

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Neuntes Kapitel: Wärmeausdehnung, Siedepunkt, Dampfdruck und
kritische Grössen

in umgekehrter Stellung benutzt, so ist an dem entsprechenden Meniskus weiter die Korrektur ba anzubringen, so dass die gesamte Verbesserung bc beträgt. Diese Grösse bc ist es nun, welche nach Bunsens direkten Messungen in die Tabelle aufgenommen ist.

Neuntes Kapitel.

Wärmeausdehnung, Siedepunkt, Dampfdrucke und kritische Grössen.

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Zur Messung des Einflusses der Temperatur auf das Volum der Flüssigkeiten dienen thermometerähnliche Gefässe, von Kopp Dilatometer genannt. Die einfachste, von Kopp angegebene Form ist in Fig. 107 *a* gezeichnet; sie besteht aus einer ziemlich weiten Kapillare, an welche unten eine Kugel geblasen ist, und die oben eine heberförmige Krümmung besitzt. Das Instrument wird durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen, zuletzt Siedenlassen der eingesogenen Flüssigkeit, während das umgebogene Ende in ein die Flüssigkeit enthaltendes Gefäss taucht, gefüllt. Durch Erhitzen des oberen Teiles der Kapillare bis zu dem Punkt, an dem der Flüssigkeitsfaden enden soll, wird die Füllung für die Beobachtung geregelt.

Eine verbesserte Form ist unter *b* abgebildet. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die unten angesetzte und nach oben geführte zweite Kapillare, welche eine bequemere Füllung gestattet. Man taucht zu diesem Zweck das Dilatometer in umgekehrter Stellung in die entgaste Flüssigkeit, und saugt an der kurzen Röhre. Nach dem Aufrechtstellen lässt man soviel Flüssigkeit auslaufen, bis die Kapillare zum gewünschten Punkt gefüllt ist, und verschliesst die Öffnung.

Bei der Anwendung wässriger Lösungen kann der Verschluss einfach durch etwas Siegelack bewirkt werden. Bei organischen

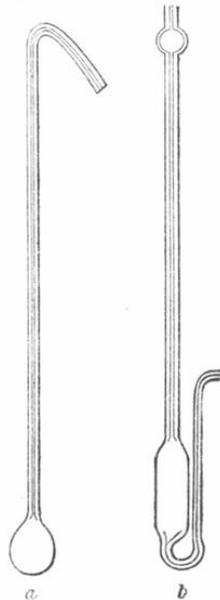


Fig. 107.

Flüssigkeiten ist dies nicht anwendbar. Man kann dann entweder einen kleinen Hahn anbringen, oder das erweiterte und ebengeschliffene Ende mit Hilfe eines kleinen Bügels mit Druckschraube, die eine Platte gegen die Öffnung presst, verschliessen. Als Dichtung legt man ein Stückchen dünnes Guttaperchablatt dazwischen.

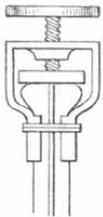


Fig. 108.

Die Befestigung des Bügels erfolgt, indem man die beiden mit Halbcylindern versehenen Arme des Bügels, die den Hals umfassen, mit dünnem Draht zusammenbindet. Diese Vorrichtung ist besser, als ein Hahn, da man diesen schwerlich bei den wechselnden Temperaturen völlig dicht halten kann; auch wird dieser im allgemeinen einen etwas grösseren schädlichen Raum bedingen.

Einen Hahn mit Quecksilberdichtung hat das Dilatometers Fig. 109. Man beschickt das Dilatometer, indem man es zunächst vollständig mit Quecksilber füllt, darauf in den Trichter die luftfreie Flüssigkeit bringt und diese durch Senken des

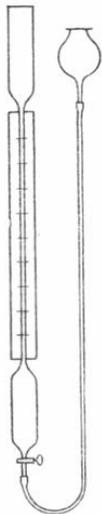


Fig. 109.



Fig. 110.

Quecksilberreservoirs in das Gefäss saugt. Über dem Hahn lässt man eine kurze Quecksilbersäule, wodurch eine sehr vollkommene Dichtung erzielt, andererseits aber eine Berührung des Dilatometerinhalts mit dem Hahnfett vermieden wird.

Eine dritte Form des Dilatometers ist unter Fig. 110 abgebildet. Sie hat den Zweck, die schwierige und unsichere Korrektur, welche die gewöhnlichen Dilatometer mit langer Röhre bezüglich des herausragenden langen Fadens erfordern, entbehrlich zu machen, indem die Röhre stark verkürzt wird, so dass das ganze Dilatometer in das Heizbad getaucht werden kann. Zu diesem Zweck ist die Röhre an vier bis sechs Stellen mit ausgeblasenen Erweiterungen versehen, zwischen denen sie einzelne Marken oder kurze Skalen trägt. Man benutzt ein solches Dilatometer derart, dass man durch Änderung der Temperatur die Flüssigkeit folgeweise auf die einzelnen Marken ein-

stellt, und wenn dies geschehen ist, die zugehörige Temperatur abliest. Durch Anwendung eines in kleineren Massen ausgeführten Thermostaten kann man leicht erreichen, dass die gefundene Temperatur lange genug konstant erhalten wird, damit man der

Gleichheit der Temperaturen des Thermometers und Dilatometers sicher ist. Bequemer ist die Anbringung einiger Skalenstriche (höchstens zehn) statt der einzelnen Marken, da man alsdann die Regulierung der Temperatur nur annähernd zu bewerkstelligen braucht¹⁾.

Zur Herstellung eines Dilatometers nach Fig. 90 wird zunächst aus einem Vorrat passender Röhren eine möglichst cylindrische ausgesucht, indem man einen Quecksilberfaden von etwa 6 cm Länge in die Röhre bringt, und seine Länge mittelst eines Zirkels an verschiedenen Stellen misst. Hat man ein geeignetes Stück gefunden, welches sich durch die unveränderte Länge des Fadens wesentlich cylindrisch erweist, so versieht man es auf der Teilmaschine mit einer Teilung, etwa in Millimetern. Alsdann wird die Röhre kalibriert (S. 73), worauf schliesslich das Gefäss und die zweite Kapillare, die man ziemlich eng nimmt, angesetzt werden²⁾. Man füllt dann das Dilatometer mit Quecksilber, bestimmt dessen Stand beim Gefrier- und beim Siedepunkt des Wassers (Barometerkorrektion!), ferner das Gewicht der Quecksilbermenge, und schliesslich das Gewicht eines ziemlich langen Quecksilberfadens, dessen Länge man an verschiedenen Stellen der Röhre bestimmt. Das Mass der Übereinstimmung der mit der Kaliberkorrektion reduzierten Längen ergibt, wie gut die Korrektion gelungen ist. Bei der letzten Operation muss die Temperatur des Zimmers abgelesen werden.

Um die Konstanten des Dilatometers zu berechnen, reduziert man zunächst die Länge l des gewogenen Quecksilberfadens mittelst der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, 0.00015 auf 0° , und erhält durch Division dieser Länge in das Gewicht die einem Skalenteil entsprechende Gewichtsmenge, die z heissen mag. Von dem Gewicht des Quecksilbers, welches das Dilatometer bei 0° bis zum Teilstrich d_0 gefüllt hatte, zieht man den Wert zd_0 ab, und findet so das Gewicht G des Quecksilbers, welches bei 0° das Dilatometer bis zum Anfangspunkt der Teilung füllt. Dieses Gewicht G giebt, durch z dividiert, den Rauminhalt l_0 des Dilatometers bis zum Anfangspunkt der Teilung, ausgedrückt

1) Bei allen Dilatometern ist das Anbringen eines inneren Rührers sehr zweckmässig. Der Rührer besteht aus einem zugeschmolzenen Glasröhrchen, in dem sich Eisendraht befindet; durch einen Magneten kann er von aussen bewegt werden. Vergl. z. B. Forch, Wied. Ann. 55, 100 (1895).

2) Über eine sehr bequeme Methode zum Kalibrieren nicht allzu enger Kapillaren (von 0.5 mm Durchmesser aufwärts) nach dem Prinzip der Büttenkalibrierung (Seite 136) vergl. Hulett, Zeitschr. physik. Chem. 33, 238 (1900).

durch den Rauminhalt eines Skalenteils der Röhre. Der Wert von I_0 ist das Mass der Empfindlichkeit des Dilatometers.

