universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Flüssigkeiten und Dämpfe. Allgemeines. Kritischer Zustand

urn:nbn:at:at-ubi:2-7843

Flüssigkeiten und Dämpfe. Allgemeines. Kritischer Zustand.

I. Allgemeines.

1) Wenn eine Flüssigkeit frei, d. h. unter dem Druck der Atmosphäre sich befindet und wenn ihr Wärme zugeführt wird, so steigt ihre Temperatur und sie beginnt an der Oberfläche zu verdampfen. Hat ihre Temperatur eine bestimmte, von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschiedene, Höhe erreicht, so findet diese Verdampfung lebhaft statt, die gesammte Flüssigkeit kommt in wallende Bewegung, die Dämpfe steigen nicht bloss von der freien Oberfläche und den Wänden des Gefässes, sondern auch aus dem Innern der Flüssigkeit auf und die Temperatur der Flüssigkeit steigt trotz weiterer Zufuhr von Wärme nicht weiter, die Flüssigkeit siedet. Man nennt diese Temperatur, die die Flüssigkeit dann besitzt, die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem Druck einer Atmosphäre oder auch schlechtweg die (normale) Siedetemperatur. Bringt man aber die Flüssigkeit in ein geschlossenes Gefäss, welches sie nicht vollständig ausfüllt und welches derart eingerichtet ist, dass man den Druck der Luft über der Flüssigkeit künstlich grösser oder kleiner als den Druck der Atmosphäre machen kann und führt man im Uebrigen der Flüssigkeit sowie vorher Wärme zu, so findet man, dass die Flüssigkeit bei einer ganz anderen Temperatur zum Sieden kommt.

Ist der Druck, der auf der Flüssigkeit lastet, kleiner als der einer Atmosphäre, so findet man, dass die Siedetemperatur niedriger ist als die normale, ist der Druck grösser, so findet man die Siedetemperatur höher als die normale. Die Siedetemperatur einer Flüssigkeit ist also keine an sich bestimmte Grösse, sondern sie hängt wesentlich ab von dem Druck, unter dem die Flüssigkeit steht. Für jeden Druck ist die Siedetemperatur eine andere. Die Dämpfe, die aus der Flüssigkeit aufsteigen, haben einen bestimmten Druck, der sich dadurch erkennen und bestimmen lässt, dass er einer Quecksilbersäule von bestimmter Höhe das Gleichgewicht hält. Je höher die Temperatur der Flüssigkeit steigt, desto grösser ist der Druck der Dämpfe, die aus ihr aufsteigen, und das Sieden einer Flüssigkeit findet dann statt, wenn der Druck der Dämpfe gleich dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck der Atmosphäre oder einem absichtlich hergestellten höheren oder niederen Druck ist.

2) Die Dämpfe, die mit ihrer Flüssigkeit in Berührung sind, nennt man gesättigte Dämpfe. Es hat also gesättigter Dampf bei jeder Temperatur einen bestimmten Druck, und dieser Druck steigt, wenn die Temperatur der Flüssigkeit und ihres Dampfes höher wird.

Der Druck eines gesättigten Dampfes ist zunächst ganz unabhängig von dem Volumen, welches er einnimmt, und darin unterscheidet sich ein gesättigter Dampf ganz wesentlich von einem Gas. Ein Gas besitzt, wenn es ein grösseres Volumen einnimmt, bei gleichbleibender Temperatur einen kleineren Druck. Gesättigter Dampf aber besitzt (bei einer und derselben Temperatur), ob er ein grösseres oder kleineres Volumen einnimmt, immer denselben Druck. Das beruht darauf, dass, wenn dem Dampf ein grösserer Raum zur Verfügung steht, sofort aus der Flüssigkeit eine neue Menge verdampft, so dass der Druck des gesättigten Dampfes wieder derselbe wird, wie vorher — einzig und allein ab-

hängig von der Temperatur. — Der eben erwähnte Unterschied zwischen einem Gas und gesättigten Dampf ist daher nur scheinbar vorhanden. Eine bestimmte unveränderliche Gewichtsmenge Gas hat zwar bei grösserem Volumen kleineren Druck. Der gesättigte Dampf aber besteht bei grösserem Volumen nicht aus derselben Gewichtsmenge Dampf, sondern aus einer grösseren, und bei kleinerem Volumen aus kleinerer Gewichtsmenge. Man kann natürlich auch bei einem Gase bewirken, dass es bei jedem Volumen, das es einnimmt, denselben Druck besitzt, wenn man eben die Gewichtsmenge des Gases so verändert, dass sie stets proportional dem Volumen ist.

3) Der gesättigte Dampf hat ferner bei jeder Temperatur ein bestimmtes specifisches Volumen, worunter man dasjenige Volumen versteht, welches die Gewichtseinheit (1 *kg*, 1 *gr*) des Dampfes einnimmt. Dieses specifische Volumen s ist also gleich dem gesammten Volumen V des Dampfes, dividirt durch sein Gesammtgewicht G, also

$$s = \frac{V}{G}.$$

Der reciproke Werth des specifischen Volumens ist die absolute Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes

$$\delta = \frac{G}{V}.$$

Das specifische Volumen s, sowie die Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes sind nun auch abhängig von der Temperatur, und es ist Aufgabe der experimentellen Untersuchung, diese Abhängigkeit zu bestimmen. Bei verschiedenen Temperaturen müsste, wenn der gesättigte Dampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz genügte, das specifische Volumen s und der Druck des gesättigten Dampfes P in der Beziehung stehen, dass

$$Ps = P's'$$

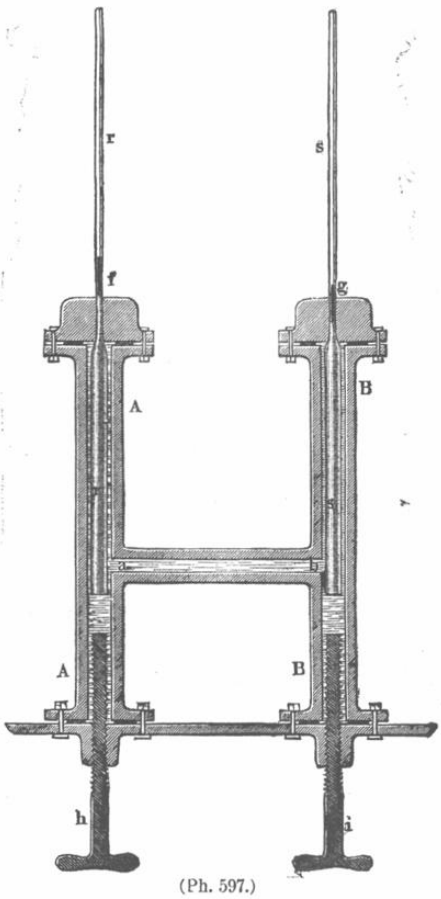
wäre, wo P, s sich auf eine Temperatur, P', s' sich auf eine andere Temperatur beziehen. Diese Gleichung zeigt sich im Allgemeinen nicht bestätigt, vielmehr sind die Abweichungen von ihr von derselben Grösse wie die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetz, und diese Abweichungen wachsen natürlich mit höherem Druck.

4) Wenn man gesättigten Dampf von seiner Flüssigkeit trennt und ihm nun ein grösseres Volumen giebt als er hatte, so muss jetzt der Druck des Dampfes sinken. Denn es kann eben nicht mehr Flüssigkeit verdampfen, um den Druck constant zu erhalten. Der Dampf ist dann ungesättigt und man sieht, dass ungesättigter Dampf bei derselben Temperatur immer einen kleineren oder höchstens gleichen Druck ausübt, wie gesättigter. Comprimirt man umgekehrt ungesättigten Dampf, so steigt sein Druck, aber er kann nicht weiter steigen, als bis zu dem Werthe, den der Druck des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur hat. Sowie dieser Druck erreicht ist und das Volumen weiter verkleinert wird, schlägt sich der Dampf als Flüssigkeit in Tropfen nieder. Man sieht, dass, wenn man Dampf im ungesättigten und gesättigten Zustand bei gleicher Temperatur zugleich ins Auge fasst, dass dann der grösste Druck, den der Dampf überhaupt annehmen oder ausüben kann, der Druck des gesättigten Dampfes ist. Man bezeichnet diesen daher auch als den Maximaldruck oder die Maximalspannung des Dampfes bei der bestimmten Temperatur. So lange ein Dampf noch ungesättigt ist, also seine Maximalspannung nicht erreicht hat, verhält er sich wie ein Gas insofern als sein Druck sich mit dem Volumen und der Temperatur zugleich ändert. Erst gesättigter Dampf hat einen Druck, der nur abhängt von der Temperatur, nicht vom Volumen.

II. Kritischer Zustand.

5) Wenn man so für eine Flüssigkeit den Druck ihres gesättigten Dampfes für immer höhere und höhere Temperaturen bestimmt, so kommt man schliesslich, wie zuerst CAGNIARD DE LA TOSER durch eine unerwartete Entdeckung gezeigt hat, bei jeder Flüssigkeit zu einer bestimmten Grenze, bei der die Möglichkeit dieser Bestimmung scheinbar aufhört.

CAGNIARD DE LA TOUR[1]) brachte nämlich Flüssigkeiten in eine Röhre, die er an beiden Enden zuschmolz, und liess die Röhre von der Flüssigkeit nur zum Theil einnehmen. Als er die Röhre erhitzte, kam die Flüssigkeit von selbst unter stets höheren Druck, den Druck ihres gesättigten Dampfes. Es blieb aber immer eine scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehen, ein Meniscus, welcher anzeigte, wie viel von dem ganzen Volumen von der Flüssigkeit, wie viel von ihrem Dampf eingenommen war. Als er jedoch die Röhre höher erhitzte, verschwand plötzlich bei einer gewissen Temperatur der Meniscus, die Flüssigkeit liess sich von dem Dampf nicht mehr unterscheiden, es war vielmehr die ganze Röhre von einer homogenen Masse ausgefüllt. Dies zeigte sich beim Aether bei der Temperatur 200°, beim Alkohol bei der Temperatur 259°, beim Schwefelkohlenstoff bei der Temperatur 275° und beim Wasser bei der Temperatur 362°. CAGNIARD DE LA TOUR schloss daraus, dass die Flüssigkeit bei dieser Temperatur in einen neuen Zustand gerathen sei, den man nach ihm den CAGNIARD DE LA TOUR'schen Zustand genannt hat. Sobald man die Röhre wieder abkühlt, erscheint der Meniscus wieder an der früheren Stelle.



(Ph. 597.)

6) Diese Beobachtung von CAGNIARD DE LA TOUR, die von DRION[2]) auch bei Chloräthyl und schwefliger Säure gemacht wurde, bei 110° und 240°, erfuhr eine wesentliche Aufklärung durch die Versuche, welche ANDREWS[3]) 1869 mit der Kohlensäure anstellte. Nachdem schon THILORIER[4]) gezeigt hatte, dass flüssige Kohlensäure zwischen 0° und 20° sich viermal so stark ausdehnt, wie gasförmige Kohlensäure zwischen denselben Temperaturen, unternahm ANDREWS eine sorgfältige Untersuchung der Abhängigkeit des Volumens von gasförmiger und flüssiger Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen, d. h. er bestimmte die Iso-

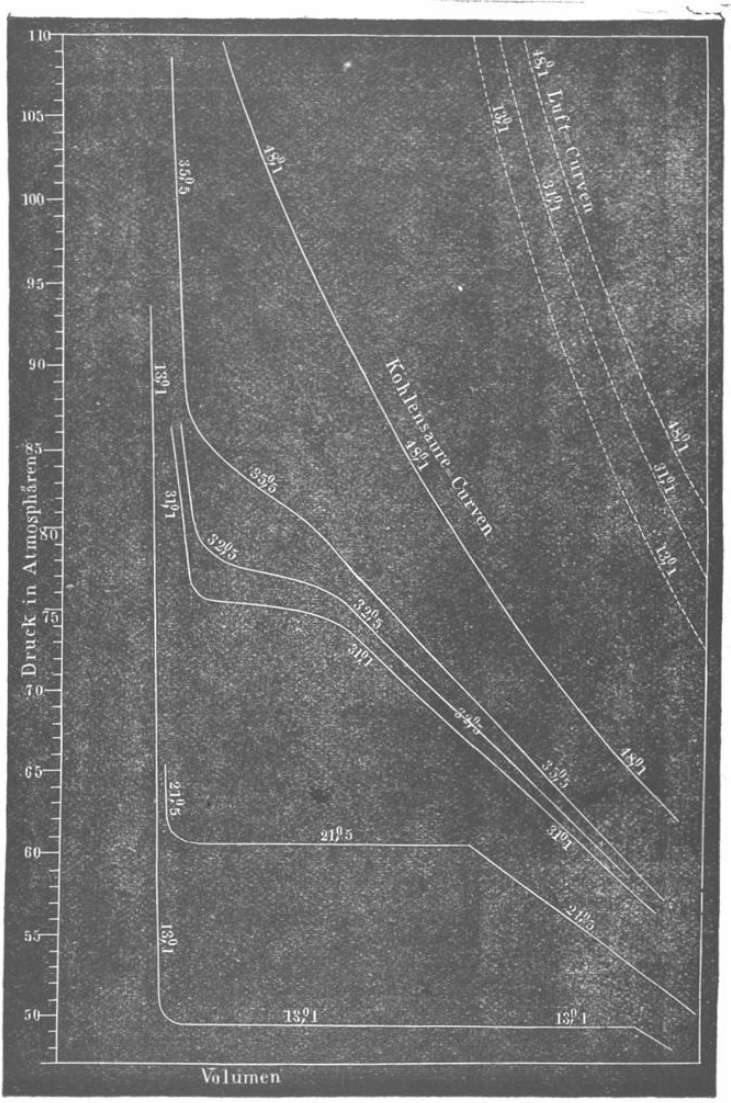
[1]) CAGNIARD DE LA TOUR, Ann. chim. phys. (2) 21, pag. 127. 1822; 22, pag. 140. 1823.

