

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXXII. Jahrgang 1902.

München.

Verlag der k. Akademie.

1903.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Sitzungsberichte
der
königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 3. Mai 1902.

Herr HERMANN EBERT legt eine Abhandlung des Privatdozenten an der technischen Hochschule Dr. KARL T. FISCHER und des Assistenten der technischen Hochschule HEINRICH ALT über: „Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken“ vor.

**Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des
reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken.**

Von K. T. Fischer und H. Alt.

(Eingelaufen 6. Juni.)

(Mit Taf. I u. II.)

1. Magnetische bzw. kalorische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen veranlassten uns, ein Verfahren zur Herstellung grösserer Mengen (einige Hundert ccm) reinen verflüssigten Stickstoffs auszuarbeiten. Nachdem jedoch bereits die ersten Proben, welche wir zur Prüfung ihrer Reinheit zum Erstarren brachten, zeigten, dass der Siedepunkt und Erstarrungspunkt des reinen flüssigen Stickstoffs sehr bestimmt definierte Aichpunkte für Tief-Temperatur-

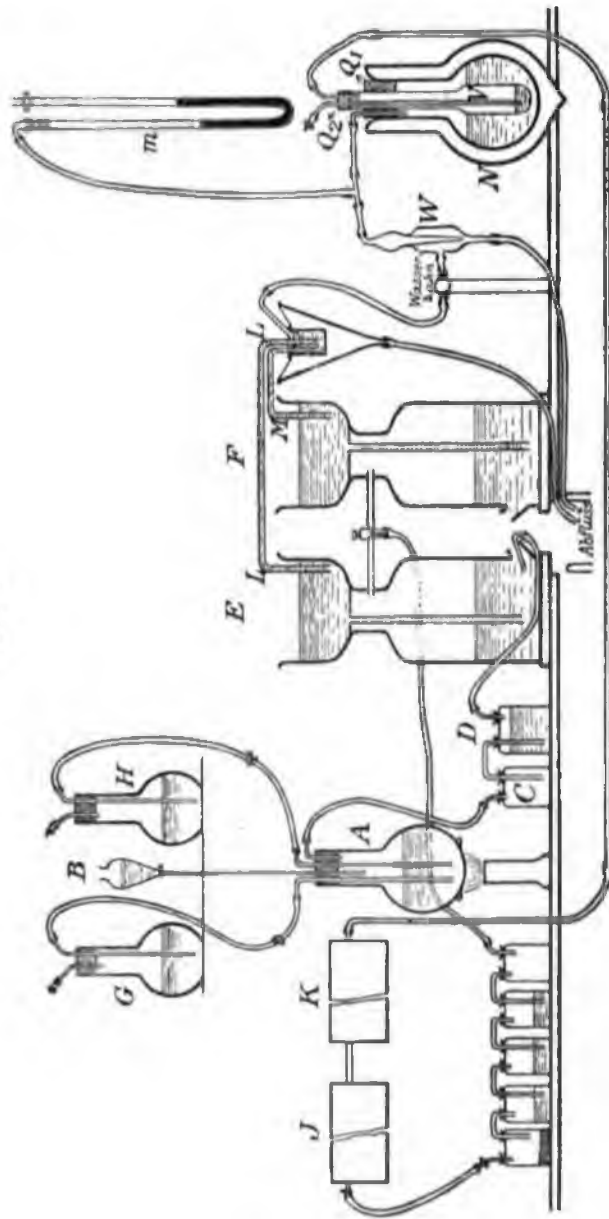
messungen liefern und Erstarrungsdruck und -Temperatur nicht unwesentlich von den von Olszewski¹⁾ und Wroblewski²⁾ ermittelten Werten abweichen (anderweitige Bestimmungen des Erstarrungspunktes von Stickstoff scheinen nicht gemacht worden zu sein), führten wir eine Neubestimmung der letzteren beiden Konstanten aus und stellten bei dieser Gelegenheit auch die Dampfspannungskurve gesättigten Stickstoffs für Drucke zwischen einer Atmosphäre und dem der Erstarrungstemperatur entsprechenden Dampfdrucke fest. Da gerade die schwer verflüssigbaren Gase in theoretischer Hinsicht ein besonderes Interesse bieten, wollen wir im folgenden Aufsätze nicht nur über die unmittelbaren Versuche berichten, sondern auch einige mehr theoretische Betrachtungen an dieselben anschliessen.

2. Zur Herstellung des reinen gasförmigen Stickstoffs verwendeten wir eine von Herrn Prof. Muthmann erprobte Reinigungsmethode: In der 5 Literflasche *A* wurden in 3 Liter Wasser 600 g technisch reiner Salmiak und 300 g Kaliumbichromat unter Erwärmen aufgelöst und nachdem die Lösung bis zum Kochen erhitzt war, aus dem Tropftrichter *B*, dessen Tropfröhre genügend lang ist, um den Druck in den Waschflaschen zu überwinden, Natriumnitrit (technisch rein, 600 g in 800 ccm Wasser) zugeführt. Der sich entwickelnde Stickstoff wurde nach dem Passieren einer Vorlegeflasche *C* durch eine grosse Flasche *D*, die mit einer Lösung von Eisenvitriol, mit Krystallen im Ueberschuss, gefüllt war, in die 22 und 26 Liter fassenden Gasometer *E* und *F* geleitet. Aus den genannten Materialmengen können bis zu 200 l gasförmigen Stickstoffs erhalten werden; um jedoch ohne Unterbrechung der Entwicklung grössere Mengen zu gewinnen, führten wir durch den Gummistopfen der Flasche *A* noch 2 Glasröhren ein,

¹⁾ K. Olszewski, Compt. Rend. 99, p. 133--136, 1884 und 100, p. 350--352, 1885, Phil. Mag. V 39, p. 200 und 210, 1895, referiert in Fortschr. d. Phys. 41, 2, S. 455, 1885 u. Wied. Beiblätter 9, S. 247, 1885.

²⁾ S. Wroblewski, Wiener Akademieberichte 90, 1885; Landolt und Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen S. 126, 1894.

Fig. 1.



die mit den Vorratsflaschen *G* und *H* in Verbindung stehen. Nachdem zur erstmaligen Füllung von *A* die entsprechende Menge Natriumnitrit zugeführt ist, werden ca. $1\frac{1}{2}$ l der verbrauchten Lösung in die eine der Flaschen *G* und *H* abgelassen und dafür aus der anderen $1\frac{1}{2}$ l frische Lösung zugeführt. Ist dieselbe gut vorgewärmt, so hält auch während des Zuströmens in den grösseren Ballon die Gasentwicklung an. Die Reinigung des Stickstoffgases erfolgt erst unmittelbar vor der Verwendung desselben, und zwar wird zu diesem Zweck der Stickstoff aus dem einen der Gasometer entnommen, während der andere aus dem Entwicklungsapparat frisch gefüllt wird. Es wird der Stickstoff durch 3 Trockenflaschen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure und durch eine weitere Flasche mit Phosphorpentoxyd in die Verbrennungsröhren *J* und *K* geleitet, deren jede in der ersten Hälfte mit Kupfer in der zweiten mit Klavierstahldrahtstückchen gefüllt ist, und welche beide vor jedem Versuch unter Erhitzen bis zu heller Rotglut mit gereinigtem Wasserstoff einige Stunden lang reduziert worden sind. Jede der Verbrennungsröhren ist 1 m lang und hat 12 mm lichten Querschnitt; das zweite Verbrennungsrohr zeigte sich in der Regel fast gar nicht angegriffen; namentlich blieb das Kupfer sehr rein, während manchmal das Eisen auf 1—3 cm Länge auch in der zweiten Röhre angegriffen war. Aus *K* wird der gereinigte Stickstoff durch eine Glasröhre und über Phosphorpentoxyd (bei den ersten Versuchen war noch eine Flasche mit pyrogallsaurem Kali zwischen Glasröhre und dem P_2O_5 eingeschaltet) dem Verflüssigungsapparat *V* zugeführt. Um den Zufluss des Wasserleitungswassers, das für die Gasometer verwendet wurde, automatisch zu regulieren, brachten wir die Hebervereinigung *LM* an. Das Niveau in den Gasometeraufsätzen wird durch die Höhe des in einen Trichter eingehängten Becherglases, welches von der Wasserleitung gespeist wird, geregelt.

3. Zur Verflüssigung wird der Stickstoff in das unten auf 4 cm Durchmesser erweiterte ca. 130 ccm fassende Rohr *V* eingeleitet, welches mittelst eines weichen Gummi-

stopfens Q_1 in die $2\frac{1}{2}$ l haltende Dewarflasche N eingesetzt ist; lässt man in dieser mit Hilfe einer Wasserluftpumpe W unter vermindertem Druck flüssige Luft verdampfen, so kühlt sie sich genügend stark ab, um den in V einströmenden Stickstoff zu kondensieren. Ist die Dewarflasche mit frisch hergestellter Luft beschickt, so genügt bereits ein Druck von 400–250 mm, um eine kräftige Kondensation in V herbeizuführen; wenn die Luft infolge der Verdampfung bereits einen grösseren Betrag ihres Stickstoffes, der bekanntlich zuerst abdestilliert, verloren hat, muss der Druck bis auf 150 oder sogar 70 mm reduziert werden. Da die Dichte des flüssigen Stickstoffes 0,791 g/ccm beträgt,¹⁾ lassen sich ungefähr 3–4 Gasometerfüllungen in V kondensieren. Um V zu entleeren, ist in V mittelst des luftdicht aufgesetzten Gummistopfens Q_2 eine sehr dünnwandige ca. 5 mm weite Glasröhre eingeführt, welche bis auf den Boden reicht, und während der Kondensation oben durch einen dünnen Gummischlauch mit Quetschhahn verschlossen ist; hebt man nach Abstellung der Wasserluftpumpe und Herstellung von atmosphärischem Druck in N das Kondensationsgefäss V aus der Dewarflasche heraus, indem der auch während der Kondensation ziemlich weich bleibende Gummistopfen Q_1 gelüftet und gehoben wird, so wird durch den bei der Erwärmung von V entstehenden Ueberdruck der flüssige Stickstoff aus V ausgetrieben; er wird sofort in ein versilbertes $\frac{1}{4}$ l haltendes Dewargefäss (von Glasbläser R. Ebermayer in München, Schillerstrasse, hergestellt) eingefüllt, und dies dann mit einem Gummistopfen hermetisch verschlossen. Der in demselben sich entwickelnde Stickstoffdampf wird mittels Gummischlauches in den gerade in Füllung befindlichen Gasometer zurückgeleitet, damit er nicht verloren geht. Wir haben auf verschiedene Weise versucht, den flüssigen Stickstoff aus dem Gefäss V zu entnehmen, namentlich versuchten wir, durch Einpressen von Stickstoffgas oder durch eine in V eingeführte elektrisch zu erhitzende Spirale

¹⁾ Travers, Experim. Study of Gases, London 1901, S. 247.

den nötigen Ueberdruck zu erzielen; wir hielten es aber schliesslich für das bequemste, das ganze Gefäss V sammt den Gummistopfen aus der Dewarflasche herauszuheben, um den verflüssigten Stickstoff abzapfen. Wenn man den Gummistopfen etwas mit Glycerin einfettet, ist es nicht schwierig, ihn zu lösen; der Zeitverlust, der dadurch entsteht, beträgt nur wenige Minuten. Mit Verwendung zweier parallel geschalteter Wasserluftpumpen, welche einen Raum von 9 l in einer Minute auf 250 mm, in 7 Minuten auf 20 mm leer pumpen, waren wir imstande, in $1\frac{1}{4}$ Stunden den für 100 ccm Flüssigkeit nötigen Stickstoff zu entwickeln und zu kondensieren. Trotz der grossen Geschwindigkeit, mit welcher in diesem Falle das Gas durch die Waschflaschen und die Verbrennungsöfen circulierte, war es genügend trocken und frei von Sauerstoff. Eine von Zeit zu Zeit gemachte Gasanalyse auf Sauerstoff, welche wir mit Hilfe der Hempel'schen Absorptionspipette mit Kupfer in ammoniakalischer Lösung vornahmen, zeigte jedenfalls nur Sauerstoffgehalt von weniger als 0,2 % an. Ausserdem spricht für die Reinheit des erhaltenen Kondensationsproduktes die Konstanz des Siedepunktes der wasserklaren Stickstoffflüssigkeit, die auch vor den Spektralapparat gebracht im sichtbaren Teil des Spektrums keine besonders bemerkenswerten Absorptionsstreifen zeigte; selbst ganz geringe Beimengungen von Sauerstoff machten sich sofort in der Erhöhung des Siedepunktes des Stickstoffes bemerkbar, wie wir bei allen Versuchen konstatieren konnten.

