

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Encyklopaedie der Naturwissenschaften**

Wärme

**Winkelmann, Adolph August**

**1896**

Verflüssigung von Gasen

## Verflüssigung von Gasen.

### I. Allgemeines. Aeltere Versuche.

1) Da gasförmige Körper sich von Dämpfen nur dadurch unterscheiden, dass erstere den Zustand einer Substanz oberhalb der kritischen Temperatur, letztere ihn unterhalb der kritischen Temperatur darstellen, so folgt ohne Weiteres, dass ein gasförmiger Körper nur dann überhaupt zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann, wenn man die Temperatur, bei der die Verflüssigung vorgenommen werden soll, so wählt, dass sie unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Bei jeder Temperatur, die dieser Bedingung genügt, ist die Verflüssigung an sich möglich, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht auch unterhalb des Schmelzpunktes liegt. In diesem letzteren Falle wird der gasförmige Körper nicht flüssig, sondern sofort fest. Doch ist in Bezug auf die sonstigen Vorgänge kein wesentlicher Unterschied zwischen der Ueberführung eines Gases in den festen und in den flüssigen Zustand.

Da der Druck des gesättigten Dampfes über einer Flüssigkeit um so höher ist, je höher die Temperatur ist, der Dampfdruck aber bei der Condensation überwunden werden muss, so folgt, dass zur Condensation eines Gases ein um so höherer Druck nöthig ist, je weniger tief die gewählte Condensationstemperatur ist. Der grösste Druck ist nothwendig zur Verflüssigung bei der kritischen Temperatur.

Um also Körper zu verflüssigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur (bei Temperaturen über  $0^{\circ}$ ) gasförmig sind, hat man zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden, nämlich 1) den Fall, dass die kritische Temperatur des Körpers über  $0^{\circ}$  liegt, und 2) dass sie unter  $0^{\circ}$  liegt. Im ersten Fall ist eine Verflüssigung bei  $0^{\circ}$  möglich, eventuell unter hohem Druck, im zweiten Fall ist sie bei noch so hohem Druck unmöglich. Die Verflüssigung im zweiten Fall wird erst dann möglich, wenn man das Gas so weit abkühlt, die Temperatur so erniedrigt, dass sie unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Je tiefer man die Temperaturerniedrigung ausführt, desto geringeren Druck braucht man zur Verflüssigung.

2) Schon bevor man Kenntniss von dem kritischen Zustand der Körper hatte, wurde erkannt — und FARADAY handelte auch danach — dass man die gewöhnlich gasförmigen Körper durch combinirte Wirkung von Abkühlung und Druck in den flüssigen Zustand überführen könnte.

Die Abkühlung konnte man zuerst nur durch Eis bewirken, oder durch Kältemischungen aus Schnee und Kochsalz, die eine Temperatur von ca.  $-32^{\circ}$  zu erreichen gestatten. Als man dann gelernt hatte, die Kohlensäure zu verflüssigen und gefunden, dass diese sich bei plötzlicher Ausdehnung so stark abkühlt, dass sie erstarrt, konnte man den Kohlensäureschnee, der eine Temperatur von  $79^{\circ}$  hat<sup>1)</sup>, als ein mächtiges Abkühlungsmittel benutzen, als welches es zuerst von FARADAY angewandt wurde. Gewöhnlich bringt man den Kohlensäureschnee in Aether, um eine kalte Flüssigkeit zu haben, die bequemer als Kältebad zu benutzen ist. (Ueber die in der letzten Zeit verwendeten Kältemittel für sehr tiefe Temperaturen, Aethylen, Sauerstoff, Stickstoff, Luft im flüssigem Zustand s. w. unten.)

3) Was den Druck anbetrifft, den man auf die Gase ausüben muss, so wird man ihn gewöhnlich durch mechanische Mittel, nämlich durch eine Druckpumpe

<sup>1)</sup> S. die neuen Versuche von VILLARD u. JARRY, Journ. de phys. (3) 4, pag. 515. 1895.

erzeugen. FARADAY<sup>1)</sup> hat aber eine andere, in vielen Fällen anwendbare, sehr einfache Methode angegeben.

Er brachte diejenigen chemischen Substanzen, aus welchen durch Erhitzen das betreffende Gas frei wird, in ein starkwandiges gebogenes Rohr, an das eine Ende derselben. Er erhitzte dieses Ende, bis das Gas entwich, und kühlte das andere Ende des Rohres durch eine Kältemischung ab. Das entwickelte Gas übt von selbst mit dem Fortschreiten seines Freiwerdens einen immer grösseren Druck aus und durch die Verbindung von Druck und Abkühlung condensirt es sich von selbst zu einer Flüssigkeit, oder, wenn die Temperatur tief genug ist, sogar zu einem festen Körper. Auf diese Weise gelang es FARADAY, Chlor, Aethylen, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff zu Flüssigkeiten zu condensiren, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Stickoxydul, Cyan und Ammoniak sogar fest zu machen. THILORIER<sup>2)</sup> erzeugte auf dieselbe Weise mehrere Kilogramm fester Kohlensäure.

4) Indess wendet man gewöhnlich zur Erzeugung des Drucks mechanische Mittel, Druckpumpen, an, schon weil man dadurch leicht die Möglichkeit hat, die Drucke zu messen. Dies that auch FARADAY<sup>3)</sup>, indem er die Gase meist durch eine Pumpe in einen Recipienten unter 10 Atm. Druck brachte und dann durch eine zweite Pumpe sie bis auf 50 Atmosphären comprimirt und zugleich abkühlte. Als Kältemittel benutzte er Kohlensäure mit Aether. Auf diese Weise verflüssigte er alle Gase, bis auf 6, welche seitdem eine Zeit lang als permanente Gase betrachtet wurden. Die Drucke, unter denen die Verflüssigung bei den verschiedenen Temperaturen vor sich geht, sind in folgender Tabelle enthalten. Die Zahlen sind hier nur roh interpolirt angegeben. Die genauen Zahlen s. im Aufsatz »Gesättigte Dämpfe«. In der letzten Spalte sind zugleich die kritischen Temperaturen nach den neuesten Bestimmungen angegeben (s. oben pag. 673.)

Druck in Atmosphären						
Temperatur	Aethylen	Kohlen- säure	Stickoxydul	Chlorwasser- stoff	Schwefel- wasserstoff	Arsenwasser- stoff
-87.2	—	—	1.0	—	—	—
-73.3	9.3	1.8	1.8	1.8	1.0	—
-56.7	12.5	5.3	4.1	4.0	1.6	1.1
-40.0	17.0	11.1	8.7	7.7	2.9	2.3
-28.9	21.2	16.3	13.3	10.9	4.2	3.5
-12.2	31.7	26.8	22.9	17.7	7.2	6.2
- 1.1	42.5	37.2	31.1	25.3	9.9	8.7
+ 4.4	—	—	—	30.7	11.8	10.0
kritische Temp.	+10.1°	+31.35°	+36°	+51.5°	+100°	?

Einige andere Gase, die sich auch bei höheren Temperaturen noch leicht condensiren lassen, sind schweflige Säure, Cyan, Ammoniak.

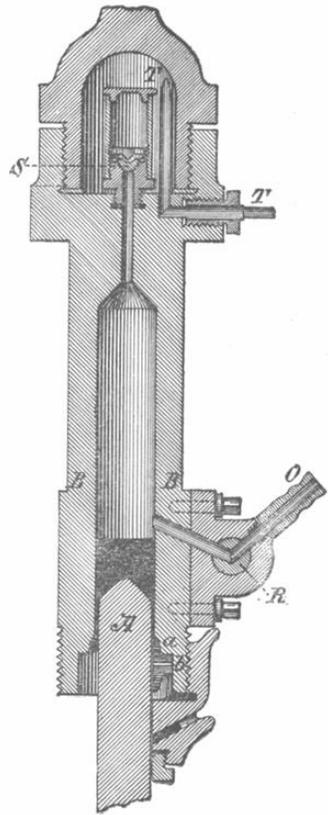
<sup>1)</sup> FARADAY, Phil. Trans. 1823.

<sup>2)</sup> THILORIER, Ann. chim. phys. 60. 1834.

<sup>3)</sup> FARADAY, Phil. Trans. 1849.

