

Die kritische Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen

Von

JOSEF HARAND

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der
Technischen Hochschule in Graz

(Mit 18 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Oktober 1934)

I. Einleitung.

a) Literaturübersicht.

Im Jahre 1822 beschrieb CAGNIARD DE LA TOUR¹ zum ersten Male die Erscheinungen, die beim Erhitzen einer Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre beobachtet werden und durch das Verschwinden des Meniskus charakterisiert sind. TH. ANDREWS² und VAN DER WAALS³ gründeten hierauf die klassische Theorie des kritischen Zustandes, wonach bei steigender Temperatur die Dichte von Flüssigkeit und Dampf sich mehr und mehr einander nähern, bis schließlich bei einer bestimmten Temperatur — der kritischen — die Dichte beider Phasen gleich groß wird. Hienach ist die kritische Temperatur eine Grenztemperatur, oberhalb deren ein Stoff nur im gasförmigen Zustand bestehen kann.

Es wurden im Laufe der Zeit verschiedene Versuche bekannt, deren Ergebnisse mit der einfachen Auffassung von ANDREWS-VAN DER WAALS anscheinend im Widerspruch standen.

Mit Rücksicht auf die recht vollständige Literaturübersicht und die eingehende Besprechung dieser Versuche in den Abhandlungen von I. TRAUBE⁴ und P. HEIN⁵, soweit es sich um die Arbeiten bis zum Jahre 1914 handelt, erübrigt es sich, darauf näher einzugehen.

¹ CAGNIARD DE LA TOUR, Ann. chim. phys. (2) 21, 1822, S. 127 u. 178 22, 1823, S. 140.

² TH. ANDREWS, Ann. Physik, Erg.-Bd. V, 1871, S. 64.

³ VAN DER WAALS, Kontinuität des gasf. u. flüss. Zustandes, 2. Aufl., Leipzig 1899.

⁴ I. TRAUBE, Ann. Physik (4) 8, 1902, S. 267.

⁵ P. HEIN, Z. physikal. Chem. 86, 1914, S. 385.

TRAUBE nimmt an, daß in jeder Flüssigkeit gasogene und liquidogene Teilchen (Gasonen und Fluidonen) enthalten sind. Beim absoluten Nullpunkt verschwinden die Gasonen, während bei mittleren Temperaturen zwischen beiden Arten ein Gleichgewichtszustand besteht. Die bei mittlerer Temperatur beschränkte Löslichkeit der beiden Molekülarten ineinander wird bei der kritischen Temperatur zu einer unbeschränkten. Die vollständige Umwandlung der liquidogenen Teilchen findet also erst bei höherer Temperatur, dem absoluten Vergasungspunkte, statt.

Zur Stützung der Theorie von TRAUBE wiederholte P. HEIN die TEICHNERSCHEN Versuche, nach denen die Dampfdichten von Gas und Flüssigkeit beim kritischen Punkt nicht identisch werden. Diese wurden mit reiner Kohlensäure und schwefliger Säure ausgeführt, wobei sich zeigte, daß auch bei reinsten Stoffen, oberhalb der Temperatur des verschwindenden Meniskus, Dichteverschiedenheiten vorhanden sind.

In jüngster Zeit führten I. S. TAPP, E. W. R. STEACIE und C. MAASS⁶ die TEICHNERSCHEN Versuche weiter, da SUTHERLAND und MAASS⁷ eine Diskontinuität im Geschwindigkeitskoeffizienten einer chemischen Reaktion bei der kritischen Temperatur beobachteten, die der klassischen Theorie der kritischen Zustände widerspricht. Die erstgenannten Forscher wie auch TEICHNER fanden Dichteunterschiede nach dem Verschwinden des Meniskus, die sich bei gleicher Temperatur und starkem Rühren im ganzen Rohr selbst in 4 bis 5 Stunden nicht ausglich. Bei geringen Temperaturunterschieden im Rohr trat der Dichteausgleich schon nach $\frac{3}{4}$ Stunden ein. Starkes Rühren beeinflusste die schließliche Dichte nicht, die Einstellungsgeschwindigkeit wenig; je höher man über die kritische Temperatur erhitze, desto schneller stellte sich die Gleichgewichtsdichte ein.

E. SCHRÖER⁸ untersuchte auf optischem Wege den kritischen Zustand von Wasser und wässerigen Lösungen der Alkalisalze und fand, daß die Gasphase nur sehr wenig gelösten Stoff aufnahm, wenn der Inhalt nicht durchmischt wurde. Erst nach dem Rühren wurde eine annähernde Sättigung der Gasphase mit Salz erreicht.

⁶ I. S. TAPP, *Canad. J. Res.* 9, 1933, S. 217, zit. nach *Z. Bl.* 1933, II, S. 3246.

⁷ SUTHERLAND und MAASS, *Canad. J. Res.* 5, 1931, S. 48, zit. nach *Z. Bl.* 1931, II, S. 3076.

⁸ E. SCHRÖER, *Z. physikal. Chem.* 129, 1927, S. 79; 140, 1929, S. 241 u. 379.

Bei den Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumjodid und Rubidiumchlorid konnte kein linearer Zusammenhang zwischen Molkonzentration und der Erhöhung der kritischen Temperatur gefunden werden.

Weiterhin wurde mit einer eigens hierfür konstruierten Apparatur die Grenzkurve reinsten Äthyläthers aufgenommen und beobachtet, daß innerhalb der Dichtegrenzen $D = 0.23$ bis $D = 0.29$ der Übergang des zweiphasigen Zustandes in den einphasigen unabhängig von der mittleren Dichte erfolgt.

Es wären noch hervorzuheben die vornehmlich theoretischen Arbeiten von I. I. VAN LAAR, W. HERZ und seinen Mitarbeitern, M. PRUD'HOMME und F. SCHUSTER. Wie bekannt, sind viele physikalische Eigenschaften der Flüssigkeiten, z. B. Kompressibilität, Ausdehnbarkeit, Oberflächenspannung u. a. mit dem kritischen Punkt in einen Zusammenhang gebracht worden.

I. I. VAN LAAR⁹ beschäftigte sich in seinen Arbeiten mit den Größen a und b der Zustandsgleichung für Elemente im Zusammenhange mit dem periodischen System, mit der Bestimmung von Molekular- und Atomgewichten mittels der Dichte im normalen Gaszustande und den kritischen Konstanten und anderem.

W. HERZ¹⁰ wies auf gewisse Gesetzmäßigkeiten der kritischen Daten in homologen Reihen hin und fand, daß bei nicht assoziierten organischen Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt sind, der Quotient aus kritischer Temperatur und kritischem Druck, dividiert durch die Zahl der Wertigkeiten, einen konstanten Wert ergibt. Hieraus entwickelt er Beziehungen zur Molekularrefraktion, dem Ausdehnungskoeffizienten, der Oberflächenspannung und den VAN DER WAALSCHEN Konstanten a und b .

Bereits EÖTVÖS¹¹ fand, daß die molekulare Oberflächenspannung eine lineare Funktion der Temperatur sei, welche er durch

⁹ I. I. VAN LAAR, [Z. anorg. Chem. 104, 1919, S. 57, 66, 81, 98, 105 u. 134; 142, 1925, S. 189; 146, 1925, S. 263; 148, 1926, S. 149, 235 u. 324; J. chim. phys. 14, 1925, S. 3; 17, 1919, S. 266; Koninkl. Acad. Wetensch. Amst. Proceeding 34, 1931, S. 277 u. 977.

¹⁰ W. HERZ, Z. anorg. Chem. 109, 1920, S. 293; 111, 1920, S. 52; 112, 1920, S. 278; 114, 1920, S. 183; 115, 1921, S. 100 u. 237; 118, 1921, S. 202; 203, 1931, S. 271; Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 269; 104, 1923, S. 433; Z. Elektrochem. 25, 1919, S. 323; 27, 1921, S. 25 u. 26.

¹¹ EÖTVÖS, Ann. Physik 27, 1888, S. 452.

eine Gleichung ausdrückte. Ebenso zeigte GRÄTZ¹², daß die innere Reibung eine Funktion der Temperatur sei, welche bei der kritischen Temperatur verschwindet.

Die Arbeiten von PRUD'HOMME¹³ und SCHUSTER¹⁴ befassen sich vornehmlich mit der Ableitung von Beziehungen der kritischen Daten zu Oberflächenspannung, Binnendruck und Dampfdruck als auch Siedetemperatur, Schmelztemperatur und kritischer Temperatur in absoluter Zählung.

b) Problemstellung.

Die in den letzten Jahren erschienenen theoretischen Abhandlungen über den kritischen Zustand ließen es angezeigt erscheinen, eine Methode anzugeben, mittels welcher man die kritische Temperatur mit geringsten Substanzmengen rasch und gefahrlos bestimmen könnte. Dadurch ließe sich einerseits das Versuchsmaterial für theoretische Betrachtungen leicht erweitern, und andererseits könnte der Chemiker durch die leichte und gefahrlose Bestimmung der kritischen Temperatur eine weitere physikalische Konstante gewinnen, die beispielsweise gegenüber dem Siedepunkt den Vorteil der Unabhängigkeit vom äußeren Druck hätte. Vielleicht würde sich dann eine solche Methode in ähnlicher Weise für den Laboratoriumsgebrauch einführen wie z. B. die mit Recht so geschätzte Schmelzpunktsbestimmung. Aus diesem Grunde wurde auch geringerer Wert auf sehr genaue Temperaturmessung gelegt, da diese nur auf Kosten der Einfachheit der Methodik zu erreichen ist.

Ebenso wie W. N. HARTLEY¹⁵ schon 1876 Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz und Topasen als Kohlensäure bzw. Wasser mit Hilfe der kritischen Temperatur erkannte, wäre es bei einfacher Methodik möglich, die kritische Temperatur zur Identifizierung von Stoffen, die arm an kennzeichnenden Merkmalen sind, heranzuziehen. Hierbei käme noch der Umstand zugute, daß die Substanz nicht verlorengelht und man mit ihr noch andere Reaktionen durchführen könnte.

¹² GRÄTZ, *Ann. Physik* 24, 1886, S. 25.

¹³ PRUD'HOMME, *J. chim. phys.* 17, 1919, S. 323 u. 377; 18, 1920, S. 94 u. 307, Bl. (4); 37, 1925, S. 1330; 30, 1927, S. 145 u. 710.

¹⁴ SCHUSTER, *Z. ang. Chem.* 146, 1925, S. 299; *Ber. D. ch. G.* 58, 1925, S. 2183; *Z. Elektrochem.* 32, 1926, S. 46, 188 u. 191.

¹⁵ W. N. HARTLEY, *Journ. Chem. Soc. London*, 1876, 1 (137), 2 (237) zit. nach ABDERHALDEN, *Biolog. Arb.-Meth.* I, 3, Urban & Schwarzenberg, 1921, S. 90.

Weiters sollte der Einfluß von Verunreinigungen auf die kritische Temperatur studiert werden, worauf PICTET und KNIETSCH¹⁶ bereits hingewiesen haben.

II. Entwicklung, Beschreibung und Eichung des Apparates.

a) Entwicklung der Metallapparate für Schmelzpunktsbestimmungen und für das Arbeiten in Kapillaren.