4. Alle Temperaturmessungen wurden anfänglich mit selbst angefertigten Thermoelementen aus Kupfer und Konstantandraht¹⁾ von 0,5 mm Dicke ausgeführt, die in der Stichflamme mit Silber gelötet waren; nachdem sich gezeigt hatte, dass bei der grossen Reihe von Versuchen (es wurden über 10 einzelne Bestimmungen mit mindestens durchschnittlich

¹⁾ Bezogen von der Firma Siemens und Halske, von der wir auch vor einem Jahre ein von der phys. techn. Reichsanstalt geaichtes Thermolement aus gleichem Material erhalten hatten.

40—150 ccm flüssigem Stickstoff gemacht) der Siedepunkt und Gefrierpunkt konstant blieb, nahmen wir für die Bestimmung des Siedepunktes und Erstarrungspunktes Messungen mit dem Wasserstoffthermometer vor. Die Verwendbarkeit des Wasserstoffthermometers für diese niedrigen Temperaturen ist bereits von K. Olszewski¹⁾ und neuerdings von J. Dewar²⁾ durch Vergleich der Angaben von Wasserstoff-, Sauerstoff- und Helium-Thermometern für den Siedepunkt des Wasserstoffes — 252,5° oder 20,5° der absoluten Temperatur erwiesen worden. Namentlich wenn sich Wasserstoff bei der Messung von tiefen Temperaturen unter geringem Druck befindet, dürfte gegen seine Verwendung für Temperaturen, die oberhalb seines Kondensationspunktes liegen, nichts einzuwenden sein. Das Wasserstoffthermometer war ein Thermometer für konstantes Volum von der Jolly'schen Form; für die Messung tiefer Temperaturen verdient dieses Gasthermometer vor dem Gasthermometer für konstanten Druck den Vorzug, da nach der van der Waals'schen Gleichung der Spannungscoefficient bei gleicher Dichte von der Temperatur unabhängig ist, wenn auch sonst das Callendar'sche³⁾ kompensierte Gasthermometer für konstanten Druck seine Vorteile haben mag. Die Ablesung erfolgte mittelst eines Kathetometers an einem unmittelbar neben dem Thermometer aufgehängten Normalmassstab aus Messing von Breithaupt in Kassel. Der Massstab war mit einer von der physikalisch-technischen Reichsanstalt beglaubigten Normale verglichen worden. Neben dem Thermometer befand sich auch das Barometer, ein neues Balloninstrument von Fuess in Berlin; die Ablesung erfolgte auf $\frac{1}{10}$, manchmal $\frac{1}{20}$ mm genau. Es wurden 2 Thermometer (I und II) hergestellt, die aus Jenenser Glas 16 III von Bender & Hobein in München verfertigt waren. Ihre Gefässe hielten 12,90 bzw. 15,37 ccm bei 0°, die Röhren, in denen der Meniskus

¹⁾ K. Olszewski, Sitzungsberichte der Krakauer Akad. d. Wiss. 14, p. 283—288, 1886.

²⁾ J. Dewar, Proceed. of the Royal Society vol. 68 p. 64—54, 1901.

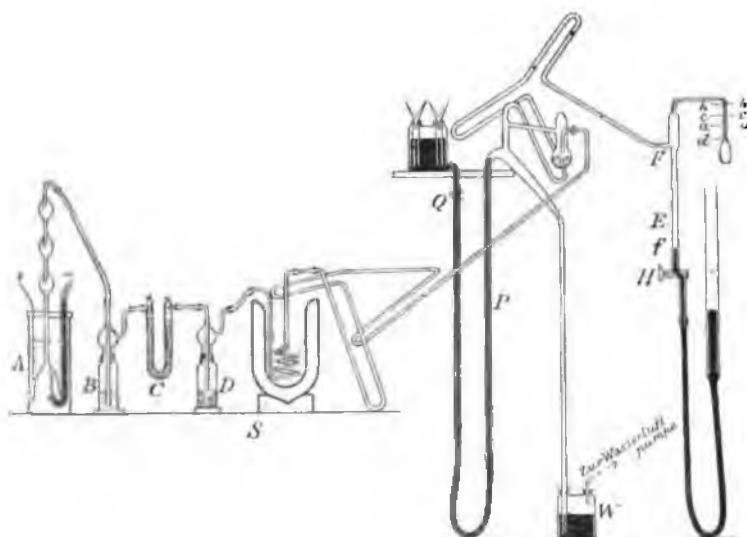
³⁾ H. L. Callendar, Proc. Roy. Soc. 50, S. 247, 1891.

stand, hatten 10 mm lichte Weite. Die Verbindung des Gefäßes mit dem Manometer vermittelte eine Kapillare von 300 bzw. 373 mm Länge und 0,6 mm Durchmesser. Es war die eine für den raschen Ausgleich des Druckes hinreichend Weite: ein Vorversuch hatte uns gezeigt, dass sich durch eine solche Kapillare von 300 mm Länge bei Luftfüllung der Druck in 10 Sekunden vollständig ausgleicht. Der schädliche Raum über dem Meniskus wurde so klein gewählt, als es mit Rücksicht auf die ungestörte Ausbildung des Meniskus möglich erschien. Die Einstellung des Meniskus erfolgte auf die Spitze eines Dorns aus dunklem Glase. Der schädliche Raum dieser Erweiterung betrug nur 0,118 bzw. 0,131 ccm, der Inhalt der Kapillaren 0,113 bzw. 0,159 ccm. Sämmtliche Volumina wurden mit Quecksilber sorgfältig ausgewogen. Eine vorausgenommene Compression auf das Thermometergefäß I ausgeübte Compression von 700 mm Hg bewirkte nur eine Volumveränderung von weniger als $\frac{1}{15000}$ und blieb daher im folgenden ausser Betracht. Ueber die Verwendung des schädlichen Raumes zur Korrektur s. u. Die Füllung der Thermometer erfolgte mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. Derselbe wurde in dem Apparate A bei einer Stromdichte von ca. 0,02 Ampère pro qcm erzeugt. Durch einen Gummischlauch wurde er zu der mit pyrogallussaurem Kali gefüllten Flasche B geleitet. Von hier an bestanden alle Verbindungen aus Glasröhren und Glasfedern, die mit Siegellack luftdicht in die Waschflaschen eingekittet waren.¹⁾ Auf die erste Waschflasche folgte eine U-Röhre C mit Chlorcalcium, eine Flasche mit Phosphor-pentoxyd D und endlich eine Glasspirale S, die in eine mit flüssiger Luft gefüllte Dewar'schen Flasche gehängt werden konnte, sodass jede Feuchtigkeit aus dem durchströmenden Gase ausgefroren, bzw. leichter kondensierbare Gase abgeschieden wurden. Nach nochmaligem Passieren eines an der Sprengelpumpe P angebrachten Trockengefäßes mit Phosphor-pentoxyd gelangte das Gas in das mit Hilfe des Füllröhr-

¹⁾ Holborn und Wien. Wied. Ann. 59, 213, 1896.

chens *F* an die Pumpe angeschmolzene Thermometer. Es wurde das erste Thermometer dreimal, das zweite fünfmal mit sämtlichen Trockengefäßen bis zur Flasche *B* bis zum metallischen Anschlag des Quecksilbers leer gepumpt und jedesmal nach dem Evakuieren mit Wasserstoff durchgespült. Um die an der Wand des Gefäßes adsorbierten Gase sicherer auszutreiben, waren in dasselbe vor dem Anschlusse an die Pumpe ca. 15 g Quecksilber eingebracht worden, die nach dem

Fig. 2.



erstmaligen Evakuieren durch die Kapillare hindurch unter kräftiger Erwärmung herausdestilliert wurden. Ausserdem wurde auch die ganze Röhre *E* stark erwärmt. Um die Wirkung der Sprengelpumpe zu erhöhen und namentlich das Hängenbleiben von kleinen Luftbläschen am Fallrohr zu verhindern, war die Wulff'sche Flasche *W* an eine Wasserluftpumpe angeschlossen. Das Gas strömte langsam (im Verlauf einer Stunde und länger) in das Thermometer; dabei war

das letztere bis zur Stelle f mit Quecksilber gefüllt. Nach der letzten Füllung wurde dann bei F abgeschmolzen. Die Füllung war so bemessen, dass die Thermometer bei 0° einen Druck von 974 mm bzw. 955 mm zeigten. Die Länge des Rohres E war so gewählt, dass der Hahn H auch bei der tiefsten gemessenen Temperatur noch unter Ueberdruck stand. Um die Unsicherheit, die der schädliche Raum mit sich bringt, möglichst zu verkleinern, erfolgte die Berechnung desselben unter den folgenden Voraussetzungen: Das Thermometergefäß befinde sich bis zum Strich aa in der zu messenden Substanz. Von dem Strich bb an befinde es sich in Luft. Für die Strecke $aa-bb$ wurde dann eine mittlere Temperatur zwischen der der Luft und der zu messenden Substanz angenommen, oder was dasselbe ist, es wurde die Hälfte von $aa-bb$, nämlich $aa-cc$ zu dem Thermometergefäß, $bb-cc$ zum schädlichen Raume gerechnet. Es ergaben sich dabei folgende Verhältnisse:

	Eispunkt	Siedepunkt des N_2	Schmelzpunkt des N_2
Thermometer I	$cd = 95 \text{ mm}$	$cd = 95 \text{ mm}$	$cd = 85 \text{ mm}$
„ II	$cd = 90 \text{ „}$	$cd = 90 \text{ „}$	$cd = 80 \text{ „}$

Beachtet man in der von Kohlrausch in seinem Lehrbuche S. 153 angegebenen Formel:

$$H_0 \left(v + \frac{v'}{1 + \alpha t'} \right) = H \left(\frac{v \cdot (1 + \gamma t)}{1 + \alpha t} + \frac{v'}{1 + \alpha t'} \right),$$

dass sich das Verhältnis der Volumina v — des Gefäßes und v' — des schädlichen Raumes gemäß obiger Voraussetzung ändert, dass ferner der schädliche Raum zur Zeit der Bestimmung des Druckes H_0 (Eispunkt) eine andere Temperatur hatte als zur Zeit der Beobachtung, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$H_0 \left(v_1 + \frac{v'_1}{1 + \alpha t'_1} \right) = H \left(\frac{v_2 (1 + \gamma t)}{1 + \alpha t} + \frac{v'_2}{1 + \alpha t'_2} \right).$$

Dabei ist

v_1 = Volum des Gefäßes für den Eispunkt } bei d. Temp. 0°,
 v_2 = " " " " " " Punkt t }
 (wobei sich v_2 nur durch die andere Länge des zum Gefäß zu rechnenden Kapillarenstückes von v_1 unterscheidet, ohne Rücksicht auf die Wärmeausdehnung).

v'_1 = Volum des schädlichen Raumes beim Eispunkt } bei d.
 v'_2 = " " " " " " Punkt t } Zimmertemp.

$$k_1 = \frac{v'_1}{v_1} \quad k_2 = \frac{v'_2}{v_2},$$

t'_1 = Temperatur des schädlichen Raumes beim Eispunkt,

t'_2 = " " " " " " Punkt t ,

H_0 = Druck beim Eispunkt,

H = " " " " Punkt t ,

α = Spannungskoeffizient des Wasserstoffs (= 0.0036625¹⁾) Dewar
 Proc. Roy. Soc. 68, p. 47, 1901,

γ = der Ausdehnungskoeffizient d. Glases (= 0.0000219) zwischen
 0 und -180° Baly, Phil. Mag. V, 49, S. 518, 1900.

