

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).

Erstarrungs- und Schmelzdruck des Stickstoffs.

Von K. T. Fischer und H. Alt.

(Eingelaufen 5. Juli.)

1. In unserer Arbeit über die Dampfspannung des reinen Stickstoffs¹⁾ waren wir auf Grund der Clapeyron'schen Gleichung zum Schluss gekommen, dass die Verdampfungswärme des Stickstoffs mit abnehmender Temperatur erst steigt, um dann in der Nähe des Erstarrungspunktes wieder abzunehmen, wenn man die spezifischen Volumina des Stickstoffdampfes aus dem von Dewar ermittelten Wert 256.83 ccm/gr bei 760 mm Druck und 90.5° absoluter Temperatur nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz extrapolieren darf (l. c. S. 147). Die direkten Bestimmungen der Verdampfungswärme, welche Herr Alt inzwischen ausgeführt hat, haben diesen Schluss nicht bestätigt, sondern eine stetige, wenn auch geringe Zunahme der Verdampfungswärme des Stickstoffs bei abnehmender Temperatur ergeben. Von 700 mm bis herab zu 120 mm Druck stimmen die von uns berechneten Werte der Verdampfungswärme mit den beobachteten so genau als zu erwarten war, überein, von da ab jedoch ergeben sich grosse Differenzen. Sucht man den Grund für diese Abweichungen in den Beobachtungen der Dampfspannung, aus welchen wir ja die Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur berechnen mussten, so wäre ein Fehler noch am ehesten in der Druckbestimmung zu vermuten, da wir für den Erstarrungsdruck des Stickstoffs stark von einander abweichende Werte

¹⁾ Sitzungsber. der bayer. Akad. d. Wissensch. S. 113—151, 1902.
1902. Sitzungsab. d. math.-phys. Cl.

erhalten haben (l. c. S. 135); würde man aus den direkt ermittelten Werten der Verdampfungswärmen auf den Erstarrungsdruck extrapolieren, so würde sich, wenn die Temperatur richtig angenommen ist, ein Erstarrungsdruck von 78 mm ergeben. Da wir in der That einige Male so niedrige Werte beobachtet hatten, so nahmen wir neuerdings eine eigene Untersuchung über den Erstarrungs- und Schmelzdruck des Stickstoffs vor.

2. Da wir früher zur Vermeidung von Siedeverzügen Wasserstoff in den Stickstoff eingeleitet hatten, und in diese Fälle den Druck sogar eher höher als niedriger wie 86 mm anzunehmen uns veranlasst sahen, so glaubten wir, es könnte trotzdem wenig Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden war, dass die Zufuhr von Wasserstoff eine wesentliche Fehlerquelle gebildet haben und vermieden bei den neuen Versuchen dieses Hilfsmittel vollständig. Da die Untersuchungen des Herrn A. zeigten, dass bei der Verdampfung des Stickstoffs durch elektrische Heizung Siedestöße nicht auftraten, so führten wir die l. c. S. 125 abgebildete Anordnung statt der Kapillaren L welche früher Wasserstoff zuleitete, eine Platinheizspirale ein, welche aus einem 2 m langen, 0,11 mm dicken Drahte hergestellt war und mit 0,3–0,5 Amper Strom beschickt werden konnte, wenn Siedeverzüge zu befürchten waren. Um auch jedes andere Fremdgas so viel wie möglich vom Stickstoff fern zu halten, schlossen wir den Recipienten, unter dem sich der verdampfende Stickstoff befand, an 2 grosse eiserne Vacuumkessel von zusammen 700 Liter Inhalt an, welche bis auf 40–50 mm Druck durch die schon früher benutzte Bianchi'sche Pumpe leer gepumpt werden konnten, in welchen sich also während der Versuche eine ziemlich reine Stickstoffatmosphäre ansammeln musste. Da der Druck durch die elektrische Heizung und durch Feinverstellung eines zwischen Recipienten und Vacuumkessel angebrachten Hahnes geregelt und konstant gehalten werden konnte, so konnte auch der Seitenhahn fortgelassen werden, durch welchen wir früher zeitweise Luft in die Pumpenleitung hatten eintreten lassen