[2]) DRION, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 5. 1859.

[3]) ANDREWS, Phil. Trans. 159 II, pag. 583. 1869; POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 64. 1871; ferner: Phil. Trans. 166, pag. 411. 1870; 178 A., pag. 45. 1887.

[4]) THILORIER, Ann. chim. phys. (2) 40, pag. 427. 1835.

thermen der Kohlensäure im gasförmigen und flüssigen Zustand. Sein Apparat ist in Fig. 597 in der Hauptsache dargestellt. In einer oben geschlossenen capillaren Röhre *r* befindet sich die Kohlensäure, in der anderen *s* Luft, deren Zusammendrückung als Maass für den Druck dient. Die Capillaren setzen sich unten fort in Erweiterungen und gehen durch Flanschen in zwei starke Kupferrohre, *A*



(Ph .598.)

und *B*, welche durch eine Röhre *ab* mit einander verbunden sind. Durch den Druck von Wasser, welches unten in *ABab* sich befindet und durch die Schrauben *h*, *i* gepresst wird, wird vermittelst der Quecksilberfaden *f* und *g* einerseits die Kohlensäure, andererseits die Luft zusammengepresst. Das Volumen der capillaren Röhren ist genau ausgemessen. Man findet so, indem man das ganze System auf constanter Temperatur hält und für die Luft das MARIOTTE'sche Gesetz als gültig annimmt (resp. die Abweichungen davon in Rechnung zieht), die Drucke und Temperaturen und aus dem gemessenen Volumen bei *r* das entsprechende

Volumen der Kohlensäure. Der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen ist von ANDREWS auch graphisch gegeben worden. Er experimentirte bei den Temperaturen 17·1°, 21·5°, 31·1°, 32·5°, 33·5°, 48·1° und fand den in Fig. 598 gezeichneten Verlauf. Der geradlinige Theil in der Mitte der unteren Curven giebt die Volumenabnahme während der Verflüssigung bei constantem Druck. Dieser geradlinige Theil wird bei höheren Temperaturen immer kleiner und verschwindet endlich vollständig. Bei 33·5° findet ein vollkommen continuirlicher Uebergang der Volumina vom gasförmigen zum flüssigen Theil statt.

7) Diejenige Isotherme, bei welcher der geradlinige Theil gerade verschwunden ist, bezeichnete ANDREWS als die kritische Isotherme. Die ihr entsprechende Temperatur als die kritische Temperatur. Er nahm an, und alle späteren Beobachter nahmen ohne Weiteres dasselbe an, dass die kritische Temperatur zugleich diejenige ist, bei welcher in der CAGNIARD-LA TOUR'schen Röhre der Meniscus verschwindet. In der That liegen die auf die eine oder die andere Weise bestimmten Temperaturen nahe bei einander. Ob sie zusammenfallen, ist eine Frage, die weiter unten erörtert werden wird.

Die kritische Temperatur ist nun nach ANDREWS diejenige Grenztemperatur, bei welcher ein Unterschied zwischen dem gasförmigen Zustand und dem dampfförmigen eintritt. Unterhalb der kritischen Temperatur kann gasförmige Materie durch genügende Erhöhung des Druckes stets verflüssigt werden, so dass eine direkte fortschreitende Condensation sichtbar ist. Bei diesen Temperaturen wird also die gasförmige Substanz zweckmässig als Dampf bezeichnet. Oberhalb der kritischen Temperatur lässt sich aber eine gasförmige Substanz durch noch so hohe Drucke nicht fortschreitend condensiren. Die Substanz behält immer ihr homogenes Aussehen und Verhalten, sie ist und bleibt ein Gas. Es ist in diesen Sätzen absichtlich immer von einer fortschreitenden Condensation, von fortschreitender Verflüssigung bei Erhöhung des Druckes und Verkleinerung des Volumens gesprochen. Denn es giebt noch eine andere Art der Verflüssigung, die continuirliche, bei welcher aber die Substanz in ihrer ganzen Masse aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeführt wird, ohne dass je eine partielle Condensation, eine fortschreitende Condensation stattfindet (s. unten).

8) Dämpfe, gesättigte und ungesättigte, können also durch Zufuhr von Wärme nicht auf jede beliebige hohe Temperatur gebracht werden. Sobald die Temperatur über die kritische gestiegen ist, ist der Dampf kein Dampf mehr, er hat die Eigenschaft der fortschreitenden Condensation bei genügend hohem Druck und Verkleinerung des Volumens verloren. Da nun gesättigte Dämpfe immer den höchsten Druck bei der betreffenden Temperatur besitzen, so folgt daraus, dass der Druck eines Dampfes bei steigender Temperatur nicht immer weiter steigen kann, sondern nur bis zu einer Grenze. Der allerhöchste Druck, den gesättigter Dampf annehmen kann, ist derjenige, den er bei der kritischen Temperatur besitzt. Denn darüber hinaus giebt es keinen gesättigten Dampf mehr. Diesen höchsten Druck gesättigten Dampfes nennt man den kritischen Druck. Der kritische Druck ist der Druck gesättigten Dampfes bei der kritischen Temperatur. Da diejenige Temperatur, bei welcher der gesättigte Dampf einen bestimmten Druck besitzt, auch als die dem Druck entsprechende Siedetemperatur bezeichnet wird, so folgt, dass die Siedetemperatur, die dem kritischen Druck entspricht, die kritische Temperatur ist. Eine höhere Siedetemperatur als diese kann aber eine Flüssigkeit nicht besitzen. Denn oberhalb derselben giebt es ja keine Flüssigkeit mehr. Deshalb bezeichnet man die kritische Temperatur auch als die absolute Siedetemperatur.

9) Wenn man ferner untersucht, welches Volumen die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes (etwa 1 *gr*) bei verschiedenen Temperaturen (also auch Drucken) annimmt, so findet man, dass dieses Volumen stetig abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Das Volumen (etwa in *ccm*), welches die Gewichtseinheit (1 *gr*) einnimmt, bezeichnet man, wie erwähnt, als das specifische Volumen des gesättigten Dampfes s. Es nimmt also s mit wachsender Temperatur immer ab und den kleinsten Werth erlangt s für die kritische Temperatur. Dort ist der gesättigte Dampf am meisten zusammengedrückt. Man bezeichnet das specifische Volumen gesättigten Dampfes einer Substanz bei der kritischen Temperatur (und daher beim kritischen Druck) als das kritische Volumen φ. Untersucht man nicht das Volumen, welches 1 *gr* des Dampfes der Substanz einnimmt, sondern das Volumen, welches das Molekulargewicht (1 Grammolekül) einnimmt, untersucht man also das Molekularvolumen, so findet man ebenso, dass gesättigter Dampf ein um so kleineres Molekularvolumen besitzt, je höher die Temperatur ist und dass das kleinste Molekularvolumen der Substanz im gesättigten Dampfzustand bei der kritischen Temperatur vorhanden ist. Man bezeichnet dieses als das kritische Molekularvolumen. Ursprünglich ist das specifische Volumen s eines gesättigten Dampfes, also auch das kritische Volumen φ in *ccm* pro 1 *gr* Substanz ausgedrückt. Man kann aber auch — und thut dies oft — es so ausdrücken, dass man als Einheit des Volumens nicht 1 *ccm*, sondern dasjenige Volumen nimmt, welches derselbe Dampf (ungesättigt) bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt, wenn wieder 1 *gr* zu Grunde gelegt wird.

Während das specifische Volumen gesättigten Dampfes s stets abnimmt, bis zur kritischen Temperatur, nimmt sein reciproker Werth, d. h. die Dichte δ (bezogen auf Wasser) fortwährend zu. Die Dichte gesättigten Dampfes ist also am grössten bei der kritischen Temperatur. Da man die Dichten der gasförmigen Körper gewöhnlich nicht auf Wasser, sondern auf Luft oder Wasserstoff als Einheit bezieht (Dampfdichte eines Dampfes von bestimmtem Druck, Temperatur, Volumen ist das Verhältniss des Gewichts des in diesem Volumen enthaltenen Dampfes zu dem Gewicht der Luft (oder des Wasserstoffs), welche in demselben Volumen bei demselben Druck und derselben Temperatur enthalten wären), so kann man aus der absoluten Dichte δ des gesättigten Dampfes leicht die Dampfdichte l (bezogen auf Luft) oder λ (bezogen auf H) berechnen. Die (absolute) Dichte δ eines Dampfes hat bei der kritischen Temperatur den grössten Werth und heisst dort die kritische Dichte.

Das Verhältniss der kritischen Temperatur ϑ zum kritischen Druck π bezeichnet Guye[1]) als kritischen Coëfficienten $k = \frac{\vartheta}{\pi}$ und bringt ihn in Beziehung zur Molekularrefraction.

Während das specifische Volumen s des gesättigten Dampfes fortwährend abnimmt bei steigender Temperatur, nimmt umgekehrt das specifische Volumen σ der Flüssigkeit, welche unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes steht, fortwährend zu mit steigender Temperatur, da die Ausdehnung, welche die Flüssigkeit durch Erhöhung der Temperatur erfährt, weit grösser ist, als die Compression, welche sie durch die Erhöhung des Drucks erfährt. Bei der kritischen Temperatur wird σ gleich s, Flüssigkeit und Dampf werden am kritischen Punkt identisch.

---

[1]) Guye, Arch. de Gen. (3) 23, pag. 197. 1890; s. Heilborn, Arch. de Gen. (3) 26, pag. 9, 127. 1891; Beibl. 16, pag. 410.

Den kritischen Zustand fand ANDREWS nicht blos bei der Kohlensäure, sondern auch bei Stickoxydul, Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak, Aether, Schwefelkohlenstoff, und schloss daraus, dass es eine allgemeine Eigenschaft der Flüssigkeiten sei, einen solchen kritischen Zustand zu besitzen.

III. Auffassung der kritischen Eigenschaften durch VAN DER WAALS u. A.

10) Aus dieser Allgemeinheit der kritischen Eigenschaften hat dann VAN DER WAALS[1]) geschlossen, dass die Eigenschaften der Gase und die der Flüssigkeiten continuirlich in einander übergehen. In der That kann man ein Gas vollständig zu einer Flüssigkeit verdichten, ohne jemals einen Tropfen zu condensiren. Bringt man nämlich das Gas zuerst auf eine Temperatur, welche oberhalb der kritischen ist und setzt es dort einem starken Druck aus, so bleibt das Gas immer Gas, da es eben oberhalb der kritischen Temperatur ist. Ist der angewendete Druck gross genug, so kann man nun die Substanz (verdichtetes Gas) unter demselben Druck abkühlen bis unter die kritische Temperatur. Dann ist aus der Substanz zweifellos eine Flüssigkeit geworden, ohne dass sich je ein Tropfen condensirt hat. Ebenso kann man umgekehrt eine Flüssigkeit in ein Gas verwandeln, ohne je einen Tropfen Flüssigkeit zu verdampfen.

Durch diese Auffassung kam VAN DER WAALS dazu, seine Gleichung (s. Bd. I, pag. 520)

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

welche zunächst für ein Gas die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz darstellen sollte, als auch für die Flüssigkeit als gültig zu betrachten. Die durch diese Gleichung dargestellten Curven entsprechen den Isothermen von ANDREWS oberhalb der kritischen Temperatur unmittelbar. Unterhalb der kritischen Temperatur entsprechen sie ihnen zum Theil, insofern sie wohl den Zustand der ungesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit, aber nicht den Zustand der Verdampfung selbst angeben (s. o. pag. 492). Aus den Constanten a und b lassen sich direkt die kritischen Constanten ϑ, π, φ bestimmen und umgekehrt. Es wird nämlich

$$\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}, \quad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \quad \varphi = 3b,$$

wie oben pag. 491 entwickelt wurde.