Zur Berechnung kann man die obige Gleichung umformen in:

$$\frac{H_0}{H} \cdot \frac{v_1}{v_2} \left(1 + \frac{k_1}{1 + \alpha t'_1} \right) - \frac{k_2}{1 + \alpha t'_2} = \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha t} = n$$

und

$$t = \frac{1 - n}{n\alpha - \gamma} = \frac{1}{n} \cdot \frac{1 - n}{\alpha - \frac{\gamma}{n}},$$

Gleichungen, die zur praktischen Berechnung bequemer sind.
 Die Verhältnisse k_1 und k_2 waren bei unseren Thermometern

k_1	k_2
Eis- bzw. Siedepunkt der Substanz	Schmelzpunkt der Substanz
Für Thermometer I 0.01510	0.01537
" " II 0.01637	0.01663

¹⁾ D. i. der Wert, den Chappuis bei seiner eingehenden Untersuchung des Constant-Volumthermometers ermittelte (Trav. et Mem. du Bureau Internat. Tom. VI. S. 53, 1888).

Setzt man in den von Kohlrausch l. c. angegebenen Formeln zur Berechnung der Fehler unsere Konstanten ein, so erhält man als Fehler in der Temperaturbestimmung bei -200° die Fehler.

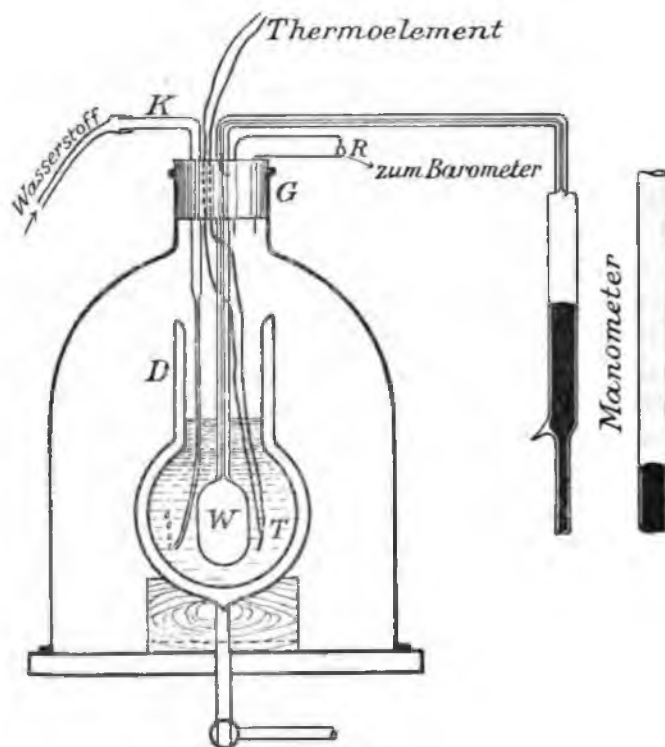
Unsicherheit	Fehler in Graden Cels.
$\Delta H = 0.1 \text{ mm}$	0.03
$\Delta H_0 = 0.1 \text{ „}$	0.02
$\Delta \alpha = 0.0_6 5 \text{ mm}$	0.025
$\Delta \gamma = 0.0_5 2 \text{ „}$	0.06
($\Delta \gamma$ = Differenz zwischen 0.000024 nach Holborn u. Wien l. c.)	
und 0.000022 „ Baly l. c.	
$\Delta k = 0.0003$	0.044
entsprechend 1 cm Unsicherheit in der Länge der Kapillaren	
$\Delta t' = 1^{\circ}$	0.01.

Dabei sind alle Unsicherheiten mit Ausnahme von ΔH und ΔH_0 extrem hoch angenommen. Es wird sich also in Wirklichkeit kaum ein Fehler $> 0,1^{\circ}$ ergeben. In der That zeigen die Angaben des Wasserstoffthermometers und des Thermoelementes auf der beigegebenen Kurve eine weit grössere Uebereinstimmung. Thermometer I brach schon bei der 4. Bestimmung infolge des auf die Kapillare durch den Gummistopfen, der die Einführung in einen Recipienten vermittelte, ausgeübten Biegungsdruckes. Von da ab wurde Thermometer II verwandt. Der Nullpunkt wurde öfters kontrolliert und blieb innerhalb der Ablesegenauigkeit konstant.

5. Zur Bestimmung des Siede- und Gefrierpunktes des Stickstoffs wurde ein kugeliges unversilbertes Dewarfläschchen von 153 ccm Inhalt, bezw. ein zylindrisches von 4 cm innerer Weite und 12 cm Höhe (102 ccm Inhalt) verwendet. Es stand dasselbe unter einem grossen Luftpumpenrecipienten, dessen oberer Tubus genügend weit war, um das Wasserstoffthermometer *W*, das an einem längs Holzstatif gleitenden Schlitten befestigt war, einsenken zu können. Um luftdichten Abschluss zu erhalten, wurde ein Gummistopfen *G* erst mit einer für die Thermometerkapillare passenden Bohrung versehen, glatt in der Mitte auseinander geschnitten, und dann

zum Abschluss des Recipiententubus verwendet. Auch bei den Bestimmungen des Siedepunktes wurde sorgfältig darauf geachtet, dass der flüssige Stickstoff so rasch wie möglich unter den Recipienten gebracht und gegen die atmosphärische Luft abgeschlossen wurde, damit der Sauerstoff der atmosphärischen

Fig. 3.



Luft, der sehr rasch in den flüssigen Stickstoff hineinkondensiert, den Stickstoff nicht verunreinigen konnte. Jede solche Verunreinigung macht sich in der Erhöhung der Siedetemperatur bemerkbar. Für die Bestimmung der Siedepunkte bei niedrigem Druck bot die in der Figur angegebene Aufstellung des Dewar'fläschchens unter einem

Recipienten den Vorteil, dass die entweichenden Stickstoffdämpfe, welche ganz in der Nähe des Fläschchens nach der Bodenöffnung des letzteren hinströmen, zur Kühlung der Umgebung des Fläschchens ausgenützt werden konnten. Namentlich bei künstlicher Beleuchtung konnte man deutlich die nur etwa 1 cm dicke Schicht des abziehenden Stickstoffdampfes beobachten, da der Recipient sich nie so weit abkühlte, dass er sich aussen beschlagen hätte. Durch die eine Hälfte des Stopfens war ein 1 cm weites Rohr *R* eingeführt, welches zu einem Heberbarometer führte; durch die andere ging ein dünn ausgezogenes Glasröhrchen *K*, mittelst dessen gereinigter und getrockneter Wasserstoff (elektrolytisch oder zum Teil auch aus Zink und Schwefelsäure hergestellt) in den flüssigen Stickstoff eingeleitet werden konnte; diese Massregel, welche auch von Estreicher¹⁾ für die Bestimmung der Dampfspannungskurve des Sauerstoffes angewendet worden ist, hatte den Zweck, die Siedeverzüge hinten zu halten, welche sich sonst im flüssigen Stickstoff namentlich bei sehr geringen Drucken in hohem Masse einstellen. Es meint zwar Baly,²⁾ es genüge zur Vermeidung der Siedeverzüge nur dann der Wasserstoffstrom, wenn er sehr heftig gehe und vermied daher die Siedeverzüge dadurch, dass er Kupferstückchen in die Flüssigkeit warf. Allein wir fanden, dass dieser Kunstgriff nicht wesentlich besser wirkt, als das Einführen von Wasserstoff und da letzteres Verfahren erheblich bequemer ist, so wandten wir bei unseren Versuchen in der Regel nur dieses Hilfsmittel an. Im Gegenteil fanden wir bei einigen Versuchen, welche wir eigens anstellten, um den Einfluss der Stärke des hindurchgeblasenen Wasserstoffstroms zu verfolgen, dass man gerade einen zu heftigen Wasserstoffstrom vermeiden muss. Man kann nämlich auf diese Weise leicht den Stickstoff unter seine Siedetemperatur abkühlen. Vielleicht ist die Bemerkung Baly's (l. c.), dass die Estreicher'schen Werte für die Siedetempe-

¹⁾ Estreicher, Phil. Mag. V 40, p. 454. 1895.

²⁾ E. C. C. Baly, Phil. Mag. 49, p. 526, 1900.