Druck in Atmosphären			
Temperatur	Schwefl. Säure	Cyan	Ammoniak
-18.0	0.7	1.2	2.5
0.0	1.5	2.4	4.4
+ 4.4	1.8	2.8	5.0
+32.0	4.3	6.2	11.0
+38.0	5.1	7.3	—
kritische Temp.	+156°	+124°	+130.5°

5) Nach diesen Versuchen von FARADAY blieben bloss die 6 Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Sumpfgas (Methan) übrig, welche sich bei den bis dahin benutzten tiefen Temperaturen selbst unter den höchsten Drucken nicht condensiren liessen. Es war namentlich NATTERER<sup>1)</sup>, der diese Versuche fortsetzte. Er construirte eine grosse Compressionspumpe, durch welche er die Gase leicht in einem Metallcylinder bis auf 1000 Atm. comprimiren konnte (s. Bd. I, pag. 508). Es gelang ihm aber selbst bei so hohen Drucken nicht, eins von den 6 Gasen flüssig zu machen. Die Pumpen für Gase haben jetzt im Wesentlichen die Einrichtung, welche in Fig. 600 dargestellt ist. In dem Cylinder *B* bewegt sich ein Stempel *A* auf und ab, gewöhnlich durch ein rotirendes Rad getrieben, das mit der Hand oder durch eine Maschine bewegt wird. Beim Hinuntergehen saugt der Stempel durch die Röhre *O* aus einem Gasometer das Gas an, welches comprimirt werden soll. Beim Hinaufgehen schliesst er die Oeffnung von *O* selbsthätig durch den Hahn *R*, comprimirt das Gas und erzeugt dadurch einen solchen Druck, dass das Ventil *S* gehoben wird, welches nun dem Gas durch die Röhre *T* den Zugang zu dem Gefäss, in welchem es comprimirt werden soll, gestattet. Beim Zurückgehen des Kolbens *A* schliesst sich das Ventil wieder. Auf diese Weise kann man, wenn die Wände des Recipienten nur stark genug sind, beliebig hohe Gasdrücke hervorbringen.

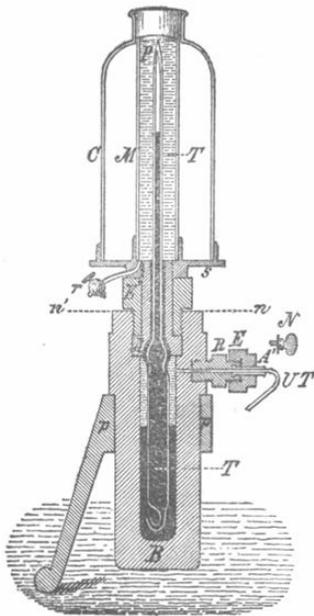


Weit einfacher aber werden die zur Verflüssigung von kleinen Quantitäten nöthigen hohen Drucke erzeugt durch eine hydraulische Presse, wie sie von CAILLETET<sup>2)</sup> für seine Experimente benutzt wurde. CAILLETET stellte sich die Aufgabe, die Verflüssigung von Gasen, in durchsichtigen Glasgefässen zu bewirken. Zu dem Zweck benutzte er eine hydraulische Presse, durch welche er Wasser mittelst eines Rohres *UT* in einen Recipienten *B* (Fig. 601) einpumpte. Der Recipient war ein starker Stahlcylinder. Durch einen eingeschraubten Deckel wurde der Glasapparat *TT* in den Hohlraum eingesetzt, dessen unterer Theil in Quecksilber

<sup>1)</sup> NATTERER, POGG. Ann. 62, pag. 132. 1844.

<sup>2)</sup> CAILLETET, Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 138. 1878.

tauchte und vermittelt der unteren Oeffnung von diesem erfüllt war, während der obere Theil in eine Capillare mit der Spitze *P* ausging. Der Glasapparat wird zuerst mit dem zu verflüssigenden Gase gefüllt. Durch die Pumpe wird das Quecksilber in *T* hinaufgedrückt und comprimirt das Gas in der Capillare immer mehr. Die Capillare ist mit einem Mantel *M* umgeben, der Wasser oder eine Kältemischung enthält, und aussen noch einmal von einer Glasglocke umgeben. Man kann so die Verflüssigung in der Capillare *T* direkt sehen. Von der Pumpe aus geht ein Rohr zunächst zu einem Manometer, um den Druck zu messen.



(Ph. 601.)

Bei den späteren Versuchen hat CAILLETET das Verflüssigungsrohr *T* zweckmässig doppelt gebogen, so dass der Theil, in dem die Gase sich condensiren, abwärts gerichtet ist Fig. 602 zeigt die von CAILLETET benutzte Anordnung der Pumpe, die durch den Hebel *L* betrieben wird, des Manometers *M*, des Rohres *UT*, durch welches Wasser in den eigentlichen Apparat *B* gedrückt wird, und des Glasgefässes *TT* mit umgebogener Capillare *O* in ihm. Die Capillare *O* wird in passende Kältemischungen getaucht.

6) Mittelst dieses Apparates studirte CAILLETET<sup>1)</sup> im Jahre 1879 die Verflüssigung des Acetylen, welches eine sehr bewegliche, ungefärbte Flüssigkeit ergibt. Es ist leichter als Wasser, löst sich stark in Wasser und löst selbst Paraffin und andere Fettkörper auf. Es verflüssigt sich bei folgenden Drucken

bei + 1°	unter	48 Atm.
„ + 2·5	„	50 „
„ + 10	„	63 „
„ + 18	„	83 „
„ + 25	„	94 „

Diese Zahlen für die Drucke sind, wie sich nachher zeigte, zu gross. Schon bei diesen Beobachtungen bemerkte CAILLETET, dass, wenn man Acetylen bei Temperaturen und unter Drucken comprimirt, bei denen es noch nicht flüssig ist, dass man dann durch plötzliches Nachlassen des Druckes das Gas flüssig machen kann. Diese Beobachtung führte ihn nachher zur Verflüssigung einiger der permanenten Gase.

Ferner verflüssigte er in diesem Apparat Stickoxydul<sup>2)</sup>, bei welchem aber seine Druckangaben vollkommen falsch sind.

Denselben Apparat benutzten OGIER, ANSDELL, ILOSVAY, VINCENT und CHAPPUIS, HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS zu ihren Versuchen.

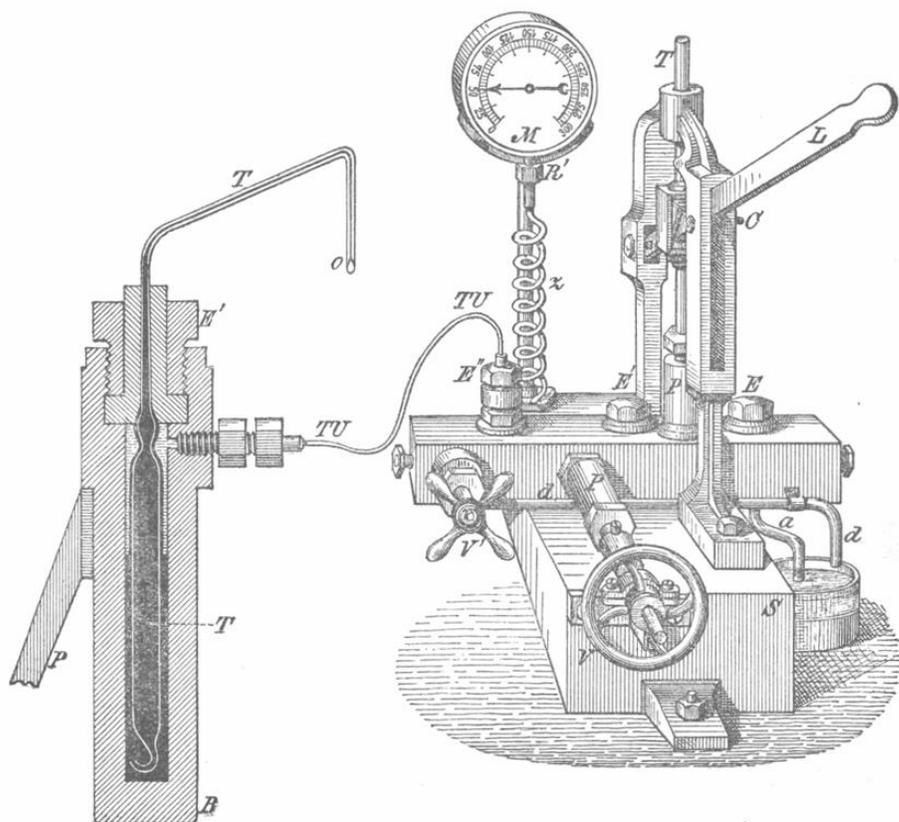
OGIER<sup>3)</sup> verflüssigte Siliciumwasserstoff. Bei 0° blieb dieser noch bei

<sup>1)</sup> CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 851. 1879.