11) Die Auffassung von ANDREWS und VAN DER WAALS über die kritische Temperatur als Grenztemperatur ist aber vielfach bezweifelt worden.

Insbesondere ist zunächst das Auftreten und Verschwinden des Meniscus scheinbar einfach erklärt worden. RAMSAY[2]) und unabhängig davon JAMIN[3]) erinnern daran, dass, wie oben erwähnt, bei steigender Temperatur die Dichte der Flüssigkeit stets abnimmt, die Dichte des Dampfes stets zunimmt. Der Meniscus bildet sich nur durch die Differenz der Dichten der beiden an einander grenzenden Flüssigkeiten. Folglich zeigt das Verschwinden des Meniscus nur die Gleichheit der Dichten an, giebt aber kein Anzeichen eines besonderen Zustandes der Materie, oder einer in der Natur der Substanz liegenden Grenzeigenthümlichkeit. Diese auf den ersten Blick sehr bestechende Auffassung ist aber falsch. Denn danach müsste, wie CAILLETET und COLARDEAU[4]) ausführen,

---

[1]) VAN DER WAALS, Continuität, Leipzig 1881.

[2]) RAMSAY, Phil. mag. (5) 16, pag. 118. 1883.

[3]) JAMIN, Compt. rend. 96, pag. 1448. 1883; 97, pag. 10. 1883.

[4]) CAILLETET und COLARDEAU, Journ. de Phys. (2) 8, pag. 389. 1889; Phys. Revue 1, pag. 1. 1892.

bei weiterer Zunahme des Druckes die Flüssigkeit oben in dem Rohre, der Dampf unten erscheinen, was niemals beobachtet wurde. Auch die Einwände von WROBLEWSKI[1]) gegen die ANDREWS'sche Auffassung sind nichts weniger als stichhaltig, wie STOLETOW[2]) in einer interessanten kritischen Arbeit ausführlich gezeigt hat. Unter den Experimenten von CAILLETET und COLARDEAU ist eines, welches besondere Beachtung erheischt. Sie brachten nämlich in ein *O*-förmiges Rohr in den unteren Theil Schwefelsäure und comprimirten darüber Kohlensäure. Die Schwefelsäure stand in beiden Schenkeln gleich hoch. Als sie dann in dem einen Schenkel durch Abkühlung eine Schicht flüssiger Kohlensäure erzeugten (wobei natürlich eine Niveaudifferenz in der Schwefelsäure entstand) und diese nun langsam erwärmten bis zur kritischen Temperatur, so verschwand diese Niveaudifferenz nicht vollständig, sondern es blieb auf der Seite der vergasten Flüssigkeit immer noch ein höherer Druck von 4 *mm* übrig. Wenn diese Beobachtung nicht auf secundären Ursachen beruht, so sagt sie aus, dass die Dichtigkeit der bis zur kritischen Temperatur erhitzten Flüssigkeit noch etwas grösser ist, als die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes. Indess zeigt STOLETOW (l. c.), dass gerade bei den Fragen nach der Dichtigkeit kleine Temperaturschwankungen von grossem Einfluss sind. Uebrigens würde auch der Annahme nichts im Wege stehen, dass gesättigter Dampf in der Nähe der kritischen Temperatur aus einer grossen Zahl von doppelten und mehrfachen Molekülen besteht. Es ist das die Anschauung von RAMSAY[3]) und DE HEEN, der behauptet, dass oberhalb der kritischen Temperatur noch gasogene und liquidogene Moleküle vorhanden sein müssen[4]). Weitere Einwände von CAILLETET und COLARDEAU s. unten.

IV. Methoden zur Bestimmung der kritischen Constanten.

12) Zur Bestimmung der kritischen Temperatur und Substanz haben wir zunächst die beiden Methoden, von denen die erste, die von CAGNIARD LATOUR angewendet wurde, auf der Beobachtang des Verschwindens des Meniscus beruht, während die zweite, von ANDREWS angewendete, diejenige unter den Isothermen heraussucht, bei welchen der geradlinige Theil derselben gerade verschwunden ist.

Die Frage, ob die von ANDREWS durch Beobachtung der Isothermen bestimmte kritische Temperatur übereinstimmt mit der auf optischem Wege durch Beobachtung des Verschwindens des Meniscus bestimmten, ist verschiedentlich verneint worden[5]). Jedenfalls handelt es sich bei beiden Beobachtungsmethoden nur um geringe Unterschiede. Nach GALITZINE (l. c.) indessen sollen sehr bedeutende Unterschiede auftreten[6]).

Bei der optischen Methode muss die Temperatur, bei der der Menicsus gerade verschwindet oder wiedererscheint, etwas unterhalb der kritischen Temperatur liegen, da ein gewisser Dichtigkeitsunterschied zwischen Flüssigkeit

---

[1]) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 29, pag. 428. 1886.

[2]) STOLETOW, Phys. Revue (2), pag. 44. 1892.

[3]) RAMSAY, Proc. Roy. Soc. 31, pag. 194. 1880.

[4]) Weiteres über die Versuche von CAILLETET u. COLARDEAU, s. DE HEEN, Bull. Ac. Belge (3) 24, pag. 96. 1892. — P. GERBER, Progr. der Realschule zu Stargard 1893. — BATTELLI, Nuovo Cim. (3) 33, pag. 22, 57. 1893.

[5]) GALITZINE, Journ. de russ. phys. chem. Ges. (22) 2, pag. 265. 1890; WIED. Ann. 50, pag. 521. 1893; Journ. de Phys. (3) 1, pag. 474. 1892. — s. STOLETOW, l. c., ferner BATTELLI, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 400. 1893.

[6]) S. a. DE HEEN, Bull. Ac. Belge (3) 24, pag. 96. 1892.

und Dampf nothwendig ist, um den Schwellenwerth des Auges zu überwinden. Nach der Isothermenmethode ist die ganz genaue Bestimmung der kritischen Temperatur deswegen schwierig, weil ihr Kennzeichen das continuirliche Verlaufen der kritischen Isotherme ist, in welcher der geradlinige Theil vollständig verschwunden ist. Da der geradlinige Theil aber bei den in der Nähe der kritischen Isotherme, aber unterhalb derselben gelegenen Curven schon sehr klein ist, so ist dadurch ein wirklich scharfes Erkennen, welches die kritische Isotherme ist, sehr erschwert.

Im Allgemeinen aber ist die Bestimmung der kritischen Temperatur nach der Isothermenmethode jedenfalls bedeutend sicherer, als die nach der optischen Methode[1]).

13) Eine dritte Methode, um die kritische Temperatur und auch den kritischen Druck von Substanzen zu finden, haben CAILLETET und COLARDEAU[2]) angegeben. Wenn man nämlich eine Röhre mit Flüssigkeit zum Theil füllt und bei Erhöhung der Temperatur stets den Druck des gesättigten Dampfes misst, so erhält man immer dieselbe Curve, die Dampfspannungscurve, wie viel von dem Volumen der Röhre auch von Flüssigkeit eingenommen wird, vorausgesetzt nur, dass in der Röhre nicht etwa bloss Flüssigkeit, oder bloss Dampf vorhanden ist. Kommt man nun zum kritischen Punkt, so hat man als Dampfspannung den kritischen Druck. In diesem Moment verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in Dampf. Geht man nun mit der Erhitzung weiter, so zeigt sich, wie CAILLETET und COLARDEAU beobachteten, dass die Curve, welche die Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur angiebt, von diesem Punkte aus verschieden verläuft, je nachdem die Flüssigkeitsmenge vor Erreichung des kritischen Punktes grösser oder kleiner war, dass also von diesem Punkte aus die Druckcurven sich fächerartig ausbreiten. CAILLETET und COLARDEAU behaupten, das wäre nicht möglich, wenn wirklich die ANDREWS'sche Vorstellung richtig wäre, dass oberhalb des kritischen Punktes keine Flüssigkeit mehr vorhanden wäre. Vielmehr schliessen sie daraus, dass oberhalb der kritischen Temperatur auch noch Flüssigkeit vorhanden ist, die verdampft. Zunächst nun ist dieser Schluss nicht logisch. Denn wenn auch oberhalb der kritischen Temperatur Verdampfung eintreten würde, so würde der Dampfdruck auch wieder unabhängig vom Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes sein. Zweitens aber sieht man, dass gerade umgekehrt diese Beobachtung einen Beweis für die ANDREWS'sche Annahme bildet. War nämlich vor Erreichung der kritischen Temperatur das Volumen der Flüssigkeit das erste Mal grösser als das zweite Mal, so war auch die Menge der angewendeten Substanz das erste Mal grösser als das zweite Mal. Bei Ueberschreitung der kritischen Temperatur haben wir nun ungesättigten Dampf, welcher immer dasselbe Volumen einnimmt. Je grösser aber in gleichem Raum die Menge ungesättigten Dampfes ist, desto grösser ist der Druck. Also ist die Erscheinung, die CAILLETET und COLARDEAU beobachtet haben, direkt ein Beweis dafür, dass der Dampf über der kritischen Temperatur ungesättigt, nicht wie sie annehmen, gesättigt ist. Aus ihrer Beobachtung haben CAILLETET und COLARDEAU ein Mittel entnommen, um die kritische Temperatur und den kritischen Druck von Substanzen zu bestimmen. Sie brauchten eben nur bei verschiedenen Füllungen

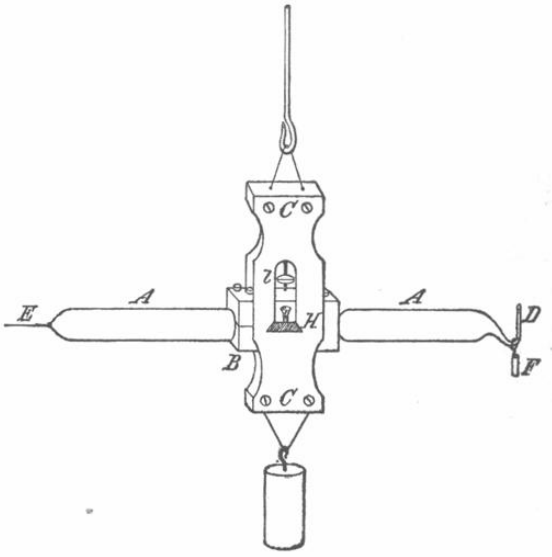
---

[1]) PELLAT, Journ. de phys. (3) 1, pag. 225. 1890. — ZAMBIASI, Rend. Linc. (5) 1, pag. 423. 1892; 2, pag. 21. 1893; Beibl. 7, pag. 635.

[2]) CAILLETET und COLARDEAU, Journ. de phys. (2) 10, pag. 233. 1891; Phys. Revue 1, pag. 14. 1892.

des Rohrs die Dampfdruckcurve zu bestimmen und zu untersuchen, von welchem Punkte aus die Curven auseinandergehen. So bestimmten sie die kritische Temperatur und den kritischen Druck für Wasser. Nach GRIMALDI[1]) allerdings, der die Versuche bei Kohlensäure anstellte, soll diese Methode bis auf 5° unsichere Werthe ergeben.

14) Eine vierte Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur hat NADEJDINE[2]) angewandt, welche von besonderem Werth ist für Substanzen, welche an sich gefärbt und dunkel sind, oder welche Glas angreifen. Da nämlich bei der kritischen Temperatur das specifische Volumen der Flüssigkeit gleich dem des Dampfes ist, so construirte NADEJDINE einen Apparat, Differentialdensimeter genannt, welcher diese Gleichheit zu constatiren und dadurch die kritische Temperatur zu bestimmen gestattet. Der Apparat besteht, wie Fig. 599 zeigt, aus einer Röhre *AA* aus Metall oder Glas, welche in die Klammer *B* eingesetzt ist, die selbst auf einer Schneide beweglich ist. Die Röhre ist für sich im Gleichgewicht auf der Schneide, wenn sie leer ist, resp. das Gleichgewicht wird durch passendes Gewichte *F* hervorgebracht. Die Röhre wird dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zum Theil gefüllt und im Luftbad erhitzt. Die Flüssigkeit dehnt sich zunächst aus und entwickelt Dampf, sobald aber die kritische Temperatur erreicht ist, ist der ganze Raum von homogener Substanz erfüllt und die Röhre muss wie der ins Gleichgewicht kommen. Man soll so die kritische Temperatur auf 0·5° genau bestimmen können. In diesem Apparat untersuchte NADEJDINE Untersalpetersäure, Brom, Jod, Wasser.



(Ph. 599.)