ratur des Sauerstoffes niedriger sind als die Baly'schen, ein Zeichen dafür, dass Estreicher eher zu viel als zu wenig Wasserstoff hindurchgetrieben hatte. Das Einwerfen von Kupferstückchen hat jedenfalls den Nachteil, dass die Wirkung derselben sofort verschwindet, wenn sie sich genügend abgekühlt haben, was ziemlich rasch geschieht. Dass man bei den Messungen der Siedetemperaturen des Stickstoffs nicht gut die Temperatur des Dampfes bestimmen kann, weil seine Wärmeleitungsfähigkeit offenbar sehr gering ist, und ausserdem die dazu erforderlichen Mengen Flüssigkeit sehr erheblich wären, bringt eine wohl zu beachtende Unsicherheit in die Dampfspannungsmessungen. Macht man, um von denselben ein ungefähres Bild zu erhalten, vergleichende Versuche mit Wasser, indem man einerseits die Temperatur des siedenden Wassers, andererseits die des sich daraus entwickelnden Dampfes misst, so ergibt sich eben die alte Erfahrung, dass die Temperatur des Wassers stets etwas höher ist als die des Dampfes. Die beiden Temperaturen werden aber einander um so näher gleich, je kleiner die Dampfbläschen sind, die sich im Wasser entwickeln, gleichgültig, welches Hilfsmittel man anwendet, um solche kleine Bläschen zu erzielen. Durch Einbringen von kleinen, sehr spitzen Karborundumstückchen von $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{8}$ mm mittleren Durchmesser konnte in Wasser der geringste Siederverzug erhalten werden (bis herab zu 0.2°), während ohne dieselben die Wassertemperatur ohne weiteres mehr als 1° zu hoch war, und auch nach Einwerfen von roten Tariiergranaten, wie sie in dem Beckmann'schen Apparat verwendet werden, noch ein Temperaturüberschuss von 0.6° vorhanden war. Da man in allen diesen Fällen bemerkt, dass ein um so heftigeres Stossen im Wasser eintritt, je grösser die Siederverzüge sind, so gingen wir bei unseren Versuchen mit flüssigem Stickstoff darauf aus, ein möglichst stossfreies und gleichmässiges Sieden zu erzielen. Zum Teil trat dieses von selbst ein, indem sich an den Rauheiten des Dewarfläschchens zahlreiche winzige Bläschen bildeten, und indem das Thermoelement als spitziger Heizkörper wirkte, so dass wir sehr häufig, namentlich bei

höherem Druck der Wasserstoffzufuhr gar nicht bedurften, um gleichmässiges und doch lebhaftes Sieden zu erzielen; zum Teil unterstützten wir die Entstehung von kleinen Bläschen durch eingelegte dünne Palladiumdrahtstückchen, die vorher mit Wasserstoff frisch beladen waren und durch Einblasen von Wasserstoff, der in kleinen Bläschen eintreten konnte. Die wesentlichste Garantie dafür, dass nicht besonders störende Siedeverzüge bei unseren Versuchen — namentlich bei den späteren — vorhanden sein konnten, erblickten wir in dem Ausbleiben von grösseren Stössen. Da das Thermoelement alle diese Stösse sofort anzeigte, so konnten wir — hauptsächlich durch Regulierung des Wasserstoffstromes — dafür sorgen, dass diese Siedeverzüge jedenfalls nur sehr klein waren und dass während der Versuche nur sehr geringe, aber sehr rasch sich folgende Siedeverzüge auftraten. Da unmittelbar nach dem Stossen eines mit Siedeverzug siedenden Wassers dessen Temperatur sich der Siedetemperatur nähert, so glaubten wir durch unsere Kriterien noch am sichersten die richtigste Siedetemperatur ermitteln zu können. Selbstverständlich wurde darauf gesehen, dass jede Temperatur einige Minuten konstant hielt, wenn der Druck konstant gehalten wurde. Die Schwankungen des letzteren konnten ohne grosse Schwierigkeit auf weniger als $\frac{1}{2}$ bis 1 mm gebracht werden. Unter Umständen könnte der Wasserstoff als Störung auftreten, nämlich dann, wenn er etwa in dem Stickstoff sich lösen und dadurch dessen Siedepunkt und Gefrierpunkt verändern würde. Es sind indessen die Mengen nur sehr gering (auf ca. 50 ccm flüssigen Stickstoff ca. 100—200 ccm Wasserstoff) und bei unseren ersten Versuchen, in welchen wir Stickstoff ohne Durchleiten von Wasserstoff zum Erstarren brachten, und in welchen wir mit einem noch $\frac{1}{100}$ Millivolt angehenden Voltmeter von Siemens und Halske die Erstarrungstemperatur massen, haben wir auch nie andere Erstarrungspunkte beobachtet, als bei den späteren Versuchen, in welchen wir grösstenteils auch dieses Millivoltmeter zur ungefähren Kontrolle mit angeschlossen hatten. Der verdampfte Stickstoff wurde bis zu einem Druck von 150 mm

mittels einer Wasserluftpumpe fortgeschafft; für kleinere Drucke wurde eine Bianchi'sche Pumpe mit oscillierendem Kolben verwendet, die von einem einpferdigen Elektromotor angetrieben wurde, und einen Raum von 9 Liter Inhalt in 2 Minuten auf 4 mm leer zu pumpen imstande war. Um den Druck im Recipienten bequem regulieren und längere Zeit konstant halten zu können, war an die Saugleitung ein mikrometrisch verstellbarer Hahn angeschlossen, durch den Luft in die Pumpenleitung eingelassen werden konnte. Das Thermoelement *T*, welches neben dem Wasserstoffthermometer eingeführt war, wurde einfach zwischen die beiden Gummistopfenhälften oder zwischen Gummistopfen und Glastubus eingeklemmt. Der Erstarrungspunkt des ganz reinen Stickstoffs ist ein sehr gut definierter Punkt. Ist der Druck unter dem Recipienten, auf ca. 90 mm vermindert, so bildet sich bei weiterer Druckerniedrigung an der Flüssigkeitsoberfläche Stickstoffeis, das zunächst als trübe, schwach blassgraue Masse erscheint und zu Boden sinkt. Gleichzeitig entwickelt sich an dem aus dem Kapillarrohre austretenden Wasserstoffstrom ein dünnes rohrartiges Stück von festem Stickstoff, das beim Erschüttern der Kapillare zu Boden fällt und dann wieder schmilzt. Die Dichte des festen Stickstoffs ist somit grösser als die des flüssigen, das heisst grösser als 0.791 und zwar wahrscheinlich nicht unerheblich grösser. Bei weiterer Abkühlung des Gemisches aus flüssigem und festem Stickstoff tritt allmählich eine vollständige Erstarrung des ganzen Gemisches ein. Bei einem Druck von 89 bis 77 mm ist die Füllung in Stickstoffeis verwandelt, das weiss aussieht und einen ähnlichen Eindruck macht, wie wässriger Schnee; flüssiger Stickstoff, welcher bis zum Erstarrungspunkt hin leicht beweglich ist, geht in eine etwas gallertartig aussehende Masse über, bevor er gefriert. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Werte für den Siedepunkt und Erstarrungspunkt angegeben, welche das Wasserstoffthermometer ergab.

Spannungs- coefficient für Wasserstoff $\alpha = 0.0036625 =$ $\frac{1}{273.04}$	Siedepunkt		Druck mm	Erstarrungspunkt		Druck mm
	Angabe des Wasser- stoff- thermom.	E. M. K. des Thermo- elements		Angabe des Wasser- stoff- thermom.	E. M. K. des Thermo- elements	
Thermometer II.	— 195.75	5.029	711.1	— 210.84	5.2364	77
"	— 195.98	5.033	711.0			
"	— 196.03	5.033	711.0			
Thermometer I.	— 196.08	5.037	710.1	— 210.87	5.2381	75 — 76
"	— 196.14	5.035	715.5			
Thermometer II.	— 196.17	5.036	714.0			
"	— 196.21	5.036	715.1	— 210.35	5.2342	89
				— 210.39	5.2351	
				— 210.41	5.2351	81
Mittel	— 196.05	5.0341		— 210.57	5.2356	

Bei einer Messung kühlten wir den festen Stickstoff noch weiter ab, indem wir den Druck bis auf 62 mm erniedrigten; das Wasserstoffthermometer zeigte bei diesem Druck — 211.65° C. an. Das Thermoelement lieferte in diesem Falle keine brauchbare Angabe mehr, da der feste Stickstoff ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, was schon Olszewski betont. Der Anblick des Stickstoffs bei dieser Temperatur erinnert an trockenen, weissen Schnee. Eine bestimmte Krystallstruktur liess sich nicht ohne weiteres erkennen, wenn auch das Aussehen auf krystallinischen Zustand hinweist.

Der Siedepunkt für reinen Stickstoff ist bereits mehrmals bestimmt worden.¹⁾ Es fand

Olszewski²⁾ — 195,6° C. d. i. 77,4° abs. für atmosphärischen
(mit Constant-Volumthermometer) Stickstoff
Baly³⁾ — 195,5° C. d. i. 77,5° abs. für chemischen
(mit Constant-Druckthermometer) Stickstoff.

¹⁾ Travers. Experim. Study of Gases S. 241.

²⁾ K. Olszewski, Compt. Rend. 99, p. 134, 1884. Compt. Rend. 100, p. 350, 1885; auch Phil. Mag. 39, p. 200 u. 210, 1895.

³⁾ C. C. Baly, Phil. Mag. 49, S. 528, 1900.

Auf die Differenz zwischen unserem Wert und den Baly-schen wird S. 151 näher eingegangen.

Mit Verwendung der Interpolationsformel von Baly, wonach der Siedepunkt des chemischen Stickstoffs zwischen 760 mm und 717 mm Druck um $0,5^{\circ}$ sinkt, ergibt sich aus unseren Werten, die mit dem Wasserstoffthermometer gewonnen sind

— 196.10 bei 714 mm, (Fehlerangaben S. 124)
also — 195.57 (77,43 abs.) bei 760 mm.

Als Erstarrungstemperatur liefern unsere Wasserstoffthermometer den Mittelwert $-210,57^{\circ}$ d. i. $62,43^{\circ}$ abs. T. Für den Gefrierpunkt liegt nur eine Gasthermometerbeobachtung vor, und zwar ist es die erste, die gemacht wurde, nämlich die von Olszewski (l. c.). Es erwähnt zwar J. Dewar²⁾, dass der Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes zu einem klaren farblosen Eis werde, allein wir fanden nirgends, dass er die Erstarrungstemperatur gemessen hätte. Olszewski hat sie zu -214° C. gefunden und gibt den Erstarrungsdruck zu 60 mm an. Da Olszewski, entsprechend den Hilfsmitteln jener Zeit, nur mit den kleinen Mengen von 5—6 ccm operieren konnte, dürfte der von ihm ermittelte Wert unserem gegenüber nicht ins Gewicht fallen. Wroblewski's (l. c.) Werte, -203° für die Erstarrungstemperatur bei einem Druck von 60—70 mm, und -193° als Siedetemperatur bei 740 mm, sind durch Extrapolation mittelst Thermoelementes erhalten worden und haben deswegen nur geringes Gewicht.

Wir fanden auch einen anderen Erstarrungsdruck, nämlich 80—90 mm. Es ergab zwar jede einzelne Stickstoffprobe einen sehr bestimmten während des Erstarrens konstanten Druck, aber die Werte für verschiedene Versuche wichen nicht unerheblich von einander ab. Es scheint, dass geringe Verunreinigungen (Sauerstoff aus der Luft, der beim Abfüllen in den Stickstoff

¹⁾ Wenn man wie gewöhnlich, den absoluten Nullpunkt = -273° C. setzt, statt des für unseren Wert von α folgenden = $-273,04^{\circ}$.

²⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Inst. XVI 93, p. 214, 1900.

kondensierte und eventuell auch durch Undichtigkeiten des entzweigeschnittenen Gummistopfens (Fig. 3) in den Apparat eindringt, vielleicht sogar im flüssigen Stickstoff sich lösender Wasserstoff) den Erstarrungsdruck ziemlich merklich beeinflussen; die Erstarrungstemperatur scheint davon weniger getroffen zu werden. Wir konnten bei fast allen Versuchen konstatieren, dass am Schluss einer Versuchsreihe der Siedepunkt des Stickstoffs sich etwas, nämlich um $0.1-0.2^{\circ}$ erhöht hatte, auch in dem Falle, wo nur reiner Wasserstoff eingeleitet war und Undichtigkeiten kaum vorhanden gewesen sein können, ohne dass wir die Siedepunktserhöhung auf verschieden tiefes Eintauchen des Thermoelementes zurückführen konnten. Da während des Versuchs beigemischter Sauerstoff weniger verdampft als der Stickstoff und da letzterer schliesslich auf einen doch ziemlich kleinen Bruchteil der anfänglichen Menge verbraucht ist, so wird am Schlusse einer Versuchsreihe eine Verunreinigung durch Sauerstoff prozentual wesentlich grösser. Als wir gelegentlich bei einem Versuch nur ca. 10 % flüssigen Sauerstoff zugeführt hatten, erhielten wir selbst bei einem Druck von nur 48 mm noch keine Anzeichen der Erstarrung. Die Temperatur war dabei nur unwesentlich geringer als die des Siedepunktes des reinen Stickstoffs.