<sup>2)</sup> CAILLETET, ibid., pag. 1016. 1879.

<sup>3)</sup> OGIER, Compt. rend. 88, pag. 236. 1879.

200 Atm. gasförmig, während er sich bei  $-1^{\circ}$  unter dem Druck von 100 Atm. verflüssigen liess, bei  $-5^{\circ}$  war der Druck von 70 Atm., bei  $-11^{\circ}$  der Druck von 50 Atm. zur Verflüssigung nöthig. LOSVAY<sup>1)</sup> verflüssigte im CAILLETET'schen Apparat Kohlenoxydsulfid. ANSDELL<sup>2)</sup> verflüssigte das Acetylen und untersuchte seine Dämpfe auch bei verschiedenen Temperaturen. Er fand viel kleinere



(Ph. 602).

Zahlen für die Condensationsdrucke als CAILLETET. Ebenso untersuchte er die Chlorwasserstoffsäure<sup>3)</sup>.

Mit dem CAILLETET'schen Apparat comprimierten HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS<sup>4)</sup> ein Gemisch von Sauerstoff und Ozon bis zum Drucke von 125 Atm., und zwar in flüssigen Aethylen, wodurch es auch unter  $100^{\circ}$  abgekühlt wurde. Das Ozon bildete in der Capillare einen blauen Schein, und bei plötzlichem Nachlassen des Druckes bildete sich am Boden der Capillare ein intensiv blauer Tropfen, der langsam, selbst unter Atmosphärendruck, verdampft und einen himmelblauen Dampf bildet.

<sup>1)</sup> LOSVAY, Bull. soc. chim. 37, pag. 294. 1882.

<sup>2)</sup> ANSDELL, Proc. Roy. Soc. Lond. 29, pag. 209. 1879.

<sup>3)</sup> ANSDELL, Chem. News 41, pag. 75. 1880.

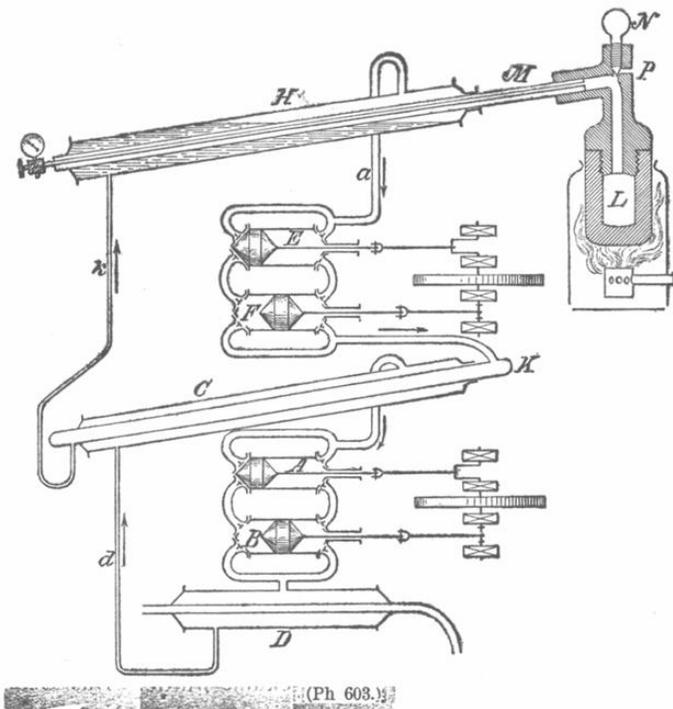
<sup>4)</sup> HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS, Compt. rend. 94, pag. 1249. 1890.

## II. Versuche von CAILLETET und PICTET.

7) Die Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds und angeblich auch des Wasserstoffs gelang zu gleicher Zeit, fast an demselben Tage, CAILLETET in Paris und RAOUL PICTET in Genf. Die Anzeige ihrer gelungenen Versuche wurde von beiden Experimentatoren an demselben Tage der Pariser Akademie gemacht.

CAILLETET hatte, wie oben erwähnt, bei der Compression des Acetylens die Beobachtung gemacht, dass, wenn dasselbe bei einer beliebigen Temperatur unter einen Druck gebracht wurde, der zur Verflüssigung nicht ausreichte, dass dann eine plötzliche Entspannung des Gases, ein plötzliches Nachlassen des Drucks die Substanz sofort flüssig macht. Es beruht das natürlich darauf, dass durch die plötzliche (adiabatische) Ausdehnung das Gas abgekühlt wird und seine Temperatur sich dadurch so erniedrigt, dass bei dieser niedrigen Temperatur der nun vorhandene Druck schon zur Verflüssigung ausreicht. Bald nach dieser Beobachtung am Acetylen wendete CAILLETET<sup>1)</sup> dieses Verfahren auf comprimierten Sauerstoff und auf Kohlenoxyd an.

Er brachte diese Gase auf eine Temperatur von 29° und unter einen Druck



von 300 Atm., wobei sie noch gasförmig blieben. Als er dann den Druck plötzlich erniedrigte, zeigte sich ein Nebel von flüssigem Sauerstoff resp. Kohlenoxyd. Ebenso gelang es ihm<sup>2)</sup> bald darauf, Stickstoff zu verflüssigen, den er zuerst bei + 13° unter einen Druck von 200 Atm. gebracht und dann ausgedehnt hatte. Auch bei Wasserstoff glaubte er Spuren eines Nebels gesehen zu haben. Luft liess sich ebenso leicht wie Sauerstoff und Stickstoff verflüssigen.

8) Während so von CAILLETET die flüssigen Gase nur in der Form eines Nebels erhalten wurden, gelang es PICTET, sie gleich in der Form einer kontinuierlichen Flüssigkeit zu erhalten, wenn auch nur für kurze Zeit. Der Apparat von PICTET war viel complicirter als der von CAILLETET, leistete aber auch mehr.

1) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 1210. 1879.

2) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 1270. 1879.

PICTET<sup>1)</sup> erzeugt die niedrige Temperatur, welche zur Verflüssigung des Sauerstoffs nöthig ist, dadurch, dass er das Rohr, welches den Sauerstoff unter hohem Druck enthält, abkühlt, indem er flüssige Kohlensäure oder Stickoxydul unter niedrigem Drucke verdampft. Die flüssige Kohlensäure stellt er sich aber selbst her, indem er gasförmige Kohlensäure durch verdampfende schweflige Säure abkühlt und zugleich comprimirt. Sein Apparat bestand daher aus drei Theilen und ist in Fig. 603 schematisch abgebildet. Der untere Theil zeigt die Apparate, die zur Verflüssigung und Verdampfung der schwefligen Säure dienen. Die flüssige schweflige Säure befindet sich in dem Rohr *C* und wird durch eine Saug- und Druckpumpe *AB* aus *C* abgesogen und in den Condensator *D* hineingepresst, wo sie durch kaltes Wasser wieder condensirt wird und durch das Rohr *d* wieder nach *C* hinaufsteigt. Der Process geht continuirlich fort und die Temperatur der schwefligen Säure in *C* sinkt dadurch bis auf  $-65^{\circ}$  oder sogar  $-75^{\circ}$ .

In dem Rohr *C* liegt ein anderes *K*, welches nun als Condensator für gasförmige Kohlensäure dient. Die flüssige Kohlensäure befindet sich nämlich in dem Rohr *H*, ihre Dämpfe werden dort ebenso durch das Rohr *a* mittelst der Saug- und Druckpumpe *EF* abgesogen und in *C* hineingedrückt, wo die Dämpfe wieder condensirt werden und von wo sie durch *k* nach *H* zurückgehen. Durch diese Verdampfung unter niedrigem Druck wird die Temperatur in *H* bis auf  $-130^{\circ}$  erniedrigt. Liess PICTET in diesem zweiten Cyklus statt der Kohlensäure vielmehr Stickoxydul cirkuliren, so erniedrigte sich die Temperatur von *H* sogar auf  $-140^{\circ}$ .