In der Literatur finden sich bereits mehrere Beschreibungen von Schmelzpunktsapparaten, nach welchen mit Bohrungen versehene Kupfer- oder Aluminiumblöcke zur Verwendung gelangten.

Die älteren Anordnungen von MAQUENNE¹⁷, DERLIN¹⁸ und THIELE¹⁹ finden sich in der Arbeit von RASSOW²⁰ beschrieben. Dieser benützte einen Kupferblock, dem er mit Rücksicht auf die Anbringung der Heizung und eine gleichmäßige Temperaturverteilung eine zylindrische Form gab. Die Abmessungen des Blocks und der Bohrungen waren willkürlich gewählt. Durch eine elektrische Widerstandsheizung konnte der Block in 20 Minuten auf „1080“ erhitzt werden. Mit diesem Apparat hat RASSOW Bestimmungen von Schmelzpunkten und kritischen Temperaturen ausgeführt.

L. HACKSPILL und MATHIEU²¹ beschrieben eine Anordnung zur schnellen Bestimmung der kritischen Temperatur. Sie verwendeten einen Aluminiumblock von 5 cm Durchmesser und 25 cm Länge, der mit den entsprechenden Bohrungen versehen war und elektrisch geheizt wurde.

Ohne vom THIELESCHEN Block Kenntnis zu haben, wurde von E. BERL und A. KULLMANN²² ein Schmelzpunktsblock aus Reinkupfer konstruiert, wobei festgestellt wurde, daß schon verhältnismäßig geringe Abänderungen in den Dimensionen zu Unterschieden in den Ergebnissen führten.

Als Vorbild für den Apparat zur Bestimmung kritischer Temperaturen diente E. SCHRÖER²³ der RASSOWSCHE Block. Um die

¹⁶ PICTET, Z. physikal. Chem. 16, 1895, S. 731; KNIETSCH, Liebigs Ann 259, 1890, S. 116.

¹⁷ MAQUENNE, Bull. soc. chim. 48, 1887, S. 771; 31, 1904, S. 471.

¹⁸ DERLIN, Apotheckerzeitung 25, 1910, S. 433.

¹⁹ H. THIELE, Z. ang. Chem. 15, 1902, S. 780.

²⁰ H. RASSOW, Z. anorg. Chem. 114, 1920, S. 117.

²¹ L. HACKSPILL und MATHIEU, Bull. soc. chim. (4) 25, 1919, S. 482; zit. nach Z. Bl. II, 1920, S. 59.

²² E. BERL und A. KULLMANN, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 811.

²³ E. SCHRÖER, Z. physikal. Chem. 129, 1927, S. 79.

Temperatur besser konstant halten zu können, wurde der Kupferkern größer gewählt und dieser in zwei Diatomitsteine eingeschlossen, damit möglichst wenig metallische Leitungen nach außen führen. Außerdem war der Apparat um 180° kippbar, um eine Durchmischung des Röhrcheninhaltes bewirken zu können.

Schließlich ist noch von W. FRIEDEL²⁴ ein Schmelzpunktbestimmungsapparat angegeben worden, der sich von den beschriebenen vornehmlich durch die Beobachtungseinrichtung unterscheidet. Das Bild der Substanz im Schmelzpunktröhrchen wird, durch ein Projektionsobjektiv auf einer Mattscheibe doppelt vergrößert, entworfen und kann durch eine vor der Mattscheibe angebrachte Lupe weiter vergrößert und beobachtet werden.

b) Beschreibung des verwendeten Heizblocks.

Für die orientierenden Versuche wurde zuerst der FRIEDELSCHE Block verwendet. Da in diesem eine Durchmischung nicht möglich war und die kritischen Erscheinungen bei einem Kapillarendurchmesser von weniger als 0.5 mm nur schlecht beobachtet werden konnten, wurde ein Apparat gebaut, der diesen Anforderungen entsprach. Hierbei diente der RASSOWSCHE Block als Vorbild.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ausführungsformen hatte unser Apparat eine kugelförmige Gestalt, wodurch eine gleichmäßigere Temperaturverteilung erzielt werden sollte. Die Aluminiumkugel mit einem Durchmesser von 56 mm besitzt eine lotrechte Bohrung (*A* in Fig. 1) von 1 mm Durchmesser zur Aufnahme der Versuchskapillare und seitlich im Abstände von 3 mm hiervon eine Bohrung von 7 mm (*B*) für das Thermometer. Die Länge dieser beiden Bohrungen beträgt 32 mm . Zur Beobachtung der Versuchsröhrchen wurde die Kugel in ihrer ganzen Länge waagrecht durchbohrt. Dieser Schaukanal (*C*) hatte eine Höhe von 5 mm und eine Breite von 1 mm .

Wegen der leichten Regulierbarkeit, wegen ihrer größeren Sauberkeit und um die Temperatur längere Zeit konstant halten zu können, wurde eine elektrische Widerstandsheizung gewählt, für die uns Gleichstrom von 150 Volt zur Verfügung stand. Die Heizkörper wurden in zwei halbkugelförmigen Teilen aus einer Mischung von 2 Teilen Ton und 1 Teil Schamotte, in welche die Heizspiralen aus Cekasdraht von 0.5 mm Durchmesser eingebettet waren, hergestellt. Die Temperatur konnte durch Parallel- oder

²⁴ W. FRIEDEL, Biochem. Ztschr. 209, 1929, S. 65.

Hintereinanderschalten der beiden Heizkörper, sowie durch einen Regulierwiderstand variiert werden. Der Heizkörper (*D*) schloß die Aluminiumkugel unter Aussparung der Bohrlöcher völlig ein. Um die Wärmeverluste nach außen möglichst gering zu halten, wurde die Außenseite des Heizkörpers mit einer 6 mm dicken Schichte Asbestpapier (*E*) belegt und die ganze Vorrichtung mit einer polierten Blechhülle (*F*) umgeben. Auf letzterer war eine kleine Kapillarenzange²⁵ zum Halten der Versuchsröhrchen montiert. Weiters war die Kugel um die Achse des Schaukanals um 180° drehbar, wodurch in ganz engen Kapillaren der Einfluß der Durchmischung auf die kritischen Erscheinungen studiert werden konnte. Durch die Anbringung von Fenstern im Beobachtungskanal war keine merkliche Änderung der Temperaturangaben festzustellen.

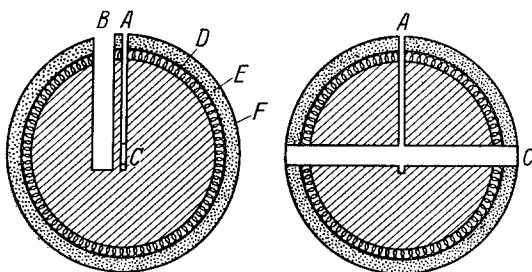


Fig. 1.

A Ausnehmung für die Versuchskapillare; *B* Bohrloch für das Thermometer; *C* Schaukanal; *D* Heizkörper; *E* Asbestpapierbelag; *F* Polierte Blechhülle.

Bereits GALITZINE²⁶ hat auf die Unterschiede der Brechungsindizes in den verschiedenen Schichten eines mit Äthyläther gefüllten Rohres, das über die kritische Temperatur erhitzt wurde, hingewiesen. Es war naheliegend, ein Schlierenmikroskop zur Beobachtung der kritischen Erscheinungen heranzuziehen, da sich hiemit etwaige Dichteunterschiede bei der kritischen Temperatur erkennen lassen dürften und durch die besondere Konturenempfindlichkeit dieser Anordnung die Vorgänge beim Verschwinden und Wiederauftreten des Meniskus leichter zu beobachten wären. Es stand mir das von F. EMICH²⁷ abgeänderte Schlieren-

²⁵ F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., S. 86.

²⁶ GALITZINE, Ann. Physik 50, 1893, S. 821.

²⁷ EMICH, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 275, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 745.

mikroskop zur Verfügung, bei welchem nur der Beleuchtungs- und Tubusspalt, entsprechend der horizontalen Lage des Meniskus, waagrecht gestellt wurden. Die Wirkung der Blenden stellt sich wesentlich auch dann ein, wenn die Abstände nur annähernd eingehalten werden. Eine ausführliche Beschreibung des Instrumentes findet sich in der genannten Arbeit von F. EMICH, weshalb ich mich auf die Wiedergabe des Vertikalschnittes durch die benützte Beobachtungseinrichtung in Fig. 2 beschränke. Bei der im folgenden beschriebenen Verwendung des Flüssigkeitsbades wurde dieses an Stelle des Heizblockes gestellt.

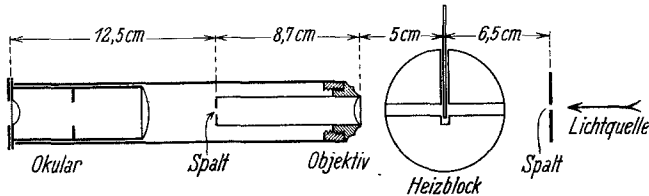


Fig. 2. Vertikalschnitt durch die Beobachtungsanordnung.

Die Temperatur wurde mit Anschütz-Thermometern ($\frac{1}{5}^{\circ}$ Teilung), die mit Hilfe eines Normalthermometers geeicht waren, gemessen. Die Korrektur für den herausragenden Faden wurde unter Benützung der von E. BERL und A. KULLMANN²⁸ angegebenen Fluchtlinientafeln ermittelt. Aus der Genauigkeit des geeichten Normalthermometers und der Korrektur des herausragenden Fadens ergibt sich für die Temperaturablesung bis 300° ein möglicher Fehler von 1° .

c) Eichung.

Um zu zeigen, daß die mit dem vorliegenden Apparate erzielbaren Meßergebnisse brauchbar sind, wurden Bestimmungen der über ein größeres Temperaturgebiet verteilt liegenden *Schmelzpunkte* bekannter, reiner Substanzen durchgeführt; bei deren Reinigung bediente ich mich der im hiesigen Institute von A. FUCHS²⁹ ausgearbeiteten Methode.

In der folgenden Tabelle bringe ich zunächst meine eigenen Ergebnisse, dann die den LANDOLT-BÖRNSTEIN'SCHEN Tabellen entnommenen Werte.

²⁸ E. BERL und A. KULLMANN, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 815.

²⁹ A. FUCHS, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 129, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 129.

Tabelle I.

| Substanz | unkorrig. | korrig. | LANDOLT-BÖRNSTEINSCHE Tab. |
|----------------------|-----------|---------|----------------------------|
| Benzoesäure . . . | 122·0 | 121·8 | 121·4 |
| Salizylsäure. . . . | 159·0 | 159·5 | 155·0 ³⁰ |
| Bernsteinsäure . . . | 184·2 | 184·5 | 182·9 |
| Anthrazen | 216·8 | 216·8 | 216·6 |
| Anthrachinon . . . | 285·8 | 287·0 | 286·0 |

Aus Tabelle I ist zu entnehmen, daß die gefundenen Werte mit den aus der Literatur bekannten gut übereinstimmen.

