden sind hierzu die Werte gegeben.

	t	τ
	$193^{\circ},07$	24°
	$192,92$	15
	$192,37$	8

Hierbei wurde die ganze Zeit im Innern und im Glycerinbade gerührt. Der Nebel zeigte sich bei einer um $0^{\circ},1$ höheren Temperatur.

Anders gestaltet sich hier der Vorgang, wenn man die inneren Schichten nicht durchrührt. Die Schichten haben sich noch nicht durchmischen können und es bildet sich auch kein Nebel. Der Meniskus erscheint sogar beträchtlich früher, als in dem Fall, wo auch innen gerührt wurde, wie die folgenden Werte zeigen:

	t	τ
	$192^{\circ},57$	5°

Inbezug auf das Erscheinen des Meniskus kann man über beide Fälle, ohne Luft und mit Luft, aussagen, dass derselbe sich ruhig bildet, mit einer Trübung in der Umgebung des Meniskus, wenn man bei hoher Temperatur nur aussen gerührt hat. Sind die Schichten aber bei hoher Temperatur bereits durcheinandergerrührt, so zeigt sich der Nebel und die Trübung in der ganzen Länge des Rohres. Aus diesen Erscheinungen muss man schliessen, dass der Stoff oberhalb der kritischen Temperatur nicht homogen ist, da im ersten Fall der Inhalt des Rohres oben und unten (in Dampf- und Flüssigkeitsteil) durchsichtig bleibt.

Wie nun alle diese Versuche gezeigt haben, erhält man für das Erscheinen des Meniskus Temperaturen, unter denen die höchste beobachtete $193^{\circ},57$ war. Dabei ist kein Unterschied, ob die inneren Schichten durchgerührt waren, oder ob der Meniskus in der inhomogenen Masse zum Vorschein kam. t ergab sich in beiden Fällen gleich gross. Diese Grösse hängt aber von der Wärmeleitung des Zwischenmediums zwischen der Thermometerkugel und dem Äther ab.

Bei einer anderen Wandstärke des Versuchsrohres würden sich diese Temperaturen anders ergeben haben.

Man machte nun einen Versuch, durch sehr langsame Abkühlung diese Temperatur noch etwas heraufzubringen, um zu sehen, wie nahe man der kritischen Temperatur auf diese Weise kommen kann. Man wusste, dass $193^{\circ},71$ oberhalb der kritischen Temperatur liegt, da es hier nämlich unter keiner Bedingung gelang, einen Meniskus hervorzurufen. Man wollte alsdann von dieser Temperatur langsam abwärts schreiten.

Bemühungen, solche geringe Temperaturdifferenzen für diesen speziellen Zweck durch Druckregulierung des Thermostaten zu erreichen, hätten schwerlich zum Ziel geführt. Man bediente sich daher zu diesem Zweck des Rührers im Glyzerinbade, indem man ihn, lange Zeit rührend, jedes Mal mit dem einen Ende in die obere etwas kühlere Luftschicht heraushob. Nach langem Rühren fiel die Temperatur auf diese Weise bis auf $193^{\circ},63$, wobei im Versuchsrohr sich ein äusserst dichter Nebel bildete. Beim weiteren Fortsetzen mit dem Rühren in ähnlicher Weise gelang es die Temperatur bis auf $193^{\circ},60$ zu erniedrigen, wo bereits der Meniskus ganz deutlich sichtbar wurde.

Wie wir später sehen werden, weicht diese direkt bestimmte kritische Temperatur nur um ein oder anderthalb Hundertstel Grad

von derjenigen ab, die das Gesetz der geraden Mittellinie von Mathias zu bestimmen gestattet. Die richtige kritische Temperatur muss selbstverständlich etwas höher sein. Die bei diesem Versuch gemessenen Grössen mögen hier mitgeteilt werden:

t	v	p	$\frac{v_d}{v}$
193°,60	3,739 ccm	36,275 Atm.	0,459.

§ 12. Ein Versuch ohne Druckapparat über die Temperaturverhältnisse im Innern des Rohres beim Verschwinden des Meniskus.

Wenn nun im Falle des kritischen Volumens der Meniskus verschwindet, während die Schichten ungerührt bestehen bleiben, in der Art, dass die Dichte im unteren Teil der Röhre grösser ist, als im oberen, so fragt es sich, ob nicht noch beständig eine Umwandlung der unteren flüssigen Teile in eine Dampfform bemerkbare Wärme verbraucht, wodurch im Innern des Rohres selbst Temperaturdifferenzen zustande kommen könnten.

Villard¹⁾ hat beispielsweise mit einem Nattererrohr, in welches oben und unten Thermometer eingeschmolzen waren, Temperaturdifferenzen konstatiert, die einige Grad betragen. Bei seinen Versuchen war aber so wenig Flüssigkeit genommen worden, dass diese sich bei langsamem Erwärmen gänzlich in Dampf verwandeln konnte.

Um im vorliegenden Fall diese Frage experimentell zu entscheiden, musste noch zur Ergänzung ein ähnlicher Versuch vorgenommen werden.

Das Einschmelzen von Thermometern ist eine ziemlich komplizierte Prozedur und gelingt nur dann vorzüglich, wenn das ganze System aus ein und derselben Glassorte hergestellt wird; es musste daher im gegebenen Fall eine einfachere Methode eronnen werden.

Als bestes Kriterium zur Feststellung einer bestimmten Temperaturdifferenz kann man den kritischen Zustand selbst benutzen, wie dieses die vielfachen früheren Versuche gezeigt haben. Von diesem Gedanken liess man sich auch leiten.

Es war von Interesse, die Temperaturen in drei verschiedenen Höhen des Rohres mit einander zu vergleichen, im oberen

1) Comptes rendus 121, p. 115, 1895.

Dampfteil, in der Meniskusgegend und unten im Flüssigkeitsgebiet. Es wurde zu dem Zweck ein System von vier Röhren mit reinem Äthyläther in Mengen, welche ungefähr dem kritischen Volumen entsprechen sollten, hergestellt, in der Weise, dass eine äussere breite und lange drei kleine übereinander in sich schloss. (Fig. 11.)

Dazu wurde ein Rohr von 4—5 m/m lichter Weite genommen, an einer Stelle dickwandig zusammengeschmolzen und die beiden offenen Enden weiter zur Einfüllung des Äthers eingerichtet, wodurch ein Paar der inneren Röhren hergestellt war. Nachdem dieselben beide in üblicher Weise mit Äther gefüllt und abgeschmolzen waren, wurde das dritte Stück aus demselben Rohr drangeschmolzen und in dasselbe gleichfalls die nötige Menge Äther hineingetan.



Fig. 11.

Dieses ca. 18 cm lange Rohr konnte dann ins Glycerinbad des Thermostaten gebracht und auf die kritische Temperatur erhitzt werden.

Bei der Erwärmung flachte sich der Meniskus in allen 4 Abteilungen ruhig ab. War die Temperatur bis auf $193^{\circ},8$ heraufgegangen, so verschwand der Meniskus aller vier Röhren genau zu gleicher Zeit. Wäre nur $0^{\circ},1$ Temperaturdifferenz vorhanden gewesen, so wäre dieses sicherlich aufgefallen.

Bei Wiederholung des Versuches in umgekehrter Lage des Rohres, während der Quecksilberfaden nach unten zu stehen kam, erhielt man dasselbe Resultat. Natürlich konnte hier nur im Glycerinbade gerührt werden. Also kann man auf Grund dieses Versuches wohl als Tatsache gelten lassen, dass beim kritischen Zustande die Temperatur in verschiedenen Höhen die gleiche bleibt.

