

Werk

Titel: Über das Verhalten gewisser Substanzen bei ihren kritischen Temperaturen

Autor: Wesendonk , K. von

Ort: Braunschweig

Jahr: 1907

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0022 | LOG_0113

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXII. Jahrg.

21. März 1907.

Nr. 12.

Über das Verhalten gewisser Substanzen bei ihren kritischen Temperaturen.

Von Privatdozent Dr. K. von Wesendonk.

Unter obigem Titel haben die Herren Morris W. Travers und Francis L. Usher¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht, durch welche eine Frage, auf die Verf. vor Jahren die Aufmerksamkeit hingelenkt, zum entscheidenden Abschluß gebracht sein dürfte. Wie bekannt und worüber ja auch in dieser Zeitschrift des öfteren referiert wurde, hat man sich mehrfach mit dem Thema beschäftigt, ob eine reine, ungemischte Substanz sich oberhalb der sog. kritischen Temperatur noch im flüssigen Zustande befinden könne. Verf. hat in dieser Zeitschrift (1894, IX, 210—212) über Versuche berichtet, bei denen eine für gewöhnlich etwa zur Hälfte mit flüssiger Kohlensäure gefüllte gläserne, sog. Nattererröhre um eine zu ihrer Längsausdehnung senkrechte Achse in einem sehr gleichmäßigen Temperaturfelde gedreht werden konnte. Durch diese Prozedur wurde der Inhalt der Röhre durch einander geschüttelt und auf diese Weise die oft anscheinend sehr bedeutende Verzögerung in der Herstellung des definitiven Gleichgewichtszustandes beseitigt. Es zeigte sich dann, daß bei der kritischen Temperatur, wie man sie damals allgemein annahm (etwa 31°), eine zusammenhängende Flüssigkeitsmasse nicht mehr bestand, gleichwohl aber doch noch nicht Homogenität eintrat. Vielmehr beobachtete man in der ganzen Röhre oder in einem Teile derselben, je nach Umständen, Bildung von mehr oder weniger dichtem Nebel, der erst einige Zehntel Grad (etwa bei 31,7—32,0°) oberhalb der angenommenen kritischen Temperatur verschwand, und außerdem bemerkte man eine perlende Bewegung des Röhreninhaltes, die bei noch etwas höheren Wärmegraden andauerte, ein Verhalten, das wohl mit Sicherheit darauf hinwies, daß man es keinesfalls mit einer völlig gleichmäßigen Gasmasse zu tun hatte.

Gewisse, dann auch später tatsächlich erhobene Einwendungen voraussehend, unterließ Verf. auch nicht die Aufforderung, solche Versuche mit besonders reinen Substanzen und unter besonders strengen Kautelen zu wiederholen, was leider lange Zeit nicht geschah. Herr Kuenen, ein um die Untersuchungen