Um meine Meßergebnisse zu überprüfen, habe ich stets die gleichen Versuchsröhrchen auch in einem Flüssigkeitsbad beobachtet, da bekanntlich gegen alle Metallschmelzpunktsapparate ein gewisses Vorurteil besteht.

Solche Flüssigkeitsbäder wurden schon von verschiedenen Autoren³¹ zur Bestimmung kritischer Temperaturen benützt.

Bei diesen Versuchen verwendete ich ein Jenaer Becherglas, das mit einem Asbestmantel umgeben war, in dem zwei gegenüberliegende 1 cm^2 große Flächen zwecks Beobachtung der Versuchskapillaren ausgeschnitten waren. Als Badflüssigkeit diente Paraffinöl, das durch eine elektrische Heizplatte erhitzt wurde. Die Durchmischung besorgte ein Rührer, der von einem Elektromotor in Bewegung gehalten wurde. Die Beobachtung der Kapillare erfolgte wie bei der Aluminiumkugel mittels des Schlierenmikroskopes. Hierbei störten die gewölbten Flächen des Becherglases die Beobachtung so stark, daß es notwendig war, zwei gegenüberliegende Stellen plan abzuschleifen³².

Beim Vergleich der so erhaltenen Werte gelangt man zur Erkenntnis, daß die Abneigung gegen die Heizblöcke völlig unbegründet ist. Die nicht zu leugnenden Vorteile dieser Apparate, sauberes und ungefährliches Arbeiten wie exakte Temperatureinstellung, lassen die Verwendung der Metallblöcke zur Beobachtung von Schmelzvorgängen und kritischen Erscheinungen empfehlen.

Um die Heranziehung der kritischen Temperatur als physikalische Konstante allgemein einzuführen, schien es vor allem

³⁰ In BEILSTEIN'S Handbuch der organischen Chemie, IV. Aufl., Bd. X S. 47, findet sich ein von REISERT angegebener Wert zu $159\cdot05^\circ$. Ich halte diesen Wert für den richtigeren, da er einen Durchschnittswert aus 10 Bestimmungen darstellt.

³¹ SCHMIDT, Liebigs Ann. 266, 1891, S. 266; CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. 49, 1904, S. 202; HERZ und NEUKIRCH, Z. physikal. Chem. 104, 1923, S. 434.

³² Dieses Becherglas wurde von der Firma P. Haack, Wien IX., Garelligasse 4, bezogen.

nötig, eine Anordnung zu konstruieren, die mit geringsten Mitteln in jedem Laboratorium beschafft werden könnte und mit welcher das Arbeiten unbedingt gefahrlos wäre.

Für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch bewährte sich eine Zusammenstellung — Becherglas, Rührer und Lupe, welche die Beobachtung der kritischen Erscheinungen ermöglichte. Das Bild des Meniskus erscheint deutlicher, wenn man zwischen dem Versuchsröhrchen und der Lichtquelle eine horizontale Spaltblende von zirka 2 mm einschiebt. Die geeignetsten Dimensionen der Versuchsröhrchen für den Handgebrauch waren bei dieser Anordnung 0.3—0.5 mm lichte Weite, 0.05—0.08 mm Wandstärke und 5—8 mm Länge.

Versuche, bei denen eine Explosion der über die kritische Temperatur erhitzten Versuchskapillaren absichtlich herbeigeführt wurde, zeigten die Ungefährlichkeit der Methodik.

III. Bestimmung der kritischen Temperatur von organischen Stoffen und Gemischen.

a) Allgemeine Bemerkungen.

Bei meinen Messungen wählte ich die älteste, bequemste und zur Bestimmung der kritischen Temperatur wohl am häufigsten gebrauchte Meniskushmethode. Diese basiert auf der Beobachtung des die beiden Phasen trennenden Meniskus beim Verschwinden bzw. Wiedererscheinen. Nach früheren Untersuchungen, die in der Zusammenstellung von KLEMENSIEWICZ³³ zusammengefaßt sind, erhält man nach dieser Methode nur unter den folgenden Bedingungen die wahren Werte der kritischen Temperatur, u. zw.:

1. Reinheit der Substanz,
2. richtiger Füllungsgrad,
3. gute Durchmischung.

Zu 1. Die Theorie des kritischen Zustandes ist der Voraussetzung gemäß nur für einfache, chemisch homogene Stoffe gültig. Deshalb haben Beimengungen von fremden Substanzen im allgemeinen einen großen Einfluß auf die Lage des kritischen Punktes. Aus diesem Grunde wurde auf die Reinheit der verwendeten Stoffe großer Wert gelegt; die diesbezüglichen Angaben sollen im speziellen Teil mitgeteilt werden³⁴.

³³ KLEMENSIEWICZ; Kritische Größen, Handbuch der Arbeitsmethoden i. d. anorg. Chemie v. STÄHLER, III: Bd., 1. Hälfte, S. 193.

³⁴ Eben, nach Abschluß der Arbeit, wird mir eine Quelle zum Bezug sehr reiner organischer Verbindungen für Testbestimmungen bekannt, worauf ich hinweisen möchte. Ang. Chem., Heft 22, 1934, S. 356.

Zu 2. Bei Betrachtung einer beiderseits zugeschmolzenen, mit einer chemisch homogenen Flüssigkeit gefüllten Kapillare beobachtet man beim Erhitzen nachstehende Erscheinungen:

Wurde von der Flüssigkeit zuwenig genommen, so wächst die Dampfphase auf Kosten der Flüssigkeit immer mehr und mehr, bis schließlich bei irgendeiner Temperatur die Flüssigkeit als letzter Tropfen verschwindet. War dagegen zuviel darin, so wird das Flüssigkeitsvolumen infolge Dilatation immer größer, bis das letzte Dampfbläschen verschwindet und die Kapillare gleichmäßig von Flüssigkeit erfüllt ist. Zwischen diesen Grenzfällen gibt es theoretisch einen, bei welchem beide Phasen bis zur kritischen Temperatur bestehen bleiben. Eine solche Füllung nennt KLEMENSIEWICZ³³ den „richtigen Füllungsgrad“.

Das Experiment hat gezeigt, daß man nicht nur in diesem einen theoretisch möglichen Falle die kritischen Erscheinungen beobachten kann, sondern daß auch eine weitgehende Variierung des Füllungsgrades ohne erheblichen Einfluß auf die kritische Temperatur ist. Diese Tatsache hat den Anlaß zu zahlreichen Arbeiten gegeben, auf welche bereits in der Einleitung hingewiesen wurde.

Da das kritische Volumen nach MATHIAS³⁵ das Dreifache desjenigen bei Zimmertemperatur beträgt, so wurden die Kapillaren etwas mehr als ein Drittel gefüllt, wobei man nach einiger Übung meist den geeigneten Füllungsgrad erhält.

Zu 3. Von manchen Autoren wird auf die große Langsamkeit hingewiesen, mit der sich der Gleichgewichtszustand infolge der sehr großen Trägheit der Substanz in der Nähe des kritischen Punktes einstellt. Um eine Beschleunigung zu erreichen, scheint ein Schwenken oder Rühren notwendig. CENTNERSZWER und ZOPPI³⁶ fanden beim Unterlassen des Rührens oder Schwenkens bei einem Gemisch von 49·7% Methylalkohol und 50·3% Äther das Verschwinden des Meniskus um etwa 1·1° zu hoch, sein Auftreten um 0·8° zu niedrig.

Beim Schwenken der von mir verwendeten kleinen Kapillaren bewegte sich die Flüssigkeit erst zirka ½° vor dem Verschwinden des Meniskus. Dies bleibt ohne Einfluß auf die kritische Temperatur, was die Vermutung zuläßt, daß in den engen Kapil-

³⁵ STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden i. d. anorg. Chemie, III. Bd., 1. Hälfte, S. 216.

³⁶ CENTNERSZWER und ZOPPI, Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 695.

laren ein rascherer Ausgleich der Dichteunterschiede stattfindet, die die kritischen Erscheinungen verzögern, als in den verhältnismäßig großen Röhren von CENTNERSZWER.

b) Methodik der Füllung der Versuchsröhrchen.

Die meisten Autoren verwendeten für die Bestimmung der kritischen Temperatur Röhrchen mit einer lichten Weite von 1 bis 20 *mm* und einer Länge von 4 bis 12 *cm*.

Bei den vorliegenden Versuchen kamen Kapillaren zur Anwendung, deren lichte Weite zirka 0.1 bis 0.05 *mm*, Wandstärke 0.03 bis 0.05 *mm*, die Länge 5 bis 8 *mm* und die Substanzmenge zirka 0.1 bis 0.05 *mg* betrug. Da nach CENTNERSZWER³⁷ und ZOPPI³⁷ Untersuchungen sowie nach den neueren Beobachtungen von E. SCHRÖER³⁸ der Einfluß der eingeschlossenen Luft auf den kritischen Punkt sehr gering ist (0.16° bei Äther, 0.2° bei Wasser), wurde bei der Füllung der Röhrchen kein Wert auf die Entfernung der Luft gelegt.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß H. TH. KENNEDY³⁹ Messungen der kritischen Temperaturen von Kohlensäure in engen Kapillaren ausführte, wobei er solche mit einem Durchmesser von 0.004, 0.06 und 2.0 *mm* verwendete. Seine Untersuchungen ergaben die Unabhängigkeit der kritischen Temperatur vom Kapillarendurchmesser in den angegebenen Grenzen. Dieses Ergebnis ist ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß das Verflachen des Meniskus, welches als Kriterium der kritischen Temperatur herangezogen wurde, unabhängig von der Oberflächenspannung erfolgt, da diese schon nach A. W. PORTER⁴⁰ in der Nähe des kritischen Punktes gleich Null wird. Man könnte daher mit den Dimensionen der Versuchsröhrchen ohne weiteres noch heruntergehen, wenn es die Handhabung und Beobachtung zuließe. Im folgenden sei die Technik der Füllung eingehend beschrieben.

Aus einer Kapillare von 2 *mm* lichter Weite wird eine solche von 0.1 bis 0.05 *mm* Durchmesser ausgezogen. An zwei Stellen im Abstand von zirka 5 *mm* zieht man diese Kapillare über dem Mikroflämmchen sehr fein aus (Fig. 3). Hiedurch wird es möglich, die Flüssigkeit in der Kapillare beliebig hoch aufsteigen zu

³⁷ CENTNERSZWER und ZOPPI, Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 693.

³⁸ E. SCHRÖER, Z. physikal. Chem. 129, 1927, S. 90.

³⁹ H. TH. KENNEDY, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 1360.

⁴⁰ A. W. PORTER, Nature, London 130, zit. nach Z. Bl. 1933, I, S. 1419.

lassen (Fig. 4). Wenn die Füllung etwas mehr als ein Drittel beträgt, nähert man das feine Ende der Kapillare dem Flämmchen, wodurch die Flüssigkeit von diesem Ende wegrückt; man kann nun, ohne eine Zersetzung der Substanz befürchten zu müssen, im Mikroflämmchen abschmelzen (Fig. 5). Durch Zentrifugieren bringt man die Flüssigkeit in den abgeschmolzenen Teil der Kapillare und schmilzt das andere Ende in einem kleinen Flämmchen ab. Dieses Röhrchen (Fig. 6) wird an einer Kapillare von zirka 0.8 mm Durchmesser und 12 cm Länge derart befestigt, daß man das eine Ende derselben bis zum Erweichen erhitzt und das Versuchsröhrchen mit einer Pinzette daransteckt (Fig. 7).