Ausserdem scheinen die Zersetzungsgase beim Zulöten der inneren Röhren keine merkliche Rolle gespielt zu haben, wie dieses vielfach vorausgesetzt wird, da bei ihnen sonst wohl ein früheres Verschwinden des Meniskus bemerkbar gewesen wäre.

§ 13. Versuchsergebnisse.

Schreiten wir nun zur genaueren Bestimmung der kritischen Konstanten des reinen Äthyläthers.

Aus dem Isothermennetz geht hervor, dass die kritische Isotherme zwischen $193^{\circ},56$ und $193^{\circ},66$ liegen muss. So ist bereits die kritische Temperatur und auch der kritische Druck ziemlich genau bekannt, welcher nämlich zwischen $36,22$ und $36,32$ Atm. liegen muss. Wo das kritische Volumen zu stehen kommt, dieses haben wir bisweilen aus der intensivsten Nebelbildung erraten, und folgern somit, dass es ungefähr bei $3,7$ oder $3,8$ ccm liegen dürfte. Nun wollen wir sehen, wie sich die Aufschung dieser letzten Grösse nach dem Gesetz der geraden Mittellinie gestaltet.

Indem wir die Tabelle VIII benutzen, können wir die Werte auf Koordinatenpapier auftragen und nach der erhaltenen Kurve die kritische Temperatur und das kritische Volumen leicht extrapolieren. Die Kurve, die einer schiefen Parabel ähnlich aussieht, deren Axe zur Abszisse eine Neigung von ca. 8 Grad hat, ergab für $t_k = 193^{\circ},61$ und für $v_k = 3,83$ ccm. Um nun das Durchmesser-gesetz von Mathias inbezug auf die Dichten zu untersuchen, wurden die Volumina umgewertet, wobei man hierzu bereits die ausgeglichenen v aus der Kurve entnahm. In der folgenden Tabelle befinden sich die umgerechneten Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit.

Tabelle X.

t	δ_s	δ_σ
$190^{\circ},0$	0,1685	0,3648
$191,0$	1774	3552
$192,0$	1901	3418
$193,0$	2116	3223
$193,3$	2222	3108
$193,5$	2336	2945
$193,56$	2395	2865

Aus den 5 ersten Werten ergibt sich, dass die Axe der Parabel genau horizontal liegt, und ferner als Mittelwert für die kritische Dichte

$$\delta_k = 0,2665,$$

woraus für das kritische Volumen folgt:

$$v_k = 3,752 \text{ ccm,}$$

also beträchtlich kleiner, als bei der Mitberücksichtigung der beiden der kritischen Temperatur ganz nahe liegenden Werte.

Es fragt sich nun, wodurch diese starke Neigung der Parabelaxe in der nächsten Nähe des kritischen Punktes bedingt gewesen sein mag? Es gelang ja überhaupt nur mit Hilfe des Rührers diese minimalen Dampfvolumina zu realisieren. Da nun die flüssigen Molekülkomplexe bei dieser Temperatur noch beträchtliche Grösse besitzen und das Bestreben haben sich in grössere zusammenzuballen, so bildet sich infolge der Wirkung der Schwere über dem Quecksilber die flüssige Phase, obgleich man sich Mühe gibt, mit dem Rührer die zusammendrückbaren Teilchen nach oben zu zerstreuen. Die gemessenen Volumina müssen daher zu gross ausfallen. Aus dem Grunde ist es am Platz, dem geraden Durchmessergesetz volle Geltung zuzuerkennen.

Dadurch, dass überhaupt eine Verzögerung der Verdampfung auch bei niedrigen Temperaturen durch den Rührer beseitigt wird, muss in unserem Fall die kritische Dichte grösser ausfallen, als bei älteren Bestimmungen, wo kein innerer Rührer benutzt wurde.

Auf diese Weise ergibt sich ein beträchtlich kleinerer Wert, als nach dem Volumendiagramm.

In dem Falle, wo man es mit einer Mischung von 2 verschiedenen Stoffen zu tun hat, kann man von keinem reinen kritischen Zustande reden. Bei meinen Versuchen war in der Borneollösung der Zusatz des zweiten Stoffes sehr gering, so dass noch eine ziemlich reine kritische Erscheinung beobachtet werden konnte, mit dem Unterschiede, dass sich später etwas Flüssigkeit doch noch kondensierte. Somit wollen wir auch hier bei dem sogenannten unreinen Äther das Durchmessergesetz untersuchen.

In der folgenden Tabelle XI sind für die Dichtigkeiten des Dampfes und der Flüssigkeit nach dem Volumendiagramm die Werte zusammengestellt, wobei Tabelle IV und IX benutzt worden sind.

Tabelle XI.

t	δ_s	δ_σ
190°,0	0,1385	0,3785
191,0	1443	3731

Tabelle XI. Fortsetzung.

t	δ_s	δ_σ
192,0	1517	3634
193,0	1612	3495
194,0	1746	3317
195,0	1975	3030
195,2	2053	2915
195,4	2165	2703
195,5	2273	—
(195,5	0,2510	—)

Alle Werte der Tabellen X und XI sind auf Fig. 12 auf Koordinatenpapier aufgetragen und die Kurven gezogen worden.

Wir sehen nun, dass sich für den reinen Äther die

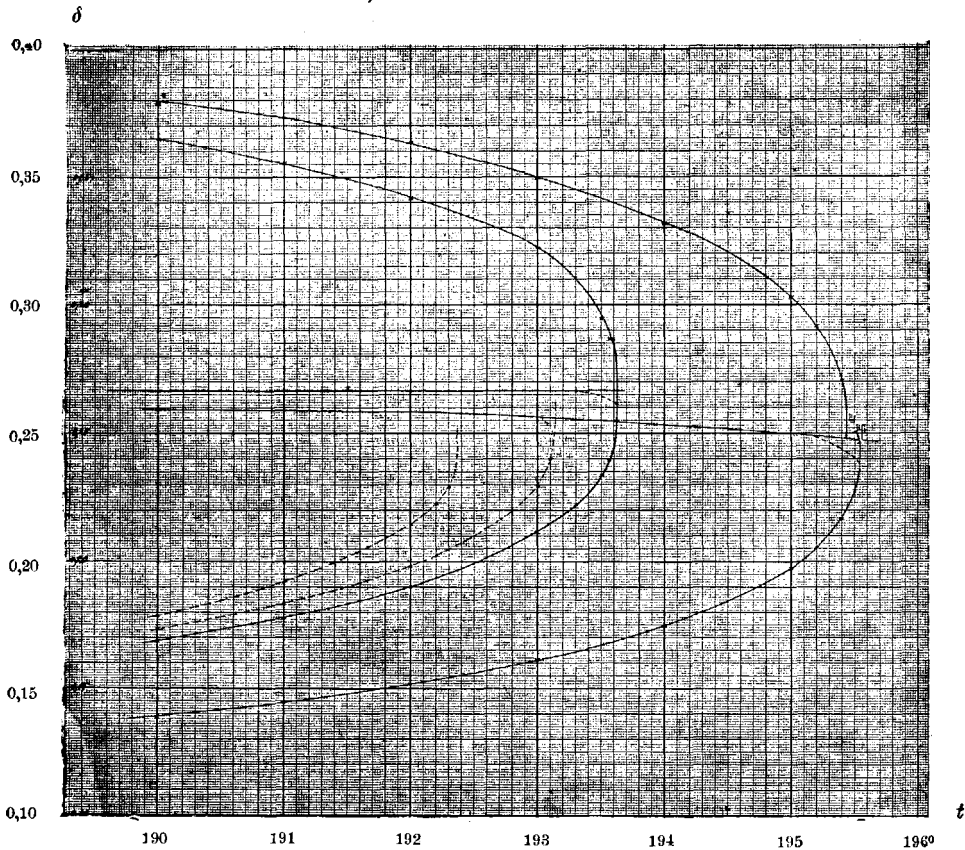


Fig. 12.