(l. c. S. 129). Die im Recipienten befindliche Luft wurde wohl bald ziemlich vollständig ausgetrieben, da das Stickstoffgefäss sofort nach der Füllung mit in Luft filtriertem Stickstoff unter den Recipienten gesetzt wurde und zunächst der Stickstoff noch äusserst lebhaft verdampfte, bis das Dewargefäss genügend abgekühlt war.

3. Wir führten im Ganzen 10 Versuchsreihen durch und zwar benützten wir für den ersten Versuch ein kugeliges, durchsichtiges Dewarfläschchen von 153 ccm Inhalt und für die folgenden ein kleineres, cylindrisches, durchsichtiges Dewarfläschchen von 50 ccm Inhalt. Der eine von uns beobachtete das Barometer, welches dasselbe war wie früher und regelte den Druck, der andere beobachtete gleichzeitig mittelst Kompensationsmethode die elektromotorische Kraft des Kupfer-Konstantanelementes, welches wir auch schon früher benutzt hatten. Es lieferte dieses Thermoelement dieselben elektromotorischen Kräfte für den Siedepunkt und Gefrierpunkt, die wir schon früher erhalten hatten, sodass wir für diese dieselben Temperaturen annehmen konnten, den Siedepunkt natürlich mit Rücksicht auf die Aenderung des Barometerstandes entsprechend korrigiert. Um festzustellen, inwieweit der Sauerstoffgehalt den Gefrierdruck erniedrige, nahmen wir eine bestimmte Menge flüssigen Stickstoff und brachten sie wiederholt zum Erstarren und Schmelzen, indem wir gegen geringen Druck verdampfen liessen; da nach den Untersuchungen Baly's¹⁾ aus einem sauerstoffarmen Gemisch von Stickstoff-Sauerstoff hauptsächlich Stickstoff verdampft, während der Sauerstoff der Hauptsache nach in der Flüssigkeit zurückbleibt, so musste schliesslich ein relativ sauerstoffreicher Flüssigkeitsrest übrig bleiben und sich zeigen, ob in der That, wie wir schon früher vermutet, der Erstarrungsdruck hauptsächlich durch Sauerstoffverunreinigung erniedrigt wird (l. c. S. 132). Wenn der zur Verflüssigung gebrachte Stickstoff auch nur 0,02 % Sauerstoff enthielt, so konnte, wenn schliesslich ein Quantum

¹⁾ E. C. C. Baly, Phil. Mag. 49. S. 521, 1900.