Bei Füllung der bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoffe diente mir die von F. EMICH⁴¹ angegebene Methode zum Einschmelzen flüssiger Kohlensäure als Vorbild. Wegen der kleinen Abmessungen der Röhrchen waren einige Abänderungen erforderlich, die sich aber doch für das Gelingen der Füllung als notwendig erwiesen; aus diesem Grunde sei näher darauf eingegangen.

Eine Kapillare von 2 mm Durchmesser wird zu einer lichten Weite von 0.05 bis 0.1 mm ausgezogen und mittels eines Gummischlauches an das Vorratsgefäß angeschlossen. Nun läßt man das Gas in mäßigem Strome durchstreichen, schmilzt, wenn die Luft verdrängt ist, mit einem ganz kleinen Flämmchen vorne ab und kühlt bei *a* (Fig. 8) mit einem geeigneten Kühlmittel, z. B. flüssiger Luft, die man von Asbestpapier aufsaugen läßt, womit die Spitzen einer Pinzette umwickelt sind. Wenn genügend Substanz kondensiert ist, wird die Kapillare bei *b* unter Kühlung schnell abgeschmolzen, um ein Aufblähen an dieser Stelle zu verhindern. Wie schon vorhin beschrieben, wird dieses Röhrchen an einem Halter befestigt, wozu man es vorher am besten in flüssiger Luft kühlt; dadurch wird vermieden, daß es sich beim Berühren mit dem erweichten Glas des Halters aufbläht.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß diese Manipulationen eine gewisse Übung und Geschicklichkeit erfordern. Es scheinen Gläser zu existieren, die die Arbeit erschweren, weil das eben geschlossene Röhrchen zu leicht aufbläht. Vorteilhaft ist es, in dem Vorratsrohr *cd* (in Fig. 8) einen leichten Unterdruck herzustellen. Die Schwierigkeiten beim Zuschmelzen sind aber sicher nicht größer als bei Manipulationen ähnlicher Art. Jedenfalls lernt man

⁴¹ F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., Fig. 7, S. 13 (S. 14 der engl. Übersetzung). Siehe auch Österr. Chem. Ztg. 1918, Heft 14.

das Verfahren in kürzester Zeit. Beispielsweise hat mein Freund DR. ING. ERNST WIESENBERGER, der sich dafür interessierte und dem ich für seine Unterstützung herzlichst danke, in etwa einer halben Stunde zehn Kohlensäureröhrchen hergestellt, die tadellos funktionierten.

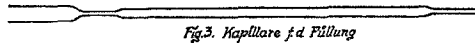


Fig. 3. Kapillare f.d. Füllung

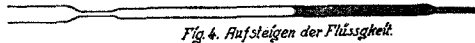


Fig. 4. Aufsteigen der Flüssigkeit.

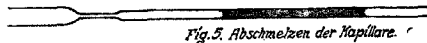


Fig. 5. Abschmelzen der Kapillare.

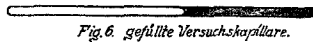


Fig. 6. gefüllte Versuchskapillare.

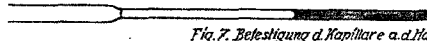


Fig. 7. Befestigung d. Kapillare a.d. Halteröhrchen.

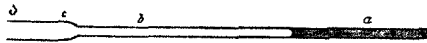


Fig. 8. Einschmelzen flüssiger Gase.

c) Bestimmung der kritischen Temperaturen.

Um die Brauchbarkeit der Methodik und des Apparates zu zeigen, wurden Bestimmungen der kritischen Temperatur verschiedener Substanzen durchgeführt. Hierbei wurden einerseits solche Substanzen ausgewählt, bei denen die Angaben über die kritische Temperatur im Schrifttum stark differieren, andererseits solche, die nur wenig Identitätsreaktionen besitzen.

Der Gang der Versuche war folgender:

Es wurden eine Reihe von Röhrchen gefüllt und die kritischen Erscheinungen zuerst im Heizblock beobachtet. Die Röhrchen mit richtigem Füllungsgrad, d. h. solche, bei denen der Meniskus in der Mitte verschwand, wurden auch noch zur Kontrolle der Angaben des Heizblocks im Flüssigkeitsbad beobachtet.

Die Erhitzung erfolgte bis ungefähr 10° vor der kritischen Temperatur rasch, dann wurde die Temperatur pro Minute um einen Grad gesteigert. Ein langsames Erwärmen brachte keine Änderung, ein schnelleres beeinträchtigte die Reproduzierbarkeit der zuerst erhaltenen Werte. Jedes Röhrchen wurde zwei- bis dreimal beobachtet, um eventuelle Unstimmigkeiten zwischen dem Verschwinden und Wiedererscheinen des Meniskus bemerken zu können.

Zur Illustrierung der Gefahrlosigkeit der Methode sei bemerkt, daß bei zirka 500 durchgeführten Versuchen nur zwei Röhren explodierten, ohne aber einen Schaden anzurichten.

Vor der Besprechung der Versuche seien die Erscheinungen beschrieben, die man mit dem Schlierenmikroskop beim Erhitzen eines in richtiger Weise beschickten Röhrens beobachtet: Bei gleichmäßigem Erwärmen der Kapillare (Fig. 9) dehnt sich die Flüssigkeit allmählich aus, bis die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf in der Nähe des kritischen Punktes flacher (Fig. 10) und undeutlich wird. Gleichzeitig beobachtet man ein heftiges Sieden der Flüssigkeit und ein Aufsteigen von Schlieren in den Dampfraum. Ungefähr 0.2° vor dem Verschwinden des Meniskus wird dieser ganz flach (Fig. 11), verbreitert sich dann in ein dunkles Nebelband (Fig. 12), welches sich von den Seiten der Kapillare her einschnürt (Fig. 13) und allmählich verschwindet.

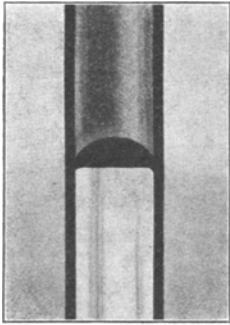


Fig. 9.

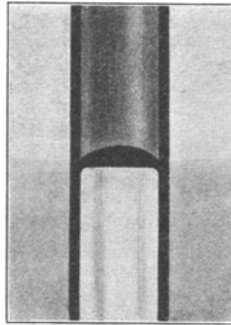


Fig. 10.

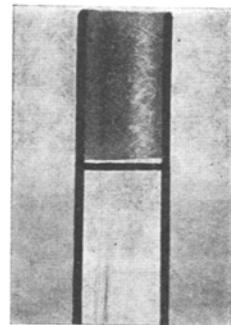


Fig. 11.

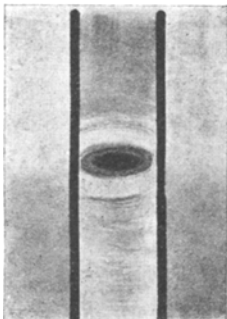


Fig. 12.

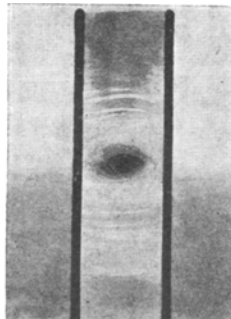


Fig. 13.

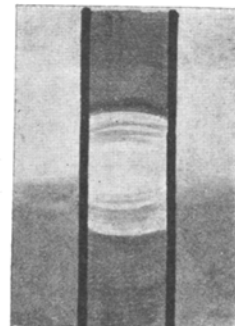


Fig. 14.

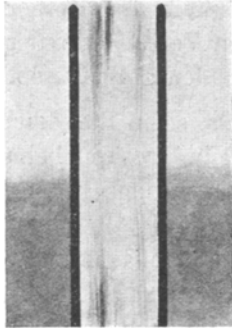


Fig. 15.

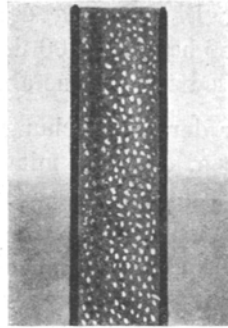


Fig. 16.

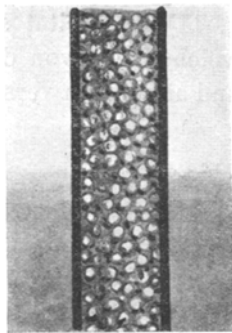


Fig. 16a.

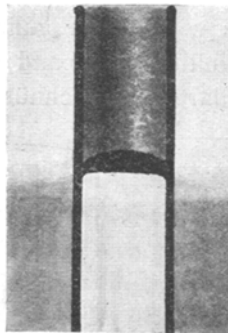


Fig. 17.

Fig. 9 bis 17. Schematische Darstellung des Überganges flüssig-gasförmig bei der kritischen Temperatur.

Es bleibt nur mehr eine helle Zone (Fig. 14) zurück, die ohne merkliche Steigerung der Temperatur nach kürzester Zeit auch verschwindet (Fig. 15) und bereits von WESENDONCK⁴² als „eigentümliche Lichtbrechung“ bezeichnet wurde, die mit den von O. WIENER⁴³ erwähnten gekrümmten Lichtstrahlen zusammenhängen dürfte.

Diese Erscheinung, die ich nur mit Hilfe des Schlierenmikroskopes beobachten konnte, spricht auch dafür, daß knapp nach dem Übergang des flüssigen in den gasförmigen Zustand der Inhalt des Röhrchens keineswegs homogen ist.

DE HENNE und DWELSHAUVERS-DERY⁴⁴ haben auf Grund ihrer

⁴² WESENDONCK, Z. physikal. Chem. 15, 1894, S. 262.

⁴³ O. WIENER, Ann. Physik 49, 1893, S. 105.

⁴⁴ DE HENNE und DWELSHAUVERS-DERY. In der bereits genannten Arbeit von I. TRAUBE findet sich eine Zusammenfassung dieser Versuche.

Versuche eine Übergangszone angenommen, um die beobachteten Dichteunterschiede nach dem Verschwinden des Meniskus zu erklären. Es scheint nun keineswegs ausgeschlossen, daß man durch genaueres Studium dieser Erscheinungen bei Benützung des Schlierenmikroskopes beachtenswerte Einblicke in das Gebiet der kritischen Erscheinungen gewinnen könnte.

Beim Abkühlen tritt stets bei etwas höherer Temperatur, als der Meniskus verschwindet, plötzlich Kondensation ein. Hierbei konnten zwei Fälle beobachtet werden. Entweder wird das ganze Röhrchen von feinsten Tröpfchen erfüllt (Fig. 16 und 16 a), aus denen sich der Meniskus bildet, oder es war nur an der Stelle, wo der Meniskus verschwunden war, eine geringe Nebelbildung zu sehen, der unmittelbar die Meniskusbildung folgte (Fig. 17). Stets trat ein starkes Sieden der Flüssigkeit auf. Nach E. SCHRÖER⁴⁵ wäre die intensive kritische Nebelbildung auf den Luftgehalt zurückzuführen, durch welchen schon beim Abkühlen vor Erreichen der kritischen Temperatur eine Entmischung eintreten soll.