In dem Rohr *H* liegt nun wieder ein Rohr *M*, welches mit dem starkwandigen Recipienten *L* verbunden ist und hinten einen engen Hahn und ein Manometer trägt. In dem Recipienten *L* wird durch Erhitzen von chlorsaurem Kali Sauerstoff erzeugt, welcher, da er im geschlossenen Gefäss sich entwickelt, immer stärkeren Druck (bis 526 Atm. in einem Versuch) entwickelt. Sobald der zu der Umgebungstemperatur gehörige Verflüssigungsdruck erreicht ist, condensirt sich der Sauerstoff in dem ganzen Rohr *M*, da die Temperatur von  $-130^{\circ}$  unter der kritischen Temperatur des Sauerstoffs liegt. Durch Oeffnen des Hahnes kann man den flüssigen Sauerstoff in die Atmosphäre hinaustreten lassen. Der Sauerstoff ist schwach bläulich. Die Verflüssigungsdrucke waren angeblich

<i>t</i>	<i>P</i>
$-130^{\circ}$	273 Atm.
$-140^{\circ}$	252 „

Nach neueren Versuchen sind diese Druckangaben aber viel zu hoch, der kritische Druck des Sauerstoffs (bei  $-118^{\circ}$ ) ist nicht höher als 50 Atm. PICTET machte denselben Versuch auch mit Wasserstoff. Er erzeugte den Wasserstoff durch Erhitzen von ameisensaurem Kali und Aetzkali und setzte ihn einem Druck von 150 Atm. bei  $-140^{\circ}$  aus. Sobald der Wasserstoff in die Atmosphäre hinausgelassen wurde, also plötzlich ausgedehnt wurde, wodurch eine Temperatur sich ausserordentlich erniedrigen musste, glaubte PICTET einen dunklen, stahlblauen Flüssigkeitsstrahl zu erkennen, der bald aufhörte, aber ein Prasseln, wie von Eisstücken, an dem Boden ergab. Der Klang der auffallenden Stücke soll metallähnlich gewesen sein. Doch wird die Richtigkeit dieser Beobachtungen von OLSZEWSKI (s. unten) bezweifelt.

<sup>1)</sup> PICTET, Compt. rend. 85, pag. 1214, 1220. 1877; Journ. de Gen. 11. Jan. 1878; Arch de Gen. 61, pag. 16—106. 1878; Compt. rend. 86, pag. 37, 106. 1878.

### III. Versuche zur Erzeugung grösserer Mengen von flüssigen Gasen und Studium ihrer Eigenschaften.

9) Nachdem so die schwer coërciblen Gase flüssig gemacht waren, wenn auch nur in geringen Quantitäten und für kurze Zeit, gingen die Bemühungen dahin, Einrichtungen und Methoden zu finden, durch welche es gelänge, grössere Quantitäten verflüssigter Gase für längere Zeit zu erhalten, zum Theil um deren Eigenschaften zu studiren, zum Theil, um die durch sie erzeugten tiefen Temperaturen zu wissenschaftlichen Untersuchungen zu benutzen.

Da sich durch die Experimente von CAILLETET und PICTET gezeigt hatte, dass von den 4 Gasen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff der Sauerstoff sich am leichtesten condensiren lasse, die wenigst tiefe Temperatur zur Condensation erfordere, so erstrebte man zunächst die dauernde Verflüssigung des Sauerstoffs. Das Mittel dazu bestand darin, durch ein womöglich unter Atmosphärendruck stehendes verflüssigtes Gas eine so tiefe Temperatur zu erzeugen, dass sie tiefer wäre als die kritische Temperatur des Sauerstoffs, sodass man dadurch den Sauerstoff durch Anwendung passenden Druckes zu einer statischen Flüssigkeit condensiren könnte.

Die erste Frage war also die nach den passenden Kältemitteln. CAILLETET<sup>1)</sup> untersuchte diese Fragen zuerst weiter und studirte das Aethylen als Kältemittel. Dessen normaler Siedepunkt ist etwa bei  $-102.4$ , sodass er nicht ausreicht, um die kritische Temperatur des Sauerstoffs ( $-118^{\circ}$ ) erreichen zu lassen. Sonst aber hat flüssiges Aethylen sehr angenehme Eigenschaften, da es sich in Gefässe giessen lässt und langsam in ihnen siedet. CAILLETET wollte auch das Methan<sup>2)</sup> anwenden, dessen normale Siedetemperatur tiefer ist. Bevor er jedoch zum Abschluss seiner Untersuchungen kam, nahmen WROBLEWSKI und OLSZEWSKI<sup>3)</sup> diese Versuche mit dem CAILLETET'schen Apparat auf. Ihre Neuerung, die zum Ziele führte, war die, dass sie das Aethylen nicht bei Atmosphärendruck anwendeten, sondern unter geringerem Druck verdampfen liessen, eine Methode, welche schon FARADAY mit bestem Erfolg bei der festen Kohlensäure angewendet hatte. Dadurch gelang es ihnen, die Temperatur des Aethylenbades bedeutend zu erniedrigen. Sie maassen die Temperatur mit einem Wasserstoffthermometer und fanden, dass Aethylen, wenn es unter dem Druck von  $25 \text{ mm Hg}$  siedet, die Temperatur  $-136^{\circ} \text{ C.}$  hat. Als sie in ein solches Bad — die Anwendung der Luftpumpe zur Druckverminderung bringt natürlich Complicationen in der experimentellen Anordnung hervor — das umgebogene Rohr des CAILLETET'schen Apparates brachten, in welchem Sauerstoff von etwas mehr als 20 Atmosphären sich befand, verflüssigte sich dieser glatt. Er bildet eine durchsichtige, äusserst bewegliche, schwach bläuliche Flüssigkeit. Die Drucke, die zur Verflüssigung nöthig sind, sind

Temp.	$-135.8$	$-134.8$	$-133.4$	$-131.6$	$-129.6$
Druck	$22.2$	$23.18$	$24.4$	$25.85$	$27.02 \text{ Atm.}$

Bei höheren Temperaturen steigen die Drucke rasch. WROBLEWSKI<sup>4)</sup> bestimmte bald darauf die Dichte des flüssigen Sauerstoffs — aus der Menge des angewendeten Gases und dem Volumen der erzeugten Flüssigkeit — und

1) CAILLETET, Compt. rend. 94, pag. 1224. 1882.

2) CAILLETET, Compt. rend. 98, pag. 1565; 99, pag. 213. 1881.

3) WROBLEWSKI und OLSZEWSKI, WIED. Ann. 20, pag. 243. 1883.

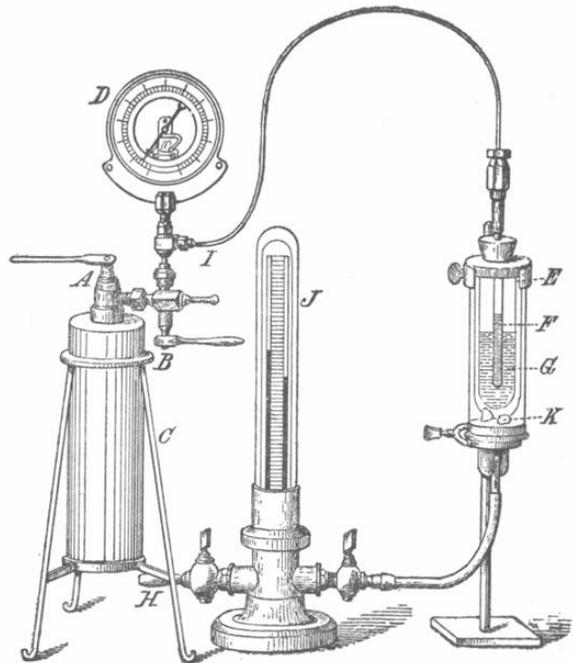
4) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 20, pag. 860. 1883.

and bei  $-130^{\circ}$ , also ca. 27 Atm. den Werth 0.899. Stickstoff, Luft und Kohlenoxyd liessen sich in diesem Apparat noch nicht dauernd condensiren.

10) Das Princip der Verdampfung von Aethylen (oder auch Stickoxydul) unter niedrigem Druck zur Erzeugung tiefer Temperaturen, um Sauerstoff zu condensiren, wurden bald darauf auch von DEWAR<sup>1)</sup> angewendet. DEWAR hat den von ihm construirten Apparat zu vielfachen Untersuchungen benutzt.