Alle Beobachtungen werden so berechnet, dass zu I_0 der abgelesene korrigierte Skalenwert gefügt wird, woraus sich das entsprechende Volum in der oben erwähnten Einheit ergibt. Hierzu muss noch die von der Wärmeausdehnung des Dilatometers herführende Volumzunahme gefügt werden. Um den Ausdehnungskoeffizienten des Dilatometers zu bestimmen, dienen die beiden Ableesungen des Quecksilberstandes bei 0^0 und bei 100^0 . Berechnet man in der oben angegebenen Weise die beiden Volume, und dividiert das bei 0^0 beobachtete in den Unterschied der Volumina bei 100^0 und 0^0 , so erhält man eine Zahl, die um 0.015 oder 0.016 liegt, und den Unterschied zwischen der Wärmeausdehnung des Quecksilbers und der des Glases darstellt. Zieht man diese Zahl von 0.01824 ab, welche die Ausdehnung des Quecksilbers von 0^0 bis 100^0 darstellt (das Volum bei 0^0 gleich Eins gesetzt), so erhält man die Ausdehnung des Glases zwischen 0^0 und 100^0 , und der hundertste Teil davon ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Bei gewöhnlichem Thüringer Glase liegt der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0.000028 und 0.000031; Jenaer Thermometerglas hat 0.000024.

Um die Temperaturkorrektion des Dilatometers bequem zu berechnen, drückt man sie am besten gleichfalls in Skalenteilen aus. Zu diesem Zweck multipliziert man den Wert $I_0 + d_0$ mit 1.01824, und erhält so nach Abzug von I_0 den Punkt, an welchem das Quecksilber bei 100^0 gestanden haben müsste, wenn das Glas sich nicht ausgedehnt hätte. Wird von dieser Grösse 1.01824 ($I_0 + d_0$) — I_0 der wirklich bei 100^0 abgelesene Stand des Quecksilbers d_{100} abgezogen, so giebt der Unterschied die Zahl der Skalenteile, um welche sich das Volum des Dilatometers zwischen 0^0 und 100^0 vergrössert hat; der hundertste Teil hiervon, der b heissen mag, ist die Korrektion für jeden Temperaturgrad, und zu jeder Volumbestimmung bei t^0 muss die Grösse bt hinzugefügt werden.

Schliesslich ist noch die Korrektion für den herausragenden Faden anzubringen. Aus der noch nicht für die Glasausdehnung korrigierten Ableesung ergibt sich die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit im Glase, die von der mittleren Temperatur des Fadens, welche man durch ein am Dilatometer angebrachtes Thermometer (am besten Fadenthermometer mit der gleichen Flüssigkeit, wie im Dilatometer; vergl. S. 66) erfährt, bis zur eben vorhandenen Temperatur des Dilatometers zu berechnen ist, indem das Volum bei der

Mitteltemperatur als Einheit dient. Mit dieser scheinbaren Ausdehnung wird die Länge des herausragenden Fadens multipliziert, wodurch sich die Korrektur wiederum in Skalenteilen ergibt.

Diese letztere Korrektur ist die misslichste von allen, da die Bestimmung der mittleren Temperatur des Fadens sehr unsicher ist, und bedingt relativ bedeutende Fehler. Aus diesem Grunde müssen alle sehr genauen Messungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten so geführt werden, dass die ganze Röhre an der Temperatur teil nimmt.

Die vorstehende Beschreibung gilt für die Dilatometer Fig. 107 und 109. Will man die Form Fig. 110 anwenden, so hat man den Quecksilberinhalt des Dilatometers und der zwischen den einzelnen Marken belegenen Volume zu bestimmen, was am bequemsten durch Ausfliessenlassen und Wägen geschieht. Der Ausdehnungskoeffizient ergibt sich am besten, wenn man das Dilatometer bei 0° vollständig mit Quecksilber füllt, und das Gewicht, sowie das Gewicht des bei 100° ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Als vorläufiges Mass des Volums dient am bequemsten unmittelbar das Gewicht des Quecksilbers, und alles wird, wie vorher in Skalenteilen, in Quecksilbergewicht, bei 0° gemessen, ausgedrückt.

Man erhält auf diese Weise schliesslich eine Tabelle von zusammengehörigen Volumen und Temperaturen, erstere in einer willkürlichen Einheit. Indem man die Volume durch den Wert dividiert, welcher bei der Normaltemperatur beobachtet worden ist, erhält man schliesslich alle Volume auf das Volum bei dieser Temperatur als Einheit reduziert.

Um aus den einzelnen zusammengehörigen Werten von v und t nun die Beziehung für alle zwischenliegenden Temperaturen zu finden, trägt man entweder die Werte in Koordinatenpapier und verbindet sie durch eine stetige Kurve, oder man berechnet eine Formel von der Gestalt $v_t = v_0 (1 + at + bt^2)$. Für Messungen von nicht ausserordentlicher Genauigkeit pflegen die beiden ersten Glieder zu genügen, ein Glied mit t^3 ist nicht erforderlich.

Die Genauigkeit, mit der Ausdehnungskoeffizienten bestimmt werden können, ergibt sich aus der Thatsache, dass der Fehler einer Volumbestimmung (besonders bei höheren Temperaturen etwa ± 0.00002 beträgt. Wird eine noch grössere Genauigkeit angestrebt, so sind folgende Umstände in Betracht zu ziehen: 1. Änderung des Volums durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule (besonders beim Kalibrieren mit Quecksilber); der Betrag dieses Einflusses wird experimentell ermittelt, indem das Dilatometer bei einer bestimmten Temperatur einmal in horizontaler und einmal in

vertikaler Lage beobachtet wird. 2. Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten des Glases von der Temperatur. Man beobachtet den Quecksilberstand bei einer Reihe von Temperaturen und bestimmt auf rechnerischem oder graphischem Wege die Abweichung der Volum-Temperaturkurve des Glases von der einfachen linearen Beziehung. Die Beziehung zwischen Volum und Temperatur in der Wasserstoffskala ist bei Quecksilber genau bekannt; sie lässt sich durch die Formel ausdrücken

$$V_t = V_0 (1 + 0.0001816 t + 0.00000008 t^2).$$

3. Volumnachwirkungen beim Glase (vergl. S. 62). Von dieser Fehlerquelle macht man sich frei, wenn man auf jede Volumbestimmung bei irgend welcher Temperatur unmittelbar eine Volumbestimmung bei 0° folgen lässt. Um von der Grössenordnung der Volumnachwirkungen eine Vorstellung zu geben seien folgende Zahlen angeführt. Ein Gefäss aus Jenaer Glas 16^{'''}, das nach monatelangem Lagern bei 0° genau 1000 ccm fasst, enthält bei 100° 1002.424 ccm, gleich darauf auf 0° abgekühlt 1000.015 ccm. Bei Jenaer Glas 59^{'''} sind die entsprechenden Zahlen 1000.000; 1001.779; 1000.006. Bei gewöhnlichem Thüringer Glas etwa 1000.000; 1003.000; 1000.050.

Über Vorsichtsmassregeln beim Arbeiten mit dem Dilatometer siehe Scheel, Wied. Ann. **47**, 440 (1892), Chappuis, daselbst **63**, 202 (1897), de Lannoy, Zeitschr. physikal. Chem. **18**, 443 (1895). Über die absolute Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren, siehe Thiesen, Scheel und Diesselhorst, Wied. Ann. **60**, 340 (1897), Abh. der physik.-technischen Reichsanstalt III, **1** u. Zeitschr. Instrum. **1900**, 345.

Bestimmung des Molekularvolums von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt. Infolge der von Kopp eingeführten Vergleichung der Molekularvolums, welche die flüssigen Stoffe bei ihren Siedetemperaturen unter normalem Druck aufweisen, wird die Bestimmung dieser Grösse besonders häufig ausgeführt. Man kann sie zunächst auf dilatometrischem Wege ermitteln, da es meist nicht schwierig ist, die Flüssigkeiten im Dilatometer einige Grade über ihren Siedepunkt zu erwärmen, ohne dass Sieden eintritt. Kürzer führen aber Methoden zum Ziel, welche die fragliche Grösse unmittelbar ergeben.