Diese Erscheinungen waren bis zu einem Kapillarendurchmesser von 0.05 mm unschwer zu beobachten.

1. Die kritische Temperatur einiger organischer Verbindungen.

Äthyläther, Chlorderivate des Methans.

Aus den am Anfang des Kapitels (III a) genannten Gründen wurde Äthyläther gewählt. Die Reinigung des Merckschen Präparates beschränkte sich auf eine Trocknung mittels metallischen Natriums und zweimalige Destillation in der Kolonne.

Der Siedepunkt wurde übereinstimmend mit dem von TIMMERMANS⁴⁶ angegebenen Wert zu 34.6° bei 760 mm gefunden. Um das Präparat auf die Dauer der Verwendung wasserfrei zu halten, wurde eine Scheibe metallischen Natriums hineingegeben. Die im Heizblock und Flüssigkeitsbad erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

Für die kritische Temperatur finden sich in den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen, aus welchen auch die Werte der folgenden untersuchten Substanzen entnommen wurden, sehr schwankende Werte, und zwar 188.0° (CAGNIARD DE LA TOUR) bis 197.0°

⁴⁵ E. SCHRÖER, Z. physikal. Chem. 129, 1927, S. 90.

⁴⁶ TIMMERMANS, zit. nach BEILSTEIN, IV. Aufl., 1. Erg.-Bd., 1928, S. 159. Auch die übrigen angegebenen Siedepunkte sind diesem Werke entnommen.

Tabelle II. Äther.

| Ver- such Nr. | Heizblock | | | | Flüssigkeitsbad | | | |
|---------------------|--|---------------------------|---------|-------|--|---------------------------|---------|-------|
| | Ver- schwin- den des Meniskus | Wieder- auf- treten | Mittel | | Ver- schwin- den des Meniskus | Wieder- auf- treten | Mittel | |
| | | | unkorr. | korr. | | | unkorr. | korr. |
| 1 | 193·5 | 194·0 | | | 192·2 | 192·2 | | |
| 3 | 193·5 | 193·9 | | | gebrochen | | | |
| 7 | 193·4 | 194·0 | | | 192·2 | 192·2 | | |
| 8 | 193·5 | 193·9 | | | 192·2 | 192·2 | | |
| 9 | 193·5 | 193·9 | 193·7 | 193·8 | 192·2 | 192·4 | 192·3 | 193·5 |
| 10 | 193·5 | 193·9 | | | 192·2 | 192·4 | | |
| 11 | 193·5 | 193·7 | | | 192·2 | 192·4 | | |
| 14 | 193·5 | 193·9 | | | 192·2 | 192·3 | | |

(BATELLI). In BEILSTEIN'S Handbuch, 4. Aufl., finden sich noch außerdem die Werte 194·4 (CENTNERSZWER), 193·6 (TRAVERS, USHER), 193·8 (S. YOUNG), 193·59 (F. B. YOUNG) und 193·1 (SCHRÖER).

Die großen Abweichungen können verschiedene Ursachen haben. Vermutlich ist einerseits zu wenig Gewicht auf die Korrektur des herausragenden Fadens gelegt worden, woraus bekanntlich erhebliche Differenzen entstehen können, und andererseits dürfte die Reinheit des untersuchten Stoffes keine hinreichende gewesen sein.

Die von mir gefundene kritische Temperatur steht in guter Übereinstimmung mit den im vorstehenden zuletzt genannten Werten und dürfte wegen der großen Zahl von Beobachtungen und bei Berücksichtigung der bereits angegebenen Fehlergrenzen einen ziemlich genauen Wert darstellen. —

Wegen Raumersparnis sind die Werte der untersuchten Chlorsubstitutionsprodukte des Methans im folgenden in Tabellenform kurz zusammengefaßt, wobei nur der beobachtete höchste und niederste Wert und das Mittel aus den in Kolonne 2 angegebenen Versuchen aufscheint. Dies scheint mir erlaubt, da dem interessierten Leser auf Verlangen die ausführliche Dissertation an der Technischen Hochschule in Graz zur Verfügung steht.

M. PRUD'HOMME⁴⁷ hat auf einige Beziehungen zwischen den absolut gezählten kritischen Temperaturen und Siedepunkten in homologen Reihen hingewiesen. Bezeichnet T_c die kritische Temperatur, T_1 den Siedepunkt in absoluter Zählung, so findet P. die Beziehungen:

⁴⁷ M. PRUD'HOMME, J. chim. phys. 18, 1920, S. 307; zit. nach Z. Bl. 1921, III, S. 906.

Tabelle III.
Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

| Substanz | Anzahl der Versuche | Höchster | | | | Niederster | | | | Mittel korrigiert | Einige Literaturangaben, Reinheit usw. | |
|---------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------|-----------------|-------|------------|-------|-----------------|-------|-------------------|--|---|
| | | Wert der kritischen Temperatur im | | | | | | | | | | |
| | | Heizblock | | Flüssigkeitsbad | | Heizblock | | Flüssigkeitsbad | | | | |
| | | I* | II | I | II | I | II | I | II | | | |
| Methylchlorid | 18 | 141·8 | 142·2 | 141·3 | 141·3 | 141·4 | 142·0 | 141·2 | 141·3 | 141·8 | 141·3 | Das Präparat diente früher zur Aufnahme des Ramanspektrums. $T_k = 141·5$ VINCENT und CHAPIUS, 143·2 BAUME, 143·0 KUENEN, 143·1 PICKERING. |
| Methylenchlorid | 11 | 237·8 | 238·2 | 237·5 | 237·5 | 237·1 | 237·4 | 237·1 | 237·1 | 237·7 | 237·3 | $Kp_{760} = 41·3-41·5$; THORPE 41·6, $T_k = 245·1$ NADEJDINE. |
| Chloroform | 16 | 263·4 | 263·6 | 263·5 | 263·5 | 263·1 | 263·7 | 263·3 | 263·3 | 263·5 | 263·3 | $Kp_{760} = 61·2^{\circ}$ wie von THORPE angegeben. $T_k = 260·0$ SAJOTSCHESWSKY; 258·8 FICHTER und ALTSCHUL; 262·5 NEUKIRCH; 262·9 KUENEN und ROBSON. |
| Tetrachlorkohlenstoff | 19 | 282·8 | 283·2 | 282·8 | 282·8 | 282·6 | 283·2 | 282·4 | 282·4 | 282·9 | 282·6 | $Kp_{760} = 76·7$, wie von THORPE angegeben; $T_k = 285·3$ PAWLEWSKI; 284·0 SCHMIDT; 282·5 HANNAY; 259·5 VESPIGNANI. |

* I = Verschwinden des Meniskus; II = Wiederscheinen des Meniskus.

$$T_1/T_c = K_1 \dots \dots \dots (1)$$

$$T_c/T_c - T_1 = K_2 \dots \dots \dots (2)$$

$$T_c^2/(T_c - T_1) \cdot T_1 = K_3 \dots \dots \dots (3)$$

Die Werte für K_1 , K_2 und K_3 sollen nahezu konstant sein, so daß sich hieraus die kritische Temperatur berechnen ließe. Ferner gilt für die Chlorderivate der Paraffinreihe die Beziehung

$$(T_c - T_1) \cdot T_c/T_1 = \text{konst.}$$

Bei Überprüfung dieser Ausdrücke mit Hilfe der untersuchten chlorhomologen Reihe des Methans findet man beim Methylchlorid abweichende Werte, doch stehen die Konstanten der folgenden drei Glieder in guter Übereinstimmung, wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist.

Tabelle IV.

| Substanz | T_k abs | T_s abs | T_1/T_c | $T_c/T_c - T_1$ | $\frac{T_c^2}{(T_c - T_1) \cdot T_1} \cdot (T_c - T_1) \cdot T_c/T_1$ | |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|---|-------|
| Methan (berechnet) | 186·6 | 111·6 | 0·598 | | | |
| Methylchlorid | 414·6 | 248·1 | 0·598 | 2·490 | 4·162 | 278·2 |
| Methylenchlorid | 510·6 | 314·3 | 0·615 | 2·601 | 4·226 | 318·9 |
| Chloroform | 538·1 | 333·3 | 0·619 | 2·627 | 4·242 | 330·6 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 557·7 | 349·7 | 0·627 | 2·681 | 4·276 | 331·7 |

Aus der Formel (1) ließ sich z. B. die kritische Temperatur des Methans errechnen, und zwar ist $T_k = T_1/K_1$. Setzt man für K_1 den Wert 0·598 und T_1 den Siedepunkt des Methans, entnommen den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEM Tabellen, so erhält man für die kritische Temperatur des Methans 186·6 abs. Mit Rücksicht auf den ungenauen Wert der Konstante, der wahrscheinlich niedriger ist, steht die berechnete kritische Temperatur mit der von CARDOSO gefundenen von 189·0° abs in guter Übereinstimmung.

Wie aus Tabelle III zu ersehen ist, erhält man mit dem Heizblock eine bis 0·5° höhere Temperatur als im Flüssigkeitsbad, was innerhalb des angegebenen möglichen Fehlers der Temperaturmessung liegt.

Sicherlich wird man auf Grund der vorliegenden Ergebnisse auf das saubere, bequeme und gefahrlose Arbeiten mit dem Metallheizblock nicht verzichten wollen.

n-Butan, *i*-Butan und technisches Butan.

Diese Präparate wurden in entgegenkommendster Weise von der Direktion des Ammoniakwerkes Merseburg G. m. b. H. in

Leuna zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle ergebenst danken möchten.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei der Füllung der Röhren eine Fraktionierung eintritt. Aus diesem Grunde sind die erhaltenen Werte beim *n*-Butan (Tabelle V), wo auf die Reihenfolge bei der Füllung nicht geachtet wurde, unregelmäßig schwankend, im Gegensatz zu den Beobachtungen beim *i*-Butan und technischen Butan (Tabelle VI und VII), wobei der vorgenannte Umstand beobachtet wurde und demgemäß, entsprechend der fort-

Tabelle V. *n*-Butan.

| Versuch Nr. | Verschwinden des Meniskus | Wiederauftreten | Mittel | |
|-------------|------------------------------|-----------------|--------------|------------|
| | | | unkorrigiert | korrigiert |
| 1 | 150·0 | 150·8 | | |
| 2 | 150·6 | 150·7 | | |
| 3 | 151·2 | 151·8 | | |
| 4 | 151·2 | 151·9 | | |
| 5 | 151·3 | 151·6 | 151·2 | 150·7 |
| 6 | 150·6 | 151·4 | | |
| 7 | 151·3 | 151·6 | | |
| 8 | 151·3 | 151·6 | | |

Tabelle VI. *i*-Butan.

| Versuch Nr. | Verschwinden des Meniskus | Wiederauftreten | Mittel | |
|-------------|------------------------------|-----------------|--------------|------------|
| | | | unkorrigiert | korrigiert |
| 1 | 133·3 | 133·9 | | |
| 2 | 133·6 | 134·2 | | |
| 3 | 133·4 | 133·9 | | |
| 4 | 133·6 | 134·2 | | |
| 5 | 133·6 | 134·2 | 133·6 | 133·8 |
| 6 | 133·8 | 134·4 | | |
| 7 | 133·8 | 134·4 | | |
| 8 | 133·8 | 134·4 | | |

Tabelle VII. Technisches Butan.

| Versuch Nr. | Verschwinden des Meniskus | Wiederauftreten | Mittel | |
|-------------|------------------------------|-----------------|--------------|------------|
| | | | unkorrigiert | korrigiert |
| 1 | 137·2 | 137·7 | | |
| 2 | 138·2 | 138·7 | | |
| 4 | 138·2 | 139·0 | | |
| 6 | 138·3 | 138·7 | | |
| 7 | 139·0 | 139·5 | 139·0 | 139·6 |
| 12 | 140·2 | 140·8 | | |
| 13 | 140·2 | 140·8 | | |
| 14 | 140·0 | 140·6 | | |
| 16 | 140·2 | 140·6 | | |

schreitenden fraktionierten Kondensation, eine progressive Steigerung der Temperatur zu beobachten war.