Mittellinie als eine Gerade erweist, wenn wir die beiden Beobachtungspaare in der nächsten Nähe des kritischen Punktes nicht mitberücksichtigen wollen, weil sie nach obiger Erklärung eine kleine Unsymmetrie in der Kurve hervorrufen.

Ganz anders gestaltet sich die Sache bei der Borneollösung: die Mittellinie ist hier keine Gerade, sondern neigt sich allmählich nach der Abszissenaxe hin. Die Eigenschaft der Krümmung der Mittellinie ist von Young¹⁾ auch bei einheitlichen Stoffen wahrgenommen worden. In der allernächsten Nähe des kritischen Punktes verhält sich also der Ätherdampf ähnlich, wie im Fall, wo ein Fremdkörper infolge der Schwere ein allzugrosses Dampfvolumen bewirkt. Die flüssigen Molekülkomplexe gravitieren genau ebenso und liefern die oben erwähnte Abweichung von der Horizontallinie.

Die beiden Kurvenäste für die Dichtigkeiten der Borneollösung verhalten sich anders, als bei reinem Stoff; die Hälfte für die Dampfphase durchschneidet die Horizontale etwas weiter, so dass wir zwei Temperaturen bekommen, für welche die Dichten gleichfalls etwas verschieden sind.

Wir erhalten also aus der Graphik folgende Werte:

$$t_{k_1} = 195^{\circ},44 \quad \text{und} \quad t_{k_2} = 195^{\circ},54;$$

ebenso

$$\delta_{k_1} = 0,2480 \quad \text{und} \quad \delta_{k_2} = 0,2475,$$

Grössen, die wegen der Kleinheit der Beimischung recht nahe bei einander liegen.

Den ersteren Punkt bezeichnet man als den kritischen Faltenpunkt, den zweiten als den kritischen Kontakt, wobei $t_{k_1} < t_{k_2}$ ist.

Um $0^{\circ},3$ vom kritischen Punkt entfernt sehen wir ganz genau dieselbe Abweichung vom Durchmessergesetz, wie bei reinem Äther, wo der Rührer gegen die Schwere doch nichts mehr auszurichten imstande ist.

Die Kurve illustriert sehr anschaulich den Einfluss der Verunreinigung auf die Flüssigkeits- und Dampfdichte, wo die letzteren Werte beträchtlich kleiner ausfallen.

1) Phil. Mag. 50, p. 291, 1900.

Wir sehen, dass die weniger flüchtigen Borneolteilchen oberhalb der kritischen Temperatur des reinen Äthers noch weiter als Kondensationskerne für die Molekülkomplexe dienen, dieselben dem Ätherdampf entziehen und dadurch die Dampfdichte herabsetzen.

Als Folge ergibt sich dann auch ein grösserer Kontrast der Dichtigkeit des Dampfes und der Flüssigkeit und eine erhöhte kritische Temperatur.

Der Vollständigkeit halber sind in dieser Figur auch für die Luftmischung die entsprechenden Dampfdichten eingetragen, da es hier ja nicht gelang, die flüssige Phase rein zu erhalten. Man sieht, wie beträchtlich die Dampfdichte bei Luftzusatz zugenommen hat. Das Gas hilft die flüssigen Teilchen leichter in der Schwebelage zu halten, da die den Molekülkomplexen des Äthers fremden Luftmolekel gewissermassen eine isolierende Hülle zwischen ihnen bilden, wodurch ein kleinerer Kontrast der Dampfdichte und derjenigen der flüssigen Phase und infolgedessen eine Erniedrigung der kritischen Temperatur eintreten muss.

Wollen wir sehen, ob die letztere nicht nach der Mischungsformel berechnet werden kann. Die kritische Temperatur der atmosphärischen Luft beträgt $-140^{\circ},5$. Daher wären in unseren beiden Fällen mit Luftzusatz folgende kritische Temperaturen zu erwarten:

$$t'_k = \frac{0,27840 \cdot 193,61 - 0,00066 \cdot 140,5}{0,27840 + 0,00066} = 192^{\circ},8;$$

$$t''_k = \frac{0,27840 \cdot 193,61 - 0,00197 \cdot 140,5}{0,27840 + 0,00197} = 191^{\circ},3.$$

Die beobachteten kritischen Temperaturen betragen aber $193^{\circ},14$ und $192^{\circ},37$, so dass die Abweichungen $0^{\circ},34$ und $1^{\circ},07$ ausmachen. Dieselben sind dem Luftzusatz fast proportional. Die Mischungsformel ist also nicht zulässig.

Diese letztere mag bis zu gewissem Grade zutreffen, wenn die kritischen Temperaturen der beiden Komponenten nicht zu weit von einander abstehen, wo man aber auch in solchen Fällen ziemlich schlechte Übereinstimmung gefunden hat.

Weiter wollen wir uns mit der Bestimmung des kritischen Druckes näher beschäftigen. Da uns die kritischen Temperaturen bekannt sind, so ergibt sich derselbe aus der Dampfdruckkurve. Hierbei wollen wir darüber ins Klare kommen, welche Werte für den Dampfdruck zu diesem Zweck zu wählen wären. Am wichtigsten wäre es aus den oben erwähnten Gründen den Druck zu wählen, der dem Meniskus oben in der Spitze entspricht. Da nun die Unterschiede überhaupt sehr klein sind, so habe ich für reinen Äther den mittleren Druck für gesättigte Dämpfe als normal gelten lassen, d. h., p soll nur Funktion der Temperatur allein sein. Für diese Kurve für reinen Äther haben wir eine sehr grosse Anzahl von Werten, die im folgenden zusammengestellt sind:

t	p
190 ⁰ ,18	34,32 Atm.
190 ,68	34,63
191 ,18	34,82
191 ,68	35,07
192 ,18	35,41
192 ,37	35,49
192 ,57	35,61
192 ,77	35,74
192 ,97	35,87
193 ,17	35,95
193 ,26	36,05
193 ,36	36,08
193 ,46	36,13
193 ,57	36,23.

Zugleich mögen hier Angaben für die erste Luftmischung, sowie für die Borneollösung folgen, wobei hier in beiden Fällen p sich auf das gesättigte Dampfvolument bezieht.

Luft		Borneol	
t	p	t	p
190 ⁰ ,18	35,17 Atm.	191 ⁰ ,19	33,47 Atm.
191 ,18	35,77	192 ,17	34,09
192 ,17	36,42	193 ,17	34,70
192 ,68	36,76	194 ,17	35,40
192 ,88	36,91	194 ,67	35,86
192 ,97	37,02	194 ,98	36,04

Luft		Borneol	
t	p	t	p
193 ^o ,07	37,15 Atm.	195 ^o ,08	36,12 Atm.
		195 ,19	36,26
		195 ,28	36,31
		195 ,37	36,36
		195 ,50	36,61.