Der Apparat ist in Fig. 604 angegeben. Der Sauerstoff, welcher verflüssigt werden soll, befindet sich, auf 150 Atm. comprimirt, in der Flasche C. Von

dort kann er durch einen Hahn A und durch das Kupferrohr I in das Condensationsrohr F treten, welches aus Glas besteht und in einem Kautschukstöpsel E befestigt ist. Das Condensationsrohr befindet sich im Innern des Glasrohres G, welches flüssiges Aethylen, feste Kohlensäure, oder flüssiges Stickoxydul enthält. Die Dämpfe dieser Substanzen werden durch eine Luftpumpe, die bei H verbunden wird (I ist das Manometer für die Luftpumpe), abgesaugt und umspülen, wenn sie aus der Flüssigkeit austreten, zunächst das Rohr G von aussen. Zur Vermeidung des Beschlagens durch Wasserdampf sind bei K Chlorcalciumstücke angebracht. Das Condensationsrohr F ist 5 mm weit und hat eine Wandstärke von 3 mm. Zur Condensation in Aethylen unter 25 mm Druck genügt ein Druck von 20—30 Atm. Zur Condensation in fester Kohlensäure oder flüssigem Stickoxydul braucht man Drucke von (angeblich) 80—100 Atm.<sup>2)</sup>, oder man muss den Sauerstoff adiabatisch expandiren, was durch Oeffnung des Hahnes B geschehen kann.



(Ph. 604.)

Das Condensationsrohr F ist 5 mm weit und hat eine Wandstärke von 3 mm. Zur Condensation in Aethylen unter 25 mm Druck genügt ein Druck von 20—30 Atm. Zur Condensation in fester Kohlensäure oder flüssigem Stickoxydul braucht man Drucke von (angeblich) 80—100 Atm.<sup>2)</sup>, oder man muss den Sauerstoff adiabatisch expandiren, was durch Oeffnung des Hahnes B geschehen kann.

11) Nach ihren ersten gemeinschaftlichen Versuchen arbeiteten WROBLEWSKI und OLSZEWSKI getrennt in der gleichen Richtung. WROBLEWSKI<sup>3)</sup> konnte bald darauf durch eine besser wirkende Luftpumpe den Druck des flüssigen Aethylens statt bis auf 25 mm Hg jetzt bis auf 10 bis 9.5 mm Hg erniedrigen und erreichte dadurch Temperaturen, die bis  $-152^{\circ}$  C. heruntergingen. Darin lässt sich Sauerstoff natürlich leicht verflüssigen. WROBLEWSKI<sup>4)</sup> machte nun die Anordnung, dass

1) DEWAR, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.

2) Diese Angabe ist falsch, da der kritische Druck des Sauerstoffs nur 50 Atm. beträgt.

3) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 25, pag. 371. 1885.

4) WROBLEWSKI, Compt. rend. 97, pag. 1553. 1883.

er in dem Rohr, in welchem er Sauerstoff flüssig gemacht hatte (durch Aethylen) den Druck erniedrigte, sodass der Sauerstoff unter Atmosphärendruck oder noch niedrigerem Druck verdampfte, und in dieser so erzeugten noch tieferen Temperatur condensirte er andre Gase. Bei diesen Versuchen benutzte er zur Temperaturmessung sowohl ein Wasserstoffthermometer, wie auch ein Thermolement aus (galvanoplastischem) Kupfer und Neusilber. Beide gaben bei gehörigen Vorsichtsmaassregeln übereinstimmende Werthe. Durch Vermehren oder Vermindern des Drucks in dem Kältebad konnte er die Temperatur erhöhen oder verringern und konnte so in dem verflüssigten Gas den Moment beobachten, wo die ganze Flüssigkeit in den CAGNIARD-LATON'schen Zustand übergeht, also den kritischen Zustand passirt.

Es ergab sich für Stickstoff die kritische Temperatur zu  $146.35^{\circ}$ , der kritische Druck zu  $32.08$  Atm.

Bei tieferen Temperaturen waren folgende Drucke  $P$  in Atmosphären zur Verflüssigung des Stickstoffs nöthig.

$t$	$P$ (Atm.)	$t$	$P$ (Atm.)
$-146.35$	$32.08$ (krit. Zustand)	$-154.59$	$18.38$
$-151.85$	$23.48$	$-158.42$	$14.82$

Ebenso ergab sich, dass die kritische Temperatur des Kohlenoxyds  $\vartheta = -141.1^{\circ}$  und der kritische Druck  $34.9$  Atm. betrug. Bei andern Drucken hatte Kohlenoxyd folgende Siedetemperaturen.

$t$	$P$ (Atm.)	$t$	$P$ (Atm.)
$-143.33$	$30.98$	$-155.80$	$15.98$
$-148.46$	$22.76$	$-157.45$	$14.22$
$-151.37$	$19.32$		

Bei  $1$  Atm. Druck ist der Siedepunkt des Kohlenoxyds  $-190^{\circ}$ .

Die Siedetemperaturen des Sauerstoffs unter verschiedenen Drucken waren folgende:

$t$	$P$ (Atm.)	$t$	$P$ (Atm.)
$-125.2$	$41.15$	$-140.46$	$23.28$
$-130.1$	$34.86$	$-145.2$	$17.20$
$-135.1$	$29.46$		

Die kritische Temperatur des Sauerstoffs ist  $-118^{\circ}$ , der kritische Druck  $50$  Atm.

Bei  $740$  mm Druck siedet der Sauerstoff bei  $-181.5^{\circ}$  C.

12) Durch Verdampfen der so verflüssigten Gase unter niedrigem Druck der Atmosphäre, also unter der Luftpumpe, konnte nun WROBLEWSKI die Temperaturen wesentlich erniedrigen und die Gase zum Theil zum Erstarren bringen.

So ergab sich bei Sauerstoff:

$t$	$P$ (mm Hg)	$t$	$P$ (mm Hg)
$-181.5$	$740$	$-195.13$	$59$
$-190.0$	$160$	$-200.4$	$20$

Der Sauerstoff bleibt bis zu dieser tiefen Temperatur stets flüssig (nach OLSZEWSKI noch viel weiter).

Der Stickstoff gab im Vacuum folgende Resultate:

$t$	$P$ (mm Hg)
-193	740
-201.25	100

Bei 60—70 mm Druck und der zugehörigen Temperatur  $-203^\circ$  erstarrt der Stickstoff. Fester Stickstoff zeigt dann folgende Temperaturen und Drucke.

$t$	$P$ (mm Hg)
-204	60
-206	42

Für Kohlenoxyd ergab sich die Siedetemperatur  $t = -190$  bei  $P = 735$  mm. Ferner

$t$	$P$ (mm)
-197.5	160
-198.83	100

Bei 100—90 mm Druck und der zugehörigen Temperatur  $-199^\circ$  erstarrt das Kohlenoxyd und zeigt dann folgende Werthe:

$t$	$P$ (mm)
-201.5	60
-201.6	40

Die sehr tiefen Temperaturen ergaben am Wasserstoffthermometer schon einige Abweichung gegen das Thermoelement.

Die Luft wurde natürlich in dieser tiefen Temperatur auch leicht flüssig. Ihre kritische Temperatur ist ca.  $-142^\circ$ , ihr kritischer Druck 37.8 Atm. Indess verhält sich die Luft nicht wie eine einfache Flüssigkeit, was sie ja auch nicht ist<sup>1)</sup>. Lässt man die flüssige Luft unter Atmosphärendruck (ca.  $-198^\circ$ ) verdampfen, so verdampft der Stickstoff als flüchtigere Flüssigkeit in verhältnissmässig grösserer Menge als der Sauerstoff. Daher wird die Luft von selbst beim Verdampfen immer ärmer an Stickstoff, also sauerstoffreicher.

13) Die Ueberführung des Wasserstoff in eine Flüssigkeit und zwar in statischem Zustand beschäftigte WROBLEWSKI vielfach. In dynamischem Zustand — durch plötzliche Ausdehnung — erhielt er schon 1885 Wasserstoff flüssig, aber in statischem Zustand war er nicht zu erhalten. Da auch die Zustandsgleichungen zunächst keinen sichern Anhaltspunkt gaben, wie tief die kritische Temperatur des Wasserstoffs liege, so studirte WROBLEWSKI<sup>2)</sup> die Abweichungen des Wasserstoffs vom MARIOTTE-schen Gesetz bei sehr tiefen Temperaturen (s. darüber den Aufsatz: Ungesättigte Dämpfe). Aus diesen Versuchen schloss er, dass die kritische Temperatur etwa  $-240.4^\circ$ , der kritische Druck etwa 13.3 Atm. sein würde. Er hatte Versuche vor, um diese tiefe Temperatur durch Wasserstoff selbst zu erhalten. Vermuthlich wollte er das eigentliche Condensationsgefäss in ein andres stellen, in welchem der Wasserstoff durch adiabatische Ausdehnung abgekühlt wurde. Diese Versuche kamen durch seinen Tod nicht mehr zur Ausführung.