des Verhaltens der Materie in der Nähe des kritischen Punktes sehr verdienter holländischer Forscher, sah denn auch die Abweichung von der Homogenität in des Verfs. Versuchen als lediglich durch Unreinheiten des Röhreninhaltes bedingt an. Andererseits veranlaßte die Veröffentlichung des Verfs. Herrn Ramsay¹⁾ zu einem sehr interessanten Experiment mit gereinigtem Äther, wobei er ebenfalls das Auftreten von Nebel in der gasförmigen Masse in der Gegend des kritischen Punktes beobachtete. Wie bereits Verf. bemerkt und ausdrücklich hervorgehoben hatte, ist ein Herabsinken solchen Nebels nicht zu konstatieren, anscheinend vermag derselbe unbegrenzt lange Zeit in dem ihn umgebenden gasigen Medium schweben zu bleiben. Herr Ramsay erblickte in solchem Verhalten mit Recht einen Beweis dafür, daß eine irgend erhebliche Dichtedifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur nicht vorhanden sein könne. Ferner schloß er, daß, solange Nebel sich zeige, die kritische Temperatur noch nicht vollständig erreicht sei, man sich vielmehr immer noch, wenn auch nur eine Spur, unter ihr befände. Demgegenüber hob Verf.²⁾ hervor, daß man alsdann bei Kohlensäure zu einer von der bisher angenommenen erheblich abweichenden kritischen Temperatur gelangen würde und daß ferner bei Wärmegraden, welche die Existenz des Nebels noch ermöglichen, anscheinend keine zusammenhängende Flüssigkeitsmasse mehr bestehen könne. Vielmehr sei die Annahme wohl berechtigt, die Materie vermöge, zu Nebel verteilt, vielleicht um so länger, je feiner derselbe, auch noch oberhalb der kritischen Temperatur zu existieren, während das bei einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmasse nicht mehr der Fall sei. Etwas später³⁾ wies dann Verf. darauf hin, daß auch die schönen Versuche des Herrn Villard die vorliegende Frage nicht zur Entscheidung bringen; er streifte dabei den Umstand, daß bei Versuchen über dem kritischen Punkt eigentlich das sog. kritische Volumen vorhanden sein müßte, und sprach sich gegen die Annahme einer Flüssigkeit mit unsichtbarem Meniskus aus. Schließlich deutete Verf. dann noch an, daß eine Berücksichtigung der Kapillarkräfte bei der Aufstellung der Zustandsgleichung, worauf Herr Weinstein⁴⁾ hingewiesen

¹⁾ On the Behaviour of Certain Substances at their Critical Temperature by Morris W. Travers, D. Sc. F. R. S., and Francis L. Usher. Proc. Roy. Soc. A. 1906, 78, p. 247—261. Zeitschr. f. phys. Chem. 1906, 57, p. 365—381.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, Bd. 14, S. 489—490.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, Bd. 15, S. 262—266.

³⁾ Wiedem. Ann. 1895, Bd. 55, S. 577—582.

⁴⁾ Wiedem. Ann. 1895, Bd. 54, S. 571.

hatte, möglicherweise die Erklärung liefern könnte für die Existenzfähigkeit kleiner Flüssigkeitströpfchen, wie sie ja den Nebel zusammensetzen, auch noch oberhalb der kritischen Temperatur.

Noch später führte Verf. an¹⁾, daß auch die so vortrefflichen Versuche von S. Young, welche dar- tun, daß in der Tat die Dichten der Flüssigkeit wie des Dampfes bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen denselben Wert hin konvergieren, keineswegs seine Anschauungen widerlegen. Young fand nämlich, daß die Nebelbildung nicht auf die kritische Temperatur selbst beschränkt ist, sondern sich auf ein gewisses Gebiet erstreckt. Verf. hat sodann auch²⁾ unter Hinweis auf das Unendlichwerden gewisser Größen bei dem kritischen Punkt ausgeführt, daß der theoretische kritische Punkt wohl kaum existiert, sondern daß der Übergang der flüssigen Phase in die gasförmige bei dem kritischen Punkte durch ein Nebelstadium hindurch erfolge. Während also die von verschiedenen Forschern, wie De Heen, Galitzin, Traube und Teichner u. A., beobachteten Anomalien bei der kritischen Temperatur nach Herrn Mathias wohl als eine Art falscher Gleichgewichte aufzufassen seien und man also im wesentlichen den den Forderungen der klassischen Theorie entsprechenden Zustand der Materie praktisch erreichen könne, sei doch eine gewisse Ausnahme für das Nebelstadium zuzugeben. Diese Auffassung haben nun die Untersuchungen der Herren Travers und Usher bestätigt.