15) Während die Messung der kritischen Temperatur nach der einen oder anderen der angegebenen Methoden[3]) leicht und genau zu bestimmen ist und in der That die verschiedenen Beobachter, wenn sie nur mit reinen Substanzen gearbeitet haben, nicht sehr differente Werthe für ϑ erhalten haben, ist die Messung des kritischen Drucks schon mit grösseren Unsicherheiten behaftet. Diese Unsicherheiten beruhen zum einen Theile auf der Schwierigkeit, die überhaupt die Messung hoher Drucke in sich hat. Wenn man, wie es meistens geschieht, die Drucke durch die Compression von Luft oder Stickstoff misst, so kommt es eben darauf an, dass die Abweichungen der Luft resp. des Stickstoffs vom MARIOTTE'schen Gesetz genau bekannt sind. Da das jetzt namentlich

[1]) GRIMALDI, Rend. Acc. di Roma (5) 1, pag. 79. 1892; Beibl. 16, pag. 347.

[2]) NADEJDINE, Mel. Phys. et Chim. tirés du Bull. de St. Petersbourg 12, pag. 299. 1885; Beibl. 9, pag. 721.

[3]) S. auch Sir W. THOMSON, Nat. 23. pag. 87. 1880; Beibl. 5, pag. 348.

durch die Versuche von AMAGAT der Fall ist, so sind die weiteren Schwierigkeiten bei der Druckmessung die, dass erstens der zu untersuchende Dampfraum vollkommen luftfrei ist, und dass zweitens die benutzte Substanz vollkommen rein sei. Alle Beimischungen fremder Substanzen zeigen sich schädlich, sowie schon bei der Bestimmung des normalen Siedepunkts, so noch viel mehr bei der Bestimmung der kritischen Temperatur, und in noch viel höherem Maasse, wie schon REGNAULT gezeigt hat, bei der Bestimmung der Dampfdrucke, speciell des kritischen Druckes. PICTET[1]) hat die Bestimmung der kritischen Temperatur direkt als ein Reagenz auf die Reinheit der Substanz benutzt. Aus den angeführten Gründen weichen die kritischen Drucke, wie sie von verschiedenen Beobachtern bei (angeblich) derselben Substanz gemessen wurden, zum Theil sehr erheblich von einander ab.

16) Am schwierigsten ist die Bestimmung des kritischen Volumens der Substanzen und damit der kritischen Dichte, und zwar deswegen, weil in der Nähe der kritischen Temperatur das specifische Volumen des Dampfes stark abnimmt, das der Flüssigkeit stark zunimmt. Beobachtet man in der Weise von CAGNIARD LA TOUR, so ist durchaus nicht immer das Volumen der Röhre im Moment des Verschwindens des Meniscus gleich dem kritischen Volumen (nicht pro Gewichtseinheit, sondern für die vorhandene Menge Substanz)[2]). Angenähert ist das nur dann der Fall, wenn der Meniscus ungefähr in der Mitte der Röhre verschwindet. Die Unsicherheiten, die in der Bestimmung des kritischen Volumens φ bestehen, machen sich bei der Isothermenmethode ebenso oder noch stärker fühlbar, weil man nicht mit Sicherheit auf der kritischen Isotherme den Punkt angeben kann, welche der kritische Punkt ist, und weil sich die Volumina in dessen Nähe sehr stark ändern. Es kommt auch dazu, dass die Wirkung der Schwere sich beim kritischen Punkt geltend macht[3]). Ein Hilfsmittel, um dieser Schwierigkeit zu entgehen, hat MATHIAS[4]) angegeben. Er hatte nämlich mit CAILLETET[5]) zusammen beobachtet, dass, wenn man die beobachteten Dichtigkeiten der Flüssigkeiten einerseits und des gesättigten Dampfes andererseits in ein Coordinatensystem einträgt, dessen Abscissen die Temperaturen und dessen Ordinaten eben diese Dichtigkeiten sind, dass man dann zwei Curven erhält, welche gehörig verlängert natürlich am kritischen Punkt in einander übergehen, und welche sich als zwei Stücke einer Parabel erweisen. Dies ist auch von AMAGAT[6]) bei seinen Versuchen mit Kohlensäure bestätigt worden. Zeichnet man nun alle Durchmesser dieser Parabel, indem man die Ordinaten zwischen den beiden Zweigen halbirt, so kommt man durch den Scheitel der Parabel, und dieser ist dann der kritische Punkt, sein Ordinatenwerth ist die kritische Dichte. Eine Bestätigung dieses »Durchmessergesetzes« fand auch S. YOUNG[7]).

V. Beobachtungen der kritischen Constanten. Resultate.

17) Nach der Entdeckung des kritischen Zustandes durch CAGNIARD DE LA TOUR und ANDREWS wurden zunächst einige wenige Substanzen gelegentlich oder direkt auf ihre kritischen Constanten untersucht. Die hauptsächliche Bereicherung

[1]) s. ALTSCHUL, Verh. der phys. Ges. Berlin 14, No. 1, pag. 1.
[2]) Siehe STOLETOW, l. c., pag. 71.
[3]) GOUY, Compt. rend. 115, pag. 720. 1891.
[4]) MATHIAS, Compt. rend. 115, pag. 35. 1890.
[5]) CAILLETET und MATHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 548. 2886.
[6]) AMAGAT, Compt. rend. 114, pag. 1093 u. 1322. 1892; Phys. Revue 2, pag. 33. 1892.
[7]) S. YOUNG, Phil. mag. (5) 34, pag. 503, 507. 1890.

unserer Kenntnisse rührt aber von einer Reihe von russischen Forschern her, die unter dem Einfluss von AVENARIUS diese Messungen sehr ausdehnten.

Vorher wurden einige wenige Constanten in einem einfachen Apparat von LADENRURG[1]) bestimmt, nämlich die kritische Temperatur für schweflige Säure, SO_2, zu 157—161°, die von Chlor zu 148°, und die von Aethyläther zu 196°.

ANSDELL[2]), der mit dem CAILLETET'schen Apparat die Verflüssigung einiger Substanzen und ihre Dampfspannungen untersuchte, bestimmte die kritischen Temperaturen und Drucke für Acetylen und Chlorwasserstoffsäure. Ebenso bestimmten HANNAY und HOGARTH[3]) einerseits und RAMSAY[4]) sowie DEWAR[5]) und VAN DER WAALS[6]) andererseits einige kritische Punkte.

18) Die Reihe der russischen Forscher beginnt mit AVENARIUS[7]) und SAJOTSCHEWSKI[8]), der die Dampfspannungen und die kritischen Temperaturen und Druck in seinem weiter unten zu beschreibenden Apparat von folgenden Substanzen bestimmte: Aether, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, Alkohol, Chloräthyl, Benzol, Aceton, Methylacetat, Aethylacetat, Chloroform, Bromäthyl, Diäthylamin.

Die Resultate sind in den unten stehenden Tabellen mitgetheilt.

Während dann STRAUSS[9]) sich namentlich mit den Mischungen von Alkohol und Aether, resp. Wasser und Alkohol beschäftigte, führte PAWLEWSKI[10]) eine systematische Untersuchung über die kritischen Temperaturen einer grossen Anzahl von organischen Substanzen aus, namentlich von homologen Reihen und von Isomeren durch.

In der ersten Arbeit fand er für die kritischen Temperaturen von folgenden Estern folgende Werthe:

	Kritische Temperaturen von				
	Formiat	Acetat	Propionat	n-Butyrat	Isobutyrat
Aethyl .	238·6	239 8	262·7	—	273·6
Methyl .	—	256·5	280·6	304·3	290·4
Propyl .	267·4	282·4	304·8	326·6	316·0
n-Butyl .	—	305·9	—	—	—
Isobutyl .	—	295·8	318·7	—	—
Isoamyl .	304·6	—	—	—	—

In der folgenden Arbeit[11]) dehnte PAWLEWSKI seine Untersuchungen noch auf eine Reihe weiterer Körper aus und fand folgende Werthe

---

[1]) LADENBURG, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1878.

[2]) ANSDELL, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 209. 1879; 34, pag. 1882; Chem. News 41, pag. 75.

[3]) HANNAY, u. HOCARTH Proc. Lond. Soc. 30, pag. 278, 474. 1880; 33, pag. 294. 1882.

[4]) RAMSAY, Proc. London Soc. 31, pag. 194. 1880.

[5]) DEWAR, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 538. 1880.

[6]) VAN DER WAALS, Beibl. 4, pag. 704. 1880.

[7]) AVENARIUS, POGG. Ann 151, pag. 303. 1874; Beibl. 2, pag. 211. 1878.

[8]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

[9]) STRAUSS, J. russ. phys. chem. Ges. 12, pag. 207. 1880; Beibl. 6, pag. 282; ibidem 14, pag. 510. 1882; Beibl. 7, pag. 676.

[10]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2460. 1882; Beibl. 7, pag. 351; Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883; 21, pag. 2141. 1888.

[11]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883; Beibl. 8, pag. 203.

Chlorverbindungen	ϑ
Phosphorchlorür, PCl_3	285·5
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4	285·3
Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	283
Aethylidenchlorid, $C_3H_4Cl_2$	254·5
Allylchlorid, C_3H_5Cl	241
Acetylenreihe C_nH_{2n-2}	
Diallyl, C_6H_{10}	234·4
Weitere Substanzen	
Aethylcrotonat, $C_6H_{10}O_2$	326·0
Toluol, C_7H_8	320·8

Bromverbindungen	ϑ
Aethylbromid, C_2H_5Br	236·0
Aethane, C_nH_{2n+2}	
Isopentan, C_5H_{12}	194·8
Hexan (normal), C_6H_{14}	250·3
Alkohole und Aether	
Butylalkohol (normal), $C_4H_{10}O$	287·1
Trimethylcarbinol, $C_4H_{10}O$	234·9
Isoamylalkohol, $C_5H_{12}O$	306·6
Aethylpropyläther, $C_5H_{12}O$	233·4
Allyläthyläther, $C_5H_{10}O$	245·0

Stickstoffverbindungen	ϑ
Triäthylamin, $C_6H_{11}N$	267·1
Olefine, C_nH_{2n}	
Amylen, C_5H_{10}	201·0
Octylen, C_8H_{16}	298·6
Diisobutyl, C_8H_{16}	270·8
Säuren	
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	321·5
Propionsäure, $C_6H_6O_2$	339·9

Abgesehen von diesem werthvollen Zahlenmaterial glaubte jedoch PAWLEWSKI aus seinen Messungen die Schlüsse ziehen zu können, dass

1) bei homologen Verbindungen die kritischen Temperaturen nur um eine Constante von der normalen Siedetemperatur abweichen, so dass $\vartheta = t + const$ wäre.

2) dass isomere Ester gleiche oder nahezu gleiche kritische Temperaturen besitzen.

Doch wurde das erste Gesetz von OSTWALD[1]) und dann von BARTOLI[2]) als nur angenähert gültige Regel erwiesen.

19) Fast gleichzeitig mit PAWLEWSKI untersuchte NADEJDINE[3]) den kritischen Zustand einer Reihe von Substanzen mit demselben Apparat wie SAJOTSCHEWSKI. Er fand folgende Werthe:

Name der Substanz	ϑ	π	Name der Substanz	ϑ	π
Methylenchlorid	245·1		Allylalkohol	271·9	
Aethylenchlorid	289·3		Normalpropylalkohol	258	53·26 Atm.
Methylalkohol	233	69·73 Atm.		254·1	
Isoamylen	191·6	34·0 „	Isopropylalkohol	234 6	53·16 „
Amylen	183		Isobutylalkohol	265·0	48·27 „
Jodamyl	183		Isobutylen	150·7	
Propylen (nach der Methode von BERTHELOT und ST. LUCA bereitet)	90·2		Methyläther	129·6	
			Methyläthyläther	167·7	

[1]) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie, I. Aufl. Bd. I.

[2]) BARTOLI, N. Cim. (3) 16, pag. 74. 1885; Beibl. 9, pag. 721. 1883.

[3]) NADEJDINE, Journ. russ. phys. Ges. 14, pag. 157, 536. 1872; 15, pag. 25. 1883; Beibl. 7, pag. 678.

Der Verfasser schliesst daraus, wie schon oben PAWLEWSKI für Homologe, dass die Differenz von kritischer Temperatur und normalem Siedepunkt für Isomere constant sei.

Mit dem oben beschriebenen (pag. 661) Differentialdensimeter maass NADEJDINE[1]) auch die kritische Temperatur und das kritische Volumen einiger schwer zu behandelnder Körper, nämlich von Untersalpetersäure, Brom, Wasser, Jod.

Eine ausführliche Beschreibung seiner Versuche giebt NADEJDINE an der unten citirten Stelle[2]). Andere russische Experimentatoren waren JOUK[3]), KANNEGIESSER[4]), DJATSCHEWSKI[5]).