Diese Verhältnisse sind deshalb bemerkenswert, weil man sieht, daß mit Hilfe der kritischen Temperatur auf einfache Weise die Identifizierung und der Reinheitsgrad eines bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoffes ohne Substanzverlust feststellbar ist.

In den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEM Tabellen finden sich für die kritischen Temperaturen die Zahlen:

n-Butan: 150·8 KUENEN, VISSER, 153·2 SEIBERT und BURELL, 153·2 PICKERING; *i-Butan*: 133·7 SEIBERT und BURELL, PICKERING; *technisches Butan*: kein Wert angegeben.

2. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die kritische Temperatur.

Schon im Jahre 1890 wies R. KNIETSCH⁴⁸ auf den Einfluß von Verunreinigungen auf die kritische Temperatur hin; er fand bei dem auf technischem Wege verflüssigten Chlor, welches zirka 0·1% eines von den Maschinenteilen herrührenden Fettes beigemischt enthielt, eine Erhöhung des kritischen Punktes um 4°.

Nach G. C. SCHMIDT⁴⁹ wird die kritische Temperatur organischer Stoffe durch geringe Mengen Wasser beträchtlich hinaufgesetzt. R. PICTET und M. ALTSCHUL⁵⁰ gaben qualitative Angaben über die Beeinflussung des kritischen Punktes von Chloroform und Äthylchlorid durch kleine Mengen von Äthylalkohol und gelangten zu der Erkenntnis, daß geringfügige Verunreinigungen, welche den Siedepunkt nur wenig erhöhen, die kritische Temperatur erheblich beeinflussen können.

Durch die bequeme und gefahrlose Handhabung des in einem früheren Kapitel beschriebenen Apparates wurden systematische Versuche in der angedeuteten Richtung ganz wesentlich erleichtert.

Für diese Untersuchungen wurde anfänglich das System Methylalkohol-Azeton verwendet, doch zeigten sich hierbei starke Schwankungen der erhaltenen Werte, die nur durch eine teilweise Umsetzung zu erklären waren, worauf bereits E. SCHALLY⁵¹ in seiner Dissertation hingewiesen hat.

Es bestand daher die Notwendigkeit, für diese Versuche solche Stoffe auszuwählen, die sich bei den herrschenden Bedin-

⁴⁸ R. KNIETSCH, Liebigs Ann. 259, 1890, S. 116.

⁴⁹ G. C. SCHMIDT, Liebigs Ann. 266, 1891, S. 275.

⁵⁰ R. PICTET und M. ALTSCHUL, Z. physikal. Chem. 16, 1895, S. 731.

⁵¹ E. SCHALLY, Dissertation 1928, S. 70; Techn. Hochschule in Graz.

gungen voraussichtlich nicht umsetzen. Als solche Systeme wurden *Benzol-Toluol* und *Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff* aus-
ersehen.

Benzol.

F. EMICH⁵² hat auf die Unstimmigkeiten der Literaturangaben des Brechungsindex von Benzol und anderen Stoffen hingewiesen und diese Differenzen weniger auf ungenaue Messungen als auf den nicht gleichen Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen zurückgeführt. Es wurden daher bei Benzol wie bei allen anderen untersuchten Stoffen an den Reinheitsgrad ziemlich große Anforderungen gestellt.

Wenn man die vorstehenden Werte der beiden Systeme in ein Koordinatensystem (Fig. 18) einträgt, in welchem die Abszisse

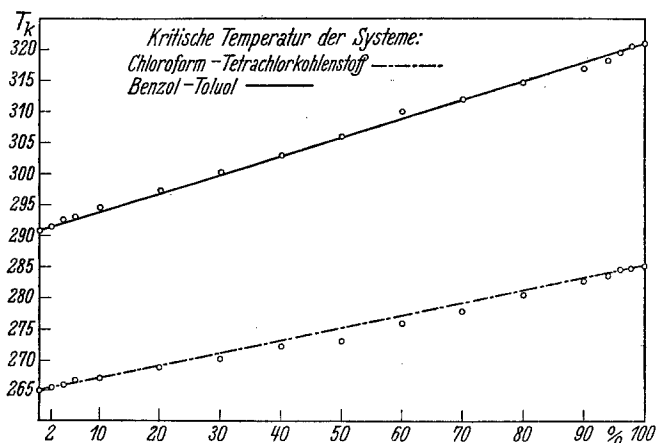


Fig. 18.

den Prozentgehalt, die Ordinate die kritische Temperatur darstellen, so beobachtet man einen fast geradlinigen Verlauf der Kurven, wovon die des Benzol-Toluol ab 80% Toluol eine schwache, zur Abszisse geneigte Krümmung aufweist. Diese Darstellung veranschaulicht weiterhin die Beeinflussung der kritischen Temperatur durch Beimengungen; so kann man daraus entnehmen, daß die kritische Temperatur des Benzols, dem 2% Toluol beigemischt sind, eine Erhöhung um 1° erfährt.

⁵² F. EMICH und Mitarbeiter, *Monatsh. Chem.* 53 und 54, 1929, S. 325, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, Suppl. 1929, S. 312.

Tabelle VIII.
Benzol, Toluol und deren Mischungen.

| Substanz | Anzahl der Versuche | Höchster | | Niederster | | Mittel, korrigiert | Einige Literaturangaben, Reinheitsgrad usw. |
|-------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------|---|
| | | Wert der kritischen Temperatur | | | | | |
| | | Ver- schwin- den | Wieder- auf- treten | Ver- schwin- den | Wieder- auf- treten | | |
| | | des Meniskus | | des Meniskus | | | |
| Benzol | 9 | 289·8 | 290·2 | 289·8 | 290·0 | 290·8 | Benzol: $Kp_{760} = 80·1$; LUGNIN |
| Toluol. | 8 | 320·2 | 320·5 | 320·1 | 320·4 | 320·8 | 80·2; $T_k = 288·5$ |
| 98 % Benzol, 2 % Toluol | 8 | 290·2 | 290·8 | 290·2 | 290·8 | 291·5 | YOUNG bis 296·4 |
| 96 % „ 4 % „ | 10 | 291·3 | 291·7 | 291·0 | 291·5 | 292·4 | SCHMIDT. |
| 94 % „ 6 % „ | 10 | 291·7 | 292·1 | 291·5 | 292·0 | 292·9 | |
| 90 % „ 10 % „ | 10 | 293·1 | 293·0 | 293·0 | 293·5 | 294·5 | |
| 80 % „ 20 % „ | 8 | 295·9 | 296·4 | 295·8 | 296·3 | 297·3 | Toluol: $Kp_{760} = 110·6$; TIMMER- |
| 70 % „ 30 % „ | 8 | 298·6 | 299·0 | 298·6 | 299·0 | 300·2 | MANS 110·8; T |
| 60 % „ 40 % „ | 7 | 303·0 | 303·2 | 303·0 | 303·2 | 303·1 | $= 320·8$ PAWLEW- |
| 50 % „ 50 % „ | 8 | 306·0 | 306·4 | 305·8 | 306·2 | 306·0 | SKI, 320·6 ALT- |
| 40 % „ 60 % „ | 8 | 309·8 | 310·0 | 309·6 | 309·9 | 310·0 | SCHUL. |
| 30 % „ 70 % „ | 8 | 311·6 | 312·2 | 311·4 | 312·0 | 312·1 | |
| 20 % „ 80 % „ | 8 | 314·2 | 314·7 | 314·0 | 314·3 | 314·7 | |
| 10 % „ 90 % „ | 8 | 316·4 | 316·8 | 316·2 | 316·8 | 316·9 | |
| 6 % „ 94 % „ | 8 | 317·5 | 318·2 | 317·4 | 318·0 | 318·2 | |
| 4 % „ 96 % „ | 8 | 319·2 | 319·4 | 319·1 | 319·3 | 319·8 | |
| 2 % „ 98 % „ | 8 | 319·8 | 320·2 | 319·6 | 320·0 | 320·5 | |

Nach PAWLEWSKI⁵³ gilt für die kritische Temperatur von Flüssigkeitsgemischen die Beziehung

$$T_k^m = \frac{n \cdot T_k^1 (100 - n) \cdot T_k^2}{100}$$

worin T_k^m die kritische Temperatur des Flüssigkeitsgemisches, n und $100 - n$ die prozentischen Mischungsverhältnisse der Bestandteile und T_k^1 , T_k^2 die kritischen Temperaturen derselben bedeuten.

Die nach der obigen Formel berechneten Werte für Flüssigkeitsgemische stimmen nicht in allen Fällen mit den von zahlreichen Autoren erbrachten experimentellen Ergebnissen überein. Unter anderen hat sich G. C. SCHMIDT⁵⁴ mit der Prüfung des von PAWLEWSKI aufgestellten Ausdruckes beschäftigt und gelangt zu dem Schluß, daß die zwischen den beobachteten und berechneten

⁵³ PAWLEWSKI, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 460 u. 2460.

⁵⁴ G. C. SCHMIDT, Liebigs Ann. 266, 1891, S. 266; daselbst findet sich darüber eine ausführliche Literaturübersicht.