Für den zweiten Fall mit Luft wurden die kritischen Grössen direkt bestimmt, wobei sich ergab:

$$t_k = 192^{\circ},37 \quad p_k = 39,36 \text{ Atm.} \quad v_k = 3,764 \text{ cm.}$$

Zur Extrapolierung des kritischen Druckes sind nun für
 Atm.

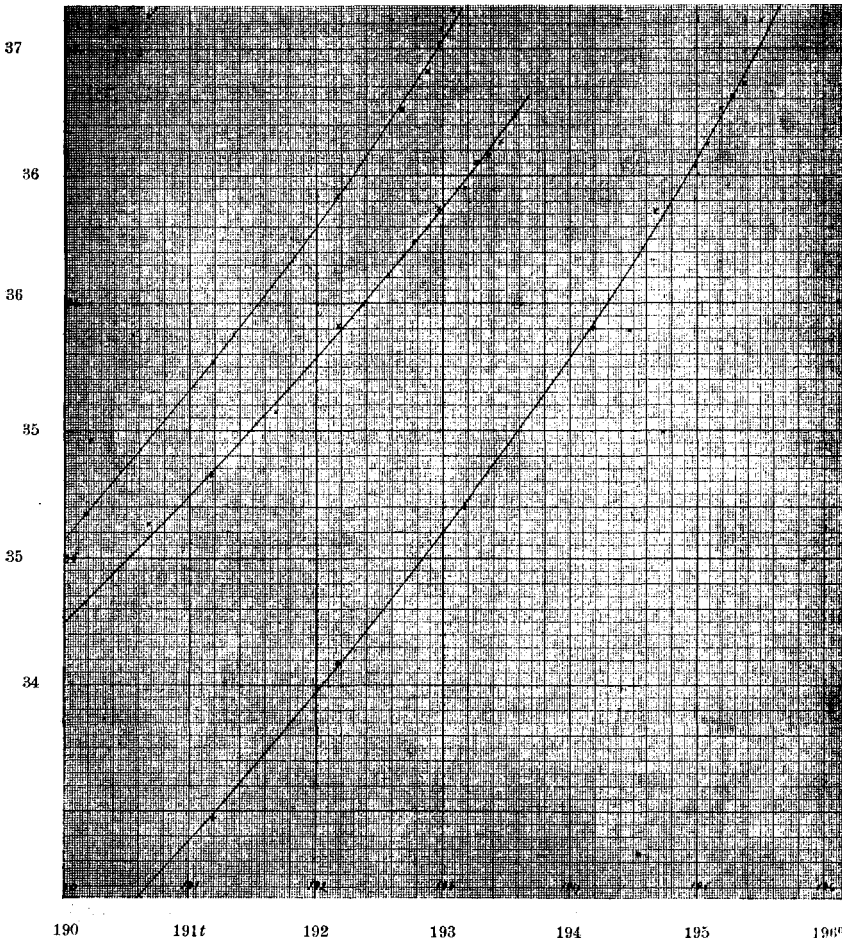


Fig. 13.

die 3 Fälle Dampfdruckkurven auf Figur 13 gezogen worden, wobei die mit Luft um eine halbe Atmosphäre nach unten verschoben ist. Darauf folgt die Kurve für reinen Äther und am niedrigsten die für die Borneollösung. Alle drei weichen etwas von einer Geraden ab, wie dieses immer gefunden wird, und man erhält aus ihnen für

reinen Äther	$t_k = 193^{\circ},61$	$p_k = 36,275$ Atm.
Äther mit Luft	$= 193,14$	$= 37,15$
„ „ Borneol	$= 195,44$	$= 36,45$
	$= 195,54$	$= 36,55.$

Wollen wir auf folgenden wichtigen Umstand unsere Aufmerksamkeit richten. Wir hatten mit Hilfe des elektromagnetischen Rührers die kritische Temperatur und den kritischen Druck für reinen Äther direkt bestimmt, wobei sich Werte ergaben, die fast genau mit denjenigen zusammenfallen, welche wir aus der graphischen Extrapolation folgern konnten.

Der innere Rührer ermöglicht also diese Grössen für einen Stoff bei Vorhandensein eines guten Thermostaten schnell zu bestimmen, wobei sich z. B. für die kritische Temperatur eine Differenz von nur höchstens $0^{\circ},02$ herausstellte.

Wo man diese kritischen Elemente für mehrere Stoffe rasch erhalten will, da wäre diese direkte Methode allen anderen vorzuziehen.

Was die kritischen Volumina anbetrifft, so muss diese Grösse bereits nach dem Durchmessergesetz extrapoliert werden, wobei es sich wegen der Wirkung der Schwere empfiehlt, nur jene Beobachtungen, die nicht näher als etwa $0^{\circ},3$ von der kritischen Temperatur gemacht wurden, heranzuziehen.

Von einer genaueren Untersuchung der Funktion $p = f(t)$ kann hier kaum die Rede sein, da das Temperaturintervall in unserem Fall nur einige Grade beträgt.

Für die Dampfdrucke gibt es eine grosse Anzahl von grösstenteils empirischen Formeln, von welchen wir im gegebenen Fall die van der Waals'sche aussuchen, welche sehr einfach ist und vielfach angewendet wird. Sie lautet:

$$\lg \frac{p_k}{p} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right)$$

wo p_k den kritischen Druck, T_k die absolute kritische Temperatur und f eine Konstante bedeutet.

Wollen wir für unsere drei Fälle diese Formel untersuchen.

Berechnet man nach ihr für verschiedene Temperaturen die Konstante f , so erhält man folgende Tabelle XII.

Tabelle XII.

	Äther	Mit Luft	Mit Borneol
190 ⁰ ,0	3,22	3,69	—
190 ,5	3,27	3,77	—
191 ,0	3,33	3,86	4,01
191 ,5	3,42	3,97	4,08
192 ,0	3,48	4,12	4,16
192 ,5	3,54	4,27	4,24
193 ,0	3,68	4,57	4,34
193 ,5	4,07	—	4,45
194 ,0	—	—	4,60
194 ,5	—	—	4,78
195 ,0	—	—	4,97

Aus der Tabelle ersieht man, dass f mit der Temperatur zunimmt. Im allgemeinen gilt es, je grösser f ist, umso stärker ist der Druckgradient. Für reinen Äther findet sich in der Literatur der Wert 3,01, der sich auf ein grösseres Temperaturbereich bezieht. In der Nähe der kritischen Temperatur ist dieser Wert beträchtlich grösser. Immerhin würde für dieses kleine Temperaturintervall ein Mittelwert ziemlich gute Übereinstimmung mit der Formel liefern.

Weiter wollen wir uns mit der Neigung der Isothermen in dem Gebiet beschäftigen, wo beide Phasen vorhanden sind oder in einander übergehen.

Wir hatten gesehen, dass auch bei reinem Äther eine schwache Neigung gefunden wurde.