von 50 ccm auf 1 ccm eingedampft war, dieser Rest ca. 1% Sauerstoff enthalten. Um über diese im schliesslichen Stickstoffrest verbleibende Sauerstoffmenge einen Anhaltspunkt zu gewinnen, analysirten wir am Schluss einiger Versuche die letzten im Dewargefäss verbleibenden Rückstände, indem wir das Dewarfläschchen rasch aus dem Recipienten herausnahmen, mit einem Gummistopfen und Gummischlauch verschlossen, erst noch durch Schütteln kräftige Verdampfung stattfinden liessen und dann den Gummischlauch an die Hempel'sche Bürette ansetzten, um die Sauerstoffanalyse mit Kupfer in ammoniakalischer Lösung vorzunehmen; auch während des Füllens der Bürette, die 53,4 ccm hielt, wurde das Dewarfläschchen geschüttelt, damit energische Verdampfung erfolgte. Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, wie viel von der Flüssigkeit verdampft war, wenn dieselbe zum zweiten oder dritten Male zum Erstarren gebracht wurde, hatten wir neben das cylindrische Dewarfläschchen einen Millimetermassstab gestellt, um aus der Höhe der Flüssigkeit auf das noch vorhandene Volumen schliessen zu können. In der folgenden Tabelle S. 214 u. 215 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die Horizontalreihen enthalten die bei wiederholtem Erstarren und Schmelzen und dabei stattfindender Abnahme der Flüssigkeitsmengen beobachteten Erstarrungs- und Schmelzdrucke mit Angabe des Verhältnisses des ursprünglichen Volumens zu dem jeweils noch vorhandenen Volumen Flüssigkeit, und zwar sind die Versuche so geordnet, dass die reinsten Proben in der ersten Reihe stehen. Der Erstarrungs- und Schmelzdruck ist ausserordentlich konstant und sicher zu beobachten; auch wenn man die Verdampfung rasch erfolgen lässt, stellt sich von dem Momente an, wo das Schmelzen oder Erstarren beginnt, ein konstanter Druck ein, der bei einem genügend guten Barometer auf einige zehntel Millimeter genau zu beobachten ist. In unserem Falle gestattete das — selbthergestellte — Barometer mit verschiebbarer Skala nicht mehr als 2 zehntel Millimeter Ablesegenauigkeit. Bei dem ersten Versuch, in dem das Volumen über 90 ccm betrug, blieb der Erstarrungs-

druck 10 Minuten hindurch konstant, in den anderen Versuchen je nach der vorhandenen Menge Flüssigkeit eine halbe bis mehrere Minuten, und ebenso der Schmelzdruck. Nachdem die ganze Masse erstarrt war, wurde noch weiter bis auf ca. 20 mm unter den Erstarrungsdruck abgekühlt und ebenso liessen wir, nachdem die ganze Masse vollständig geschmolzen war, jeweils den Druck bei abgeschlossenem Recipienten auf ca. 150 mm ansteigen, ehe wir von neuem Erstarrung herbeiführten.

4. Die Tabelle lehrt, dass in der That der Erstarrungsdruck des Stickstoffs durch Sauerstoffbeimengung erheblich erniedrigt wird, und zwar würde aus den Zahlen schätzungsweise folgen, dass 1 Gewichtsprozent Sauerstoff den Erstarrungsdruck des Stickstoffs um 8—10 mm erniedrigt. Ferner dass nach unserer Beobachtungsmethode der Erstarrungsdruck des reinen Stickstoffs um ca. 1.7 mm niedriger ist als der Schmelzdruck, und dass diese Differenz zunimmt, wenn die Sauerstoffverunreinigung zunimmt. Die angegebene Fehlergrenze $\pm 0,6$ mm haben wir schätzungsweise eingesetzt; der hierbei sich ergebende Wert steht mit dem in unserer früheren Arbeit angegebenen Wert für den Erstarrungsdruck, nämlich 86 ± 4 mm, in Einklang. Dass flüssige Luft durch das von uns für Stickstoff angewandte Verfahren des Verdampfens festgemacht werden kann, ist unwahrscheinlich, da der Erstarrungsdruck mit dem Sauerstoffgehalt so stark abnimmt; dagegen dürfte Abkühlung mit einer kälteren Flüssigkeit (Sauerstoff oder am besten flüssigem Wasserstoff) diese Verfestigung leicht herbeiführen.

5. Da wir die Dampfspannungskurve durch den Punkt $p = 86$ mm, $T = -210,52^\circ$ Cels. gelegt haben, müssen die Werte für die Dampfspannung in der Nähe des Erstarrungspunktes etwas geändert werden. Gelegentlich der hier beschriebenen Versuche haben wir mit unserer neuen Anordnung einige Punkte zwischen 150 und 90 mm neu bestimmt und hiernach als Temperatur des gesättigten Stickstoffdampfes

Für 120 mm Druck -208.46° C. gegenüber früher -208.24° C.