Das Prinzip dieser Methoden ist von Ramsay angegeben worden; es besteht darin, dass man ein geeignetes Pyknometer mit der Flüssigkeit füllt und in dem Dampf erwärmt, den dieselbe beim

Sieden unter dem fraglichen Druck aussendet. Von den Formen des Pyknometers, welche Ramsay, Schiff und Loth. Meyer angegeben haben, sind die der beiden letzteren die zweckmässigeren. Schiff benutzt ein Pyknometer, welches sich von den Flaschenpyknometern nur dadurch unterscheidet, dass der schmale Teil des Halses etwas länger ist, und statt des Striches eine Teilung trägt. Man erwärmt im Dampfe, lässt etwaige Luft- oder Gasblasen durch Anklopfen oder Nachhelfen mit einem Platindraht entweichen, und entfernt mittelst einer Kapillare soviel von der Flüssigkeit, dass der Meniskus innerhalb der Skala liegt. Nach dem Ablesen der genauen Stellung desselben wird das Pyknometer herausgenommen, verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen. Durch vorangegangene Bestimmung der Tara, des Inhalts sowohl des Pyknometers wie des geteilten Halses, und des Ausdehnungskoeffizienten erlangt man die Daten zur Berechnung. Sei p die Tara des leeren Pyknometers, g_0 das Quecksilbergewicht bei 0° bis zum Anfang, g_s bis zum Ende der Skala, welche s Teile trage, so ist der Inhalt I_0 des Pyknometers bei 0° gleich $0.07356 g_0$, der Inhalt i_0 jedes Skalenteils $0.07356 \frac{g_s - g_0}{s}$, und hat man daher bis zum Skalenteil n abgelesen, so beträgt der Inhalt $I_0 + ni_0$ bei 0° ; bei der Temperatur t beträgt er $(I_0 + ni_0)(1 + \beta t)$, wo β der Ausdehnungskoeffizient des Glases ist, der in bekannter Weise bestimmt werden muss. Auch darf die Korrektur für den Meniskus nicht vergessen werden, da bei der Volumbestimmung mit Quecksilber ein konvexer, bei der Untersuchung der Flüssigkeiten ein konkaver Meniskus den Inhalt begrenzt. Bei einigermaßen schmalem Hals kann man in erster Annäherung beide Menisken als Halbkugeln ansehen, und hat dann für jeden den Betrag von $\frac{1}{3}$ des Radius des Halses bei der Skalenablesung in An- resp. Abrechnung zu bringen.

Noch bequemer in der Handhabung ist die von L. Meyer angegebene, von Neubeck (Zeitschr. f. phys. Chem. I, 652, 1887) beschriebene Form des Pyknometers (Fig. 111), bei welcher der Hals in Gestalt einer schmalen Röhre zuerst nach unten geführt, und dann wieder kurz aufgebogen ist. Der Apparat wird in die in einem Kolben siedende Flüssigkeit gebracht und durch abwechselnde Vermehrung und Verminderung des Druckes gefüllt, während der unterste Teil in die Flüssigkeit taucht. Ist dies ohne nachbleibende Luftblase gelungen, so hebt man den Apparat, der an einem steifen Draht



Fig. 111.

aufgehängt ist, in die Höhe, lässt ihn die Temperatur des Dampfes annehmen, worauf er abgekühlt, gereinigt und gewogen wird. Den Inhalt und die Wärmeausdehnung ermittelt man in gewohnter Weise.

Dampfdruck, Siedepunkt. Der Druck gesättigter Flüssigkeitsdämpfe wird entweder nach der statischen Methode durch Bestimmung des Druckes in einem abgeschlossenen Volum, oder nach der dynamischen Methode durch Ermittlung der Siedetemperatur bei gegebenem Druck bestimmt. Bei der ersten Methode herrscht zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf (praktisch) dauerndes Gleichgewicht, während bei der dynamischen Methode das Temperaturgleichgewicht ein stationäres ist, bedingt durch die gleichzeitige Zu- und Abfuhr von Wärme. Die statische Methode ergibt daher den tatsächlichen Dampfdruck der im Apparat befindlichen Flüssigkeit, während die dynamische nur die quantitativ vorherrschenden Vorgänge anzeigt. Bei Verwendung vollständig einheitlicher Flüssigkeiten geben beide Methoden identische Resultate¹⁾, jedoch sind derart reine Flüssigkeiten nur sehr schwierig zu haben. Spurenhalt gelöste flüchtige Stoffe²⁾ (Luft, Benzol) verändern den Siedepunkt nicht merklich, weil sie ausserordentlich bald fortdestillieren, erhöhen aber den tatsächlichen statisch gemessenen Dampfdruck der Flüssigkeit häufig sehr bedeutend. Wo es sich also um die Druckmessung eben derartiger „verunreinigter“ Flüssigkeiten handelt, führt nur die statische Methode zum Ziel, während die dynamische Methode vorzuziehen ist, wenn man trotz des Vorhandenseins geringer Mengen flüchtigerer Verunreinigungen den Dampfdruck der Hauptmenge der Flüssigkeit wissen will.

Statische Methode der Dampfdruckmessung. Man verfährt im allgemeinen ebenso wie bei der Gay-Lussacschen Methode der Dampflichtbestimmung (S. 162). Man kann auch das Barometerrohr oben zu einer Kapillare ausziehen und durch diese die Flüssigkeit einsaugen, worauf die Kapillare abgeschmolzen wird³⁾. Die Flüssigkeiten müssen möglichst gasfrei gemacht sein (vgl. darüber das Kapitel über Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten). Der Einfluss

¹⁾ Ramsay und Young. B. B. **19**, 2109 (1886). Kahlbaum, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 14 (1894).

²⁾ Tammann, Wied. Ann. **32**, 683 (1887).

³⁾ Vergl. u. a. Raoult, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 353 (1888). Beckmann, daselbst **4**, 534 (1889). Woringen, daselbst **34**, 257 (1900). Emden, Wied. Ann. **31**, 145 (1887). Dieterici, daselbst **68**, 858 (1889). Thiesen und Schell, Abh. der physik.-techn. Reichsanstalt **3**, 71.

flüchtiger Verunreinigungen ist um so geringer, je grösser der Dampf-
raum relativ zum Flüssigkeitsvolum ist. Nichtflüchtige Verunrei-
nungen üben einen merklichen Einfluss erst dann aus, wenn das
übrigbleibende Flüssigkeitsvolum ein sehr kleiner Bruchteil des
ursprünglichen ist. Der Dampfdruck des Quecksilbers braucht auch
bei höheren Temperaturen nicht berücksichtigt zu werden.

Von dem störenden Einfluss leicht flüchtiger Verunreinigungen
kann man sich häufig dadurch frei machen, dass man den Partial-
druck der Verunreinigung zu beiden Seiten des Manometers praktisch
gleich macht. Dies wird z. B. bei Wasser und wässe-
rigen Lösungen durch das Differentialtensimeter
(Fig. 112) erreicht¹⁾. Man bringt in die eine Kugel
konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, oder
ein beliebiges anderes Absorptionsmittel für Wasser-
dämpfe ohne messbaren Eigendruck, in die andere
Kugel die zu messende wässrige Flüssigkeit, in das
Manometer (ca. 2—3 mm Durchmesser) die Indikator-
flüssigkeit (Quecksilber, Olivenöl, Paraffinöl); hierauf
schmilzt man alle Öffnungen bis auf eine zu, die mit
der Luftpumpe verbunden wird. Das Tensimeter wird
hierauf in horizontaler Lage möglichst weitgehend aus-
gepumpt, von der Pumpe abgeschmolzen und etwa
eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Während
dieser Zeit, sowie beim Auspumpen ist es ratsam, den
Flüssigkeitsbehälter in einer Kältemischung zu kühlen.

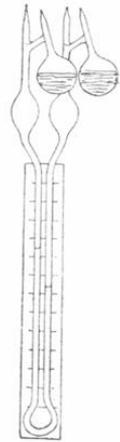


Fig. 112.