5. Die Dampfspannung des gesättigten Stickstoffs bei niedrigen Drucken wurde gemessen, indem die zu den einzelnen Drucken gehörigen Siedepunkte bestimmt wurden. Die Anordnung blieb für diese Versuche die gleiche wie für die Bestimmung des Erstarrungspunktes, nur wurde das Wasserstoffthermometer fortgelassen, ein ungespaltener Gummistopfen verwendet, und nur das Thermoelement aus Kupfer-Konstantandraht, das durch den Stopfen geführt ist, zur Messung verwendet; die eine Lötstelle des Thermoelements wurde stets in Vaselineöl oder Petroleum auf Eistemperatur gehalten. Als Gefäss für den Stickstoff diente in diesem Falle bei einigen Versuchen ein kleines unversilbertes cylindrisches Dewarfläschchen von nur 52 ccm Inhalt, bei anderen das kugelige von 153 ccm Inhalt. Die Resultate sind in der Tafel I. graphisch

wiedergegeben und zwar geben die Abscissen die Drucke, die Ordinaten die dazu gehörigen E. M. K. des Thermoelements in Millivolt. Die Spannungen wurden alle nach der Kompensationsmethode durch Vergleich mit einem Weston-Normal-Element erhalten. Die zu einem Versuch gehörigen Punkte sind durch gleiche Bezeichnung gekennzeichnet; zum Teil sind die Punkte einer Versuchsreihe durch gerade Linien verbunden, um das Bild übersichtlicher zu gestalten. Besonders hinzuweisen ist auf den Einfluss der Verunreinigungen, welcher sich in den Dampfspannungskurven geltend macht. Die Kurven, welche einen erhöhten Siedepunkt zeigen, lassen darauf schliessen, dass die betreffende Stickstoffprobe nicht ganz rein von Verunreinigungen war. Es zeigt sich, wie zu erwarten, dass Proben, welche den höchsten Siedepunkt ergeben, auch den tiefsten Gefrierpunkt liefern (Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung). Aus diesen Kurven wurde graphisch eine Kurve interpoliert, welche nach unserer Ansicht die richtige Kurve der Siedepunkte des Stickstoffes bei niedrigen Drucken darstellt. Wir geben statt ihrer die Zahlen wieder. Um statt der elektromotorischen Kräfte die ihnen entsprechenden Temperaturen angeben zu können, haben wir stets bei den Bestimmungen des Siedepunktes und Erstarrungspunktes mit dem Wasserstoffthermometer auch das Thermoelement im Stickstoff gehabt und konnten so geeignete Fixpunkte für dasselbe erhalten. Ausserdem bestimmten wir noch für eine grössere Menge (ca. $\frac{3}{4}$ l) flüssiger Luft die Temperatur mit Wasserstoffthermometer und Thermoelement, sowie den Siedepunkt des reinen Sauerstoffes mit dem Thermoelement allein. Um letzteren herzustellen, versuchten wir verschiedene Verfahren. Schliesslich erschien uns die Herstellung aus reinem chlorsaurem Kali mit direkter Kondensation des aus der letzten Waschflasche kommenden O_2 , also Vermeidung eines Gasometers als das Zweckmässigste; mit der Hempel'schen Sauerstoffanalyse mit Kupfer in ammoniakalischer Lösung konnten wir konstatieren, dass der durch Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gereinigte Sauerstoff bis auf mehr als 0,6 %

rein war, während die Erzeugung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kali und Braunstein, sowie diejenige aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Eisenoxyd und selbst die elektrolytische Erzeugung von Sauerstoff (Ozon!) weniger reine Produkte ergaben. Die Kondensation wurde ähnlich bewerkstelligt wie die des Stickstoffes. Die in einer Glasretorte auf einmal erhitzte Menge von chlorsaurem Kali war in keinem Falle grösser als 250 g, was eine Ausbeute von ca. 50 ccm flüssigen Sauerstoff gab. Nimmt man als Siedepunkt für Sauerstoff die übereinstimmenden Werte von Olszewski und Wroblewski, nämlich $-182,4^{\circ}$ ($90,6^{\circ}$ abs.) und interpoliert nach den Messungen von Estreicher (l. c.) und Baly (l. c.), so ergibt sich daraus für einen Druck von 714,4 mm, bei welchem unser Thermoelement für die Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffes 4,845 Millivolt zeigte, die Temperatur $-182,9^{\circ}$ ($90,1^{\circ}$ abs.); trägt man diese Werte, den für die Temperatur einer grösseren Menge flüssiger Luft gefundenen, nämlich 4,971 Millivolt entsprechend $-191,60^{\circ}$, und die oben gefundenen Werte für den Siedepunkt und Erstarrungspunkt des Stickstoffes in ein Koordinatensystem ein, um die Aichkurve für das Thermoelement in dem Intervall von $-182,9^{\circ}$ bis -211° zu erhalten, so ergibt sich der Linienzug der Tafel II.

Dieselbe zeigt deutlich, wie gut die Angaben des Wasserstoffthermometers mit jenen aus dem Thermoelement übereinstimmen und rechtfertigt jedenfalls, dass wir die Temperaturen für die Dampfspannungen nach dieser Kurve interpolieren. Berechnet man die Parabel, welche durch den Sauerstoffpunkt und den Siede- bzw. Gefrierpunkt des Stickstoffs bestimmt ist, so fällt dieselbe fast mit der Geraden durch die letzteren beiden Punkte zusammen; einige Punkte der Parabel sind mit $\oplus$ in Fig. 5 eingetragen; da die mit dem Wasserstoffthermometer von uns gemessenen Punkte *a, b, c* genau in eine Gerade fallen, und der Sauerstoffpunkt von den verschiedenen Beobachtern um mehr als $0,1^{\circ}$ verschieden angegeben wird,¹⁾

¹⁾ Vergl. L. Holborn, Drudes Ann. 6. S. 254 f., 1901; die Differenzen rühren wohl zum Teil von dem Einfluss der sechsten Dezimale von *a* her, das Holborn zu 0.003665, wie zu 0.0036625 genommen haben.

so dass derselbe für unsere Untersuchung nicht das Gewicht zu haben scheint wie die Punkte *a, b, c*, so haben wir in dem Bereiche von -196.05 bis -210.57° für das Thermoelement eine lineare Abhängigkeit der E. M. K. von der Temperatur angenommen und also eine geradlinige Interpolation angewandt, um die Dampfspannungskurve des Stickstoffs zu erhalten.

Der Temperatur -196.05° C. entspricht 5.0341 Millivolt
 -210.57° „ „ 5.2356 „
d. i. 14.52° „ „ 0.2015 „
 0.072° „ „ 0.001 „

Die mit dem Thermoelement gemachten Bestimmungen des Siedepunktes bei mittlerem Druck und des Erstarrungspunktes ergaben folgende Werte:

Siedepunkte		Gefrierpunkte		Gewicht ¹⁾ für die Bildung des Mittelwertes
Parameter- stand	Thermoelement	Erstarrungs- druck	Thermoelement	
mm	Millivolt	mm	Millivolt	
710.1	4.560×1.1045	86.5 - 87.0	4.740×1.1045	1
711.7	4.560s	86.5 - 87.0	4.741	1
711.7	4.560s	80 - 81	4.741s	1
711.9	4.560s	79.2	4.741	1
713.0	4.561	77	4.737	1
714.0	4.559s	83	4.739s	1
714.8	4.560	81.5	4.739	1
715.1	4.559	89 - 90	4.739	4
715.1	4.560s	89	4.739	4
715.1	4.559s	75 - 76	4.741	1
715.5	4.558s	77	4.741	1
715.7	4.559	88	4.739s	4
716.4	4.559			
716.4	4.559s	Mittel: 86	4.7396×1.1045	
717.2	4.559		= 5.2348s Millivolt	
719.0	4.557		d. i. 210.52° Cels.,	
Mittel: 714.5	4.5594×1.1045 = 5.0386 Millivolt d. i. -196.17° Cels.	wenn die Temperatur mit einem Wasserstoffthermometer mit konstantem Volum gemessen und $\alpha = 0.0036625$ gesetzt wird (vergl. oben).		

¹⁾ Da aus dem Gang der Versuche zu sehen war, dass der Erstarrungsdruck höher ist, wenn der Stickstoff reiner ist, werden die Einzelwerte mit den nebenbezeichneten Gewichten in Rechnung gesetzt, um den Mittelwert zu bilden.

Für die Dampfspannung bei niedrigen Drucken ergibt sich durch graphische Interpolation aus den Werten der Tafel I. folgende Tabelle:

Dampfspannung des gesättigten Stickstoffdampfes.

Druck in mm Hg	E. M. K. des Thermo- elementes in Millivolt	Temperatur	
		Celsiusgrade für $\alpha = 0.0036625$	Absoluter ¹⁾ Wert
760	extrapoliert	— 195.67	77.33
714.5	5.03588	— 196.176	76.824
700	5.0382	— 196.345	76.655
650	5.0465	— 196.944	76.056
600	5.0553	— 197.58	75.42
550	5.0647	— 198.25	74.75
500	5.0748	— 198.98	74.02
450	5.0857	— 199.77	73.23
400	5.0976	— 200.62	72.38
350	5.1105	— 201.554	71.446
300	5.1249	— 202.59	70.41
275	5.1332	— 203.19	69.81
250	5.14145	— 203.79	69.21
225	5.1512	— 204.49	68.51
200	5.1611	— 205.20	67.80
180	5.1702	— 205.86	67.14
160	5.1801	— 206.57	66.43
140	5.1911	— 207.37	65.63
120	5.2033	— 208.245	64.755
100	5.219	— 209.38	63.62
86 ± 4	5.23488	— 210.52	62.48
Erstarrungs- punkt			

6. Zur Prüfung der beobachteten Dampfspannungen wurden die Werte dieser Tabelle zunächst in die Dühring'sche²⁾ Siedepunktsformel eingesetzt, nach welcher $\frac{t' - t'_0}{t - t_0} = q$ = konstant sein soll, wenn t_0 und t'_0 die Siedetemperaturen

¹⁾ Auch hier ist als absoluter Nullpunkt — 273° C. genommen, wie gewöhnlich, statt — 273.04 wie er nach den Chappuis'schen Untersuchungen sich ergibt und wie auch wir ihn bei unseren Untersuchungen streng genommen zu Grunde legen müssten (vergl. oben S. 124 u. 131).