20) Unterdess hatte sich, nachdem von den russischen Forschern so reichhaltiges Material beigebracht war, das Interesse mehr denjenigen Flüssigkeiten zugewendet, welche man durch Condensation von gewöhnlich gasförmigen Körpern erhält, also denjenigen Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur verhältnissmässig oder sehr tief liegt, und zu denen die Kohlensäure, bei der zuerst der kritische Zustand beobachtet war, gehört. Vom Aethylen war die kritische Temperatur durch VAN DER WAALS[6]) zu 9·2°, der kritische Druck zu 58 Atm. mittelst des CAILLETET'schen Apparates bestimmt, für Acetylen ($\vartheta = 37°$, $\pi = 68$ Atm.) und Chlorwasserstoffsäure ($\vartheta = 51{\cdot}25$, $\pi = 86$ Atm.) waren die Werthe durch ANSDELL (s. o.), für Stickoxydul waren sie im ANDREWS'schen Apparat durch JANSSEN[7]) zu $\vartheta = 36{\cdot}4°$, $\pi = 73{\cdot}07°$ bestimmt worden. Jetzt versuchte man die kritische Temperatur des Sauerstoffs und anderer condensirter Gase zu ermitteln. WROBLEWSKI und OLSZEWSKI[8]) zeigten, dass man Sauerstoff bei — 129·6° noch durch 27·02 Atm. verflüssigen kann, dass also seine kritische Temperatur bedeutend höher liegen muss, während Stickstoff und Kohlenoxyd bei — 136° noch nicht zu verflüssigen waren, also eine niedrigere, kritische Temperatur besitzen müssen. Solche Messungen führte DEWAR[9]) in einem dem CAILLETET'schen ähnlichen Apparat aus, in welchem er die durch verdampfendes Aethylen (im Vacuum) erzeugte tiefe Temperatur von weniger als — 140° C als untere Temperatur benutzen konnte. So fand er folgende Zahlen für die kritischen Constanten:

	ϑ	π (Atm.)		ϑ	π (Atm.)
Stickstoff	—146°	35	Ammoniak . . .	130·0	115·6
Sauerstoff	—113·0°	50·0	Chlor	141·0	83·9
Methan	— 99·5°	50·0	Schweflige Säure .	155·4	78·9
Aethylen	+ 10·1	51·0	Amylen	191·6	33·9
Kohlensäure . . .	31·9	77·0	Diäthylamin . . .	220·0	98·7
Aethan	35·0	45·2	Chloroform . . .	268·0	54·9
Stickoxydul . . .	35·4	75·6	Schwefelkohlenstoff .	277·7	78·1
Acetylen	37·0	68·8	Tetrachlorkohlenstoff	282·0	57·6
Chlorwasserstoff . .	52·3	86·0	Benzol	291·7	60·4
Schwefelwasserstoff .	100·2	92	Wasser	370·0	195·5
Cyan	61·7	124·0			

[1]) NADEJDINE, Mel. Phys. et chim. tirés du Bull. de St. Petersburg 12, pag. 299. 1885; Beibl. 9, pag. 721.

[2]) NADEJDINE, EXNER Rep. 23, pag. 617, 685. 1887.

[3]) JOUK, Beibl. 6, pag. 208. 1882.

[4]) KANNEGIESSER, Beibl. 8, pag. 808. 1884.

[5]) DJATSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 808. 1884.

[6]) VAN DER WAALS, Contin., pag. 100; Beibl. 4, pag. 704. 1881.

[7]) JANSSEN, Inaug.-Diss. LEYDEN 1877; Beibl. 2, pag. 136. 1878.

[8]) WROBLEWSKI und OLSZEWSKI, WIED. Ann. 20, pag. 256. 1883.

[9]) DEWAR, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.

Ebenso untersuchten VINCENT und CHAPPUIS[1]) für viele, auch sehr flüchtige Substanzen die kritischen Temperaturen und Drucke mittelst des CAILLETET'schen Apparates und fanden folgende Werthe:

	ϑ	π		ϑ	π
Chlorwasserstoff . .	51·5	96	Aethylamin . . .	177·0	66
Ammoniak . . .	131·0	113	Chloräthyl . . .	182·5	54
Chlormethyl . . .	141·5	73	Diäthylamin . . .	216	40
Methylamin . . .	155·0	72	Propylamin . . .	218	50
Trimethylamin . .	160·5	41	Triäthylamin . . .	259	30
Dimethylamin . .	163·0	56	Dipropylamin . .	277	31

21) Die weiter folgenden Untersuchungen waren hauptsächlich darauf gerichtet, das vollständige Verhalten der Dämpfe im ungesättigten und gesättigten Zustand bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, also eine vollständige experimentelle Kenntniss der Isothermen der Dämpfe zu erlangen. In dieser Richtung arbeiteten in England nach dem Vorbild von ANDREWS hauptsächlich RAMSAY und YOUNG, welche eine Reihe von reinen Flüssigkeiten untersuchten, und in Italien BATTELLI. Zum Theil untersuchten sie dieselben Flüssigkeiten. Sie erhielten, indem sie die Grenzisotherme vollständig bestimmten, nicht blos die kritische Temperatur, sondern auch die kritischen Drucke und Volumina. Sie fanden für:

	RAMSAY und YOUNG[2])			BATTELLI[3])		
	ϑ	π (*mm*)	φ $\frac{ccm}{gr}$	ϑ	π (*mm*)	φ $\frac{ccm}{gr}$
Aether	194·8	27060		197·0°	27184	4·82
Methylalkohol . .	240·0	59760				
Aethylalkohol . .	243·1	47850		241·4°	47348	4·38
Propylalkohol . .	263·7	38120				
Essigsäure . . .	321·6	43400	2·46			
Schwefelkohlenstoff .				273·05°	55380	2·651
Wasser				364·3°	147900	4·812

Durch eine ebensolche, sehr ausführliche Untersuchung der Isothermen bestimmte AMAGAT[4]) die kritischen Constanten der Kohlensäure nochmals genau und fand

$\vartheta = 31{\cdot}35$ $\pi = 72{\cdot}9$ Atm. δ (kritische Dichte bezogen auf Wasser) $= 0{\cdot}464$.

Die Untersuchungen von RAMSAY und YOUNG wurden dann von YOUNG allein fortgesetzt, welcher aber nicht die Isothermen vollständig, sondern nur die Dampfspannungen und die specifischen Volumina einer Reihe von Substanzen bis zur kritischen Temperatur ermittelte, nämlich von Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol

[1]) VINCENT und CHAPPUIS, Compt. rend. 100, pag. 12, 16. 1885; Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886; 103, pag. 379. 1886.

[2]) RAMSAY und JOUNG, Phil. Trans. 178, pag. 57. 1887 (Aether); ibidem, pag. 313. (Methylalkohol); ibidem 176, pag. 123. 1886. (Aethylalkohol); ibidem 180, pag. 137. 1889. (Propylalkohol); Trans. Chem. Soc. 49, pag. 790. 1886 (Essigsäure).

[3]) BATTELLI, Memorie delle Acc. di Torino (2) 40 (Aether); ibidem 41 (Schwefelkohlenstoff und Wasser); ibidem 44 (Aethylalkohol).

[4]) AMAGAT, Compt. rend. 114, pag. 1093. 1892; Journ. de phys. (3) 1, pag. 288. 1892.

und Fluorbenzol[1]), dann von Kohlenstofftetrachlorid und Zinnchlorid[2]), ferner von einigen Estern[3]).

Cailletet und Colardeau[4]) bestimmten nach ihrer oben (pag. 660) angegebenen Methode die kritische Temperatur des Wassers zu $\vartheta = 365{\cdot}0$ und den kritischen Druck zu 200·5 Atm.

22) Ueber die schwer condensirbaren Gasen, Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd stellten, nachdem deren Verflüssigung gelungen war, weitere Versuche Wroblewski[5]) und Olszewski[6]) an. Sie fanden hier:

	Wroblewski	Olszewski
Sauerstoff	$\vartheta = -118{\cdot}0$ $\pi = 50{\cdot}5$ Atm.	$\vartheta = -118{\cdot}8$ $\pi = 50{\cdot}8$
Stickstoff	$\vartheta = -146{\cdot}5$ $\pi = 33{\cdot}0$ „	$\vartheta = -146{\cdot}0$ $\pi = 35{\cdot}0$
Luft	$\vartheta = -140{\cdot}0$ $\pi = 39{\cdot}0$ „	$\vartheta = -140{\cdot}0$ $\pi = 39{\cdot}6$
Kohlenoxyd . . .		$\vartheta = -139{\cdot}5$ $\pi = 35{\cdot}5$

Die Verflüssigung des Wasserstoffs war Wroblewski nicht gelungen, obwohl er bis zu — 182° durch verdampfenden Sauerstoff gelangt war. Er stellte daher eine Untersuchung über die Isothermen des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen an[7]), um genaueren Aufschluss zu erhalten, wo die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegen könne, und glaubte aus seinen Versuchen (s. den Aufsatz »Ungesättigte Dämpfe«), die sich durch die van der Waals-Sarrau'sche Formel darstellen liessen, entnehmen zu könncn, dass

$$\vartheta = -240{\cdot}4° \qquad \pi = 13{\cdot}3 \text{ Atm.} \qquad \varphi = 0{\cdot}00335$$

sei. Olszewski[8]) hat versucht, den Wasserstoff direkt zu condensiren. Er comprimirte Wasserstoff auf 80—140 Atm. und kühlte ihn in verdampfendem Sauerstoff auf 211° ab, ohne dass er sich condensirte. Als er aber dann den Druck langsam erniedrigte, fand er, dass, als der Druck auf 20 Atm. zurückgegangen war, Aufkochen stattfand. Er nahm also an, dass dies der kritische Druck des Wasserstoffs sei. Daraus schloss dann Natanson[9]) durch Anwendung der Theorie der übereinstimmenden Zustände, dass die kritische Temperatur sei $\vartheta = 236$.

In der That gelang es Olszewski[10]) durch Messung der bei langsamer Expansion stattfindenden Abkühlung die kritische Temperatur des Wasserstoffs experimentell zu — 234·5° zu bestimmen.

In jüngster Zeit hat Olszewski[11]) auch das neu entdeckte Argon condensirt und seine kritische Temperatur zu $\vartheta = -121{\cdot}6$, den kritischen Druck zu 50·6 Atm. bestimmt.

---

[1]) Young, Trans. Chem. Soc. 55, pag. 486. 1889; 59, pag. 125. 1891.

[2]) Joung, ibidem 59. pag. 511, 903. 1891.

[3]) Joung, Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1892.

[4]) Cailletet und Colardeau, Journ. d. phys. (2) 10, pag. 333. 1891.

[5]) Wroblewski, Wien. Ber. 91, pag. 696 u. 709. 1883 (Sauerstoff und Stickstoff); ibidem 97, pag. 1378. 1889 (Stickstoff); ibidem 92, pag. 641. 1885 (Luft); Wien. Ber. 91, pag. 703. 1885.

[6]) Olszewski, Compt. rend. 100, pag. 940. 1885 (Sauerstoff); Compt. rend. 98, pag. 914. 1884 (Stickstoff); Compt. rend. 99, pag. 133, 706. 1884; (Kohlenoxyd).

[7]) Wroblewski, Wien. Ber. 97, pag. 1321. 1885.

[8]) Olszewski, Auszug der Ak. d. Wissensch. Krakau, Mai 1891. Beibl. 17, pag. 98.

[9]) Natanson, Ostwald Zeitschr. 17, Heft 1. 1895.

[10]) Olszewski, Wied. Ann. 56, pag. 133. 1895.

[11]) Olszewski, Ostwald Zeitschr. 16, pag. 380. 1894.

23) Ausser diesen experimentellen Bestimmungen der kritischen Constanten sind noch vielfache Versuche gemacht worden, dieselben theoretisch zu bestimmen, zum Theil aus der Darstellung der Isothermen durch eine Gleichung von der Form der VAN DER WAALS'schen oder CLAUSIUS'schen, zum Theil durch Berechnungen aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten. Letztere Beziehungen sind von GULDBERG[1]) und THORPE und RÜCKER[2]) benutzt worden. GULDBERG[3]) hat sogar daraus, unter gewissen Annahmen, die kritischen Temperaturen der Metalle bestimmt, die zwischen 1000 (Quecksilber) und über 3000° liegen sollen. Die Aufstellungen von THORPE und RÜCKER haben zu vielfachen Diskussionen Anlass gegeben[4]).

VI. Kritischer Zustand gemischter Dämpfe.

a) Dämpfe mit indifferenten Gasen.

24) Durch die Beimischung eines indifferenten Gases wird die kritische Temperatur einer Substanz erniedrigt, sodass es nicht möglich ist, in diesem Falle einen Dampf bei Temperaturen zu condensiren, bei denen sonst eine Condensation leicht auszuführen ist.

So beobachtete CAILLETET[5]), dass ein Gemisch von 1 Vol. Luft und 5 Vol. Kohlensäure erst bei Temperaturen unter 21° flüssig gemacht werden konnte, während reine Kohlensäure bei Temperaturen bis zu 31° sich verflüssigen lässt.