Wenn der Apparat sich in horizontaler Lage befindet, sammelt sich
die Manometerflüssigkeit in den Erweiterungen des Manometerrohres
an, so dass die noch vorhandene Luft im ganzen Apparat den
gleichen Druck annimmt. Das Tensimeter wird jetzt senkrecht ge-
richtet und in den Thermostaten gebracht, wo sich nach einiger
Zeit die dem Dampfdruck der wässrigen Lösung entsprechende
Niveaudifferenz im Manometer einstellt. Durch Neigen kann das
Manometer beliebig empfindlich gemacht werden (S. 115). Auch
kann man die Trockenkammer und den Flüssigkeitsraum durch einen
(gut schliessenden!) Hahn verbinden, welcher während des Aus-
pumpens offen ist, nach dem Auspumpen aber geschlossen wird;
das Auspumpen kann dann in vertikaler Lage geschehen, so dass
die Erweiterungen überflüssig sind. An Stelle des Hahns kann
auch ein einfaches Verbindungsrohr dienen, welches nach dem

¹⁾ Vergl. Frowein, Zeitschr. physik. Chem. I, I (1887), 17, 52 (1895).

Auspumpen zugeschmolzen wird, endlich der Seite 154 Anm. erwähnte Quecksilbersverschluss.

Ist ein passendes Absorptionsmittel für die Flüssigkeitsdämpfe nicht bekannt, so kann man sich durch sehr energisches Kühlen der einen Kugel (Äther und feste Kohlensäure) helfen. Den Betrag der Luftkorrektur ermittelt man, indem man beide Kammern mit Äther und fester Kohlensäure abkühlt und den Manometerstand abliest.

Das Differentialtensimeter dient natürlich auch zur Messung des Drucks gasförmiger Stoffe, die mit festen Stoffen im Gleichgewicht sind, z. B. des Dampfdrucks krystallwasserhaltiger Salze. Die festen Stoffe müssen möglichst fein gepulvert angewandt werden; es muss ferner für die genügende Anzahl „Phasen“ gesorgt sein. (Vergl. Löslichkeit fester Stoffe in Gasen). Über dynamische Messungen siehe Linebarger, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 500 (1894).

Indirekte statische Methoden. Bei wässrigen Flüssigkeiten kann man den Druck des Wasserdampfes nach den hygrometrischen Methoden (Taupunkt, Haarhygrometer) bestimmen, oder die Gewichtszunahme, die ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erfährt, wenn er in einem Vakuum neben der zu untersuchenden Flüssigkeit längere Zeit steht¹⁾.

Dynamische Methode. Siedepunkt. Haupterfordernis der Abwesenheit erheblicher konstanter Fehler in den Siedepunktsbestimmungen ist, dass Thermometer, Flüssigkeit und Dampf die gleiche Temperatur haben und dass die Dampfschicht in unmittelbarer Berührung mit Flüssigkeit und Thermometer frei von flüchtigen Verunreinigungen ist²⁾.

Das Thermometer steht durch Strahlung und Leitung in ständigem Wärmeaustausch mit der Aussenwelt; es wird also im allgemeinen nur dann die Temperatur der Umgebung annehmen, wenn die Wärmezu- und Abfuhr gross ist, wenn also die Flüssigkeit rasch verdampft, wenn die Thermometerkugel mit der verdampften Flüssigkeit direkt in Berührung steht, und wenn der Austausch des Thermometers mit der Aussenwelt auf ein Minimum reduziert ist.

Da gasfreie Flüssigkeiten sich häufig sehr weit überhitzen lassen, dann stossweise sieden, wobei nur relativ schlechter Wärmeaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit stattfindet, so zeigt ein direkt

1) Vergl. auch Müller-Erbach, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 138 (1892).

2) Durch starkes Luftdurchleiten kann der „Siedepunkt“ stark heruntergedrückt werden. Kahlbaum, B. B. **18**, 3152. Vergl. auch Löslichkeit von Flüssigkeiten in Gasen.

in die siedende Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer leicht zu hohe Temperatur an. Das beste Mittel um Überhitzung zu vermeiden besteht darin, die Flüssigkeit durch Ein- resp. Überleiten ihres eigenen Dampfes bis zur Siedetemperatur zu erhitzen.

Dies erreicht man am einfachsten dadurch, dass man das Thermometer in den Dampf der siedenden Flüssigkeit hineinbringt. Die zunächst auf dem Thermometer kondensierte Flüssigkeit wird weiterhin nur durch den nachströmenden Dampf erhitzt und das Thermometer zeigt den Siedepunkt dieser auf der Thermometerkugel kondensierten Flüssigkeit an.

Der Dampfraum besteht im einfachsten Fall aus einem vertikalen Rohr, welches man besonders bei Siedetemperaturen von etwa 50° aufwärts mit einem Filz- (Fig. 113) oder Dampfmantel Fig. 114

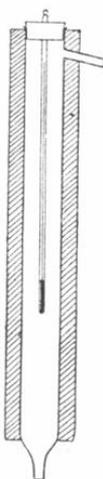


Fig. 113.

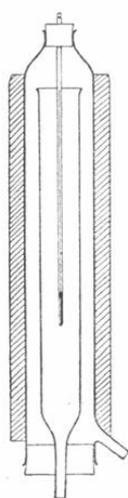


Fig. 114.

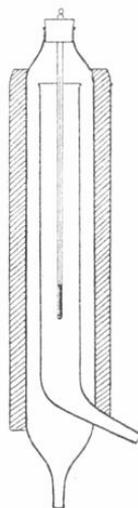


Fig. 115.

und 115 (Kahlbaum) umgiebt¹⁾. Als Schutz gegen direkte Bestrahlung des Thermometers durch die Heizflamme dienen Biegungen am Zuleitungsrohr, Asbestschirme, eine Lage Granaten im Siedegefäss oder im Dampfrohr, endlich das Umwickeln der Thermometerkugel mit Asbest oder Watte. Die Temperaturfehler, welche durch Überspritzen der siedenden Flüssigkeit resultieren, sind sehr klein, besonders wenn es sich um einheitliche Flüssigkeiten handelt,

¹⁾ In den Figuren 113 bis 115, 119 und 121 deutet die Schraffierung einen Schutzmantel aus wärmeisolierendem Material an (Filz, Watte, Asbest, Luft, Dampf etc.).

zudem ist diese Fehlerquelle häufig durch die Konstruktion des Dampfrohrs ohnehin vermieden.

Erheblich verunreinigte Flüssigkeiten müssen zuvor unter Benutzung von Dephlegmatoren fraktioniert werden¹⁾. Ein sehr wirksamer, dabei einfach herzustellender Dephlegmator ist der Hempel-sche²⁾ (Fig. 116). Die Füllung besteht aus ca. 4 mm grossen Glaskugeln. Zum Destillieren kleiner Flüssigkeitsmengen eignet er sich weniger, da an den Glasperlen nach Beendigung der Destillation eine relativ grosse Menge Flüssigkeit haften bleibt. Zum Fraktionieren

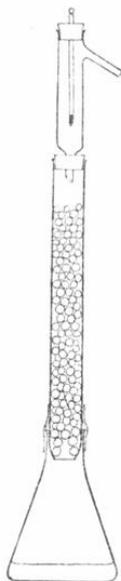


Fig. 116.

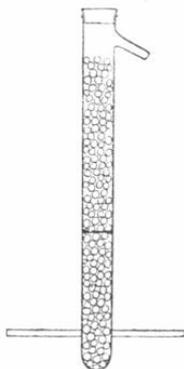


Fig. 117.



Fig. 118.

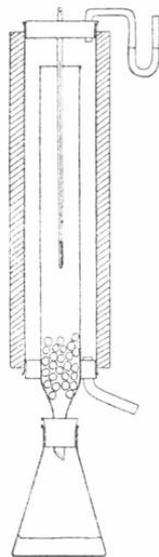


Fig. 119.

kleiner Mengen bringt man daher die Glasperlensäule direkt in das cylinderförmige Siedegefäss (Fig. 117) oder wendet den Young'schen „Birnen“ Dephlegmator an (Fig. 118)³⁾.