Tabelle IX.
Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Mischungen.

| Substanz | Anzahl der Versuche | Höchster | | Niederster | | Mittel, korrigiert |
|--|---------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------|
| | | Wert der kritischen Temperatur | | | | |
| | | Ver- schwin- den | Wieder- auf- treten | Ver- schwin- den | Wieder- auf- treten | |
| | | des Meniskus | | des Meniskus | | |
| 98 % Chlorof., 2 % Tetrachlorkohlenst. | 8 | 265·5 | 265·5 | 265·5 | 265·5 | 265·5 |
| 96 % „ 4 % „ | 7 | 265·4 | 265·8 | 265·3 | 265·7 | 265·9 |
| 94 % „ 6 % „ | 8 | 265·7 | 266·1 | 265·7 | 266·1 | 266·3 |
| 90 % „ 10 % „ | 8 | 266·4 | 267·0 | 266·2 | 266·8 | 267·0 |
| 80 % „ 20 % „ | 8 | 268·1 | 268·7 | 268·0 | 268·6 | 268·8 |
| 70 % „ 30 % „ | 8 | 269·7 | 270·6 | 269·4 | 270·1 | 270·2 |
| 60 % „ 40 % „ | 8 | 272·0 | 272·6 | 271·8 | 272·4 | 272·7 |
| 50 % „ 50 % „ | 8 | 273·0 | 273·6 | 273·0 | 273·6 | 273·4 |
| 40 % „ 60 % „ | 8 | 275·0 | 275·4 | 275·0 | 275·4 | 275·7 |
| 30 % „ 70 % „ | 7 | 277·1 | 277·5 | 277·1 | 277·5 | 277·9 |
| 20 % „ 80 % „ | 8 | 279·5 | 279·9 | 279·5 | 279·9 | 280·4 |
| 10 % „ 90 % „ | 8 | 282·0 | 282·4 | 281·8 | 282·4 | 282·9 |
| 6 % „ 94 % „ | 8 | 282·8 | 283·0 | 282·8 | 283·0 | 283·6 |
| 4 % „ 96 % „ | 8 | 283·8 | 284·0 | 283·8 | 284·0 | 284·6 |
| 2 % „ 98 % „ | 8 | 284·1 | 284·3 | 283·5 | 283·8 | 284·9 |

Werten aufscheinenden Differenzen auf eine, wenngleich oft nur geringfügige Zersetzung zurückzuführen sind. Bereits zu Beginn dieses Kapitels wurde erwähnt, daß bei der Wahl der zu untersuchenden Stoffpaare solche zur Verwendung gelangten, bei denen voraussichtlich keine gegenseitige Beeinflussung zu erwarten ist. In der folgenden Tabelle X sind die gefundenen und die nach der Formel von PAWLEWSKI berechneten Werte der einzelnen Mischungen gegenübergestellt. Die beobachteten kritischen Temperaturen sind teils höher, teils niedriger als die berechneten, u. zw. beträgt die maximale Abweichung beim System Benzol-Toluol 0·9, bei Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff 1·2°.

Diese beiden Versuchsreihen lassen natürlich noch keine Schlüsse auf etwaige Gesetzmäßigkeiten zu; doch läßt sich aus dem bisher bekannten Material die Behauptung aufstellen, daß die Beeinflussung der kritischen Temperatur eines Stoffes *A* durch einen Stoff *B* wesentlich von den physikalischen Eigenschaften und der gegenseitigen Reaktionsfähigkeit abhängig ist.

Dem ersteren Punkt trägt zwar die von PAWLEWSKI angegebene Formel Rechnung, da sich daraus die kritische Temperatur

Tabelle X.

| Benzol-Toluol | | | | | Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff | | | | |
|---------------|--------|----------|-----------|---------|----------------------------------|------------------|----------|-----------|---------|
| % -Gehalt | | T_k | | Differ. | % -Gehalt | | T_k | | Differ. |
| Benzol | Toluol | gefunden | berechnet | | Chlorof. | CCl ₄ | gefunden | berechnet | |
| 100 | — | 290·8 | — | — | 100 | — | 265·1 | — | — |
| 98 | 2 | 291·5 | 291·4 | — 0·1 | 98 | 2 | 265·5 | 265·5 | — |
| 96 | 4 | 292·4 | 292·0 | — 0·4 | 96 | 4 | 265·9 | 265·9 | — |
| 94 | 6 | 292·9 | 292·5 | — 0·4 | 94 | 6 | 266·3 | 266·3 | — |
| 90 | 10 | 294·5 | 293·8 | — 0·7 | 90 | 10 | 267·0 | 267·1 | + 0·1 |
| 80 | 20 | 297·3 | 296·7 | — 0·6 | 80 | 20 | 268·8 | 269·0 | + 0·2 |
| 70 | 30 | 300·2 | 299·8 | — 0·4 | 70 | 30 | 270·2 | 271·0 | + 0·8 |
| 60 | 40 | 303·1 | 302·8 | — 0·3 | 60 | 40 | 272·7 | 273·0 | + 0·3 |
| 50 | 50 | 306·0 | 305·8 | — 0·2 | 50 | 50 | 273·9 | 274·9 | + 1·0 |
| 40 | 60 | 310·0 | 309·8 | — 0·2 | 40 | 60 | 275·7 | 276·9 | + 1·2 |
| 30 | 70 | 312·1 | 311·8 | — 0·3 | 30 | 70 | 277·9 | 278·8 | + 0·9 |
| 20 | 80 | 314·7 | 314·8 | + 0·1 | 20 | 80 | 280·4 | 280·8 | + 0·4 |
| 10 | 90 | 316·9 | 317·8 | + 0·9 | 10 | 90 | 282·9 | 282·7 | + 0·2 |
| 6 | 94 | 318·2 | 319·1 | + 0·9 | 6 | 94 | 283·6 | 283·5 | — 0·1 |
| 4 | 96 | 319·8 | 319·6 | — 0·2 | 4 | 96 | 284·6 | 283·9 | — 0·7 |
| 2 | 98 | 320·8 | 320·3 | — 0·2 | 2 | 98 | 284·9 | 284·3 | — 0·6 |
| — | 100 | 320·8 | — | — | — | 100 | 284·7 | — | — |

als das arithmetische Mittel der kritischen Temperatur der daran prozentuell beteiligten Stoffe errechnen läßt; doch findet eine eventuelle chemische Umsetzung der beteiligten Stoffe in diesem Ausdrucke keine Berücksichtigung.

Demnach ist sowohl die von SCHMIDT beobachtete Erhöhung der kritischen Temperatur organischer Stoffe durch geringe Wassermengen als auch die von KNIETSCH gefundene Erhöhung des kritischen Punktes des flüssigen Chlors durch beigemengtes Fett verständlich. Die früher erwähnten Schwankungen der kritischen Temperatur bei dem System Azeton-Methylalkohol dürften wohl, wie gesagt, auf eine chemische Umsetzung zurückzuführen sein.

3. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methodik.

Die Verwendung der vorstehend beschriebenen Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur des zur Zeit so aktuellen schweren Wassers ist wohl naheliegend, da hierfür die von F. EMICH⁵⁵ angeführten Gründe zutreffen, die den Chemiker zur Verwendung von Mikromethoden veranlassen können. Es sei gerade im vorliegenden Falle einerseits auf die schwierige Materialbeschaffung, die Kostbarkeit des Präparates, die Gefährlichkeit solcher Versuche mit größeren Substanzmengen wegen der mög-

⁵⁵ F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., S. 1.

lichen Explosibilität und andererseits auf die einfache, rasche und gefahrlose Ausführung beim Arbeiten mit kleinen Stoffmengen hingewiesen, wobei die Substanz noch für weitere Versuche erhalten bleibt.

Leider steht mir zurzeit noch kein schweres Wasser zur Verfügung, so daß ich die Methodik, die sich von der bereits beschriebenen unwesentlich unterscheidet, nur an durchgeführten Versuchen mit Leitfähigkeitswasser beschreiben kann.

Wegen der Angreifbarkeit des Glases wurde für diese Untersuchungen als Einschlußmaterial Quarzglas gewählt. Die Kapillaren wurden durch Ausziehen eines Quarzrohres von zirka 1.5 mm lichter Weite in der Sauerstoffgebläseflamme erhalten. Die Füllung erfolgte, wie unter III b beschrieben. Wegen der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Quarz und Glas wurde der Halter der Versuchskapillare (Abb. 7) in geschmolzenes Silberchlorid getaucht und das in geeigneter Weise beschickte Röhrchen mittels einer Pinzette in das noch flüssige Silberchlorid gehalten. Beim Erstarren des letzteren erhält man eine sehr gute Verbindung.

Die Reinigung des zur Verwendung gelangten Wassers wurde nach OSTWALD-LUTHER⁵⁶ durch zweimalige Destillation, u. zw. das erstmal nach Zusatz von Schwefelsäure-Kaliumpermanganat und das Destillat hievon nach Zugabe von Barythydrat, durchgeführt.

Tabelle XI.

| Versuch Nr. | Verschwinden des Meniskus | Wiederauftreten | Mittel | |
|-------------|------------------------------|-----------------|--------------|------------|
| | | | unkorrigiert | korrigiert |
| 1 | 368.5 | 368.5 | | |
| 2 | 368.5 | 368.5 | | |
| 3 | 369.0 | 369.0 | | |
| 4 | 368.5 | 369.0 | 368.8 | 374.6 |
| 5 | 368.5 | 368.8 | | |
| 6 | 368.5 | 368.8 | | |
| 7 | 368.5 | 369.0 | | |
| 8 | 368.5 | 368.8 | | |
| 9 | 368.5 | 369.0 | | |
| 10 | 368.8 | explodiert | | |

In den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEM Tabellen finden sich für die kritische Temperatur des Wassers die Werte:

358.1 NADEJDINE, 364.3 BATELLI, 365.0 CAILLETET und COLARDEAU, 374.0 HOHLBORN und BAUMANN, 374.2 SCHRÖER.

Vermutlich dürfte die Bestimmung der kritischen Temperatur

⁵⁶ OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung phys.-chem. Messungen, 4. Aufl., S. 533.

des schweren Wassers mit dieser Methode auf keine Schwierigkeiten stoßen.

IV. Zusammenfassung.

Es wird ein Heizblock beschrieben, mittels welchem sich die kritische Temperatur schnell und gefahrlos mit hinreichender Genauigkeit ermitteln läßt. Zur Beobachtung der kritischen Erscheinungen wurde ein Schlierenmikroskop verwendet, dessen Konturenempfindlichkeit das Arbeiten mit Substanzmengen von zirka 0.05—0.1 mg erlaubte, wobei die verwendeten Kapillaren eine lichte Weite von 0.1—0.05 mm, eine Wandstärke 0.03—0.05 mm und eine Länge von 5—8 mm hatten.

Für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch bewährte sich eine Zusammenstellung, die mit geringsten Mitteln — Becherglas, Rührer und Lupe — die Bestimmung der kritischen Temperatur ermöglichte. Hiefür eigneten sich Kapillaren mit einer lichten Weite von 0.3—0.5 mm, einer Wandstärke von 0.05—0.08 mm und einer Länge von 5—8 mm.

Die Füllung dieser Röhren mit Flüssigkeit oder verflüssigten Gasen wird beschrieben.

Die Eignung der Methode wurde an einer Reihe von Untersuchungen bewiesen, u. zw.:

1. Durch die Bestimmung der kritischen Temperatur von Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther.

Die von PRUD'HOMME aufgestellte Formel für Chlorderivate der Paraffinreihe wird an Hand des Versuchsmaterials überprüft und die kritische Temperatur des Methans zu 186.6° absolut errechnet. Sie steht in guter Übereinstimmung mit der Literaturangabe von CARDOSO.