Mögen] die Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, wie gewöhnlich, mit s und σ , die ihnen entsprechenden Drucke mit p_s und p_σ bezeichnet werden, so kann man für verschiedene Temperaturen den Neigungskoeffizienten

$$\nu = \frac{p_\sigma - p_s}{s - \sigma}$$

bestimmen. Durch graphische Ausgleichung ergibt sich dann folgendes:

t	ν
190 ⁰ ,18	0,075
191 ,18	0,054
192 ,17	0,033
193 ,17	0,012
193 ,36	0,008

Es ist möglich, dass die Änderung von ν keine lineare ist. Immerhin kann man ganz deutlich ersehen, dass die Neigung ν mit dem Wachsen der Temperatur abnimmt und beim kritischen Punkt fast Null wird. Für die Mischung mit Luft fehlt das reine Flüssigkeitsvolumen, daher kann man in diesen Fällen den Anstieg der Isotherme in der nächsten Nähe des gesättigten Dampfolumens bestimmen, wobei hier

$$\nu = \frac{p_v - p_s}{s - v}$$

gesetzt werden mag.

Wir erhalten für unsere beiden Mischungen folgende Werte:

t	ν
190 ⁰ ,18	0,19
191 ,18	0,24
192 ,17	0,40
193 ,07	0,68

und

190 ,18	0,69
191 ,18	0,75
192 ,17	1,16

Der Wert von ν steigt hier in beiden Fällen mit der Temperatur steil an, wobei die Abhängigkeit keine lineare ist.

Dieser Neigungskoeffizient wurde nun gleichfalls für die Borneollösung bestimmt, wobei hier wiederum die äussersten Volumina benutzt wurden.

Man hatte hier zwischen 190⁰,19 und 195⁰,38 im Ganzen 11 Paare von Werten zur Verfügung, aus denen ν berechnet werden konnte.

Es konnte hier keine Abhängigkeit des ν von der Temperatur konstatiert werden. Im Mittel ergab sich:

$$\nu = 0,242.$$

Wir haben es also in allen drei Fällen mit einem Neigungs-

koeffizienten zu tun, der sich aber der Temperatur gegenüber ganz verschieden verhält.

Beim oberflächlichen Betrachten der Isothermen wäre man vielleicht geneigt, zu glauben, dass diese schwache Neigung bei reinem Äther geringen Beimengungen von Gasen oder anderen löslichen Stoffen zuzuschreiben sei.

Hier stellt sich aber heraus, dass dieser Koeffizient im Falle des reinen Äthers der Temperatur gegenüber sich ganz anders benimmt, als bei Lösungen, also kann diese Tatsache als Stütze der Anschauung dienen, dass diese Neigung durch die Konstitution der Dämpfe des reinen Stoffes selbst bewirkt wird.

Aus den Isothermen lassen sich weiter einige charakteristische Unterschiede in diesen drei Fällen ableiten.

Betrachten wir zunächst alle Punkte, für welche das Volumen eines Grammes $v = \text{const.}$ ist, so können wir untersuchen, wie sich der Druck in der Abhängigkeit von der Temperatur ändert.

Auf diese Weise las man von Grad zu Grad auf den Isothermen die gleichen Volumina entsprechenden Drucke ab und trug dieselben auf ein Koordinatennetz ein. Dort liess sich dann feststellen, ob der Druck sich linear änderte oder gewissen Abweichungen unterworfen war.

Mögen t und t_1 zwei Temperaturen und p_t und p_{t_1} die ihnen entsprechenden Drucke bedeuten, so berechnete man den mittleren Koeffizienten

$$\alpha_p = \frac{p_{t_1} - p_t}{t_1 - t}$$

In der folgenden Tabelle XIII sind diese Werte für die drei Fälle zusammengestellt:

Tabelle XIII.

v	α_p		
	Äther	Mit Luft	Mit Borneol
2,3 ccm	1,518	1,620	1,502
		1,293	
2,4	1,355	1,365	1,321
		1,203	
2,5	1,212	1,208	1,166
		1,113	

Tabelle XIII. Fortsetzung.

v	α_p		
	Äther	Mit Luft	Mit Borneol
2,6 ccm	1,087	1,075 1,013	1,051
2,7	0,987	0,963 0,910	0,946
2,8	0,905	0,873 0,797	0,882
2,9	0,823	0,741	—
3,0	—	0,707	—
6,0	0,351	0,339	—
6,5	0,316	0,303	—
7,0	0,286	0,274	—
7,5	0,255	0,250	—

Für reinen Äther und Borneollösung erwies sich dieser Koeffizient α_p als konstant, so dass die Abhängigkeit der Druckänderung von der Temperatur linear ist. α_p ist in der Tabelle dort für t zwischen 190° und 200° oder, wo das Vorhandensein von beiden Phasen zugleich dieses ausschloss, für 191° — 201° , 192° — 202° und 193° — 203° , also mit Extrapolation gegeben worden.

Bei der Luftmischung erwies sich dieser Koeffizient bei kleinem v nur für niedrigere Temperaturen als angenähert konstant, zwischen 190° — 194° , der Punkt bei $t = 197^\circ$ wich bereits beträchtlich von dieser Geraden ab. Wo daher für Luft zwei Werte gegeben sind, bezieht sich der erste auf das Intervall 190° — 194° , der zweite aber auf 194° — 197° . (Für 200° fehlte hier die Isotherme).

In allen drei Fällen nimmt α_p mit dem Wachsen von v ab. Sowohl für die Luftmischung, als auch für die Borneollösung fällt α_p im allgemeinen kleiner aus, nur für kleinere Volumina ist für Luft der Koeffizient grösser. Von v gleich 2,9 ccm ab ist auch für die Luftmischung die Abhängigkeit eine lineare.

In ganz ähnlicher Weise wurden für gleiche Drucke die Werte von v für verschiedene Temperaturen behandelt, aus denen man den Koeffizienten

$$\alpha_v = \frac{v_{t_1} - v_t}{t_1 - t}$$

ableiten konnte. Hier erwies sich die Abhängigkeit als keine

lineare, so dass man nur von einem mittleren Koeffizienten sprechen kann.

Die folgende Tab. XIV gibt das Resultat der Auswertung wieder.

Tabelle XIV.

p	Äther		Mit Luft		Mit Borneol	
	t_1-t	α_v	t_1-t	α_v	t_1-t	α_v
60 Atm.	190 ^o —192 ^o	0,0130	190 ^o —194 ^o	0,0167	190 ^o —194 ^o	0,0110
	192 —194	139	194 —197	147	194 —197	154
	194 —196	145			197 —200	159
	196 —200	169				
55	190 —192	160	190 —194	196	190 —194	150
	192 —194	178	194 —197	185	194 —197	180
	194 —196	183			197 —200	198
	196 —200	209				
50	190 —192	180	190 —194	239	190 —194	197
	192 —194	229	194 —197	257	194 —197	217
	194 —196	232			197 —200	225
	196 —200	271				
45	190 —192	244	190 —191	317	190 —194	251
	192 —194	302	191 —192	322	194 —197	305
	194 —196	326	192 —193	341	197 —200	408
	196 —200	448	193 —194	368		
			194 —197	432		
40	190 —191	342	190 —191	600	190 —191	319
	191 —192	383	191 —192	600	191 —192	344
	192 —193	498	192 —193	772	192 —193	377
	193 —194	583	193 —194	943	193 —194	455
	194 —195	704			194 —197	632
	195 —196	796				
	196 —197	1039				

α_v steigt im allgemeinen mit der Temperatur und beim Abnehmen des Druckes.

Bei der Luftmischung ist bei höheren Drucken eine Abweichung vorhanden, indem α_v mit der Temperatur abnimmt. Das mittlere α_v ist für die Borneollösung durchaus kleiner, bei der Luftmischung aber grösser, als für den reinen Äther.

Das wären einige charakteristische Merkmale, die sich aus den Isothermen herauslesen lassen.