Auch bei genauen Siedepunktsbestimmungen fast reiner Flüssigkeiten wird man zur Sicherheit vor den Dampfraum einen Dephlegmator vorschalten. Der in Fig. 119 abgebildete Apparat,

¹⁾ Das Trennen von Flüssigkeiten, die konstant siedende Gemenge bilden, gelingt nur durch abwechselndes Fraktionieren bei zwei verschiedenen Drucken.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. **20**, 502 (1881), vergl. auch Young. Journ. Chem. Soc. **1899**, 694, über die relative Wirksamkeit verschiedener Dephlegmatoren.

³⁾ Bei hochsiedenden Flüssigkeiten muss der Dephlegmator gut geschützt, eventuell von aussen auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden.

der sich jederzeit leicht herrichten lässt, kann z. B. zur Kontrolle des 100^o-Punktes eines Thermometers an Stelle des Fig. 32 abgebildeten dienen.

Bei Flüssigkeiten, welche beim gewünschten Druck unter Zimmertemperatur sieden, ist es natürlich nicht statthaft, das Thermometer in den Dampfraum zu bringen, da sich auf dem Thermometer überhaupt keine Flüssigkeit kondensieren wird. (Ramsay, B. B. 19, 2112). Man muss dann das Thermometer in die Flüssigkeit tauchen (s. w. u.), oder das von Ramsay und Young¹⁾ allgemein für dynamische Bestimmung des Dampfdrucks vorgeschlagene Verfahren anwenden.

Bei diesem Verfahren wird ein Thermometer an der Kugel mit passendem porösem Material, Baumwolle oder Asbest umwickelt, und mittelst eines Stopfens luftdicht in eine Siederöhre *S* mit seitlichem Ansatz *r* gesetzt. Durch denselben Stopfen tritt das Rohr eines Hahntrichters *H*, dessen ausgezogene Spitze an der Thermometerkugel mündet. Man verbindet das Ansatzrohr *r* mit einer gekühlten Vorlage und einem grösseren Raum, der als Windkessel dient, um etwaige Druckschwankungen aufzunehmen und setzt das Siedegefäss *S* in ein Bad, dessen Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit unter dem vorhandenen Druck liegt. Der Versuch wird so geleitet, dass man die Flüssigkeit in den Tropftrichter *H* bringt, die Umhüllung des Thermometers zunächst durch Öffnen des Hahnes vollständig benetzt, und dann den Hahn so stellt, dass Flüssigkeit in demselben Masse zutritt, wie sie langsam durch *r* abdestilliert (noch besser so, dass sie langsam von der Asbesthülle abtropft).

Die zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten müssen rein sein, da andernfalls der schwerer flüchtige Anteil sich in der porösen Umhüllung anreichert.

Siedepunkte von Lösungen oder Gemengen. Bei Lösungen und Gemengen ist es nicht statthaft, das Thermometer in

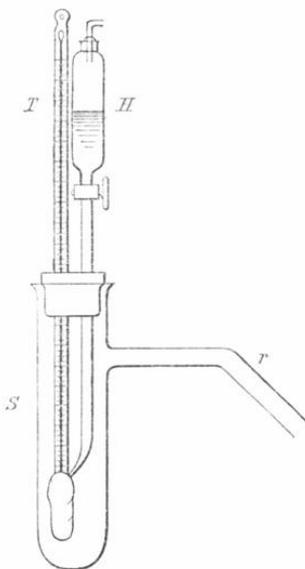


Fig. 120.

1) Zeitschr. physik. Chem. 1, 237 (1887).

den Dampfraum zu bringen, da die Zusammensetzung der auf den Thermometer sich niederschlagenden Flüssigkeit eine andere ist als die der ursprünglichen.

Der geeignetste Apparat ist der Fig. 121, da eine Überhitzung, sowie ein Auseinanderdestillieren der Komponenten relativ

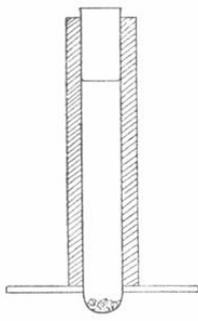


Fig. 121.

leicht vermieden werden kann. (Bei Dauerversuchen wird ein Rückflusskühler angebracht). Durch gleichmässiges kräftiges, fast stürmisches Sieden, durch eine genügend hohe Schicht (direkt nicht geheizter) Flüssigkeit, die vom Dampf durchsetzt wird, durch eine genügend hohe¹⁾ Schicht „Füllmaterial“, d. h. Glasperlen, Granaten, Platintetraeder (s. w. u.), welche die Dampfblasen verteilen, wird für gute Berührung zwischen Flüssigkeit und Dampf gesorgt. Richtiges Sieden erkennt man daran, dass weder eine recht bedeutende Veränderung der Heizflamme, noch Hinzufügen

von weiterem Füllmaterial die Temperatur um mehr als einige Tausend Grad ändern. (Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 248, 1896).

Das Thermometer muss in die nicht siedende Flüssigkeit soweit eintauchen, dass die Kugel eben bedeckt ist.

Siederleichterer. Gegen das „Stossen“ gasfreier Flüssigkeiten erweisen sich hineingebrachte Gasbläschen sehr wirksam: man leitet entweder einen langsamen Gasstrom durch eine feine Kapillare unter das Füllmaterial ein, oder bringt dorthin poröse lufthaltige Körper: an einem Ende zugeschmolzene Kapillarröhren, Bimsstein- oder Specksteinstückchen, Kügelchen aus (Platin)-Drahtnetz oder am besten „Platintetraeder²⁾“ nach Beckmann (Fig. 122). Alle diese Mittel verlieren im allgemeinen ihre Wirksamkeit, wenn das Sieden ein- oder einigemal unterbrochen wird.



Fig. 122.

Stets wirksam ist eine lokale starke Überhitzung, die durch

¹⁾ Eine zu hohe Schicht hindert dagegen die Vermischung der Flüssigkeit.

²⁾ Zur Herstellung wird Platinblech (100 qcm = 2 g) zu einem ca. 4 mm dicken Cylinder dicht zusammengerollt und diese Rolle in kurze Stückchen zerschnitten, wobei nach jedem Schnitt die Rolle 180° um ihre Längsachse gedreht wird. Diese „Platintetraeder“ sind wegen ihrer grossen Oberfläche und guten Wärmeleitung gleichzeitig ein ausgezeichnetes Füllmaterial: eine 1 cm hohe Schicht ersetzt eine 5 cm hohe Schicht Glasperlen.

Einschmelzen von Warzen aus gutleitendem Einschmelzglas, oder eines dicken Platinstiftes in den Boden des Siedegefässes (Beckmann) oder durch einen elektrisch geheizten etwa 3 mm langen, 0,04 mm dicken Platindraht (v. Zawidsky) erreicht wird. Die Art der Isolierung der beiden Platin-Zuführungsdrähte durch Glas ist aus Fig. 123 ersichtlich. Bei gutleitenden wässrigen Lösungen können ausgezogene mit Quecksilber gefüllte Kapillarröhrchen als elektrische Siederleichterer dienen.

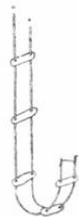


Fig. 123.

Druckmessung. Soll der Siedepunkt bei einem anderen Druck, als dem der Atmosphäre bestimmt werden, so muss der gasdicht abgeschlossene Apparat mit einer Pumpe und einem Manometer verbunden werden. Am geeignetsten ist hierfür das Vakuummanometer (Fig. 72). Für sehr kleine Drucke resp. Druckdifferenzen verwendet man Öl als Indikatorflüssigkeit oder macht nach Seite 115 das Manometer durch Neigen empfindlicher. Um kleine Druckschwankungen auszugleichen, schaltet man zwischen Siedegefäss und Manometer einen Windkessel von 3—10 Liter Inhalt ein. Da im ganzen Apparat kein merkliches Druckgefälle vorhanden ist¹⁾, so ist es einerlei, an welchem Punkt der Druck gemessen wird.