Die Versuche wurden mit Äther und Schwefeldioxyd angestellt, deren Reindarstellung und Füllung in die Versuchsröhren des näheren beschrieben werden. Man darf wohl annehmen, daß hierbei die Forderungen an chemische Reinheit durchaus genügend erfüllt worden sind. Sie nahmen die Gleichheit der Dichte für die flüssige und gasförmige Phase bei der kritischen Temperatur als erwiesen an, besonders unter Hinweis auf Herrn Ramsays oben bereits erwähnte Beobachtungen an Äther. Es sei hier übrigens darauf hingewiesen, daß bereits Herr Altschul aus der Schwebefähigkeit des Nebels in der Nähe der kritischen Temperatur auf verschwindende Dichtedifferenzen geschlossen hatte³⁾. Und nochmals sei hervorgehoben, daß auch Verf. auf die anscheinend unbegrenzt lange andauernde Suspension des Nebels in der Gasmasse ausdrücklich hingewiesen hat.

Als bemerkenswertes Resultat ihrer Versuche sehen die englischen Forscher den Befund an, daß die sog. Temperatur von Cagniard-Latour, bei welcher der Meniskus verschwindet, nicht abhängig ist von der Menge der in die Nattererröhre eingefüllten Substanz. Bekanntlich hat man aus der Theorie geschlossen, daß, wenn die in der Glasröhre eingeschlossenen Mengen Flüssigkeit bzw. Dampf bei der kritischen

Temperatur nicht gerade das kritische Volumen einnehmen, eigentlich vor Erreichung der kritischen Temperatur entweder alle Flüssigkeit verdampft sein oder sich so weit ausgedehnt haben müßte, daß sie den ganzen verfügbaren Raum ausfüllte. In allen diesen Fällen wäre es dann nicht möglich, das Verschwinden des Meniskus bei der kritischen Temperatur zu beobachten. Nun findet man aber, daß, wenn man die Nattererröhre innerhalb gewisser Grenzen mit verschiedenen großen Flüssigkeitsmengen beschickt, dennoch das Verschwinden des Meniskus innerhalb der Röhre zu beobachten ist. Aber wie Herr Altschul beobachtete, vergeht der Meniskus nicht als scharfe Trennungsfläche, sondern löst sich in ein nebliges Band auf, wenn man genügend langsam anwärmt und ein Aufkochen dabei vermeidet. Man hat nun die Temperatur, bei welcher die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet, als sog. Cagniard-Latour-Temperatur unterscheiden wollen von der eigentlichen kritischen Temperatur, bei welcher erst die Gleichheit für die flüssige und gasartige Phase eintritt. Die Cagniard-Latour-Temperatur sollte abhängig sein von der Stoffmenge, mit welcher die Röhre beschickt wurde. Die englischen Forscher finden nun, daß das Verschwinden der Trennungsfläche, solange als die eingeschlossene Flüssigkeitsmenge innerhalb gewisser Grenzen bleibt, bei einer Temperatur stattfindet, welche innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Versuche konstant ist, d. h. also innerhalb 0,05°. Untersucht wurden die Substanzen (Äther und Schwefeldioxyd) innerhalb relativ sehr weiter (1 cm Durchmesser), möglichst dünnwandiger Glasröhren von 20 cm Länge, die Temperatur wurde nur langsam verändert, so daß die beiden Phasen ohne Aufkochen in das Gleichgewichtstadium gelangen konnten. Es wurden folgende fünf Fälle unterschieden: a) Wenn nur eine relativ kleine Flüssigkeitsmenge in der Röhre vorhanden ist, so verdampft die Flüssigkeit vollständig, bevor die kritische Temperatur erreicht wird. b) Die Trennungsfläche sinkt abwärts beim Erwärmen und verschwindet bei der kritischen Temperatur innerhalb des unteren Teiles der Röhre. c) Bei der Erwärmung durch das letzte Temperaturintervall, also in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur, bleibt die Lage der Trennungsfläche konstant in dem mittleren Teile der Röhre und verschwindet dort bei der kritischen Temperatur. d) Die Trennungsfläche steigt beim Erwärmen und verschwindet bei der kritischen Temperatur im oberen Ende der Röhre. e) Die Flüssigkeit erfüllt beim Steigen infolge Erwärmens die ganzen Röhre, bevor noch die kritische Temperatur erreicht worden.