²⁾ U. Dühring, Wied. Ann. 11 p. 163, 1880.

zweier Substanzen bei einem bestimmten, aber beliebig gewählten Drucke p_0 und t und t' die Siedetemperaturen derselben Substanzen bei einem beliebigen anderen Drucke p bedeuten. Nimmt man als Bezugssubstanz Wasser und als p_0 den Druck von 760 mm Hg, so ist $t'_0 = -195.67^\circ \text{ C.}$ für Stickstoff, $t_0 = +100.00^\circ \text{ C.}$ für Wasser, und es ergibt sich unter Benützung der Dampfspannungstabellen für Wasser von Wiebe und von Regnault-Broch:

$$\begin{array}{ll} \text{Für } p = 700 & q = \frac{196.34 - 195.67}{373 - 370.71} = 0.292 \\ p = 500 & q = \frac{198.98 - 195.67}{373 - 361.67} = 0.292 \\ p = 400 & q = \frac{200.62 - 195.67}{373 - 355.95} = 0.290 \\ p = 300 & q = \frac{202.59 - 195.67}{373 - 348.97} = 0.288 \\ p = 200 & q = \frac{205.20 - 195.67}{373 - 339.48} = 0.284 \\ p = 100 & q = \frac{209.38 - 195.67}{373 - 324.70} = 0.284 \\ p = 86 & q = \frac{210.52 - 195.67}{373 - 321.66} = 0.289, \end{array}$$

also in der That eine solche Konstanz, wie sie nach dem Verhalten der bereits genauer untersuchten Flüssigkeiten bei der Dühring'schen Formel nicht besser zu erwarten ist.

Eine strengere Prüfung ermöglicht wohl die Ramsay-Young'sche¹⁾ Beziehung zwischen den Siedepunkten zweier Substanzen, da sich die Ramsay-Young'sche Formel in sehr vielen Fällen als zutreffend erwiesen hat, so dass Baly²⁾ sogar auf Grund derselben aus zwei beobachteten Dampfspannungen des Stickstoffs die Siedetemperaturen für Drucke zwischen 717.0 und 2812.0 mm Hg berechnet hat. Bezeichnen T_a und T_b die absoluten Siedetemperaturen zweier

¹⁾ W. Ramsay und S. Young, Phil. Mag. 21 S. 33, 1886; vergl. auch Nernst, theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 315.

²⁾ E. C. C. Baly; Phil. Mag. 49 S. 527, 1900.

Substanzen A und B bei ein und demselben Druck, T_a und T_b die absoluten Siedetemperaturen der nämlichen Substanzen bei einem anderen, aber wieder für die beiden gleichen Druck, so ist nach Ramsay-Young:

$$\frac{T_b}{T_a} = \frac{T'_b}{T'_a} + c(T_a - T'_a),$$

wo c eine für A und B konstante Grösse bedeutet.

Trägt man also die absoluten Siedetemperaturen T_a als Ordinaten, die Verhältnisse $\frac{T_b}{T_a}$ als Abszissen auf, so muss die dadurch definierte Kurve eine gerade Linie sein. Wir nahmen als Vergleichssubstanz (A , T_a) wiederum Wasser und erhielten in der That für das Druckintervall von 760—120 mm eine überraschend gute Annäherung der Kurve an eine gerade Linie; von 120 mm ab bis zum Erstarrungsdruck jedoch nimmt die Kurve plötzlich einen sehr stark gekrümmten Verlauf.

Für die Punkte, welche dem Druckintervall von 760—300 mm angehören, wird die Konstante $c = 0.000233$ für die Punkte im Intervall von 300—120 mm wird $c = 0.000226$.

Zieht man Gerade G_1 bzw. G_2 , welche sich an die Punkte im ganzen Intervall von 760—120 mm möglichst gut anschliessen, so wird $c = c_1 = 0.000228_2$ bzw. $c = c_2 = 0.000230_2$, je nachdem man die Gerade näher an die Punkte des Intervalles des geringeren (250—120 mm) bzw. höheren Druckes (760—250 mm) legt. Würde man den Siedepunkt und Erstarrungspunkt (Tab. S. 135) durch eine Gerade G_3 verbinden, die nun aber ausserhalb aller Punkte zu liegen käme, so würde $c_3 = 0.0002556$.

Das beste Bild von den Abweichungen, welche die beobachteten Werte gegenüber den aus der Ramsay-Young'schen Formel sich ergebenden zeigen, erhält man, wenn man die Beobachtungswerte jenen gegenüberstellt, welche sich aus den Ramsay'schen Geraden G_1 , G_2 und G_3 ergeben, indem man aus der Zeichnung die Verhältnisse $\frac{T_b}{T_a}$ absticht und mit den aus Tabellen entnehmbaren Werten T_a für Wasser multipliziert. Die folgende Tabelle enthält diese Zahlen.

Dampfdrucke und ihre Aenderung mit der Temperatur.

Druck mm Hg	Beobachtet	Berechnet		
		Aus Ramsay-Geraden	Aus Ramsay-Geraden	Aus Ramsay-Geraden
		G_1	G_2	G_3
	$T_b^\circ \text{ Cels. } \frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$	$T_b^\circ \text{ Cels. } \frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$	$T_b^\circ \text{ Cels. } \frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$	$T_b^\circ \text{ Cels. } \frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$
0	(-195.67)	-195.673	-195.673	-195.652
0	(-195.78)	-195.778	-195.778	-195.788
0	(-196.00)	-195.999	-195.999	-195.990
4.6	-196.176	-196.176	-196.176	-196.176
715	89.3	89.1	89.35	86.75
0	-196.345	-196.339	-196.345	-196.345
0	86.5	87.1	86.6	84.6
0	675	83.5	84.6	82.0
0	-196.944	-196.930	-196.936	-196.954
0	79.00	79.5	80.0	77.05
0	-197.58	-197.559	-197.561	-197.604
0	575	74.1	74.36	71.7
0	-198.25	-198.232	-198.241	-198.301
0	525	68.7	69.5	67.0
0	-198.98	-198.952	-198.966	-199.047
0	475	63.16	63.7	61.8
0	-199.77	-199.737	-199.747	-199.856
0	425	59.7	58.44	56.9
0	-200.62	-200.593	-200.600	-200.735
0	375	53.16	52.9	50.9
0	-201.554	-201.538	-201.549	-201.718
0	325	48.2	48.4	47.1
0	-202.59	-202.571	-202.583	-202.779
0	275	41.7	40.80	39.6
0	-203.786	-203.797	-203.811	-204.040
0	225	35.3	35.24	34.1
0	-205.20	-205.223	-205.240	-205.510
0	190	30.5	31.18	30.4
0	-205.86	-205.865	-205.883	-206.168
0	170	28.1	28.12	27.1
0	-206.57	-206.576	-206.600	-206.906
0	150	25.1	25.3	24.5
0	-207.37	-207.367	-207.392	-207.722
0	130	22.87	22.81	22.0
0	-208.245	-208.244	-208.278	-208.632
0	110	17.6	19.67	19.13
0	-208.768	-208.739	-208.770	-209.137
0	-209.38	-209.261	-209.297	-209.677
5	-209.69	-209.546	-209.581	-210.042
93	(11.6)	(17.1)	(17.04)	(16.63)
0	-210.06	-209.834	-209.873	-210.270
± 4	-210.52	-210.08	-210.12	-210.52

Ausser den Siedetemperaturen sind in derselben noch die Verhältnisse $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ für verschiedene Drucke eingetragen, da gerade diese Grösse in der Clapeyron'schen Formel eine entscheidende Rolle spielt.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die beobachteten Siedetemperaturen sich sehr gut in die Ramsay-Young'sche Formel einfügen lassen. In dem Intervall von 760 bis 110 mm ist für die Gerade G_1 die Maximalabweichung zwischen beobachteten und berechneten Werten nur 0.03° , für die Gerade G_2 nur 0.04° . Die Abweichungen, welche sich im Druck-Intervall von 110 bis 86 mm ergeben, erscheint uns darin begründet, dass die Ramsay-Young'sche Formel nicht mehr zutrifft, wenn der Siedepunkt eines Körpers sich seinem Erstarrungspunkt nähert. Denn auch bei den anderen Substanzen zeigt sich, dass diese empirisch festgestellte Formel nur eine Annäherung darstellt, wie sich aus den zahlreichen Beispielen der Ramsay-Young'schen ¹⁾ Arbeit ergibt. Namentlich sei hier auf das Beispiel der Essigsäure (l. c. S. 45) hingewiesen, deren Siedepunkt bei niedrigen Drucken nach der Beobachtung um 0.3° tiefer liegt als der nach der Ramsay-Young'schen Formel aus dem Vergleich mit Wasser ermittelte Wert (vergl. später S. 148). Der Siedepunkt für Aethylalkohol weicht bei 10 mm Druck (l. c. S. 36) sogar um 0.8° von den beobachteten ab. Uebrigens würde auch aus der Annahme, dass in unseren Beobachtungen nur der Siedepunkt und Gefrierpunkt des Stickstoffes richtig wäre, und die Ramsay-Young'sche Formel in dem dazwischen liegenden Intervall streng gültig bliebe, sich zwischen den aus ihr interpolierten und den beobachteten Werten nur eine Maximalabweichung von 0.6° ergeben.

Dass sich unsere beobachteten Werte zwischen 760 mm und 110 mm sehr gut an die Dühring'sche und die Ramsay'sche Siedepunktsformel anschliessen, erscheint uns eine wesentliche Stütze für die Annahme, dass wir bei den Beob-

¹⁾ W. Ramsay u. S. Young, Phil. Mag. V. 21, S. 34—51 ff. 1886.

achtungen nicht erheblich durch Siedeverzüge gestört waren. Ferner machen sie es wahrscheinlich, dass auch der aus unseren Beobachtungen extrapolierte Wert für den Siedepunkt des Stickstoffs bei 760 mm nämlich — 195.67° C. richtig ist. Der Nutzen, den wir aus der Ramsay'schen Formel ziehen zu können glauben, besteht in einer Ausgleichung unserer Beobachtungswerte. Macht man von ihr Gebrauch, um Unregelmässigkeiten in den ersten Differenzen der Siedetemperaturen auszugleichen, so ergibt sich folgende Dampfspannungstabelle des Stickstoffes, welche wir auf grund unserer Beobachtungen als definitiv betrachten. Die Temperaturen geben wir hier auf 3 Decimalstellen an, obwohl natürlich höchstens die zweite Decimale absolut genommen richtig sein wird, weil für die Berechnung der Grösse $\frac{dp}{dT}$ und ihrer Aenderung die dritte Decimale noch von wesentlichem Einfluss ist. Neben den Werten von $\frac{dp}{dT}$ = $\frac{\Delta p}{\Delta T}$, welche sich durch Rechnung aus den benachbarten p und t ergeben, sind jene Werte angegeben, welche aus der Dampfspannungskurve mittels Tangentenkonstruktion erhalten wurden, um die Genauigkeit beider Berechnungsarten zu veranschaulichen.

Nach der Dampfspannungstabelle, welche Baly (l. c.) für Stickstoff bei hohem Druck angegeben hat, wäre

$$\frac{dp}{dT} = 86 \frac{\text{mm Hg}}{\text{Grad Cels.}} \text{ bei 738 mm Druck,}$$

$$\frac{dp}{dT} = 92 \quad \quad \quad \text{„} \quad \quad \quad \text{„} \quad 783 \quad \quad \quad \text{„}$$

$$\frac{dp}{dT} = 100 \quad \quad \quad \text{„} \quad \quad \quad \text{„} \quad 831 \quad \quad \quad \text{„}$$

Es würde also in der Nähe von 760 mm der Baly'sche Wert um 5 % von dem unseren abweichen. Da wir annehmen zu können glauben, dass unsere Werte für $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ zwischen 700 und 600 mm Druck auf 1 % genau sind, so ist wohl der Baly'sche Wert zu klein ermittelt. Bildet man in der Baly'schen

Definitive Dampfspannungstabelle des chemischen Sticksto.