2. Die kritischen Temperaturen von *n*-Butan, *i*-Butan und technischem Butan wurden untersucht und hiebei beobachtet, daß es mit Hilfe der kritischen Temperatur auch möglich ist, die Identifizierung und den Reinheitsgrad eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffes festzustellen. Diese Methode könnte namentlich bei Substanzen, die arm an kennzeichnenden Merkmalen sind, Verwendung finden.

3. Die einfache und gefahrlose Handhabung der Apparatur ermöglichte die Untersuchung der kritischen Temperatur von Stoffpaaren, u. zw. des Systems Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff und Benzol-Toluol. Hiebei zeigt sich, daß z. B. die kritische Temperatur des Benzols durch 2% beigemengtes Toluol um 1° er-

hört wird, mithin zur Reinheitsprüfung herangezogen werden kann. Mit Hilfe der Formel von PAWLEWSKI lassen sich die kritischen Temperaturen der einzelnen Mischungen errechnen, deren Werte mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien, die mir für eine mikrochemische Arbeit mittels zugeschmolzener Röhrchen eine Subvention aus dem SCHOLZ-Legat gewährte, sage ich hiefür ergebensten Dank.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. DR. A. DADIEU erlaube ich mir für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie das stets erwiesene Entgegenkommen in allen Belangen ergebenst zu danken.

Nachwort zur vorstehenden HARAND^{SCHEN} Arbeit.

VON FRIEDRICH EMICH.

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Die Gründe, die mich veranlaßt haben, Herrn DR. HARAND zu dieser Arbeit zu ermuntern, sind von verschiedener Art. Teilweise sind sie wohl schon in der Abhandlung selbst angeführt, aber vielleicht sind doch einige Ergänzungen angebracht, z. B. um zu sagen, in welchen Richtungen mir eine Verfolgung des Gegenstandes aussichtsvoll erschiene.

I.

Im allgemeinen darf daran erinnert werden, daß die Bestimmung von physikalischen Konstanten auch deshalb wichtig ist, weil sie schon öfter zu schönen Entdeckungen geführt hat, deren Bedeutung die der ursprünglich gestellten Aufgabe weit überragte; das bekannteste Schulbeispiel bildet die Auffindung der Edelgase.

Für die Mikrochemie verdienen als besondere Vorzüge der kritischen Temperatur hervorgehoben zu werden: die Unabhängigkeit vom Röhrchendurchmesser und damit von der Quantität der Substanz, d. h. die Bestimmungsmöglichkeit an *sehr kleinen Mengen*, also an Mengen, deren Grenzen lediglich durch die Manipulations- und Beobachtungsmöglichkeit gegeben sind; dann die Tatsache, daß das Verfahren praktisch verlustlos und gefahrlos arbeitet. Jede Probe stellt zugleich ein Belegpräparat von unbegrenzter Haltbarkeit dar, an der die Konstante jederzeit auch von anderen Personen neu festgestellt werden kann. Ob sich darüber hinaus noch theoretische Vorzüge der kritischen Temperatur als Naturkonstanten angeben lassen, mögen die hiezu berufenen Physikochemiker entscheiden.

In praktischer Hinsicht hat die kritische Temperatur natürlich den Nachteil, daß sie bei manchen Substanzen schon mit der beginnenden Zersetzung zusammenfällt oder sogar höher liegt. Wir kommen auf diesen Punkt noch unten zurück. Schließlich bedeutet die kritische Temperatur doch nur einen (freilich einen ausgezeichneten) Punkt der Siedekurve, deren Gesamtverlauf zur Kennzeichnung des Systems wenn auch praktisch kaum notwendig, so doch theoretisch sehr wünschenswert erscheint.

Im übrigen ist HARAND'S Arbeit nur ein kleiner Teil des vor gerade fünfundzwanzig Jahren aufgestellten Programms, welches wesentlich lautete⁵⁷: Die Mikrochemie müsse bestrebt sein, an kleinen Substanzmengen möglichst *sämtliche* Merkmale festzustellen, die für die Erkennung oder Bestimmung der Stoffe von Wichtigkeit sind oder sein können. Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, daß hiebei *solche* Merkmale besonders nützlich sind, die sich, wie Masse, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Drehung der Polarisationssebene und andere, *zahlenmäßig* darstellen lassen. Obwohl nun die kritische Temperatur zweifellos zu diesen Merkmalen gehört, haben sich die Mikrochemiker doch nur in ganz vereinzelt Fällen (vgl. die Arbeit) mit ihr beschäftigt. Anscheinend hat man eine Scheu davor gehabt, mit Drucken von z. B. 50 Atmosphären auf dem gewöhnlichen Arbeitsplatz zu experimentieren. Und doch wissen wir schon seit längerer Zeit⁵⁸, daß solche Arbeiten meist die Gefährlichkeit verlieren, wenn man die Versuche an *kleinen* Stoffmengen ausführt. Die HARANDSCHE Arbeit liefert hierfür neues Beweismaterial: bei rund 500 Versuchen versagten die kleinen Röhren nur zweimal, und auch in diesen zwei Fällen kam kein Materialschaden zustande, d. h. sie explodierten *neben* der Thermometerkugel, ohne sie zu beschädigen. Natürlich soll damit nicht gesagt sein, daß er unter allen Umständen nicht eintreten könne, da sich ja erstens explosive Stoffe individuell verschieden verhalten, und weil zweitens in solchen Fällen der „Zufall“ eine große Rolle spielt. (Man wird auch selbstverständlich die üblichen Vorsichtsmaßnahmen beobachten, namentlich das Auge mittels einer Brille schützen.)

II.

Sollte sich die kritische Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen einbürgern, so wäre vor allem eine größere Zahl von

⁵⁷ Zusammenfassender Vortrag über Mikrochemie, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 10.

⁵⁸ RIESENFELD und SCHWAB, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2088.

kritischen Temperaturen entsprechend *genau* festzulegen. Die bisherigen Bestimmungen lassen in dieser Hinsicht mehrfach zu wünschen übrig. Wo verlässliche Daten fehlen, wird man sich mit Parallel- und Vergleichsermittlungen behelfen, namentlich um eventuelle Apparatfehler auszuschalten. Auf die *korrigierten* Temperaturwerte (herausragender Faden) ist großes Gewicht zu legen; ebenso auf die Eichung des Thermometers. Wichtig ist natürlich auch, wie gesagt, die Frage, ob sich bei einer gegebenen Substanz in der Nähe der kritischen Temperatur schon Anfänge von Zersetzungserscheinungen einstellen. Um diese Frage zu beantworten, wird man wohl am besten die kritische Temperatur in ein und derselben Probe wiederholt bestimmen. Vielleicht kann man aber auch gelegentlich umgekehrt aus den Zersetzungserscheinungen ein Kriterium machen (s. u.).

Eine Anzahl von weiteren Fragen drängt sich auf, die mehr oder weniger leicht zu beantworten sein dürften, da nun ein einfaches, gefahrloses Verfahren vorliegt, das mit einem Minimum von Substanz arbeitet. So sollte unter anderem das Verhalten der *Lösungen* genauer untersucht werden. Weiters: Sind Molekulargewichtsbestimmungen (die ein Minimum von Substanz erfordern würden) in einfacher Weise möglich? Ist die kritische Temperatur zur Unterscheidung von Isotopen geeignet? Wie verhalten sich fluoreszierende Stoffe? Usw.

Ein nicht unwichtiger Fragenkomplex betrifft etwaige Verfeinerungen der Methodik. Daß das *Schlierenmikroskop* das Verschwinden des Meniskus leichter erkennen läßt, hat Herr HARAND schon näher ausgeführt. Weitere Verfeinerungen werden noch genauere Temperaturmessungen und möglichst vollständige Entfernung der Luft aus dem Röhrchen betreffen. Wir haben diesen Umständen bisher wenig Beachtung geschenkt, weil sie die Ergebnisse nicht erheblich beeinflussen und weil es sich uns in erster Linie um eine *bequeme Methode handelte, die ähnlich wie die Bestimmung des Schmelzpunktes bei der täglichen Laboratoriumsarbeit Verwendung finden kann*. Schließlich läuft ja wohl jede Methodik auf ein Kompromiß hinaus, wobei die Umständlichkeit des Verfahrens gegen die erforderliche Genauigkeit abzuwägen ist.

III.

Aber nicht nur zur Ermittlung der kritischen Temperatur kann die Methode benützt werden, sondern auch für viele andere

Versuche, bei denen kleine, zugeschmolzene Röhren verwendet werden. Vielleicht kann einfachheitshalber auf das mikrochemische Praktikum⁵⁹ verwiesen werden, woselbst derartige Versuche, z. B. das Umkristallisieren, angeführt sind. Meist ist es ökonomischer, bequemer und sicherer, im zugeschmolzenen Röhren zu arbeiten wie auf dem Objektträger. Daß unter Benützung der angegebenen Röhren jeder Student auf seinem Arbeitsplatz Gase verflüssigen und daran die kritische Temperatur feststellen kann, braucht kaum nochmals besonders betont zu werden. Aber auch andere Versuche, wie beispielsweise die Darstellung von Aminosäuren in kleinen Mengen u. a., könnten in Betracht kommen. Sicher kann der Praktikant auf diesem Wege vieles aus unmittelbarster Anschauung kennenlernen, was ihm sonst nur aus der Vorlesung oder aus dem Lehrbuch bekannt ist.

Erwähnt sei namentlich die Überführung eines Stoffes in einen anderen, der z. B. durch bessere Erkennungsreaktionen ausgezeichnet ist. Eine Prüfung auf die Einheitlichkeit einer Substanz wäre unter anderem an kleinen Proben möglich, indem man sie in ein Röhren einschließt, in welchem man eine Zeitlang ein *Temperaturgefälle* erzeugt. Dadurch wird im allgemeinen eine teilweise Trennung der Bestandteile erfolgen, welche Trennung sich z. B. durch *Schlierenbildung* erkennen lassen muß. Auch die Prüfung der Identität von zwei Reaktionen gehört hieher, wobei man das Eintreten irgendeiner Veränderung (Färbung, Gasentwicklung usw.) beobachtet und namentlich feststellt, ob sie in den zwei Proben gleichzeitig erfolgt, wenn sie z. B. nebeneinander in einem Bad oder Block erhitzt werden. Eine andere Frage beträfe die Veränderungen, die sich etwa beim Zusammenbringen von Lösungen (gasförmigen oder flüssigen) einstellen, die unter hohem Druck stehen, oder weiters die Behandlung schwer löslicher Stoffe oder Stoffgemische mit einem Lösungsmittel, um z. B. schöne (Mikro-) Kristalle zu erhalten. Zu versuchen wäre u. a., ob die L. KOFLERSCHE Mikroschmelzpunktsanordnung eine bequeme Ermittlung der kritischen Temperatur ermöglicht; die Anbringung passender Blenden zwecks Umwandlung des gewöhnlichen Mikroskopes in ein Schlierenmikroskop würde keine Schwierigkeiten bereiten.

Da ich möglicherweise nicht in die Lage kommen werde, den angedeuteten Fragen näherzutreten, würde es mich freuen, wenn sich jüngere Fachgenossen des reizvollen Gebietes annehmen wollten.

⁵⁹ München 1931.