In dem Falle b) zeigte sich nun folgendes: Ganz wenig unterhalb der Temperatur, bei welcher die Trennungsfläche verschwindet, wird der Raum unterhalb dieser opalisierend, er erscheint bräunlich im durchgehenden und weißlich im auffallenden Lichte. Je tiefer die Lage des Meniskus, um so ausgeprägter ist das Nebelphänomen. Solange die Trennungsfläche noch sichtbar ist, zeigt sich die besagte Er-

¹⁾ Verh. der Deutsch. phys. Ges. 1903, 5, S. 239.

²⁾ Zeitschr. f. komprim. und flüssige Gase 1899, 3, S. 113—116.

³⁾ Altschul, Zeitschr. f. phys. Chemie 1906, Bd. 11, S. 579. Von der Existenz des Nebels oberhalb der kritischen Temperatur ist in dieser Abhandlung nicht die Rede.

scheinung nur unterhalb derselben und ist gewöhnlich etwas intensiver in der unmittelbaren Nähe des Meniskus. Wenn die Trennungsfläche verschwindet, wird die obere Grenze des Nebels verwaschen, und wenn genügende Zeit gewährt wird, verbreitet sich der Nebel über das ganze Innere der Röhre. Zu dem gleichen Ziele kann man gelangen mittels eines eisernen Rührers, der von außen durch einen Magneten in Bewegung gesetzt wird. Das Opalisieren erscheint andauernd über ein endliches Temperaturintervall. Bei Schwefeldioxyd beginnt es $0,1^{\circ}$ unter der Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, und ist $0,1^{\circ}$ über dieser Temperatur wieder vergangen, während bei Äther sich die Nebelerscheinung über etwa 2° hin erstreckt. Am intensivsten ausgebildet erscheint es bei $0,05^{\circ}$ über besagter Temperatur. Im Falle d) ist der Verlauf der Erscheinungen ein ganz ähnlicher, nur tritt das Opalisieren oberhalb der Trennungsfläche ein. Im Falle c) tritt der Nebel gleichmäßig in der ganzen Röhre auf, wenn die Trennungsfläche verschwindet. Diese gleichmäßige Verteilung des Nebels kann man übrigens, wenn immer er sich irgendwo zeigt, durch Umrühren erreichen. In manchen Beobachtungen, welche zu den Fällen b) und d) gehören, zeigte sich das Opalisieren zuerst am intensivsten in unmittelbarer Nähe der Trennungsfläche, aber dieser Zustand war nicht andauernd, und es schien, als ob die opalisierenden Partikel durch Konvektion oder Diffusion ausgebreitet würden.

Zur Erklärung der beobachteten Phänomene wird auf die Ähnlichkeit derselben mit Erscheinungen hingewiesen, welche sich bei sog. kolloidalen oder Pseudolösungen zeigen, und es wird auf einige theoretische Betrachtungen von Donnan eingegangen. Dieser nimmt an, in den genannten Lösungen handle es sich nicht um besonders große Moleküle, sondern um eine Ausbreitung der einen Phase des Systems in der anderen im Zustande sehr feiner Verteilung. Auf der Versammlung der British Association im Jahre 1904 trug Herr Donnan die Ansicht vor, bei der kritischen Temperatur verschwinde die Oberflächenspannung in der Trennungsfläche nur für Krümmungsradien von gewöhnlichen Dimensionen, nicht aber für solche von sehr kleiner Größe, für welche das Verschwinden erst oberhalb der kritischen Temperatur eintritt. Kleine Tröpfchen, welche sich in der flüssigen oder gasförmigen Phase finden und Anlaß zu dem Opalisieren geben könnten, existieren daher in einem gewissen Temperaturgebiet stabil, welches die sog. kritische Temperatur einschließt. Danach könnte also, wie Verf. längst vermutet, in der Tat Nebel infolge der Wirkung der Kapillarkräfte auch noch oberhalb der kritischen Temperatur bestehen. Wenn die englischen Forscher bemerken, daß Herrn Altschuls Darstellungen der Erscheinung etwas unklar sei, und sie weder nach seiner, noch nach Wesendonks Beschreibung sich eine klare Vorstellung von der Erscheinung zu bilden vermochten, so liegt das wohl zum Teil daran, daß sie nur Verf.