Druck p in mm Hg	Temperatur		$\frac{\Delta p}{\Delta T}$	$\frac{dp}{dT}$ durch Tangenten- konstruktion ermittelt
	t Celsiusgrade für $a = 0.0086625$	T Absoluter ¹⁾ Wert		
760	— 195.67s	77.33	91.0	89.8
750	— 195.77s	77.23	90.4	—
730	— 195.99s	77.00	89.3	—
715	— 196.17s	76.83	87.8	88.6
700	— 196.34s	76.65s	86.4	84.5
650	— 196.93s	76.06s	82.3	83.2
600	— 197.56s	75.44	76.7	75.5
550	— 198.24s	74.76	71.4	69.2
500	— 198.97s	74.03	66.3	64.8
450	— 199.75s	73.25	61.3	61.1
400	— 200.60s	72.39s	56.6	54.7
375	— 201.06s	71.99s	53.2	51.6
350	— 201.54s	71.46	50.7	50.2
325	— 202.05s	70.95	48.1	48.4
300	— 202.58s	70.42	45.5	45.4
275	— 203.15s	69.85	41.1	41.4
250	— 203.79s	69.20	38.2	36.9
225	— 204.47s	68.53	35.6	35.4
200	— 205.20	67.80	31.9	31.3
180	— 205.86s	67.13s	29.1	—
160	— 206.57s	66.42s	26.6	—
150	— 206.94s	66.05s	25.3	25.4
140	— 207.36s	65.63	23.9	23.3
130	— 207.79s	65.21	22.5	22.2
120	— 208.24s	64.75s	20.3	20.1
110	— 208.77	64.23	18.1	17.7
100	— 209.35s	63.65	15.5	15.0
95	— 209.68s	63.31s	14.1	—
90	— 210.06	62.94	—	(11.8)
86 ± 4	— 210.52	62.48	—	(7.3)
	Erstarrungs- punkt			

¹⁾ Auch hier ist, weil üblich, als absoluter Nullpunkt einf — 273° C. gesetzt statt des bei unseren Messungen sich ergebenden Wertes — 273.04° C. (vergl. oben S. 136).

Dampfspannungstabelle das Dampfdruckgefälle auch für die höheren Drucke, so zeigen sich in dessen Gang ziemliche Unregelmässigkeiten (vergl. S. 37). Als definitive Siedepunkte des auf mindestens 0.3 % reinen Stickstoffs glauben wir auf grund unserer zahlreichen Versuche

— 196.17° C. (76.87° abs.) $\pm$ 0.05 bei 715 mm Druck.

— 195.67° C. (77.37° abs.) $\pm$ 0.05 „ 760 „ „

und als definitiven Erstarrungspunkt

— 210.52° C. (62.52° abs.) $\pm$ 0.2 bei 86 $\pm$ 4 mm Druck

angeben zu können, wenn das Constant-Volum-Wasserstoffthermometer als Temperaturmesser dient (vergl. unten S. 150) und als absoluter Nullpunkt — 273.04° C. angenommen wird (vergl. S. 135).

7. Aus der allgemeinen van der Waals'schen Gleichung:

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

folgt, dass bei gleichen reduzierten Siedetemperaturen

$$\left(\text{reduzierte Siedetemperatur} = \frac{\text{absolute Siedetemperatur}}{\text{kritische Temperatur}}\right)$$

für alle Substanzen die reduzierten Dampfdrucke

$$\left(= \frac{\text{Dampfdrucke}}{\text{kritischen Druck}}\right) \text{ gleich sein müssen. Nach der}$$

Prüfung dieser Folgerung durch van der Waals, Young¹⁾ und anderen trifft dies Gesetz nicht in dieser Allgemeinheit zu; da jedoch seine Gültigkeit nur bestehen kann, so lange die van der Waals'sche Grundannahme zutrifft, dass Flüssigkeit und Dampf stets dieselbe Molekular-Konstitution besitzen, dass also nicht etwa bei einer Veränderung der Substanz Molekül-assoziationen oder Dissoziationen eintreten, so sind die Abweichungen, die man bemerkt hat, sehr verständlich, denn nur wenige Substanzen werden während des Verdampfens ihren Molekularzustand beibehalten. Am ehesten wäre von den

¹⁾ S. Young, Phil. Mag. 33, S. 153, 1892; 34, S. 505, 1892. Vergl. auch W. Nernst, theoretische Chemie, II. Aufl. S. 230.

schwercoerciblen Gasen ein Verhalten zu erwarten, wie es die van der Waals'sche Gleichung angibt und namentlich Stickstoff und Sauerstoff zeigen auch bei tiefen Temperaturen so geringe Abweichungen vom Mariotte=Gay-Lussac'schen Gesetz,¹⁾ dass die Frage sich aufdrängt, ob nicht für sie das van der Waals'sche Gesetz zutrifft. Wir berechneten daher für Wasser und Sauerstoff auf grund unserer Untersuchungen und der Wiebe'schen und Broch'schen Tabellen für die Spannkraft des Wasserdampfes und der Estreicher'schen²⁾ Werte für die Dampfspannung des Sauerstoffes zu bekannten Drucken p die reduzierten Siedetemperaturen ϑ und ordneten die Dampfdrucke nach den reduzierten Siedetemperaturen. Wenn nun auch die Zahlen für korrespondierende reduzierte Dampfdrucke nicht ihrem absoluten Betrage nach gleich sind, zumal die kritischen Drucke nicht sehr genau ermittelt sind, so ist doch auf grund der van der Waals'schen Gleichung zu erwarten, dass bei gleichen reduzierten Siedetemperaturen zweier Substanzen das Verhältniss der entsprechenden Dampfdrucke eine konstante Grösse ist für beide Substanzen, da ja bei gleichen reduzierten Siedetemperaturen für zwei Substanzen $\frac{p}{p_k} = \frac{p'}{p'_k}$, also $\frac{p}{p'} = \frac{p_k}{p'_k} = \text{konstant}$ sein muss, wenn p und p' korrespondierende Drucke und p_k und p'_k die kritischen Drucke für beide Substanzen sind. Das Resultat der Berechnung ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Als kritische Daten wurden angenommen

Für Stickstoff³⁾ $T_k = 127^\circ$ abs. Temp. $p_k = 26600$ mm Hg Druck,
 „ Sauerstoff⁴⁾ $T_k = 154^\circ$ „ „ $p_k = 44080$ „ „ „
 „ Wasser⁵⁾ $T_k = 637^\circ$ „ „ $p_k = 200$ Atmosphären.

¹⁾ J. Dewar (l. c.) und Chemical News 85, S. 73—75, 14. Febr. 1902.

²⁾ Estreicher (l. c.) und Travers, Experimental Study of Gases, S. 240, 1902; wir bevorzugen die Estreicher'schen Werte, da er, wie wir, zur Temperaturmessung das Konstant-Volum-Wasserstoffthermometer benützte.

³⁾ Dressel, Lehrbuch der Physik I, S. 314, 1900.

⁴⁾ Travers, l. c., S. 247.

⁵⁾ Landolt und Börnstein, Tabellen II. Aufl., S. 90.

Reducierte Siede- temperatur ϑ	Wasser			Stickstoff		Sauerstoff		
	Druck p mm	Reducierter Druck $\pi = \frac{p}{152000}$	$\frac{p \text{ Stickstoff}}{p \text{ Wasser}}$	Druck p mm	Reducierter Druck $\pi = \frac{p}{26600}$	Druck p mm	Reducierter Druck $\pi = \frac{p}{44080}$	$\frac{p \text{ Sauerstoff}}{p \text{ Stickstoff}}$
0.4900	—	—	—	(84)	0.00316	107	0.00242	1.27
0.495	—	—	—	90	—	120	—	1.33
0.5000	72	0.000474	1.37	98	0.00369	134	0.00305	1.36
0.5050	85s	—	1.26	108	0.00406	151	—	1.40
0.5100	101	0.000665	1.19	120	0.00451	169	0.00386	1.41
0.5150	—	—	—	134	—	189	—	1.41
0.5200	137	0.000901	1.09	149	0.00504	210	0.00477	1.41
0.5250	—	—	—	166	0.00624	233	—	1.40
0.5300	184	0.00121	0.995	183	0.00688	257	0.00584	1.40s
0.5400	244	0.00161	0.923	225	0.00846	311	0.00706	1.38
0.5450	279	0.00184	0.895	249s	0.00938	341	0.00774	1.36s
0.5500	318	0.00210	0.865	275	0.0103s	372	0.00844	1.35
0.5550	362	0.00238	0.831	303	0.0114s	404	0.00917	1.33
0.5600	412	0.00271	0.805	332	0.0124s	440	0.00999	1.32s
0.5650	466	0.00307	—	—	—	480	0.0109	—
0.5700	529	0.00348	0.760	401	0.0151	524	0.0119	1.30s
0.5750	597	0.00393	0.733	438	0.0165	576	0.0130	1.31
0.5800	669	0.00440	0.716	478s	0.0180	632	0.0143	1.32
0.5850	750	0.00494	0.694	520	0.0195s	690	0.0156	1.32s
0.5900	—	—	—	563	0.0212	754	0.0171	1.34
0.5950	—	—	—	611	0.0230	—	—	—
0.6000	—	—	—	662	0.0248	—	—	—
0.6050	—	—	—	714	0.0268s	—	—	—
0.6100	—	—	—	766	0.0288	—	—	—

Es lehrt die vorstehende Tabelle, dass für Sauerstoff und Stickstoff bei gleichen reduzierten Siedetemperaturen das Verhältnis der Drucke nahezu konstant ist, während sich zwischen Wasser und Stickstoff erhebliche Differenzen ergeben. Aus dem Gang der Konstanten würde zu schliessen sein, dass bei niedrigem Druck die Dampfspannung des Stickstoffes im Verhältnis zu der des Sauerstoffes etwas zu niedrig ist; es würden demnach in Stickstoff allenfalls bei niedrigem Drucke Assoziationen von Molekülen stattfinden können, wenn auch nur in unerheblichem Masse. Die korrespondierenden reduzierten Drucke stimmen für Stickstoff und Sauerstoff unvergleichlich besser überein als die für Wasser und Stickstoff.

8. Berechnung der Verdampfungswärme des reinen Stickstoffes. Nachdem in der jüngsten Zeit Dewar¹⁾ das spezifische Volumen des gesättigten Stickstoffdampfes experimentell bestimmt hat und durch unsere Versuche $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ bei 760 mm auf ca. 1 % genau festgestellt ist, so lässt sich die Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs nach der Clapeyron'schen Formel

$$r = T(v_1 - v_2) \cdot \frac{dp}{dT}$$

berechnen. Es ist das spezifische Volumen²⁾ des flüssigen Stickstoffs

$$v_2 = \frac{1}{0.791} = 1.265 \frac{\text{ccm}}{\text{gr}}$$

das spezifische Volumen des gesättigten Stickstoffdampfes¹⁾

$$v_1 = \frac{256.83}{90.5} \times 77.33 = 219.5 \frac{\text{ccm}}{\text{gr}}$$

Drückt man $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ in $\left[\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2 \text{ Grad Celsius}} \right]$ aus und nimmt

man als Wärmeeinheit die 15 Grad-Grammkalorie, so wird das mechanische Wärmeäquivalent³⁾

$$A = 427 \text{ g gew.} \times m = 419 \times 10^5 \text{ Erg}$$

¹⁾ J. Dewar, Chemical News 85, S. 73--75, 1902.

²⁾ Travers, l. c., S. 247.