"	110	"	"	-209.15°	"	"	"	-208.77°	"
"	105	"	"	-209.44°	"	"	"	—	"
"	100	"	"	-209.78°	"	"	"	-209.35°	"
"	95	"	"	-210.12°	"	"	"	-209.68°	"
"	89.2	"	"	-210.52°	"	"	"	-210.1°	"

gefunden, wobei wie früher als Temperaturskala die des Konstantvolum-Wasserstoffthermometers gewählt und für den Spannungskoeffizienten des Wasserstoffs der Chappuis'sche Wert $\alpha = 0.0036625$ angenommen ist.

Diese neuen Werthe ändern die Grösse $\frac{dp}{dT}$ gegenüber

Aenderung des Erstarrungs- und Schmelzdruckes

$$r_0 = \text{ursprüngliches Volumen.} \quad k = \frac{\text{Restvolumen}}{r_0}$$

Nr. des Versuchs	r_0 ccm	I			II			III			IV	
		p	p'	k	p	p'	k	p	p'	k	p	p'
1.	150	89.2	90.2	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
9.	50	89.2	91.2	$\frac{1}{2}$	88.2	90.7	$\frac{1}{3}$	—	—	—	86.2	89.4
8.	50	89.2	91.2	$\frac{1}{2}$	—	—	—	87.2	90.7	$\frac{1}{2}$	—	—
10.	50	—	—	—	88.5	90.2	$\frac{1}{2}$	87.2	89.2	$\frac{1}{2}$	—	—
4.	50	—	—	—	—	—	—	87.2	90.2	$\frac{1}{2}$	86.2	88.2
6.	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7.	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel der Differenzen $p' - p$		1.7 mm			2.25 mm			2.9 mm			2.6 mm	

Mittel für den Erstarrungsdruck des reinen Sticks

" " " Schmelzdruck " " "

unseren früheren Zahlen nicht erheblich, und es kann daher die Folgerung eines Maximums der Verdampfungswärme des Stickstoffs, die wir aus der Clapeyron'schen Gleichung gezogen haben, nicht deswegen unzutreffend sein, weil die von uns früher angegebene Dampfspannungskurve in der Nähe des Erstarrungspunktes wegen der Unsicherheit der dort beobachteten Erstarrungsdrucke zu ungenau bestimmt war; was die Ursache der Abweichung ist, namentlich ob nicht die specifischen Volumina thatsächlich andere sind als die nach Dewar berechneten, kann nur durch eine weitere Untersuchung festgestellt werden.

Stickstoffs bei Verunreinigung durch Sauerstoff.

p = Erstarrungsdruck in mm Hg. p' = Schmelzdruck in mm Hg.

V	VI			VII			VIII			Analyse des letzten Flüssigkeitsrestes auf Sauerstoffgehalt		
	p'	k	p	p'	k	p	p'	k	p			p'
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.6—0.8 ccm 1.3 % Vol. O ₂
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5 ccm 2.4 % Vol. O ₂
88.2 †	—	—	—	—	—	82.7	86.7	‡	—	—	—	0.1—0.2 ccm 2.5 % Vol. O ₂
—	84.2	88.7	†	82.2	86.7	†	80.2	87.7	‡	—	—	—
87.7 †	83.7	86.2	†	—	—	—	—	—	81.2	84.2	‡	0.8 ccm 4.3 % Vol. O ₂
87.7 †	—	—	—	83.0	85.7	†	79.2	83.2	‡	—	—	0.5 ccm 5.6 % Vol. O ₂
88.1 †	—	—	—	—	—	—	—	—	77.8	?	‡	—
—	83.7	87	†	83.2	87.2	†	80.2	?	‡	—	—	0.1—0.2 ccm 6—7 % Vol. O ₂
—	—	—	—	—	—	—	—	—	81.5	85.5	‡	—
mm	3.4 mm			3.8 mm			4.6 mm					

89.2 ± 0.6 mm }
 90.9 ± 0.6 mm } Mittel: 90.0 ± 0.3 mm.