Notiz im 15. Bande der Zeitschrift für physikalische Chemie kannten. Weiterhin heißt es dann: „Die Beobachtungen von Altschul und Wesendonk erstrecken sich wesentlich darauf, das Entstehen eines opalisierenden Bandes an der Stelle, wo die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwand, beim kritischen Punkte festzustellen, und ihre Beschreibungen sind durchdrungen von dem Eindruck, daß die Erscheinung viel einfacher ist, als es nach unseren Versuchen der Fall zu sein scheint. Bakkers Erklärung, daß sie durch ein Dickerwerden der Grenzflächenschicht entsteht, gründet sich auf ihre Arbeiten.“

Verf. glaubt nun, daß die englischen Forscher nicht zu dieser Ansicht gelangt wären, wenn sie seine Arbeiten näher gekannt hätten. Verf. beobachtete das obengenannte opalisierende Band nur, wenn die Nattererröhre nicht gewendet wurde. Bei der sehr langsamen Temperaturveränderung und dem sehr gleichmäßigen Temperaturfelde und der relativen Enge der Röhre fehlte es eben wahrscheinlich an der nötigen Diffusion bzw. Konvektion, um die Nebelteilchen in der Röhre weiter zu verbreiten. Wenn bei genügend hoher Temperatur das opalisierende Band verschwunden war, zeigte sich übrigens oberhalb der Stelle, wo der Meniskus verschwunden, eine eigentümliche Brechungserscheinung, die bei konstanter Temperatur dauernd bestehen blieb¹⁾. Ein ähnliches Phänomen beobachteten die englischen Forscher anscheinend bei Schwefeldioxyd, das aber nicht andauerte, was wiederum auf vermehrte Diffusion oder Konvektion hinweist. Übrigens bemerken die betreffenden Herren selbst, daß in engen Röhren eventuell der Anschein entstehen könne, als ob lediglich ein opalisierendes Band die Grenzfläche ersetze.

Daß die hier behandelten Phänomene in ihrer Ausbildung vielfach von den speziellen Versuchsbedingungen abhängig sind, geht auch aus einer Notiz von Sidney Young²⁾ hervor. Seine mit viel engeren Röhren angestellten Experimente wurden derart ausgeführt, daß man die Substanz auf der kritischen Temperatur erhielt, aber ihr Volumen veränderte. Die Versuche bestätigen im wesentlichen die Resultate der Herren Travers und Usher, die Opaleszenz wurde immer gesehen und ihre Existenz auch etwas oberhalb der kritischen Temperatur konstatiert, wobei allerdings die Dichte des Nebels abnimmt und seine Ausdehnung innerhalb der Röhre geringer wird. Die Grenzen der Volume, innerhalb welcher bei vier Paraffinen³⁾ der Nebel bei der kritischen Temperatur zu sehen war, lagen zwischen 1,17 bis 1,18 und 0,87 bis 0,88, wenn man das kritische Volumen als eins ansieht. Herr Young weist auf die Komplikationen hin, die durch eine geringe Erwärmung beim Komprimieren, bzw. Abkühlung beim Ausdehnen der Substanz geschaffen werden können, indem der Gleichgewichtszustand nur langsam sich

¹⁾ Unterhalb der Brechungserscheinung zeigte sich eine schwach opaleszierende Zone.

²⁾ Proceedings Royal Society 1906, 78, p. 262—263.

³⁾ Isopentan, Normalpentan, Hexan und Oktan.