Ein Gemisch von 1 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Luft wurde bei 0° noch durch den Druck von 400 Atm. nicht flüssig. Die kritische Temperatur scheint also tiefer zu liegen.

Ebenso zeigte ANDREWS[6]), dass ein Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff bei der Temperatur von 7·6° noch durch den Druck von 283·9 Atm. nicht flüssig wird, während reine Kohlensäure bei dieser Temperatur schon durch 42·5 Atm. condensirt wird.

CAILLETET und HAUTEFEUILLE[7]) untersuchten Mischungen von Kohlensäure mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Cyan und fanden, dass jede Mischung einen bestimmten kritischen Punkt besitzt.

HANNAY[8]) fand, dass die kritische Temperatur durch Beimischung eines fremden Gases etwas erniedrigt, der kritische Druck aber ganz bedeutend gesteigert wird. Es verschwand z. B. der Meniscus bei reinem Alkohol bei der Temperatur 235·47° und dem Druck 67·07 Atm. Als aber Wasserstoff zugemischt war, verschwand der Meniscus bei 230·8° und dem Druck 163·5 Atm.

Ebenso war bei

	CS_2 rein	CS_2 mit Wasserstoff	CS_2 mit Stickstoff
kritische Temp. ϑ .	277·68°	274·93°	273·12°
kritischer Druck . .	78·14 Atm.	174·54 Atm.	141·45 Atm.

[1]) GULDBERG, Christianic. Vetensk. Forhandl. 1882, Nr 20; Beibl. 7, pag. 350.

[2]) THORPE und RÜCKER, Journ. Chem. Soc. 45, pag. 135. 1884; Beibl. 8, pag. 478; Chem. News 49, pag. 189. 1884.

[3]) GULDBERG, OSTWALD Zeitschr. 1, pag. 231. 1887.

[4]) MENDELEJEFF und AVENARIUS, Beibl. 8, pag. 808. 1884. — BARTOLI und STRACCIATI, Phil. mag. (5) 21, pag. 431; 22, pag. 533. 1886.

[5]) CAILLETET, Journ. de phys. (1) 9, pag. 192. 1880.

[6]) ANDREWS, Phil. Mag. (5) 1, pag. 78. 1876; Phil. Trans. 178 A, pag. 45. 1887.

[7]) CAILLETET und HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 92, pag. 901. 1881.

[8]) HANNAY, Proc. Roy. Soc. 33, pag. 294. 1882.

Ferner bei

	Methylalkohol rein	Methylalkohol u. Wasserstoff	Methylalkohol u. Stickstoff
kritische Temp. ϑ .	232·76°	230·14°	227·12°
kritischer Druck . .	72·85 Atm.	128·60 Atm.	193·40 Atm.

Diese Versuche sind nicht im Einklang mit den obigen von CAILLETET und ANDREWS, nach denen man eine sehr bedeutende Erniedrigung von ϑ durch Beimischung von Wasserstoff oder Stickstoff erwarten sollte.

b) Gemischte Flüssigkeiten.

25) Wie die kritische Temperatur eines Gemenges von zwei Flüssigkeiten, welches auch gemengte Dämpfe aussendet, von den kritischen Temperaturen der beiden Bestandtheile abhängt, ist zunächst von DEWAR[1]) untersucht worden, welcher fand, dass jedes Gemenge einen besonderen kritischen Punkt besitzt. Er untersuchte Kohlensäure gemischt mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Aether, Stickoxydul, Phosphortrichlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Acetylen, Chlorwasserstoff, Brom und auch mit dem festen Campher. Es scheint, dass die Kohlensäure bei den hohen Drucken Verbindungen mit den beigemischten Körpern eingeht. RAMSAY[2]) untersuchte eine Mischung von Benzol und Aether, STRAUSS[3]) Mischungen von Alkohol und Aether. STRAUSS fand dabei das Gesetz, dass, wenn α der Procentgehalt des Alkohols und β der Procentgehalt des Aethers in der Mischung ist, wenn ferner ϑ_1 und ϑ_2 die kritischen Temperaturen des Alkohols resp. Aethers sind, dass sich dann die kritische Temperatur der Mischung einfach nach der Mischungsformel berechnet

$$\vartheta = \frac{\alpha\vartheta_1 + \beta\vartheta_2}{\alpha + \beta}.$$

Auch die Mischungen von Alkohol und Wasser zeigten sich dieser Regel unterworfen, so dass es STRAUSS[4]) dadurch möglich wurde, die kritische Temperatur des Wassers, die bis dahin nicht bekannt war, zu $\vartheta = 370°$ zu berechnen. In der That wurde sie später nicht sehr abweichend davon zu 364° bestimmt. Auch die oben erwähnten Beobachtungen von RAMSAY, der für ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Aether ($\vartheta_1 = 195{\cdot}5$) und Benzol ($\vartheta_2 = 291{\cdot}7$) die kritische Temperatur $\vartheta = 240{\cdot}7°$ fand, stimmt mit der STRAUSS'schen Regel ziemlich überein, da diese 243·6 erforden würde.

Die Regel von STRAUSS wurde dann von PAWLEWSKI[5]), der die kritischen Constanten einer grossen Reihe von einfachen Körpern und Mischungen untersuchte, bestätigt, und sie wird nach ihm häufig als PAWLEWSKI'sche Mischungsregel citirt.

Indess zeigte ANSDELL[6]), dass die PAWLEWSKI'sche Regel stets zu grosse Werthe für die kritische Temperatur der Mischung giebt. Er untersuchte Mischungen von Chlorwasserstoffsäure mit $x\%$ (Gewichtsprocenten) Kohlensäure mittelst des

---

[1]) DEWAR, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 538. 1880.

[2]) RAMSAY, Proc. Roy. Soc. 31, pag. 194. 1880.

[3]) STRAUSS, Journ. russ. phys. chem. Ges. 12, pag. 207. 1880; Beibl. 6, pag. 282.

[4]) STRAUSS, Journ. russ. phys. chem. Ges. 14, pag. 510. 1882; Beibl. 7, pag. 676.

[5]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 460. 1882; Beibl. 6, pag. 466; Chem. Ber. 15, pag. 2460. 1882; Beibl. 7, pag. 351.

[6]) ANSDELL, Proc. Roy. Soc. 34, pag. 113. 1882; Beibl. 7, pag. 257.

CAILLETET'schen Apparates und fand folgende Zahlen für die kritische Temperatur ϑ und den kritischen Druck π des Gemenges

$x(\%\,CO_2)$	= 17·18	19·37	25·48	42·44	45·67	74·18	82·14
ϑ	= 47·2	45·5	45·1	39·5	38·0	33·3	32·4
π	= 92·21	80·52	—	80·28	81·35	77·69	77·23 (Atm.)

Nach der Regel von STRAUSS-PAWLEWSKI hätten die beobachteten ϑ alle grösser sein müssen.

26) Diese Frage ist von GALITZINE[1]) wieder aufgenommen worden. Er untersuchte Mischungen von Aceton mit Aether und von Schwefelkohlenstoff mit Aether. Die kritische Temperatur des Acetons ergab sich zu $\vartheta_1 = 234{\cdot}4°$, die des Aethers zu $\vartheta_2 = 191{\cdot}8°$. Die Mischungen hatten folgende kritische Temperaturen, die mit den nach der STRAUSS'schen Regel berechneten zusammengesetzt sind:

Mischungen von Aceton und Aether.

Procentgehalt		ϑ	ϑ nach STRAUSS
Aether	Aceton	beob.	berechnet
0	100	234·4	—
6·6	93·4	230·1	231·6
14·1	85·9	227·3	228·4
30·7	69·3	218·4	221·3
100·0	0	191·8	—

Die beobachteten Werthe sind also stets kleiner, als die nach der Mischungsregel berechneten.

Ebenso ergab sich bei Mischungen von Schwefelkohlenstoff ($\vartheta_1 = 278{\cdot}1$) mit Aether Folgendes:

Procentgehalt		ϑ	ϑ nach STRAUSS
Aether	Schwefelkohlenst.	beobachtet	berechnet
0	100	279·6	—
2·6	97·4	275·1	277·3
11·9	88·1	262·3	269·2
28·6	71·4	240·9	254·5
100	0	191·8	—

Hier sind die beobachteten Werthe von ϑ ebenfalls stets kleiner, als die nach der Mischungsregel berechneten, in einem Fall sogar um 14°.

27) Die letzte Arbeit, die sich mit dieser Frage beschäftigt, ist die von C. G. SCHMIDT[2]).

SCHMIDT fand im Gegentheil, dass die Abweichungen bei den von ihm untersuchten Substanzen von der STRAUSS-PAWSLEWSKI'schen Regel nur unbedeutend und zwar bald positiv, bald negativ sind, so dass sie sich durch Zersetzung der Substanzen erklären lassen. Er fand folgende Werthe:

---

[1]) GALITZINE, WIED. Ann. 41, pag. 620. 1890.

[2]) C. G. SCHMIDT, LIEB. Ann. 266, pag. 266. 1891; Beibl. 16, pag. 412.

Procentgehalt		Kritische Temp. ϑ	
Methylalkohol	Aethylalkohol	Beobachtet	Nach PAWLEWSKI ber.
0	100	193·5	—
22·83	77·17	200·4	204·5
45·67	54·33	212·1	215·7
52·97	47·03	216·2	219·1
180	0	241·9	—
Propylalkohol	Aether		
100	0	270·5	—
35·16	64·84	224·5	220·6
33·79	66·21	221·2	219·6
19·55	80·45	211·3	208·6
16·37	83·63	203·9	206·1
0	100	193·5	—
Benzol	Aether		
100	0	296·4	—
47·26	52·74	242·3	242·1
36·04	63·96	231·4	230·6
28·36	71·64	224·5	223·7
14·23	85·77	209·9	208·1
0	100·0	193·5	—
Aethylamin	Benzol		
100	0	185·2	—
32·42	67·58	258·3	260·3
0	100	296·4	—
Diäthylamin	Benzol		
100·0	0	223·0	—
73·19	26·81	241·8	242·6
26·26	73·74	277·4	276·4
0	100	296·4	—
Diäthylamin	Aether		
100	0	222·9	—
46·44	53·56	204·9	207·3
30·49	69·51	203·7	202·7
16·57	83·43	200·2	198·6
10·03	89·97	196·9	196·7
0	100	193·8	—
Diäthylamin	Isopentan		
100	0	222·9	—
65·99	34·01	212·5	212·7
35·12	64·88	204·5	203·5
0	100	193·0	—
Propionsäure	Aether		
100	0	337·6	—
24·74	75·26	231·9	229·4
0	100	193·8	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur ϑ	
Methylacetat	Aether	Beobachtet	Nach PAWLEWSKI bei.
100	0	235·8	—
58·96	41·04	217·2	218·4
51·19	48 81	211·9	215·1
21·09	78·91	201·9	202·4
13·61	86·39	198·4	199·3
0	100	193·5	—

28) Die PAWSLEWSKI'schen Regel ist also im Wesentlichen bestätigt. Auch für die Luft, als Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff betrachtet, gilt die PAWSLEWSKI'sche Regel. Da die kritische Temperatur von Sauerstoff — 118°, die von Stickstoff — 146° ist, so ist die kritische Temperatur der Luft zu — 140·8° zu erwarten und ist in Wirklichkeit zwischen — 140° und 141° gefunden worden.

c) Mischungen von festen Körpern mit Flüssigkeiten über der kritischen Temperatur.

29) Wenn man eine Flüssigkeit, ohne sie molekülweise zu verdampfen, durch Erhöhung des Druckes und der Temperatur über den kritischen Zustand hinausbringt, so dass sie zu einem Gas wird, ohne verdampft zu sein, und man hat in der Flüssigkeit feste Körper aufgelöst, etwa Salze, was geschieht dann mit den festen Körpern? Bleiben sie liegen oder lösen sie sich in dem Gas auf? Da die Flüssigkeit ganz stetig aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeführt ist, so ist der Moment nicht einzusehen, in welchem die gelösten Substanzen sich ausscheiden sollten. Diese Frage ist von HANNAY und HOGARTH[1]) in Angriff genommen worden. Sie lösten Schwefel in Schwefelkohlenstoff, ferner auch Metallchloride, -bromide, -jodide und organische Substanzen in Alkohol, Schwelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, und brachten diese über die kritische Temperatur hinaus. Dabei ergab sich, dass die festen Substanzen sich nicht niederschlagen, sondern in den Gasen gelöst bleiben. Die kritische Temperatur wird durch die Anwesenheit der festen Körper erhöht. Die Verfasser hofften auf diese Weise im Stande zu sein, Kohle gasförmig zu machen und dadurch Diamanten abzuscheiden, allerdings ohne Erfolg. Diese interessanten Versuche sind neuerdings mit demselben Resultat von PICTET[2]) wiederholt worden.