Weiter wollen wir sehen, welche Übereinstimmung die Zu-

standsgleichung von van der Waals zu erreichen gestattet, die theoretisch so viel bemerkenswertes geleistet hat. Sie lautet bekanntlich:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Hierbei ist die kritische Isotherme dadurch charakterisiert, dass sie einen Wendepunkt besitzt. Infolgedessen sind im kritischen Punkt noch folgende Gleichungen zu erfüllen:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \text{ und } \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

Aus diesen Bedingungen lassen sich dann folgende Beziehungen entwickeln:

$$\begin{aligned} b &= \frac{v_k}{3} \\ a &= 27b^2 p_k \\ R &= \frac{8a}{27b \cdot T_k} \end{aligned}$$

Kennt man also die kritischen Werte v_k , p_k und T_k , so kann man die Konstanten der van der Waals'schen Zustandsgleichung berechnen.

Sonst gibt es noch eine andere Möglichkeit die Beobachtungen mit der Theorie zu vergleichen, nämlich, indem man die obige Gleichung mit Hilfe der kritischen Grössen umformt und sie in Form der reduzierten Gleichung schreibt, welche lautet:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\vartheta,$$

worin

$$\pi = \frac{p}{p_k} \quad \omega = \frac{v}{v_k} \quad \vartheta = \frac{T}{T_k}$$

bedeuten.

Welche von beiden Formeln wir anwenden, ist nicht von Bedeutung; bei der Ausführung der Rechnungen erweist sich die ursprüngliche als einfacher.

Es wurden nun für unsere 3 Fälle die Grössen a , b und R nach den kritischen Daten berechnet, wobei man für die Luftmischung für v_k den Wert für reinen Äther benutzte, da v_k sich nicht direkt bestimmen liess und, nach der äusserst intensiven Ne-

belbildung zu schliessen, nur wenig von jenem abweichen wird. Für die kritische Temperatur der Borneollösung wählte man das Mittel zwischen der des kritischen Faltenpunktes und der des kritischen Kontaktes, die ja nur um $0^{\circ},1$ von einander abwichen.

Es ergaben sich dann folgende Werte für die Konstanten:

	Äther	Mit Luft	Mit Borneol
$a =$	1532,1	1569,1	1783,3
$b =$	1,2507	1,2507	1,3452
$R =$	0,7779	0,7974	0,8367

Mit Hilfe dieser Konstanten berechnete man dann für eine Reihe von v bei Äther und bei der Borneollösung für die Temperaturen $194^{\circ},16$; $197^{\circ},23$; $200^{\circ},30$ sowie bei der ersten Luftmischung für $194^{\circ},16$ und $197^{\circ},23$ die entsprechenden Werte von p . In der folgenden Tabelle XV sind diese Angaben zusammengestellt, wobei daneben die aus den Isothermen entnommenen p eingetragen sind.

Tabelle XV.

		Äther.								
		194 ^o ,17		197 ^o ,23		200 ^o ,30				
v	ccm	p i n A t m.						Δp		
		Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.			
2,3	52,17	56,71	56,74	58,98	61,03	61,26	-4,54	-2,24	-0,23	
2,4	46,07	50,18	50,30	52,26	54,37	54,34	-4,11	-1,96	0,03	
2,5	42,25	45,72	46,00	47,63	49,63	49,55	-3,47	-1,63	0,08	
2,6	40,03	42,70	43,34	44,47	46,57	46,24	-2,67	-1,13	0,33	
2,7	38,62	40,56	41,62	42,21	44,59	43,86	-1,94	-0,59	0,73	
2,8	37,90	39,14	40,50	40,68	43,28	42,22	-1,34	-0,18	1,06	
2,9	37,36	38,15	39,79	39,60	42,40	41,05	-0,79	0,19	1,35	
3,0	37,07	37,51	39,28	38,87	41,75	40,24	-0,44	0,41	1,51	
3,5	36,71	36,49	38,47	37,55	40,20	38,62	0,22	0,92	1,58	
4,0	36,61	36,42	38,22	37,29	39,85	38,16	0,19	0,93	1,69	
4,5	36,56	36,18	37,99	36,91	39,40	37,65	0,38	1,08	1,75	
5,0	36,41	35,64	37,68	36,28	38,94	36,91	0,77	1,40	2,03	
5,5	36,12	34,87	37,25	35,43	38,38	36,00	1,25	1,82	2,38	
6,0	35,69	33,96	36,73	34,47	37,72	34,96	1,73	2,26	2,76	
6,5	35,18	32,96	36,10	33,42	37,00	33,87	2,22	2,68	3,13	
7,0	34,56	31,94	35,43	32,35	36,23	32,77	2,62	3,08	3,46	
7,5	33,89	30,91	34,71	31,29	35,45	31,67	2,98	3,42	3,78	

Tabelle XV. Fortsetzung.

Mit Luft.

r ccm	194 ^o ,17		197 ^o ,23		200 ^o ,30		Δp	
	p i n A t m.							
	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.		
2,3	53,94	58,41	57,94	60,75			- 4,47	- 2,81
2,4	48,03	51,72	51,83	53,86			- 3,69	- 2,03
2,5	44,46	47,13	47,90	49,10			- 2,67	- 1,20
2,6	42,22	43,98	45,33	45,78			- 1,76	- 0,45
2,7	40,75	41,80	43,52	43,49			- 1,05	0,43
2,8	39,87	40,30	42,33	41,89			- 0,43	0,44
2,9	39,31	39,30	41,50	40,78			0,01	0,72
3,0	38,86	38,62	41,12	40,02			0,24	1,10
3,5	38,09	37,53	39,91	38,62			0,56	1,29
4,0	37,86	37,43	39,40	38,32			0,43	1,08
4,5	37,63	37,16	39,01	37,91			0,47	1,10
5,0	37,29	36,60	38,57	37,25			0,69	1,32
5,5	36,86	35,80	38,04	36,37			1,06	1,67
6,0	36,34	34,85	37,40	35,37			1,49	2,03
6,5	35,73	33,83	36,71	34,30			1,90	2,35
7,0	35,08	32,77	35,97	33,20			2,31	2,77
7,5	34,40	31,71	35,17	32,10			2,69	3,07

Mit Borneol

2,3	49,87	73,22	54,47	75,91	58,88	78,61	-23,35	-21,44	-19,73
2,4	44,03	61,83	48,08	64,26	52,25	66,71	-17,80	-16,18	-14,46
2,5	40,50	53,93	44,17	56,16	47,77	58,39	-13,43	-11,99	-10,62
2,6	38,48	48,42	41,72	50,47	45,04	52,52	- 9,94	- 8,75	- 7,48
2,7	37,27	44,55	40,22	46,45	43,26	48,35	- 7,28	- 6,23	- 5,09
2,8	36,65	41,85	39,29	43,61	42,08	45,39	- 5,20	- 4,32	- 3,31
2,9	36,38	39,94	38,95	41,59	41,43	43,25	- 3,56	- 2,64	- 1,82
3,0	36,07	38,61	38,65	40,16	40,91	41,74	- 2,54	- 1,51	- 0,83
3,5	35,92	36,24	37,79	37,43	39,62	38,63	- 0,32	0,36	0,99
4,0	35,86	36,12	37,53	37,09	39,13	38,06	- 0,26	0,44	1,07
4,5	35,76	36,12	37,33	36,94	38,75	37,75	- 0,36	0,39	1,00
5,0	35,62	35,86	37,08	36,57	38,33	37,27	- 0,24	0,51	1,06
5,5	35,39	35,34	36,73	35,96	37,85	36,58	0,05	0,77	1,27
6,0	35,09	34,63	36,29	35,18	37,27	35,73	0,46	1,11	1,54
6,5	34,69	33,79	35,76	34,29	36,64	34,79	0,90	1,47	1,85
7,0	34,25	32,89	35,18	33,34	35,97	33,80	1,36	1,84	2,17

Die Tabellen zeigen in allen drei Fällen beträchtliche Abweichungen vom Gesetz.