Die gasdichte Verbindung der einzelnen Teile des zusammengesetzten Apparates ist häufig nicht ganz leicht zu erreichen. Soweit zugänglich, wird der Apparat aus einem Stück hergestellt, resp. die einzelnen Teile miteinander verblasen. Gummistopfen, besonders wenn sie mit einem Gummisaughütchen versehen werden (Fig. 124) schliessen gut, werden jedoch von vielen Dämpfen angegriffen. Um den Angriff zu verlangsamen, bedeckt man das dem Dampfe zugekehrte Ende des Stopfens mit Platin- oder Goldfolie, mit einem Glimmerblättchen oder mit einer Asbestschicht. Ebenso wie die Asbestschicht wirkt der in Fig. 125 abgebildete Verschluss durch Behinderung der Konvektion schützend. Auch dadurch, dass man die Kondensationsgrenze der Dämpfe bis 2 cm unterhalb des

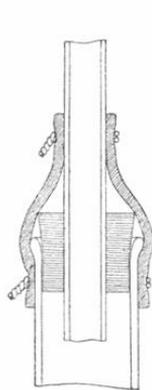


Fig. 124.

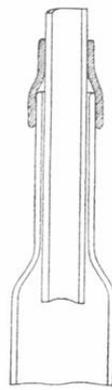


Fig. 125.

¹⁾ Kahlbaum, Zeitschr. physik. Chem. 26, 577 (1898).

Stopfens legt, im Notfall durch eine sehr lange und enge Kapillare einen langsamen Luftstrom unter den Stopfen einleitet, kann man die Korrosion hintanhaltend.

Den besten Verschluss gewähren in derartigen Fällen die allerdings ziemlich subtilen Glasschliffe (eventuell mit Quecksilberdichtung). Korkstopfen schliessen nur dann gasdicht, wenn sie mit geschmolzenem Harzkitt übergossen werden.

Die Genauigkeit einer Siedepunktsbestimmung ist im allgemeinen durch die Fehler einer Temperaturbestimmung (in erster Linie herausragender Faden) begrenzt und kann bei einheitlichen Flüssigkeiten im günstigsten Fall auf etwa 0.01° geschätzt werden, unabhängig davon, ob die Thermometerkugel sich im Dampf oder in der siedenden Flüssigkeit befindet. Bei Lösungen und Gemengen ist der Fehler (wegen der Fraktionierung) um so grösser, je geringer der Anteil der leichter flüchtigen Komponente ist und je verschiedener die Siedepunkte der Bestandteile sind. Siedepunktveränderungen können häufig erheblich genauer bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Teildruckes der Bestandteile eines Gemenges muss ausser dem Totaldampfdruck auch die molekulare Zusammensetzung des Dampfes bekannt sein. Vergl. das Kapitel über Löslichkeit.

Schmelzpunkt und Gefrierpunkt¹⁾. Bei Stoffen, deren Schmelze dieselbe Zusammensetzung hat, wie die feste Phase — z. B. bei allen einheitlichen Stoffen — fallen Schmelzpunkt und Gefrierpunkt zusammen; die Temperatur des freiwilligen Erstarrens ist nicht genau definiert, liegt aber manchmal beträchtlich unterhalb des Gefrierpunktes. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich zunächst nur auf einheitliche Stoffe.

Das bekannte, für kleine Substanzmengen in der organischen Praxis übliche Verfahren zur Bestimmung der Schmelzpunkte giebt nur bei genügenden Vorsichtsmassregeln und bei mehrfacher Wiederholung einigermaßen richtige Werte (etwa $\pm 0.2^{\circ} - 0.5^{\circ}$). Luftbäder sind zu vermeiden. Als Badflüssigkeiten können Wasser, Paraffinöl, Paraffin und ein Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat dienen (Vgl. Seite 97). Die Badflüssigkeit muss in der Nähe des provisorisch bestimmten Schmelzpunktes unter ständigem Rühren langsam erwärmt werden. Die Röhrchen müssen aus möglichst dünnem Glase sein und etwa 1—2 mm inneren Durchmesser haben. Man

1) Vergl. u. a. Landolt, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 357 (1890).

wende wenig Substanz an, am besten nur soviel, dass einige Körnchen an der inneren Wand des Röhrchens haften.

Eine weit grössere Genauigkeit, die bei höheren Temperaturen nur durch die Thermometerfehler begrenzt wird, gestattet ein anderes Verfahren, bei welchem die Thermometerkugel in die zum Teil erstarrte Schmelze taucht. Die Substanz (von ca. 10 g aufwärts) wird in ein Probierröhrchen gebracht, in dessen Stopfen das Thermometer und der Rührer angebracht sind. Zunächst bestimmt man den Schmelzpunkt angenähert, indem man die Substanz durch Erhitzen nicht vollständig schmilzt, dann das Probierröhr in einen Luftmantel oder in ein Dewarsches Gefäss bringt und unter Rühren die Temperatur abliest. Der Schmelzpunkt ergibt sich dann häufig bereits mit einer hinreichenden Genauigkeit. Bei der eigentlichen Schmelzpunktsbestimmung verfährt man ebenso, nur taucht man das mit Luftmantel versehene Gefäss in ein Bad, dessen Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes liegt (bei Stoffen, die über Zimmertemperatur schmelzen, soll das Bad eine höhere Temperatur als die schmelzende Substanz haben und umgekehrt). Man kann auch den Stoff zunächst vollständig schmelzen, darauf das Probierröhr in den Luftmantel bringen und hier die Temperatur auf $1\frac{1}{2}$ bis 2° unter den angenäherten Schmelzpunkt sinken lassen; hierauf wirft man etwas feste Substanz in die Schmelze, wodurch die Überkaltung aufgehoben wird, bringt das Gefriergefäss samt Luftmantel in das Bad und liest unter ständigem Rühren die Temperatur ab. Bei sehr langsam erstarrenden Stoffen, ferner bei sehr genauen Bestimmungen muss der Einfluss des Rührens und der Badtemperatur berücksichtigt werden. Näheres ist im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen gesagt.

Umwandlungstemperatur. Eine sehr vollständige Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur findet sich in Van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik. (Leipzig 1896) Seite 184.

Kritische Grössen. Von den drei kritischen Grössen lässt sich die kritische Temperatur vermöge der charakteristischen Erscheinungen leicht beobachten. Der genauen Messung steht die Schwierigkeit entgegen, die fragliche, meist ziemlich hoch belegene Temperatur hinreichend gleichförmig und dauernd herzustellen, damit man sicher sein kann, dass das Thermometer und die Flüssigkeit die gleiche Temperatur besitzen.

Die Flüssigkeit wird in ein 2 bis 3 mm weites, 3 bis 4 cm langes Röhrchen eingeschlossen, das man zuerst in der Gestalt

Fig. 126 auszieht, durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen luftfrei zu $\frac{2}{3}$ mit der Flüssigkeit füllt und dann bei *a* abschmilzt.

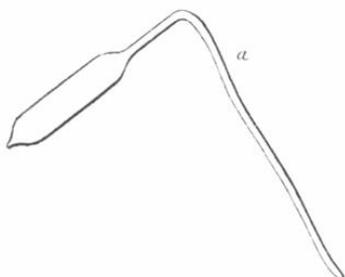


Fig. 126.

Zu diesem Zweck füllt man zunächst das Röhrchen fast vollständig mit Flüssigkeit, bringt diese durch eine untergestellte Flamme, oder ein Bad zum Sieden und lässt die gewünschte Menge wegkochen, wobei man das Ende der Kapillare in einen Vorrat derselben Flüssigkeit oder unter Quecksilber tauchen lässt. Hierauf entfernt man die Heizung und wartet ab, bis sich im Röhrchen ein Unterdruck herstellt, was sich am Steigen der Flüssigkeit in resp. des Quecksilbers in der Kapillare bemerkbar macht. In diesem Moment schmilzt man die Kapillare etwa bei *a*, oder noch näher am Röhrchen mit Hilfe einer kleinen Flamme ab.

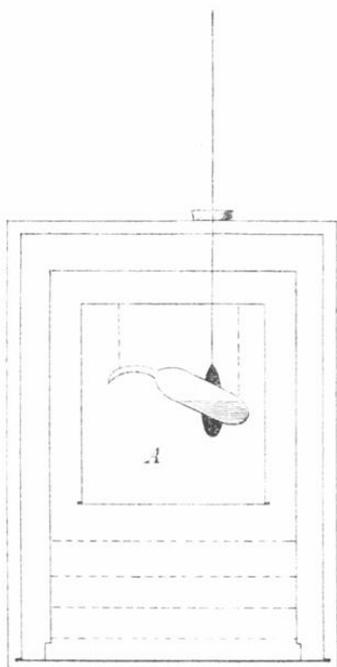


Fig. 127.