VI. Tabellen.

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der kritischen Daten ist von HEILBORN[3]) sowohl in der Zeitschrift von OSTWALD, wie nachher in den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN[4]) gegeben worden. Ein Theil der Angaben in den folgenden Tabellen ist dieser sorgfältigen Zusammenstellung entnommen worden. Werthlose Resultate sind fortgelassen worden. Die kritischen Temperaturen ϑ sind in C°, die kritischen Drucke π in Atmosphären, die kritischen Volumina φ in Theilen des Volumens, welches 1 *gr* der Substanz bei 0° und 760 *mm* Druck einnimmt, angegeben, die kritischen Dichten sind auf Wasser von 4° bezogen.

---

[1]) HANNAY und HOGARTH, Proc. Lond. Soc. 30, pag. 178. 1880, pag. 484. 1880.

[2]) PICTET, Compt. rend. 14. Jan. 1895.

[3]) HEILBORN, OSTWALD's Zeitschr. 7, pag. 601. 1891.

[4]) LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physik. chem. Tabell., II. Aufl. 1894.

A. Verflüssigte Gase.

(Stoffe, welche unter gewöhnlichen Umständen gasförmig sind.)

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Aethylen	37·05	68·0	—	—	Ansdell [1])
Aethan	35·0	45·2	—	—	Dewar [2])
Aethylen	9·2	58·0	—	—	van der Waals [3])
„	10·1	51·0	—	—	Dewar [2])
„	13·0	—	—	—	Cailletet [4])
„	—	—	0·00569	0·21	Cailletet u. Matthias [5])
Ammoniak . . .	130·0	115·0	—	—	Dewar [2])
„	131·0	113·0	—	—	Vincent u. Chappuis [6])
Argon	−121	50·6	—	—	Olszewski [7])
Chlor	141·0	83·9	—	—	Dewar [2])
„	148·0	—	—	—	Ladenburg [8])
„	146·0	93·5	—	—	Knietsch [9])
Chlorwasserstoff . .	51·25	86·0	—	—	Ansdell [10])
„ . .	51·50	96·0	—	—	Vincent u. Chappuis [6])
„ . .	52·3	86·0	—	0·61	Dewar [2])
Cyan	124·0	61·7	—	—	Dewar [2])
Isobutylen	150·7	—	—	—	Nadydine [11])
Kohlenoxyd . . .	−141·1	35·9	—	—	Wroblewski [12])
„ . . .	−139·5	35·5	—	—	Olszewski [13])
Kohlensäure . . .	31·1	73·0	—	—	Andrews [14])
„ . . .	31·92	77·0	0·0066	—	Andrews [15])
„ . . .	—	—	0·00428	0·45	Cailletet u. Matthias [5])
„ . . .	31·35	72·9	—	0·464	Amagat [16])
Luft	−140·0	39·0	—	—	Olszewski [17])
„	−141·0	39·2	—	—	Wroblewski [18])
Methan (Sumpfgas) .	−81·8	54·9	—	—	Olszewski [19])
„	−95·5	50·0	—	—	Dewar [2])
Propan	97	44	—	—	Olszewski [7])
Propylen	90·2	—	—	—	Nadejdine [11])
„	97·0	—	—	—	Nadejdine [11])

[1]) Ansdell, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 209. 1879.
[2]) Dewar, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.
[3]) van der Waals, Beibl. 4, pag. 704. 1880.
[4]) Cailletet, Compt. rend. 94, pag. 1224. 1882.
[5]) Cailletet u. Matthias, Journ. de phys. (2) 5, pag. 549. 1886.
[6]) Vincent u. Chappuis, Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886.
[7]) Olszewski, Ostw. Zeitschr. 16, pag. 380. 1895.
[8]) Ladenburg, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1878.
[9]) Knietsch, Lieb. Ann. 259, pag. 100. 1890.
[10]) Ansdell, Chem. News 41, pag. 75. 1880.
[11]) Nadejdine, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
[12]) Wroblewski, Wied. Ann. 20, pag. 251. 1883.
[13]) Olszewski, Wied. Ann. 31, pag. 66. 1887.
[14]) Andrews, Phil. Trans. 159, pag. 583. 1869.
[15]) Andrews, Phil. Trans. 166, pag. 421. 1876.
[16]) Amagat, Compt. rend. 114, pag. 1093. 1892.
[17]) Olszewski, Compt. rend. 99, pag. 184. 1884.
[18]) Wroblewski, Wien. Ber. 92, pag. 641. 1885.
[19]) Olszewski, Compt. rend. 100, pag. 350. 1885.

A. Verflüssigte Gase (Fortsetzung).

(Stoffe, welche unter gewöhnlichen Umständen gasförmig sind)

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Sauerstoff	—118·0	50·0	—	—	Wroblewski [1])
„	—118·8	50·8	—	—	Olszewski [2])
„	—	—	—	0·6044	Wroblewski [3])
„	—	—	—	0·65	Dewar [4])
„	—	—	—	0·65	Hautefeuille u. Cailletet [5])
Schwefelwasserstoff	100·0	88·7	—	—	Olszewski [6])
„	100·2	92·0	—	—	Dewar [4])
Schweflige Säure .	155·4	78·9	—	—	Sajotschewski [7])
„ .	159·0	—	—	—	Ladenburg [8])
„ .	156·0	—	—	0·52	Cailletet u. Matthias [9])
„ .	—	—	0·00587	0·49	Cailletet u. Matthias [10])
Selenwasserstoff . .	138·0	91·0	—	—	Olszewski [11])
Siliciumwasserstoff .	—0·5	ca. 100	—	—	Ogier [12])
Stickoxyd	—93·5	71·2	—	—	Olszewski [13])
Stickoxydul . . .	35·4	75·0	—	—	Dewar [4])
„ . . .	36·4	73·07	—	—	Jannssen [14])
„ . . .	—	—	0·0048	0·41	Cailletet u. Matthias [10])
Stickstoff	—146·0	33·0	—	—	Wroblewski [1])
„	—146·5	—	—	—	Wroblewski [15])
„	—146 0	35·0	—	—	Olszewski [16])
„	—	—	—	0·37	Hautefeuille u. Cailletet [5])
„	—	—	—	0·44	Wroblewski [3])
Untersalpetersäure .	171·2	—	0·00413	0·66	Nadejdine [17])
Wasserstoff . . .	—234·5	20	—	—	Olszewski [18])

[1]) Wroblewski, Wien. Ber. 91, pag. 696. 1885.

[2]) Olszewski, Compt. rend. 100, pag. 350. 1885.

[3]) Wroblewski, Compt. rend. 102, pag. 1010. 1882.

[4]) Dewar, Phil. Mag. (5) 18, pag. 210. 1884.

[5]) Hautefeuille u. Cailletet, Compt. rend. 92, pag. 901 u. 1088. 1881.

[6]) Olszewski, Beibl. 14, pag. 896. 1890.

[7]) Sajotschewski, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

[8]) Ladenburg, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1879.

[9]) Cailletet u. Matthias, Compt. rend. 104, pag. 1563. 1887.

[10]) Cailletet u. Matthias, Compt. rend. 94, pag. 1563. 1882.

[11]) Olszewski, Beibl. 14, pag. 896. 1890.

[12]) Ogier, Compt. rend. 88, pag. 236. 1876.

[13]) Olszewski, Compt. rend. 100, pag. 940. 1885.

[14]) Jannssen, Beibl. 2, pag. 136. 1878.

[15]) Wroblewski, Wien. Ber. 97, pag. 1378. 1888.

[16]) Olszewski, Compt. rend. 98, pag. 914. 1884.

[17]) Nadejdine, Beibl. 9, pag. 721. 1885.

[18]) Olszewski, Wied. Ann. 56, pag. 133. 1895.

B. Anorganische Flüssigkeiten
(soweit sie nicht schon in A enthalten sind).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Brom	302·2	—	0·00605	1·18	NADEJDINE [1])
Germaniumchlorid .	276·9	38·0	—	—	NILSON u. PETTERSON [2])
Jod	über 400°	—	—	—	NADEJDINE [1])
Phosphorchlorür . .	285·5	39·6	—	—	PAWLEWSKI [3])
Schwefelkohlenstoff	275·0	77·8	0·0096	—	CAGNIARD DE LA TOUR [4])
„	272·96	77·9	—	—	HANNAY u. HOGART [5])
„	277·68	78·14	—	—	HANNAY [6])
„	271·8	74·1	—	—	SAJOTSCHEWSKI [7])
„	273·05	72·868	0·009011	0·377	BATTELLI [8])
„	276·0	—	—	—	AVENARIUS [9])
Siliciumchlorid . .	230·0	—	—	—	MENDELEJEFF [10])
Wasser	358·1	—	0·001874	0·429	NADEJDINE [1])
„	364·3	194·61	0·003864	0·208	BATTELLI [8])
„	365·0	200·5	—	—	CAILLETET u. COLARDEAU [11])
Zinntetrachlorid . .	318·7	39·58	—	—	YOUNG [12])

C. Fettsäuren.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Essigsäure . . .	321·5	—	—	—	PAWLEWSKI [13])
„ . . .	321·65	57·1	0·0066	0·3514	YOUNG [14])
Propionsäure . . .	339·9	—	—	—	PAWLEWSKI [13])
„ . . .	337·6	—	—	—	SCHMIDT [15])

[1]) NADEJDINE, Beibl. 9, pag. 721. 1885.

[2]) NILSON u. PETTERSON, OSTWALD's Zeitschr. 1, pag. 38. 1887.

[3]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.

[4]) CAGNIARD DE LA TOUR, Ann. chim. phys. (2) 22, pag. 411. 1821.

[5]) HANNAY u. HOGART, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 178. 1880.

[6]) HANNAY, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 294. 1882.

[7]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

[8]) BATTELLI, Mem. Acc. Torino (2) 41, 1890.

[9]) AVENARIUS, POGG. Ann. 151, pag. 303. 1874.

[10]) MENDELEJEFF, Chem. Ber. 17, pag. 302. 1884.

[11]) CAILLETET u. COLARDEAU, Journ. de phys. (2) 10, pag. 333. 1891.

[12]) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 1891, pag. 911.

[13]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1892.

[14]) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 1891, pag. 903, s. Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1893.

[15]) SCHMIDT, LIEB. Ann. 266, pag. 266. 1891.

D. Alkohole, Glykole, Aldehyde, Ketone.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methylalkohol . .	232·76	72·85	—	—	Hannay [1])
„ . .	239·95	78·5	—	0·2705	Ramsay u. Young [2])
„ . .	233·0	69·73	—	—	Nadejdine [3])
„ . .	240·2	—	—	—	Schmidt [4])
Aethylalkohol . .	234·3	62·1	—	—	Sajotschewski [5])
„ . .	234·6	65	—	—	Hannay u. Hogarth [6])
„ . .	235·47	67·07	—	—	Hannay [1])
„ . .	234·3	—	—	—	Schmidt [4])
„ . .	243·6	62·76	0·00713	0·2750	Ramsay u. Young [7])
„ . .	241·4	63·61	—	0·2283	Battelli [8])
Propylalkohol . .	254·2	—	—	—	Nadejdine [3])
„ . .	256·0	53·26	—	—	Nadejdine [3])
„ . .	261·0	—	—	—	de Heen [9])
„ . .	263·7	50·16	0·00968	0·2752	Ramsay u. Young [10])
„ . .	265·8	—	—	—	Schmidt [4])
Isopropylalkohol .	234·6	53·1	—	—	Nadejdine [3])
„ .	233·0	—	—	—	de Heen [9])
Butylalkohol . . .	287·1	—	—	—	Pawlewski [11])
„ . . .	270·5	—	—	—	de Heen [9])
Isobutylalkohol . .	265·0	48·27	—	—	Nadejdine [3])
Trimethylcarbinol .	234·9	—	—	—	Pawlewski [11])
Isoamylalkohol . .	306·6	—	—	—	Pawlewski [11])
„ . .	306·9	—	—	—	Schmidt [4])
Allylalkohol . . .	271·9	—	—	—	Nadejdine [3])
Formal	223·6	—	—	—	Pawlewski [11])
Acetal	254·4	—	—	—	Pawlewski [11])
Aldehyd	181·5	—	—	—	van der Waals [12])
Aceton	232·3	52·2	—	—	Sajotschewski [5])
„	237·5	60·0	—	—	Sajotschewski [5])
„	234·4	—	—	—	Galitzine [13])
„	246·1	—	—	—	Avenarius [14])

[1]) Hannay, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 294. 1882.
[2]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 178, pag. 321. 1887.
[3]) Nadejdine, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
[4]) Schmidt, Ostwald's Zeitschr. 8, pag. 646. 1891.
[5]) Sajotschewski, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[6]) Hannay u. Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 178. 1880.
[7]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 177, pag. 156. 1886; s. Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1892.
[8]) Battelli, Mem. Torino (2) 44. 1893.
[9]) de Heen, Recherches. Paris 1888.
[10]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 180, pag. 156. 1889; s. Phil. mag. (5) 35, pag. 503. 1892.
[11]) Pawlewski, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
[12]) van der Waals, Continuität 1881, pag. 168.
[13]) Galitzine, Wied. Ann. 41, pag. 620. 1891.
[14]) Avenarius, Pogg. Ann. 151, pag. 303. 1874.