14) OLSZEWSKI<sup>3)</sup>, der zuerst mit WROBLEWSKI zusammen gearbeitet hatte, führte diese Untersuchungen dann parallel mit WROBLEWSKI allein weiter. Er

<sup>1)</sup> WROBLEWSKI, WIED. Ann. 26, pag. 134. 1885.

<sup>2)</sup> WROBLEWSKI, Wien. Ber. 97, pag. 1321. 1885.

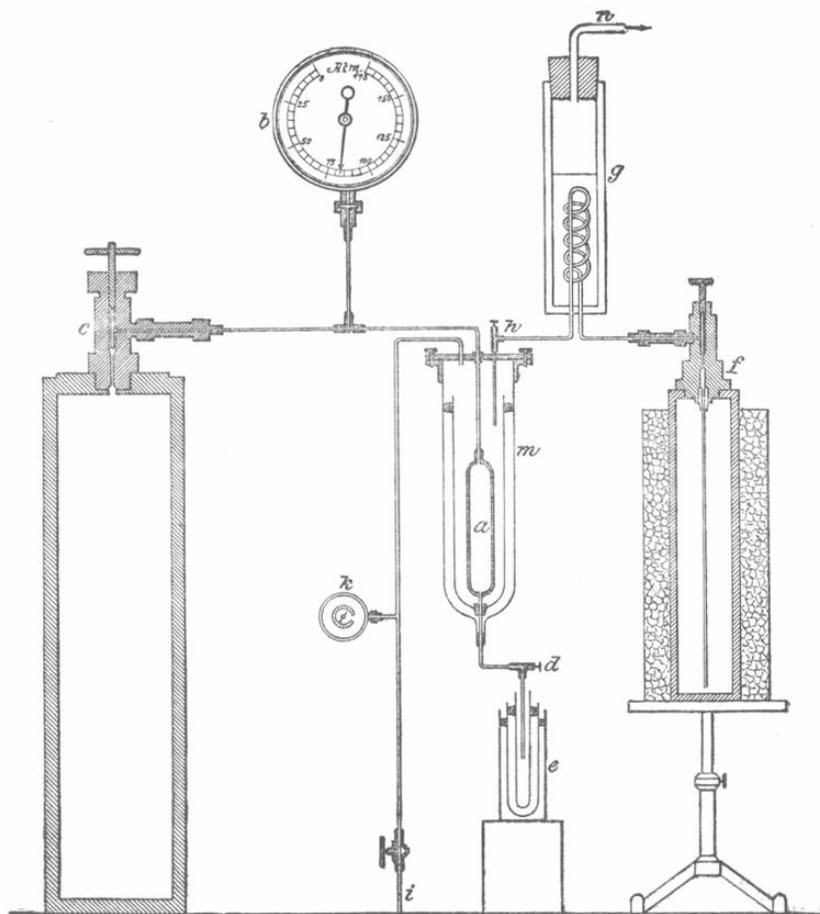
<sup>3)</sup> OLSZEWSKI giebt Phil. mag. (5) 39, pag. 188. 1895 einen zusammenfassenden Bericht über seine Arbeiten.

benutzte auch zuerst flüssiges Aethylen, welches im Vacuum bei  $-150^{\circ}$  verdampfte, als Kältemittel, und verflüssigte darin Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Methan. Er benutzte dann einen Apparat<sup>1)</sup>, in welchem er flüssigen Sauerstoff als Kältemittel anwendete, und durch welchen er Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sumpfgas zum Frieren brachte, durch Erniedrigung des Drucks resp. der Temperatur. Sauerstoff wurde aber selbst bei  $-211^{\circ}$  bis  $-220^{\circ}$  nicht fest. Durch Verdampfung von festem Stickstoff bei 4 mm Druck erhielt er die tiefste erreichte Temperatur von  $-225^{\circ}$ . In diesen tiefen Temperaturen brachte er zur Verflüssigung und zum Erstarren:

Chlor, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, Aethylen. Siliciumtetrafluorid konnte nicht in den flüssigen, sondern nur in den festen Zustand gebracht werden. Ferner brachte er zum Erstarren: Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylalkohol, Aethyläther, Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid.

Zur Messung der Temperaturen benutzte er immer ein Wasserstoffthermometer. Er giebt an, dass das Wasserstoffthermometer bis unter  $-200^{\circ}$  richtige Resultate liefere, was aber den Angaben von WROBLEWSKI widerspricht.

15) Um grössere Quantitäten Sauerstoff oder Luft flüssig zu machen und den



(Ph. 605.)

<sup>1)</sup> OLSZEWSKI, WIED. Ann. 31, pag. 58. 1883.

Sauerstoff unter normalem Druck als Kältebad zu gebrauchen, benutzte er die in Fig. 605 gezeichnete Anordnung.

Der Sauerstoff oder die Luft ist in der Eisenflasche von 10 l Inhalt auf 100 Atm. zusammengepresst. Durch ein Rohr ist diese Flasche verbindbar mit der kleinen Eisenflasche *a* von 200 Cbcm (in neueren Experimenten 400 Cbcm) Inhalt. Sie ist zugleich mit dem Manometer *b* verbunden. Die Flasche *a* befindet sich in dem Glasgefäss *m* mit dreifachen Wänden, in welches flüssiges Aethylen gefüllt wird. Dieses befindet sich, schon flüssig, in der Flasche *f*, die wie ein Syphon eingerichtet ist, in Eis und Salz steht und etwa 1 kgr flüssiges Aethylen enthält. Das Aethylen geht von *f* zunächst durch ein Rohr *g*, welches in einer Mischung von Kohlensäure und Aether steht, die selbst durch eine Luftpumpe verdampft und deren Temperatur dadurch auf  $-100^{\circ}$  gebracht wird. Das flüssige Aethylen geht durch *h* in das Gefäss *m*, und wird dort durch eine Luftpumpe, die bei *c* angesetzt wird, unter niedrigem Druck verdampft. Dieser Druck wird am Manometer *K* abgelesen. Dadurch füllt sich nun *a* mit flüssigem Sauerstoff. Um den Sauerstoff abzulassen, wird der Hahn *d* geöffnet, wodurch der flüssige Sauerstoff unter atmosphärischen Druck tritt, seine Temperatur auf  $-181.4^{\circ}$  erniedrigt wird. Der Sauerstoff fliesst in das Gefäss *e* mit dreifachen Wänden.

16) Nach diesen Experimenten war nur noch der Wasserstoff nicht als statische Flüssigkeit erhalten worden. Er war allerdings von CAILLETET, PICTET, WROBLEWSKI im dynamischen Zustand als Nebel gesehen worden. Es fragte sich, wie tief die kritische Temperatur des Wasserstoffs liege. Fester Stickstoff im Vacuum, unter 4 mm Druck verdampfend, giebt eine Temperatur von  $-225^{\circ}$ . Aber da der Stickstoff im festen Zustand ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann man ihn nur in flüssiger Form als Bad benutzen, d. h. bis zur Temperatur  $-213^{\circ}$ , die er unter 60 mm Druck erreicht. Nahezu dieselbe Temperatur ( $-211^{\circ}$ ) erreicht man, wenn man Sauerstoff im Vacuum sieden lässt (bei 4 mm Druck). Als nun OLSZEWSKI<sup>1)</sup> Wasserstoff auf 150 Atm. comprimirt in dieses Bad brachte, blieb es noch gasförmig. Als er jedoch den Druck langsam erniedrigte bis auf 20 Atm., sah er ein Aufbrausen in der Wasserstoffmasse. Er schloss daraus, dass 20 Atm. der kritische Druck des Wasserstoffs sei. Um das zu erhärten, machte er dasselbe Experiment mit Sauerstoff. Als er diesen in Aethylen unter normalem Druck (Temperatur  $-102.5^{\circ}$ ) hielt und den Druck langsam erniedrigte, fand er, dass bei 51 Atm. Sieden stattfand, während der kritische Druck des Sauerstoffs zu 50.8 Atm. bestimmt war. Eine ebenso gute Bestätigung erhielt er mit Aethylen.

Nachdem so der kritische Druck des Wasserstoffs zu 20 Atm. bestimmt war, versuchte OLSZEWSKI<sup>2)</sup> auch die kritische Temperatur zu bestimmen, indem er durch den Widerstand eines Platindrahts die Temperaturerniedrigung bei der Expansion messend verfolgte. Es ergab sich so die Temperatur  $-234.5$ . Die normale Siedetemperatur wurde auf dieselbe Weise zu  $-243.5$  bestimmt.