Hat man die Kapillare etwas dickwandig ausgezogen, so hält sie sehr hohe Drucke aus; auch die Röhre selbst braucht nicht sehr dickwandig zu sein, 0,7 mm sind völlig genügend. Man füllt mehrere Röhrchen, in denen man den von der Flüssigkeit erfüllten Bruchteil etwas verschieden, von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$, nimmt.

Die Erwärmung der Röhrchen erfolgt in einem Luftbade, Fig. 127, welches aus drei in einander gesetzten Kästen aus Eisen- oder Kupferblech besteht, die mit Fenstern aus Glimmer an gegenüberliegenden Seiten versehen sind, um die Beobachtung im Inneren zu gestatten. Der mittlere Kasten ist länger als der innere, und trägt unten einige Drahtnetze, welche eine bessere Verteilung der Heizgase und damit eine gleichförmigere Temperatur bedingen. Diese Beiden sind von einem dritten

Kasten umgeben, der aussen mit Asbestpappe bekleidet ist. Für den Luftwechsel sind auf dem oberen Boden einige mit Schiebern

verschlussbare Öffnungen vorgesehen, ausserdem sind übereinander liegende Dillen in den Kästen vorhanden, durch welche das Thermometer geht. Das Substanzröhrchen ist an zwei Drahtstaken im innersten Kasten befestigt. Geeignete Stopfen, die den höchsten Temperaturen widerstehen, lassen sich aus zusammengepresstem Asbest, den man vorher recht vollkommen mit Wasser oder Wasserglaslösung durchgeknetet hatte, herstellen.

Es ist wahrscheinlich, dass sich für den gleichen Zweck das von Loth. Meyer¹⁾ angegebene Luftbad gut wird anwenden lassen. Dieses besteht aus drei ineinander gesetzten Cylindern, welche durch einen ringförmigen Brenner geheizt werden, dessen Verbrennungsgase einen mehrfach auf- und absteigenden Weg gehen und den Raum gleichförmig umhüllen. Zur Beobachtung sind gleichfalls seitliche Glimmerfenster anzubringen. Auch könnte der Boden aus einer doppelten Glimmerplatte gemacht werden, durch welche mittelst geneigten Spiegels sowohl die Beleuchtung wie die Beobachtung erfolgt.

Sehr bequem wegen der leichten Regulierbarkeit und des geringen Raumbedarfs ist die Heizung durch einen stromdurchflossenen Draht. Auch die Temperaturmessung erfolgt sehr zweckmässig durch ein Thermoelement, dessen eine Lötstelle man direkt auf das Röhrchen wickelt.

Bei sehr genauen Messungen muss das Luftbad durch ein Flüssigkeitsbad ersetzt werden; das Röhrchen wird dann an einer horizontalen Achse befestigt und in langsame Rotation versetzt. Durch vorheriges Erhitzen des Röhrchens in einem Reagenzglas bis über die kritische Temperatur überzeugt man sich, ob es den erforderlichen Druck aushält. Wegen der unangenehmen Folgen einer Explosion im Flüssigkeitsbade schützt man sich beim Versuch durch vorgestellte dicke Glasplatten.

Man wiederholt die Beobachtung in dem gleichen Röhrchen einigemal bei aufsteigender und absteigender Temperatur, wobei man das Verschwinden des Meniskus, resp. das plötzliche Auftreten von Nebeln als Zeichen benutzt, und nimmt aus den Beobachtungen das Mittel; ebenso beobachtet man einige Röhrchen mit verschieden grosser Füllung.

Theoretisch gesprochen, sind diese Temperaturen nicht genau die kritische Temperatur, da die Flüssigkeit nur zufällig und ausnahmsweise in solcher Menge im Röhrchen vorhanden sein wird,

¹⁾ Ber. 16, 1087 (1883).

dass der Inhalt dem kritischen Volum entspricht; meist wird das Volum etwas grösser sein. Da aber bei der kritischen Temperatur die Isotherme in den Koordinaten von Druck p und Volum v die beistehende Gestalt Fig. 128 hat, wo die Tangente im kritischen Punkt

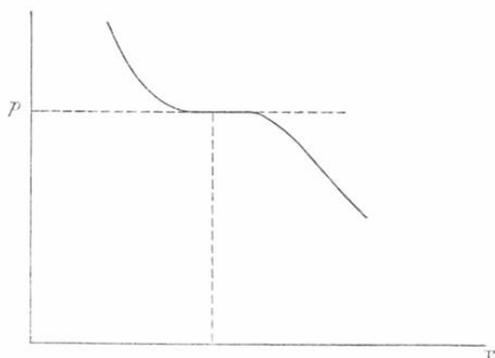


Fig. 128.

horizontal, d. h. parallel der Volumachse liegt, so sieht man, dass eine relativ bedeutende Änderung des Volums nur eine sehr geringe Änderung des Druckes bedingt, denn beim kritischen Punkt selbst ist $\frac{dp}{dv} = 0$, d. h.

die Änderung des Volums hat dort keinen Einfluss auf den Druck. Es genügt also eine annähernde Herstellung

des kritischen Volums, um den Fehler in der kritischen Temperatur auf einen sehr kleinen Betrag zu reduzieren. (Der Leser zeichne sich auf Grund der vorhandenen Angaben die kritische Isotherme, z. B. der Kohlensäure, und bestimme den Betrag des Fehlers).

Bei der Ablesung des Thermometers sind die S. 62 bis 67 gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen. Am besten dienen abgekürzte Thermometer von je 50° Umfang, die zum grössten Teil in dem Bade untergebracht sind.

Kritischer Druck. Die Bestimmung dieser Grösse ist bisher als sehr schwierig angesehen worden; das nachstehende Verfahren, welches von Altschul im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet worden ist¹⁾, macht die Messung bequemer, als die der kritischen Temperatur.

Von der mit Paraffinöl vollständig gefüllten kleinen Schraubenpumpe P , die aus einem eisernen Hohlkörper und einer durch eine Stopfbüchse gedichteten Schraube von gleichem Metall besteht, gehen zwei kupferne Kapillaren²⁾ aus, von denen eine zu dem mit Öl gefüllten Federmanometer M geht, die andere mit einer etwa 30 cm langen, etwa 1 mm weiten starkwandigen Glasröhre verbunden ist. Die Glasröhre ist zur Hälfte luftfrei mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; darauf kommt ein 10 cm langer

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **II**, 577 (1893).

²⁾ Metallkapillaren liefern Golaz, Paris, rue St. Jacques 282 und Berliner Werkzeugmaschinenfabrik vorm. L. Sentker, Müllerstr. 35.

Quecksilberfaden. Sie wird in ein mit der Kupferkapillare verlötetes Mundstück eingekittet, mit einer dünnwandigen Röhre von 1.5 bis 2 cm Weite umgeben, und in schräger Stellung betestigt.

Nun giebt man durch Zuschrauben der Pumpe einen Druck, welcher etwas unter dem mutmasslichen kritischen Werte liegt, und erhitzt die oberen 5 bis 7 cm der Röhre durch einen untergestellten Brenner. Nach einiger Zeit tritt Dampf auf. Man erhitzt noch etwas weiter, und erhöht langsam den Druck, indem man den Meniskus beobachtet. In dem Augenblicke, wo der kritische Druck erreicht ist, verschwindet der Meniskus, und vermindert man den Druck, so erscheint er beim kritischen Wert von neuem. Man kann den Versuch in kürzester Zeit viele Male wiederholen, und aus den Ablesungen das Mittel nehmen. Auf die Regelung der Temperatur braucht man keine Sorgfalt zu verwenden; ist die Spitze der Röhre nur oberhalb der kritischen Temperatur, so giebt es, da der untere Teil der Röhre kalt ist, notwendig an irgend einer Stelle genau die kritische Temperatur, und an dieser Stelle treten die fraglichen Erscheinungen auf. Ändert sich die Temperatur, so wandert diese Stelle in der Röhre an einen anderen Punkt, im übrigen bleiben alle Erscheinungen ungeändert.