E. Aether und Ester

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methyläther . . .	129·6	—	—	—	NADEJDINE [1])
Methyläthyläther . .	167·7	—	—	—	NADEJDINE [1])
,, . .	168·4	46·27	0·00873	0·307	NADEJDINE [2])
Aethyläther . . .	190·0	36·9	—	—	SAJOTSCHEWSKI [3])
,, . . .	191·8	—	—	—	GALITZINE [4])
,, . . .	192·6	—	0·01287	—	AVENARIUS [5])
,, . . .	195·5	—	—	—	STRAUSS [6])
,, . . .	196·0	—	—	—	LADENBURG [7])
,, . . .	193·7	—	—	—	SCHMIDT [8])
,, . . .	194·4	35·61	0·01344	0·2631	RAMSAY u. YOUNG [9])
,, . . .	197·0	35·768	0·01584	0·208	BATTELLI [10])
Aethylpropyläther .	233·4	—	—	—	PAWLEWSKI [11])
Allyläthyläther . .	245·0	—	—	—	PAWLEWSKI [11])
Methylformiat . .	212·0	61·65	—	—	NADEJDINE [2])
,, . .	214·0	—	—	0·3494	YOUNG [14])
Aethylformiat . .	230·0	48·7	—	—	SAJOTSCHEWSKI [3])
,, . .	233·1	49·16	0·00975	0·315	NADEJDINE [2])
,, . .	238·6	—	—	—	PAWLEWSKI [12])
,, . .	235·3	—	—	0·3232	YOUNG [14])
Propylformiat . .	260·8	42·7	0·01203	0·305	NADEJDINE [2])
,, . .	267·4	—	—	—	PAWLEWSKI [12])
,, . .	260·5	—	—	—	DE HEEN [13])
Isobutylformiat . .	278·2	38·29	0·01472	0·2879	NADEJDINE [2])
Amylformiat . . .	302·6	84·12	0·01710	0·282	NADEJDINE [2])
Isoamylformiat . .	304·6	—	—	—	PAWLEWSKI [12])
Methylacetat . . .	229·8	57·6	—	—	SAJOTSCHEWSKI [3])
,, . . .	232·9	47·54	0·00960	0·32	NADEJDINE [2])
,, . . .	235·8	—	—	—	SCHMIDT [8])
,, . . .	339·8	—	—	—	PAWLEWSKI [12])
,, . . .	233·7	—	—	0·3255	YOUNG [14])
Aethylacetat . . .	239·8	42·3	—	—	SAJOTSCHEWSKI [3])
,, . . .	249·5	39·65	0·01222	0·2993	NADEJDINE [2])
,, . . .	256·5	—	—	—	PAWLEWSKI [12])
,, . . .	250·1	—	—	0·3081	YOUNG [14])

[1]) NADEJDINE, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
[2]) NADEJDINE, EXNER Rep. de Phys. 23, pag. 639. 1887.
[3]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[4]) GALITZINE, WIED. Ann. 43, pag. 620. 1891.
[5]) AVENARIUS, POGG. Ann. 151, pag. 303. 1874.
[6]) STRAUSS, Beibl. 6, pag. 282. 1888.
[7]) LADENBURG, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1878.
[8]) SCHMIDT, LIEB. Ann. 261, pag. 266. 1891.
[9]) RAMSAY u. YOUNG, Phil. Trans. 178, pag. 91. 1887; s. Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1892.
[10]) BATTELLI, Mem. Torino (2) 40. 1889.
[11]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
[12]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883.
[13]) DE HEEN, Recherches. Paris 1888.
[14]) YOUNG, Phil. mag. (5) 32, pag. 507. 1892.

E. Aether und Ester (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Propylacetat . . .	276·3	34·8	0·01464	0·29	Nadejdine [1])
„ . . .	282·4	—	—	—	Pawlewski [2])
Butylacetat . . .	305·9	—	—	—	Pawlewski [2])
Isobutylacetat . .	288·3	31·4	0·01717	0·281	Nadejdine [1])
„ . . .	295·8	—	—	—	Pawlewski [2])
Methylpropionat . .	255·7	39·88	0·01224	0·300	Nadejdine [1])
„ . .	262·7	—	—	—	Pawlewski [2])
„ . .	261·0	—	—	—	de Heen [3])
„ . .	257·4	—	—	0·3123	Young [4])
Aethylpropionat . .	272·4	34·64	0·01482	0·286	Nadejdine [1])
„ . .	280·6	—	—	—	Pawlewski [2])
„ . .	279·5	—	—	—	de Heen [3])
Propylpropionat . .	304·8	—	—	—	Pawlewski [2])
„ . .	290·5	—	—	—	de Heen [3])
Isobutylpropionat .	318·7	—	—	—	Pawlewski [2])
Methylbutirat . . .	278·0	36·02	0·01455	0·291	Nadejdine [1])
Aethylbutirat . . .	292·8	30·24	0·01744	0·276	Nadejdine [1])
„ . . .	304·3	—	—	—	Pawlewski [2])
Propylbutirat . . .	326·6	—	—	—	Pawlewski [2])
Methylisobutirat . .	273·6	—	—	—	Pawlewski [2])
Aethylisobutirat . .	290·4	—	—	—	Pawlewski [2])
„ . .	280·4	30·13	0·01749	0·276	Nadejdine [1])
Propylisobutyrat .	316·0	—	—	—	Pawlewski [2])
Methylvalerat . . .	293·7	31·5	0·01728	0·278	Nadejdine [1])
Aethylvalerat . . .	297·0	—	—	—	de Heen [3])
Aethylcrotonat . .	336·0	—	—	—	Pawlewski [2])

F. Kohlenwasserstoffe.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Acetylen	37·05	68·0	—	—	Ansdell [5])
Diallyl	234·4	—	—	—	Pawlewski [6])
Methan (Sumpfgas)	—81·8	54·9	—	—	Olszewski [7])
„	—95·5	50·0	—	—	Dewar [8])
Aethan	35·0	45·2	—	—	Dewar [8])
Isopentan	194·8	—	—	—	Pawlewski [2])
„	193·0	—	—	—	Schmidt [9])
Hexan	250·3	—	—	—	Pawlewski [2])
Diisobutyl . . .	270·8	—	—	—	Pawlewski [2])

[1]) Nadejdine, Exner's Rep. de Phys. 23, pag. 639. 1887.
[2]) Pawlewski, Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883.
[3]) de Heen, Recherches Paris 1888.
[4]) Young, Phil. mag. (5) 32, pag. 507. 1892.
[5]) Ansdell, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 209. 1879.
[6]) Pawlewski, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
[7]) Olszewski, Compt. rend. 100, pag. 350. 1885.
[8]) Dewar, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.
[9]) Schmidt, Lieb. Ann. 266, pag. 266. 1891.

F. Kohlenwasserstoffe (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Aethylen	9·2	58·0	—	—	VAN DER WAALS [1])
„	10·1	51·0	—	—	DEWAR [2])
„	13·0	—	—	—	CAILLETET [3])
„	—	—	0·00569	0·21	CAILLETET u. MATTHIAS [4])
Propylen	90·2	—	—	—	NADEJDINE [5])
„	97·0	—	—	—	NADEJDINE [5])
Isobutylen	150·7	—	—	—	NADEJDINE [5])
Amylen	201·0	—	—	—	PAWLEWSKI [6])
Isoamylen	191·6	33·9	—	—	NADEJDINE [5])
Caprylen	298·6	—	—	—	PAWLEWSKI [6])

G. Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen (der Fettreihe).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Chlormethyl . . .	141·5	73·0	—	—	VINCENT u. CHAPPIUS [7])
Fluormethyl . . .	44·9	62·0	—	—	COLLIE [8])
Chloräthyl	182·5	54·0	—	—	VINCENT u. CHAPPIUS [7])
„	184·0	—	—	—	SAJOTSCHEWSKI [9])
Bromäthyl	226·0	—	—	—	PAWLEWSKI [6])
Chlorpropyl . . .	221·0	49·0	0·00982	—	VINCENT u. CHAPPIUS [7])
Allylchlorid . . .	240·7	—	—	—	PAWLEWSKI [6])
Methylenchlorid . .	245·1	—	—	—	NADEJDINE [5])
Aethylenchlorid . .	283·0	—	—	—	PAWLEWSKI [6])
„ . .	288·4	53·0	0·00982	—	NADEJDINE [10])
Aethylidenchlorid .	250·0	50·0	0·00982	0·419	NADEJDINE [10])
„ .	254·5	—	—	—	PAWLEWSKI [6])
Chloroform . . .	260·0	54·9	—	—	SAJOTSCHEWSKI [9])
Chlorkohlenstoff . .	277·9	58·1	—	—	HANNAY u. HOGARTH [11])
„ . .	282·51	57·57	—	—	HANNAY [12])
„ . .	283·15	44·97	—	0·5558	YOUNG [13])
„ . .	285·3	—	—	—	PAWLEWSKI [6])
„ . .	284·9	—	—	—	SCHMIDT [14])

[1]) VAN DER WAALS, Beibl. 4, pag. 704. 1880.
[2]) DEWAR, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.
[3]) CAILLETET, Compt. rend. 94, pag. 1224. 1882.
[4]) CAILLETET u. MATTHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 549. 1886.
[5]) NADEJDINE, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
[6]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2423. 1882.
[7]) VINCENT u. CHAPPUIS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886.
[8]) COLLIE, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 110. 1889.
[9]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[10]) NADEJDINE, EXNER's Rep. d. Phys. 23, pag. 639. 1887.
[11]) HANNAY u. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 178. 1886.
[12]) HANNAY, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 294. 1882.
[13]) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 1891, pag. 911; s. Phil. mag. (5) 32, pag. 503. 1892.
[14]) SCHMIDT, LIEB. Ann. 266, pag. 266. 1891.

H. Stickstoffverbindungen (der Fettreihe).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methylamin . . .	155·0	72·0	—	—	VINCENT und CHAPPUIS [1])
Dimethylamin . .	163·0	56·0	—	—	VINCENT und CHAPPUIS [1])
Trimethylamin . .	160·0	41·0	—	—	VIINCENT und CHAPPUIS [1])
Aethylamin . . .	177·0	66·0	—	—	VINCENT und CHAPPUIS [1])
„ . . .	185·2	—	—	—	SCHMIDT [2])
Diäthylamin . . .	216·0	40·0	—	—	VINCENT und CHAPPUIS [1])
„ . . .	220·0	38·7	—	—	SAJOTSCHEWSKI [3])
„ . . .	223·0	—	—	—	SCHMIDT [2])
„ . . .	222·8	—	—	—	KANNEGIESSER [4])
Triäthylamin . . .	259·0	30·0	—	—	VINCENT und CHAPPUIS [1])
„ . . .	267·1	—	—	—	PAWLEWSKI [5])
Propylamin . . .	218·0	50·0	—	—	VINCENT und CHAPPUIS [1])
Dipropylamin . .	277·0	31·0	—	—	VINCENT und CHAPPUIS [1])

I. Aromatische Stoffe.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Benzol	280·6	49·5	—	—	SAJOTSCHEWSKI [3])
„	291·5	60·5	—	—	RAMSAY [6])
„	288·5	47·9	0·00981	0·3037	YOUNG [7])
„	296·4	—	—	—	SCHMIDT [2])
Chlorbenzol . . .	360·7	44·62	0·01175	0·3661	YOUNG [7])
Brombenzol . . .	397·0	44·62	—	0·4857	YOUNG [7])
Jodbenzol	448·0	—	—	0·5838	YOUNG [7])
Fluorbenzol . . .	286·55	44·62	—	0·3543	YOUNG [7])
Toluol	320·8	—	—	—	PAWLEWSKI [5])

K. Sonstige organische Flüssigkeiten.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Kohlenoxysulfid . .	105·0	—	—	—	ILOSVAY [8])
Thiophen	317·3	47·7	—	—	PAWLEWSKI [9])

[1]) VINCENT u. CHAPPUIS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886.
[2]) SCHMIDT, OSTWALD's Zeitschrift 8, pag. 646. 1891.
[3]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[4]) KANNEGIESSER, Beibl. 8, pag. 808. 1884.
[5]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
[6]) RAMSAY, Proc. Roy. Soc. 31, pag. 194. 1881.
[7]) YOUNG, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 507. 1889; Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1892.
[8]) ILOSVAY, Chem. Ber. 15, pag. 1186. 1882.
[9]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 21, pag. 2141. 1888.

GRAETZ.