Daraus ergibt sich, dass wir mit den uns bis jetzt zur Verfügung stehenden Kältemitteln nicht im Stande sind, die kritische Temperatur des Wasserstoffs dauernd zu unterschreiten und daher den Wasserstoff nicht im statischen Zustand flüssig oder fest erhalten können. Anders liegt die Sache bei der unten zu beschreibenden Methode von LINDE.

<sup>1)</sup> OLSZEWSKI, Phil. mag. (5) 39, pag. 199. 1895.

<sup>2)</sup> OLSZEWSKI, WIED. Ann. 56, pag. 133. 1895.

17) Das neuentdeckte Gas Argon wurde von OLSZEWSKI<sup>1)</sup> ebenfalls verflüssigt. Im CAILLETET'schen Apparat ergab sich die kritische Temperatur zu  $-121^{\circ}$ , der kritische Druck zu  $50.6$  Atm., sodass also die kritischen Elemente des Argons weit von denen des Stickstoffs abweichen und nahe bei denen des Sauerstoffs liegen. Bei niedrigeren Temperaturen waren folgende Drucke zur Verflüssigung nöthig.

$t$	$P$ (Atm.)	$t$	$P$ (Atm.)
$-128.6$	38	$-128.3$	25.3
$-129.6$	35.8	$-139.1$	23.7
$-134.4$	29.8	$-186.9$	1
$-136.2$	27.3		

Der normale Siedepunkt ist also  $-186.9^{\circ}$ . Die Dichte des Argons ist dann etwa  $= 1.5$ . Bei etwas vermindertem Druck wird das Argon fest, eisähnlich. Der Schmelzpunkt ist  $-189.6^{\circ}$ . Dadurch unterscheidet es sich vom Sauerstoff, der bisher noch nicht fest erhalten wurde.

18) OLSZEWSKI<sup>2)</sup> giebt folgende Tabelle über die kritischen Constanten, Siedepunkte und Gefrierpunkte, Dichte und Farbe der von ihm untersuchten Flüssigkeiten, denen einige andere Angaben beigeftigt sind.

Gas	kritische Temperat. $\vartheta$	kritischer Druck $\pi$	Siede- punkt	Gefrier- punkt	Dichte beim Siedepunkt	Farbe der Flüssigkeit
Wasserstoff . . . . .	$-237$	20	—	—	—	—
Stickstoff . . . . .	$-146$	35	$-194.4$	$-214$	0.885	farblos
		33	$-193$	$-203$	0.83	(WROBLEWSKI)
Sauerstoff . . . . .	$-118.8$	50.8	$-181.4$	—	1.124	bläulich
			$-182.5$			(WROBLEWSKI)
Luft . . . . .	$-140$	39	$-191.4$	—	—	fast farblos
Argon . . . . .	$-121$	50.6	$-186.9$	$-189.6$	—	farblos
Kohlenoxyd . . . . .	$-139.5$	35.5	$-190$	$-207$	—	farblos
Stickoxyd . . . . .	$-93.5$	71.2	$-153.6$	$-167$	—	—
Methan . . . . .	$-81.8$	54.9	$-164$	$-185.8$	—	farblos
Ozon . . . . .	—	—	$-106$	—	—	dunkelblau
Aethan . . . . .	$+34$	50.2	$-93$	unt. $-151$	—	farblos
Propan . . . . .	$+97$	44	$-45$	dto.	—	farblos
Aethylen . . . . .	$+10$	51.7	$-102.5$	$-169$	—	farblos
Chlorwasserstoff . . . . .	—	—	—	$-116$	—	farblos
Chlor . . . . .	—	—	—	$-102$	—	orange
Fluorwasserstoff . . . . .	—	—	—	$-92.3$	—	farblos
Phosphorwasserstoff . . . . .	—	—	$-85$	$-133$	—	„
Arsenwasserstoff . . . . .	—	—	$-58$	$-119$	—	„
Antimonwasserstoff . . . . .	—	—	$-18$	$-91.5$	—	„
Selenwasserstoff . . . . .	$+138$	91	$-41$	$-68$	—	„
Siliciumfluorin . . . . .	—	—	—	c. $-102$	—	schmilzt nicht

19) Während die Versuche von WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, DEWAR zwar immerhin schon nicht unerhebliche Quantitäten von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Luft u. s. w. zu erhalten gestatten, aber doch nur in denjenigen Mengen, wie

1) OLSZEWSKI, OSTWALD's Zeitschr. 16, pag. 380. 1895.

2) OLSZEWSKI, Phil. mag. (5) 39, pag. 188. 1895.

man sie für wissenschaftliche Versuche braucht, also etwa höchstens  $\frac{1}{2}$  Liter bis zu 1 Liter auf einmal, beginnt die Technik und Wissenschaft jetzt grössere Quantitäten derselben zu benöthigen. Einrichtungen, um in grossem Maassstabe flüssige Gase und dadurch sehr tiefe Temperaturen für längere Zeit, ja sogar dauernd herzustellen, sind insbesondere von PICTET in seinem Kältelaboratorium in Berlin getroffen worden<sup>1)</sup>. Die Methode ist dieselbe, welche er bei seinen ersten Versuchen in Genf angewendet hat. Durch eine Dampfmaschine werden eine Reihe von Compressoren, Pumpen, betrieben, welche einerseits aus dem abzukühlenden Raum, dem Refrigerator, Dämpfe von flüchtigen Flüssigkeiten ansaugen, andererseits diese Dämpfe in einen anderen Raum, den Condensator, hineinpresse, in welchem sie wieder condensirt werden und von dem sie dann durch Regulirhähne wieder in die betreffenden Refrigeratoren gesendet werden. Dadurch dient dieselbe Quantität der flüchtigen Substanzen zur Erzielung der niedrigen Temperaturen.

In dem ersten Cyklus werden durch drei Compressoren die Dämpfe der sogen. »Flüssigkeit PICTET« (Mischung von schwefliger Säure und Kohlensäure) aus dem ersten Refrigerator angesaugt, so zwar, dass der Dampfdruck über dieser Flüssigkeit nur etwa 2 mm beträgt. Der Refrigerator, aus dem die Dämpfe abgesaugt, ist der Hohlraum eines grossen doppelwandigen Kupfercylinders von 1.25 m Höhe und 22 cm Durchmesser. Die Dämpfe werden durch den Compressor dann in einen Condensator gebracht, und zwar mit ca. 2 Atm. Druck, und dort durch fliessendes Wasser wieder condensirt und in dem Refrigeratorraum zurückgelassen. In dem Refrigerator, d. h. in dem von dem Hohlraum begrenzten Cylinderraum wird dadurch eine Temperatur von  $-80^{\circ}$  erzeugt, oder vielmehr, es können darin, je nach dem Druck der abgesaugten Dämpfe, alle Temperaturen zwischen  $0^{\circ}$  und  $80^{\circ}$  erzeugt werden.

Der zweite Cyklus wird vermittelst Stickoxydul durchgeführt. Gasförmiges Stickoxydul wird zuerst getrocknet und abgekühlt, indem es durch Röhren hindurchgeht, die mittelst der Flüssigkeit PICTET's auf  $-60^{\circ}$  bis  $-65^{\circ}$  gehalten werden. Dann wird das Stickoxydul durch Compressoren in einen Cylinder (Condensator II) hineingepresst, der durch den ersten Cyklus auf  $-80^{\circ}$  gehalten wird und wobei es unter dem Druck von 3.5—14 Atm. condensirt wird.

Das flüssige Stickoxydul geht nun durch einen Regulirhahn in einen zweiten Refrigerator, der ebenso eingerichtet ist, wie der erste, und in welchem durch Absaugen der Dämpfe dauernd eine Temperatur von  $-135^{\circ}$  bei ca. 1 Atm. Druck erzeugt wird. Es kann aber auch das flüssige Stickoxydul in einen anderen Refrigerator geleitet werden, der röhrenförmig gebildet ist (3 m lang, 20 mm innerer Durchmesser). In diesem Rohr wird dann Luft verflüssigt. Die Luft wird zuerst auf 190 bis 200 Atm. in einem Stahlreservoir von 11 l Inhalt comprimirt, und wenn man durch Absaugen der Stickoxydulämpfe die Temperatur erniedrigt, so sinkt die Temperatur, und die Luft verflüssigt sich im Innern des Refrigerators. Man erhält so etwa 1 l flüssige Luft. Nach den Angaben von ALTSCHUL soll die Luft sich bei  $-125^{\circ}$  verflüssigen, was den Angaben von WROBLEWSKI und OLSZEWSKI widerspricht, welche  $-140^{\circ}$  als kritische Temperatur der Luft gefunden haben.