³⁾ M. Planck, Thermodynamik. S. 133.

und es ergibt sich als Verdampfungswärme des reinen Stickstoffes bei seinem normalen Siedepunkt für $p = 760$ mm

$$r = 77.33(219.5 - 1.3) \times 91 \times 3.183 \times 10^{-5} = 48.9(15^{\circ} - \text{Kal}).$$

Für sehr sauerstoffreiche Luft hat U. Behn¹⁾ 50.8 Kalorien gefunden, es würde demnach die Verdampfungswärme des Stickstoffs etwas kleiner sein, als die des Sauerstoffs. Macht man die Annahme, dass die spezifischen Volumen des gesättigten Stickstoffdampfes in dem Intervall von 62° bis 77° abs. aus dem von Dewar direkt gemessenen Wert von 256.83 bei 760 mm Druck und 90.5° abs. nach dem Mariotte Gay-Lussac'schen Gesetz berechnet werden können und setzt man für das spezifische Volumen der Flüssigkeit den oben angegebenen Wert ein, so lässt sich auf grund unserer Dampfspannungstabelle die Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs bis zu 150 mm Druck mit einer Genauigkeit von ca. 1 bis 3 % berechnen. Die Anwendung des Gasgesetzes dürfte kaum einen grösseren Fehler hervorbringen, da sich durch die Dewar'schen Messungen (l. c. S. 119) ergeben hat, dass das Sauerstoff- und Stickstoff-Gasthermometer bis zu ihren Siedetemperaturen hinab die gleichen Werte wie das Helium- und Wasserstoffthermometer liefern, und dass das spezifische Volumen des gesättigten Sauerstoffdampfes bei dessen normaler Siedetemperatur nur um $231.8 - 225.8 = 6.0 \frac{\text{ccm}}{\text{gr}}$, das ist nur 2.6 % kleiner ist als der nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz aus der normalen Gasdichte des Sauerstoffes bei 0° und 760 mm berechnete Wert.²⁾ Es ergibt sich nach der Clapeyron'schen Formel für die Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken p folgende Tabelle, wenn v_1 durch die Formel

$$v_1 = \frac{256.83 \times 760}{90.5} \cdot \frac{T}{p} \frac{\text{ccm}}{\text{gr}}$$

berechnet wird.

¹⁾ U. Behn, Drude's Annalen 1, S. 274, 1900.

²⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. Vol. 68, 1901; Chem. News. Vol. 83, S. 97, 1900; 85, S. 74, 1902.

Verdampfungswärme des Stickstoffs.

Druck mm Hg	Temperatur absol.	Specificsches Volum des Dampfes $v_1 \left[\frac{\text{ccm}}{\text{gr}} \right]$	Ver- dampfungs- wärme r [15° Cal.]	Für äussere Arbeit verbrauchte Wärme	Für innere Arbeit verbrauchte Wärme
760	77.33	219.5	48.9	5.27	43.6
730	77.00	227.4	49.51	—	—
600	75.44	271.1	49.7	5.15	44.5
500	74.03	319.3	49.7	5.06	44.6
400	72.40	390.3	50.2	4.95	45.2
300	70.42	506.2	51.5	4.82	46.7
250	69.2	596.9	50.1	4.74	45.4
225	67.80	656.8	50.9	—	—
180	67.13	804.2	49.9	4.60	45.3
170	66.78	847.1	50.5	—	—
150	66.45	949.6	50.45	4.53	45.9
120	64.75	1163.6	48.64	4.44	44.2
100	63.65	1372	43.1	4.37	38.7
90	62.94	1508	35.6	4.32	29.3

Es würde demnach die Verdampfungswärme des Stickstoffes und zwar sowohl die gesamte als die innere latente Dampfwärme mit sinkender Temperatur erst anwachsen, ein Maximum zwischen 400 mm und 150 mm erreichen, um dann sehr rasch abzunehmen. Die Schwankungen in den einzelnen Werten sind durch den grossen Einfluss der nur schwer bestimmbaren Grösse $\frac{dp}{dT}$ verursacht. Man sieht aber aus der Tabelle, dass jedenfalls die Untersuchung der Verdampfungswärme des Stickstoffs in der Nähe seines Erstarrungspunktes besonderes Interesse verdient. Sie dürfte über die oben erwähnten (S. 140) Abweichungen bezüglich der Ramsay'schen Formel näheren Aufschluss geben. Der eine von uns ist zur Zeit damit beschäftigt, diese Grösse experimentell zu bestimmen. Ein ähnliches Verhalten wie das des Stickstoffs wäre, ist bei der Essigsäure bereits bekannt.¹⁾

¹⁾ W. Ramsay und S. Young, Zeitschrift f. Physikal. Chem. 1, S. 256, 1887.

9. Die Kenntnis der Verdampfungswärme des reinen Stickstoffes ermöglicht nun die bereits oben (S. 133) erwähnte Bemerkung, dass bei verschiedenen Stickstoffproben Siedepunkterhöhung und Gefrierpunkterniedrigung parallel auftreten, quantitativ näher zu verfolgen. Fasst man nämlich flüssige Luft als Lösung von Sauerstoff in Stickstoff auf, und wendet man die allgemeine van t'Hoff'sche Formel für die Siedepunkterhöhung,¹⁾ welche ein Molekül des gelösten Stoffes (Sauerstoff) in 100 g des Lösungsmittels (Stickstoff) hervorbringt, auf unseren Fall an, so wird nach van t'Hoff

$$T - T_0 = \frac{0.0198 \times T_0^2}{r},$$

$$T - T_0 = \frac{0.0198}{48.9} \times 77.33^2 = 2.44^\circ$$

bei 760 mm Druck; das wäre also die Siedepunkterhöhung, welche 32 g Sauerstoff in 100 g Stickstoff hervorbringen. Es würde daraus

für 1 g Sauerstoff in 100 g Stickstoff 0,0768° Siedep. = Erhöhung folgen. Nehmen wir an, wir hätten bei unseren Versuchen Stickstoff gehabt, der im Maximum 0,5 % Sauerstoff enthielt, so würde das eine Siedepunkterhöhung von 0,038° geben, also eine Unsicherheit liefern, die kleiner ist als die oben angegebene Fehlergrenze, die wir bereits vor der Berechnung der Siedepunkterhöhung angenommen hatten. Es lässt sich diese Auffassung der flüssigen Luft als Lösung von Sauerstoff in Stickstoff zahlenmässig prüfen durch die Beobachtungen Baly's²⁾ über die Aenderung der Siedetemperatur normal

¹⁾ M. Planck, 'Thermodyn. S. 233, 1897 und Kohlrausch, Lehrbuch der pr. Phys., 9. Aufl., S. 170, 1901. Der Dampf eines Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff enthält nach Baly Phil. Mag. 49, S. 519, 1900 einen sehr viel kleineren Procentgehalt an Sauerstoff als die Flüssigkeit, so dass die Dampfspannung des Sauerstoffs im Dampfe angenähert vernachlässigt werden kann, so lange die Flüssigkeit nicht mehr als 10 bis 20 % Sauerstoff enthält.

²⁾ E. C. C. Baly, Phil. Mag. 49, S. 521, 1900.

siedender Gemische von Sauerstoff und Stickstoff. In der folgenden Tabelle enthält I und II die Beobachtungen Baly's, III die dadurch bestimmten Siedepunktsdifferenzen; in IV sind die aus der allgemeinen van t'Hoff'schen Gleichung berechneten Siedepunktserhöhungen eingetragen, und in V die Siedepunktsdifferenzen, welche sich ergeben, wenn man als Wert für den Siedepunkt des reinen Stickstoffs unseren Wert $77,33^{\circ}$ abs. annimmt, im übrigen aber die Baly'schen Zahlen verwendet.

Siedepunktserhöhungen des Stickstoffs bei 760 mm Druck.

Baly's Beobachtungen		III.	IV	V
I	II	Mit Baly's	Nach	Mit unserem
% Sauerstoff	Absol. Siede- temperatur	Siedepunkt 77.54 abs. erhalten	van t'Hoff berechnet	Siedepunkt $77.33 \pm 0.05^{\circ}$ berechnet
0.00	77.54	0.00	0.00	
8.10	78.0	0.46	0.62	0.67 ± 0.05
15.25	78.5	0.96	1.16	1.17 ± 0.05
21.60	79.0	1.46	1.64	1.67 ± 0.05
27.67	79.5	1.96	2.105	2.17 ± 0.05

Die Tabelle gibt eine Uebereinstimmung mit der van t'Hoff'schen Formel, die überraschend gut ist. Der Unterschied zwischen den mit Hilfe des Baly'schen Siedepunktes des reinen Stickstoffes ermittelten Siedepunktserhöhungen und den nach van t'Hoff berechneten legt den Schluss nahe, dass der Baly'sche Stickstoff nicht genügend rein war, da die Differenzen zwischen den entsprechenden Zahlen in Kolumne III und IV konstant sind; der Unterschied von $0,18^{\circ}$ würde einer Verunreinigung von $\frac{0.18}{0.076} = 2.4\%$ Sauerstoff entsprechen, d. i. eine Verunreinigung, die sehr leicht unterläuft, wenn man sich nicht sehr in Acht nimmt, den Stickstoff mit Luft nicht in Berührung zu bringen; schon wenn der Stickstoff vor der Verflüssigung in einem Gasometer aufgefangen wird, erhält man leicht 2% Sauerstoff beigemengt.

Allein es kann die Differenz von $77.54 - 77.37 = 0.17^\circ$ zwischen unserem Werte für den Siedepunkt des reinen Stickstoffs und dem Baly'schen auch davon herrühren, dass Baly erstens mit einem Wasserstoffthermometer für konstanten Druck, wir mit einem solchen für konstantes Volum die Temperaturen bestimmten und dass zweitens Baly wahrscheinlich einen anderen Temperaturkoeffizienten für Wasserstoff angenommen hat als wir; Baly gibt leider in seiner Arbeit diesen nicht an. Wahrscheinlich hat Baly den Wert α (für konstanten Druck) $= 0.0036600$ verwendet, den Travers (Experimental Study of Gases S. 151, 1901) angibt. Es würde in diesem Falle als absoluter Nullpunkt -273.22 zu nehmen sein d. h. derselbe um 0.18° tiefer liegen als für das Konstantvolumwasserstoffthermometer, für das α (für konstantes Volum) $= 0.0036625$ gesetzt wird; dann würde unsere Beobachtung des Siedepunktes des reinen Stickstoffs mit jener Baly's bis auf $0.17 - 0.14 = 0.03^\circ$ genau übereinstimmen.

Die experimentelle Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung des Stickstoffs, die sich ohne besondere Schwierigkeit anstellen lässt, und die Beobachtungen der Schmelzwärme des Stickstoffs würde die obige Ansicht über die Natur der flüssigen Luft noch weiter zu prüfen gestatten; nimmt man an, dass sie bereits durch Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Siedepunkterhöhungen genügend begründet ist, so würde die experimentelle Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung allein zur Berechnung der Schmelzwärme nach der van t'Hoff'schen Formel dienen können. Nach dem Verhalten der Lösungen zu schliessen, würde Stickstoff bei genügend tiefer Temperatur aus flüssiger Luft ausgefällt werden können und damit ein sehr vollständiges Trennungsverfahren für Sauerstoff und Stickstoff erzielbar sein. Der eine von uns ist nach dieser Richtung hin mit Versuchen beschäftigt.