Wenn wir zunächst die Δp für reinen Äther in Betracht

ziehen, so könnte man denken, dass ein fehlerhafter kritischer Druck eine bedeutende Rolle spielen würde. Würde man nach der reduzierten Gleichung berechnet haben, so erkennt man, dass in

$$p = \pi p_k$$

p_k als Faktor auftritt. Bei einem kleineren p_k würde daher Δp nur für kleinere v kleiner sein, für grössere v dagegen in entgegengesetzter Richtung zunehmen und infolgedessen im allgemeinen die Abweichungen bestehen bleiben.

Ein geringer Luftzusatz ändert gleichfalls wenig an der Sache. Die Abweichungen erweisen sich in diesem Fall sogar noch kleiner, als bei reinem Äther.

Am empfindlichsten macht sich wohl das kritische Volumen geltend, und hätte man Werte nach Bestimmungen ohne elektromagnetischen Rührer zur Grundlage der Berechnungen gemacht, so würden die Differenzen noch viel grösser sein.

Mit Borneolzusatz ergibt sich ein sehr grosses kritisches Volumen, daher sind gerade die Abweichungen für kleinere v recht bedeutend.

Im allgemeinen verläuft die berechnete Isotherme viel steiler, als die beobachtete; mit anderen Worten, sie entspricht für kleinere v einem mehr flüssigen und für grössere einem gasförmigeren Zustande. Hat man es mit beiden Phasen zugleich zu tun, so verläuft ja die Kurve fast horizontal und hat das Bestreben, im Gebiete der ungesättigten Dämpfe diese Richtung noch lange Zeit einzuhalten (schwache Neigung), und zwar noch weit oberhalb der kritischen Temperatur. Dieses ist als ein direkter Beweis dafür anzusehen, dass ein gewaltiger Unterschied besteht erstens zwischen dem rein gasförmigen Zustande und dem des ungesättigten Dampfes, und zweitens zwischen dem rein gasförmigen Zustande und dem Gebiete des gemischten Zustandes oberhalb des kritischen Punktes.

Bei Gasen haben wir es mit reinen Molekeln oder Atomen zu tun, bei Dämpfen aber, mögen sie gesättigt oder ungesättigt sein, mit einer Mischung von Molekülen und Molekülkomplexen. Alle mit dem Rührer vorgenommenen Versuche über Lichtbrechung verraten, dass noch weit oberhalb der kritischen Temperatur schwerere Teilchen in einem leichteren Medium schweben, was wohl nichts anderes bedeuten soll, als dass hier ganze Gruppen von Mole-

külen in einem homogenen, aus reinen Molekeln bestehenden Stoff Platz haben und sich leicht in grössere zusammenschliessen.

Das Bild der Isothermen sowie die optischen Messungen verraten es, dass diese Molekülkomplexe mit dem Wachsen der Temperatur beständig kleiner werden und sich in reine Moleküle verwandeln. Natürlich begünstigt den Zerfall ausserdem ein verminderter Druck.

Weiter zeigen die Tabellen noch, dass die berechneten Isothermen dichter an einander liegen, als die beobachteten, wie dieses aus dem Wandern des Durchschnittspunktes derselben mit den beobachteten hervorgeht. Hierbei nimmt Δp mit dem Wachsen der Temperatur ab, was wohl nichts anderes bedeuten soll, als dass sich der Stoff mehr einem rein gasförmigen Zustande nähert, oder mit anderen Worten, dass bei höherer Temperatur kleinere Molekülkomplexe bestehen.

Sogar bei Luftzusatz macht sich ein Einfluss in dieser Richtung geltend, indem Δp für dasselbe Temperaturintervall kleiner geworden ist, was eine Folge der Anwesenheit von fremden reinen Gasmolekeln ist.

Diese Prozesse des Zerfalls der Molekülkomplexe kann die einfache Form der van der Waals'schen Gleichung selbstverständlich nicht wiedergeben.

Möge hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass eine Anwendung der ersten Clausius'schen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{T(v+\beta)^2}\right)(v-b) = RT$$

sich kaum rechtfertigen lässt.

Dieselbe würde für die Volumenkorrektion b einen viel zu kleinen Wert ergeben¹⁾.

Würde man für den kritischen Druck etwas andere Grössen wählen, so kann $b = 0$ oder sogar negativ ausfallen, was natürlich unzulässig ist.

Wenn man nun den komplizierten Bau eines einfachen Moleküls in Betracht zieht und daran denkt, wie mannigfaltig sich eine Gruppierung solcher Moleküle zu grösseren Komplexen gestalten kann, indem dieselbe bei jedem einzelnen Stoff ganz ver-

1) Siehe auch: Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Pétersb. 1899. T. XI, № 3. Fürst B. Galitzin und J. Wilip, Untersuchungen über das Brechungsverhältnis des Äthyläthers in der Nähe des kritischen Punktes, p. 179.

schieden ausfallen muss, so lässt sich wohl begreifen, warum alle Bestrebungen gescheitert sind, jene Prozesse in ein allgemeines mathematisches Gesetz zusammenzufassen.

Sicherere Fortschritte in dieser Richtung könnte man erwarten, wenn man vorzügliche Thermostaten für sehr niedrige Temperaturen besässe und ähnliche Versuche mit dem einfachsten Stoff, nämlich Wasserstoff, anstellen wollte.

In dieser Richtung sind denn auch Versuche gemacht worden, und zwar von Seiten eines Verteidigers der älteren Anschauung und seiner Schüler, nämlich H. Kammerlingh Onnes, in dessen Laboratorium im Laufe von vielen Jahren Isothermen für einatomige und auch für andere Stoffe bestimmt worden sind.

Diese Forscher konnten auf Grundlage ihrer Messungen nur empirische Zustandsgleichungen aufstellen, die in einer Reihenentwicklung bestanden. Eine solche ist bereits von M. Thiesen¹⁾ vorgeschlagen worden, nämlich

$$pv = RT \left(1 + \frac{T_1}{v} + \frac{T_2}{v^2} + \dots \right)$$

Die Gleichung von Kammerlingh Onnes lautet ähnlich:

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} + \dots,$$

worin $A, B, C \dots$ Virialkoeffizienten genannt werden und selbst Funktionen der Temperatur sind. Der erste Koeffizient hat hier gleichfalls die Bedeutung $A = RT$.

Die reduzierte Gleichung hat eine ähnliche Form.

Diese Reihenentwicklung mit ihren Koeffizienten als Temperaturfunktionen scheint mir mit der neueren Anschauung viel besser zu harmonieren, als irgend eine andere Zustandsgleichung. Gerade die Koeffizienten besagen eben, dass es sich um eine molekulare Umgruppierung mit der Temperatur handelt, die nicht so einfach mathematisch zu formulieren ist.