Wenn man die Röhre, die flüssige Luft enthält, öffnet, so tritt die flüssige Luft in einem himmelblauen Strahl in die Atmosphäre aus und soll sich dabei nach den Angaben von ALTSCHUL bis  $-213^{\circ}$  abkühlen. Auch diese Angabe

<sup>1)</sup> S. ALTSCHUL, Zeitschr. für die gesammte Kälte-Industrie II, pag. 201. 1895.

widerspricht der obigen. Denn nach WROBLEWSKI und OLSZEWSKI siedet die Luft eventuell schon bei  $-191^{\circ}$ . Während also PICTET (resp. ALTSCHUL) in Bezug auf die kritische Temperatur einen um ca.  $15^{\circ}$  höheren Werth angiebt, giebt er in Bezug auf die normale Siedetemperatur einen um ca.  $20^{\circ}$  niedrigeren Werth an, als die beiden polnischen Beobachter.

Der dritte Process, mit flüssiger Luft, ist also bei PICTET noch nicht geschlossen, sondern intermittirend, soll aber geschlossen gemacht werden.

20) Auf ganz anderen Principien beruht eine neue Methode, welche LINDE angewendet hat, um Gase zu condensiren, und zwar zunächst die Luft, und bei welcher er gleich im Grossen arbeiten kann. Diese sehr aussichtsvolle Methode beruht, wie schon oben pag. 469 erwähnt, auf der Temperaturerniedrigung, welche ein Gas erleidet, wenn es von höherem Druck durch eine Oeffnung zu niedrigem Druck übergeführt wird, eine Temperaturerniedrigung, die zuerst von JOULE und THOMSON experimentell bestimmt wurde. Obwohl diese Abkühlung sehr gering ist, so gelingt es LINDE dadurch, dass er, wie bei Dynamomaschinen, die Ursache durch die Wirkung stets verstärken lässt, eine fortdauernd weitergehende Abkühlung des Gases durch äussere Arbeit zu erreichen, welche schliesslich zu einer Verflüssigung desselben führt. Diese Methode<sup>1)</sup>, die bisher nur für Luft angewendet ist, ist ebenso für andre Gase anwendbar, und da sie keine Bäder mit tiefen Temperaturen voraussetzt, so muss es durch sie gelingen, auch das einzige, bisher noch nicht als statische Flüssigkeit erhaltene Gas, den Wasserstoff, zu condensiren. Bei den bisher ausgeführten Versuchen wird durch einen Compressor die Luft in einem Recipienten auf 25 Atm. comprimirt und durch fließendes Wasser oder ein andres Kältebad etwa auf  $0^{\circ}$  oder weniger abgekühlt. Die so comprimirte Luft wird nun durch ein Rohr mit regulirbarer Oeffnung in einen andern Raum eingelassen, in welchem durch die Saugwirkung des Compressors der Druck dauernd auf 5 Atm. gehalten wird. Dadurch kühlt sich die austretende Luft um  $5^{\circ}$  ab, etwa bis  $-5^{\circ}$ . Diese abgekühlte Luft aber wird, ebenso wie die an die Oeffnung herangeführte, durch einen Gegenstromapparat geführt. Dieser ist die Hauptsache bei der ganzen Anordnung. Er besteht aus 2 spiralförmigen, in einander gelegten Röhren von 100 m Länge, von denen das innere Rohr 4 cm, das äussere 10 cm Durchmesser hat. Die abgekühlte Luft strömt durch das äussere Rohr ab, während die comprimirte Luft durch das innere Rohr zur Oeffnung hinströmt. Die beiden Luftmassen tauschen durch die Rohrwandung hindurch ihre Temperaturen nahezu aus, sodass die vorher abgekühlte Luft sich von  $-5^{\circ}$  bis etwa  $0^{\circ}$  erwärmt, während die neu hinzuströmende Luft sich auf  $-5^{\circ}$  ungefähr abkühlt und so an die Oeffnung herankommt. Beim Austritt aus der Oeffnung erfährt sie nun wieder eine Abkühlung von ca.  $5^{\circ}$  bis auf  $-10^{\circ}$ , kühlt dann die neue Luft weiter ebenso tief ab, und so schrauben sich Ursache und Wirkung immer mehr in die Höhe, bis die Temperatur so tief geworden ist, dass die Luft unter dem angewendeten Drucke (5 Atm.) condensirt wird. Diese condensirte Luft kann man nun durch einen Hahn in die Atmosphäre herauslassen, wodurch sich ihre Temperatur auf etwa  $-191^{\circ}$  erniedrigt.

So ist es gelungen, sofort viele Liter flüssiger Luft zu erzeugen, ohne andre Hilfsmittel, sondern direkt durch die Arbeit, welche zur Erhaltung der Druckdifferenz nöthig ist.

<sup>1)</sup> S. SCHRÖTER, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 39, pag. 1157. 1895.

Da aus der flüssigen Luft der Stickstoff rascher verdampft als der Sauerstoff (Stickstoff siedet bei  $-146^{\circ}$ , Luft bei  $-118^{\circ}$ ), so wird die flüssige Luft beim Stehen immer sauerstoffreicher.

Diese höchst interessante Methode giebt die Möglichkeit, auf die einfachste Weise alle Gase, auch den Wasserstoff in beliebigen Quantitäten zu verflüssigen, und verspricht noch viele wichtige Resultate. GRAETZ.

---

## Gesättigte Dämpfe.

### I. Normales Sieden.

#### a) Allgemeines.

1) Wenn einer Flüssigkeit Wärme zugeführt wird, so gehen die an der Oberfläche befindlichen Moleküle in gesättigten Dampf über, der eine um so höhere Spannung besitzt, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist. Die Spannung dieses Dampfes ist in erster Linie gänzlich unabhängig von einem etwa vorhandenen Gasdruck, also insbesondere davon, ob die Luft mit ihrem normalen Druck auf der verdampfenden Flüssigkeit lastet, oder ob die Flüssigkeit im Vacuum oder unter irgend einem künstlich hergestellten Druck verdampft. Bringt man in das Innere einer Flüssigkeit eine Luftblase, so geht auch an dieser die Verdampfung vor sich, es entsteht eine Dampfblase, die immer grösser wird und immer grössere Spannung bekommt, bis sie den Druck der auf ihr liegenden Flüssigkeit überwindet und an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigt<sup>1)</sup>. Da in den Flüssigkeiten immer, wenn sie nicht durch besondere Bearbeitung luftfrei gemacht sind, im Innern Luftbläschen enthalten sind, an Staubtheilchen haftend oder an den Wänden des Gefässes, so findet an jedem solchen Luftbläschen eine Verdampfung statt. Wird nun die Temperatur der Flüssigkeit so hoch, dass der Druck des gesättigten Dampfes gleich dem Atmosphärendruck wird, so steigen von allen diesen Punkten im Innern aus die Dampfblasen in die Höhe, die Flüssigkeit siedet. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist also diejenige Temperatur, bei welcher der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit gleich dem Druck der Atmosphäre ist. Da der Atmosphärendruck innerhalb gewisser Grenzen schwankt, so findet auch das Sieden bei etwas verschiedenen Temperaturen statt. Als normale Siedetemperatur einer Flüssigkeit bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher der Dampf der Flüssigkeit die Spannung 760 mm hat, bei der also unter diesem Barometerdruck Sieden stattfinden würde. Da die Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit nicht bloss den Atmosphärendruck, sondern auch noch den kleinen Druck zu überwinden haben, den die über ihnen liegende Flüssigkeitssäule ausübt, so ist die Temperatur der Flüssigkeit im Innern beim Sieden nothwendig etwas, wenn auch nur minimal höher, als an der Oberfläche, resp. als die Temperatur des Dampfes. Man bestimmt deshalb die Siedetemperatur einer Flüssigkeit correct so, dass man das Thermometer nicht in die Flüssigkeit, sondern in den Dampf in unmittelbarer Nähe der Flüssigkeit eintauchen lässt.

---

<sup>1)</sup> GERNEZ, *Ann. chim. phys.* (5) 4, pag. 335. 1875.