Das Füllen und Einkitten der Röhre geschieht am bequemsten auf folgende Weise¹⁾. Die Röhre wird an dem einen Ende zu einer etwa 10 cm langen dünnen Kapillare ausgezogen, die über einer kleinen Flamme umgebogen wird; der Schnitttrand

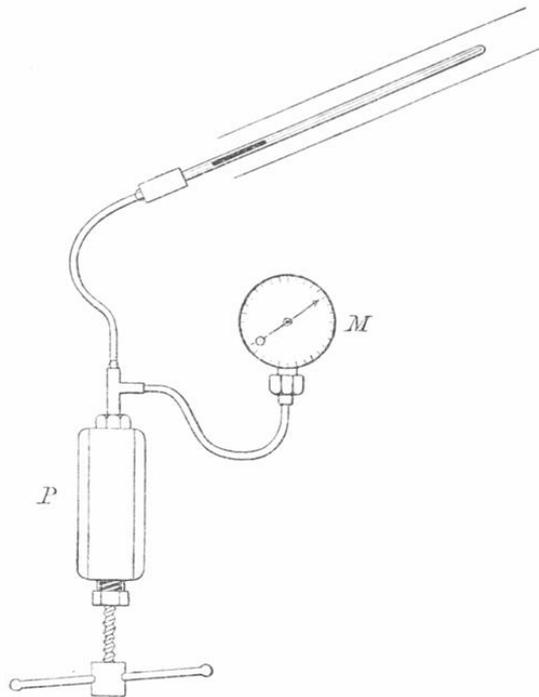


Fig. 129.

¹⁾ Vergl. auch Hulett, Zeitschr. physik. Chem. 28, 629 (1899).

des anderen Endes wird rund geschmolzen. Hierauf versieht man dieses Ende mit einem Mantel von Kitt (Siegelack, Kompoundmasse, Schellack-Kassiaöl), so dass das Rohr noch eben in das

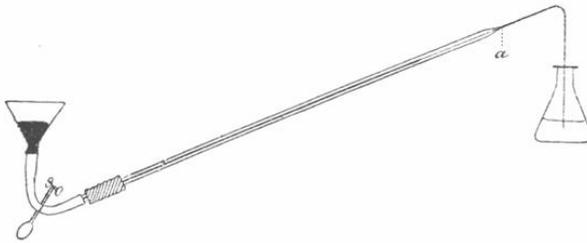


Fig. 130.

zunächst vollständig mit Quecksilber und saugt dann durch Senken des Quecksilbertrichters die zu untersuchende (frisch destillierte) Flüssigkeit langsam ins Rohr. Sobald die gewünschte

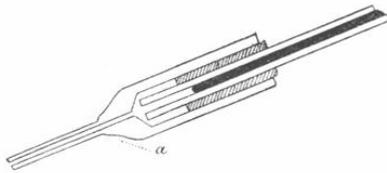


Fig. 131.

Menge aufgesaugt ist, schmilzt man die Röhre bei *a* ab, was leicht gelingt, da im Rohr Unterdruck herrscht. Wenn der Dampf sich vollständig kondensiert hat, löst man die Verbindung mit dem

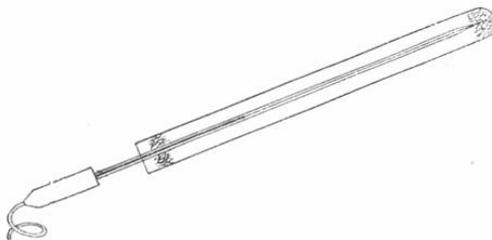


Fig. 132.

Gummischlauch und entfernt mittelst eines Platindrahtes oder eines Glasfadens etwa 1 cm der Quecksilbersäule. (Durch diese Luftsäule wird die Zerstörung des Lots zwischen Kupferkapillare und Mundstück durch austretendes Quecksilber vermieden). Man schiebt das so vorbereitete Rohr in das

Mundstück und bringt den Kitt durch vorsichtiges Erhitzen des Mundstücks (von *a* anfangend Fig. 131) zum Schmelzen. Das Innere des Mundstücks muss vorher durch Auswischen mit Fliesspapier vollständig von Paraffinöl befreit werden. Das Heizrohr (Fig. 132) ist oben geschlossen; das Kapillarrohr wird oben und unten durch Asbest vor direkter Berührung mit dem Heizrohr geschützt.

Mundstück passt. An der Mündung des Rohres bleibt hierbei ein etwa $\frac{1}{2}$ cm breiter Ring frei von Kitt. Hierauf füllt man das Rohr in der Fig. 130 angedeuteten Vorrichtung

zunächst vollständig mit Quecksilber und saugt dann durch Senken des Quecksilbertrichters die zu untersuchende (frisch destillierte) Flüssigkeit langsam ins Rohr. Sobald die gewünschte Menge aufgesaugt ist, schmilzt man die Röhre bei *a* ab, was leicht gelingt, da im Rohr Unterdruck herrscht. Wenn der Dampf sich vollständig kondensiert hat, löst man die Verbindung mit dem Gummischlauch und entfernt mittelst eines Platindrahtes oder eines Glasfadens etwa 1 cm der Quecksilbersäule.

(Durch diese Luftsäule wird die Zerstörung des Lots zwischen Kupferkapillare und Mundstück durch austretendes Quecksilber vermieden). Man schiebt das so vorbereitete Rohr in das Mundstück und bringt den Kitt durch vorsichtiges Erhitzen des Mundstücks (von *a* anfangend Fig. 131) zum Schmelzen. Das Innere des Mundstücks muss vorher durch Auswischen mit Fliesspapier vollständig von Paraffinöl befreit werden. Das Heizrohr (Fig. 132)

ist oben geschlossen; das Kapillarrohr wird oben und unten durch Asbest vor direkter Berührung mit dem Heizrohr geschützt.

Zur Bestimmung des kritischen Volums giebt es zur Zeit

kein einfaches Verfahren. Das sicherste ist, für eine Anzahl von Temperaturen in der Nähe der kritischen die zusammengehörigen Werte für die Dichte im flüssigen und im Dampfzustande zu bestimmen¹⁾. Trägt man diese Werte gegen die Temperatur in ein Koordinatensystem, so erhält man eine parabelähnliche Kurve, Fig. 133. Die Mittelwerte $m_1, m_2 \dots$ der zu jeder Temperatur gehörigen Dichten liegen erfahrungsmässig²⁾ sehr genau in einer geraden Linie, deren Durchschnitt k mit der Ordinate der kritischen Temperatur die kritische Dichte, den reziproken Wert des kritischen Volums ergibt.

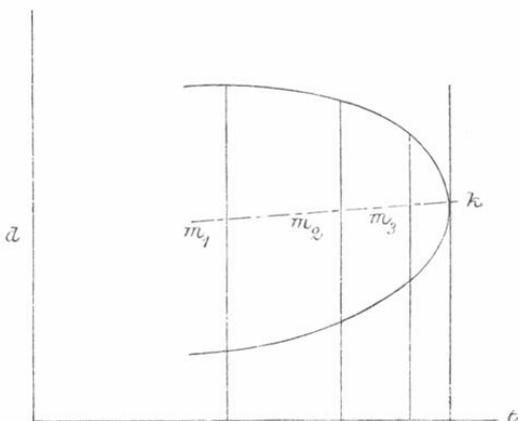


Fig. 133.

Zehntes Kapitel.

Kalorimetrische Arbeiten.

Allgemeines. Die bei chemischen oder physikalischen Vorgängen auftretenden oder verschwindenden Wärmemengen ergeben sich meist als Produkt der Temperaturänderung, welche der messende Apparat, das Kalorimeter, erfährt, und der Wärmekapazität desselben, und die Genauigkeit des Ergebnisses ist von der Genauigkeit jeder dieser beiden Grössen in gleicher Weise abhängig. Es nützt daher nichts, die Temperaturänderung mit grosser Genauigkeit zu messen, wenn die Wärmekapazität schlecht bekannt ist, und umgekehrt.

Über die Messung der Temperatur ist das vierte Kapitel nachzusehen. Für kalorimetrische Zwecke erweisen sich als am besten

¹⁾ Vergl. Young, Zeitschr. physik. Chem. 32, 181 (1900).

²⁾ E. Mathias, C. R. 115, 35 (1892).