Das hier vorliegende Beobachtungsmaterial umfasst ein zu kleines Gebiet, da die grösseren Volumina über 7,5 ccm fehlen, daher halte ich es nicht für der Mühe wert den Versuch zu machen, aus ihnen eine neue Zustandsgleichung abzuleiten und die Anzahl der bereits vorhandenen noch zu vermehren. Der Hauptzweck dieser Untersuchungen sollte ja nur sein, die Aufmerksamkeit

1) Wied. Ann. 24, p. 467, 1885.

auf einige Untersuchungsmethoden und ihre Handhabung zu lenken, sowie zu zeigen, wie man heutzutage vertrauenswertere physikalische Grössen bestimmen kann, als diejenigen, die bisher vielfach in manchen alten Konstantensammlungen enthalten sind.

Wir sehen also, dass die Anschauung, nach welcher die gewöhnliche kritische Isotherme als Grenze für den gasförmigen und flüssigen Zustand gelten soll, auch bei Anwendung der besten Thermostaten nur scheinbar sich mit dem Experiment verträgt. Es gibt für jeden stabilen Stoff eine Isotherme, welche der Temperatur entspricht, bei der alle Molekülkomplexe zerfallen sind, und die als Grenze für den reinen gasförmigen Zustand dienen mag.

Erst jene Temperatur könnte man als die wahre kritische Temperatur bezeichnen, und die ihr entsprechende Isotherme als die wahre kritische Isotherme. Bestimmte Kriterien für diese Isotherme ausfindig zu machen, wäre eine wichtige Aufgabe der Zukunft.

§ 14. Schlussfolgerungen.

Zum Schluss wollen wir noch kurz rekapitulieren, was für Hauptresultate sich aus diesen Versuchen ergeben haben.

Die älteren Methoden zur Bestimmung der Isothermen und kritischen Konstanten müssen durchaus durch einen inneren elektromagnetischen Rührer ergänzt werden.

Die Einführung eines solchen Rührers bedeutet mit Recht eine neue Aera für die Theorie und Praxis des flüssigen und gasförmigen Zustandes der Materie.

Mit Hilfe desselben lässt sich die kritische Temperatur eines Stoffes mit einer Genauigkeit von $0^{\circ},01$ — $0^{\circ},02$ direkt bestimmen, wobei bei Anwendung eines Druckapparats und Manometers sich auch der kritische Druck als identisch mit demjenigen ergibt, der sich aus den Dampfdrücken unterhalb der kritischen Temperatur durch Extrapolation folgern lässt.

Der benutzte Thermostat im Verein mit den elektromagnetischen Rührern ermöglicht das Isothermennetz eines Stoffes von $0^{\circ},1$ zu $0^{\circ},1$ zu verfolgen. Dabei ist selbstverständlich darauf Rücksicht zu nehmen, dass man den Grenzzustand jedesmal abwartet, wo die Molekülkomplexe völlig ihre endgültige Grösse angenommen haben, so dass der Zustand als stationär gelten kann.

Als besonders wichtig erscheint der innere Rührer bei der Bestimmung des kritischen Volumens. Jene Grösse ergibt sich bei Anwendung desselben als beträchtlich kleiner, als nach den alten Bestimmungen.

Der Rührer lässt klar erkennen, dass sowohl die Dampf- als auch die Flüssigkeitsdichten unterhalb der kritischen Temperatur variable Grössen sein können, und zwar bei derselben Temperatur und bei demselben Druck.

Unzweifelhaft besteht die flüssige Phase fein verteilt noch oberhalb des kritischen Zustandes fort, wie dieses aus der Färbung des Rohrinhalts in der Durchsicht, aus den Erscheinungen der Meniskusbildung ohne Anwendung des inneren Rührers und aus der horizontalen Lage eines Teiles der Isothermenkurve hervorgeht.

Noch ganz besonders spricht für die Zweiphasenauffassung der Einfluss von Fremdstoffen auf die Dichtigkeiten und den Charakter der Isotherme oberhalb der kritischen Temperatur.

Das Gesetz der halbierenden Mittellinie, welches nur unter Mitwirkung des Rührers zur vollen Geltung kommt, gilt bis auf die Entfernung von ein paar Zehnteln Grad von der kritischen Temperatur, worauf bereits die Wirkung der Schwere bemerkbar wird. Dieses Gesetz ist, bei Anwendung eines inneren Rührers, ein wertvolles Mittel zur genauen Bestimmung des kritischen Volumens resp. der kritischen Dichte.

Die halbierende Mittellinie ist für reinen Äther eine Gerade, welche der Abszissenaxe parallel verläuft.

Eine kleine Beimengung von Borneol erhöht sehr wesentlich die kritische Temperatur und das kritische Volumen, wobei die halbierende Mittellinie nicht mehr eine Gerade bleibt, sondern eine schwache Krümmung von der Abszissenaxe nach oben aufweist. Ein geringer Luftzusatz erniedrigt die kritische Temperatur, wobei die Mischungsformel keine Geltung hat.

Beim Verschwinden des Meniskus herrscht in allen Schichten gleiche Temperatur, so dass bei einem langsamen Ausgleich der Dichtigkeiten kein Wärmeverbrauch konstatiert werden konnte.

Die Tension des gesättigten Dampfes folgt in allen drei Fällen nur annähernd dem van der Waals'schen Dampfdruckgesetz. Die Konstante der Formel wächst mit der Temperatur.

Ein Zusatz von Luft resp. Borneol ändert das Isothermen-

netz in der Weise, dass im ersteren Fall sich alles zum gasförmigen, im zweiten zum flüssigen Zustande hin verschiebt.

Wartet man nicht genügend ab, so kann scheinbar bei derselben Temperatur die Isotherme etwas niedriger oder einem flüssigeren Zustande entsprechend ausfallen, was darauf hindeutet, dass die Wärmeaufnahme sehr langsam vor sich geht und die Molekülkomplexe in ihrem Zerfallprozess noch nicht schnell genug den Grenzzustand erreichen können.

Dadurch können bei genau demselben Druck und scheinbar derselben Temperatur beträchtliche Dichtigkeitsunterschiede entstehen.

Der Druck des gesättigten Dampfes hängt auch vom Volumen ab, was sich nicht auf Beimengungen von Fremdstoffen zurückführen lässt.

Der Zustand des gesättigten Dampfes ist kein stabiler und kann nur durch den Rührer aufrecht erhalten werden.

Die Form der Isotherme in der Nähe des Gebietes der gesättigten Dämpfe verrät sehr klar den Unterschied zwischen dem dampfförmigen und dem rein gasförmigen Zustande. Man gewinnt immer den Eindruck, dass man es beim ersteren mit flüssigen Teilchen, beim letzteren mit reinen Gasmolekülen zu tun hat.

Dieses bestätigt ein Vergleich der nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände berechneten Isotherme mit der empirischen, wo die Differenzen zu Gunsten des Fortbestehens der flüssigen Phase oberhalb der kritischen Temperatur sprechen.

Die gewöhnlich beobachteten Abweichungen vom van der Waals'schen Gesetz sind nicht etwa durch Temperaturinkonstanz oder Beimengungen fremder Substanzen bedingt, sondern die Ursache ist wohl in der Tatsache zu suchen, dass dieses Gesetz nicht alle möglichen Details der verschiedenen Vorgänge beim Zerfall der Molekülkomplexe in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur wiederzugeben imstande ist.

Aus diesem Grunde wäre es wohl an der Zeit, dass man dem Gesetz von den korrespondierenden Zuständen die Bedeutung, die man ihm vielfach beigemessen hat, abspräche.