

In den letzten beiden Jahrzehnten hat ein Problem seine Lösung gefunden, welches, wenigstens in seiner allgemeinsten Form, bereits vor mehr als 2000 Jahren die Gelehrten beschäftigte und welches doch schließlich nur zu dem Resultate zu führen schien, daß eine völlige Lösung unmöglich sei, das ist die Ueberführung der gasförmigen Körper in den flüssigen Zustand. Schon Aristoteles stellte die Frage auf, ob man Luft in Wasser überzuführen vermöge, und Plinius nahm sogar an, daß die Wolken durch eine Verdickung der Luft entstehen. Aber die Denkweise der damaligen Zeit wie auch des ganzen Mittelalters, die naturwissenschaftliche Fragen auf Grund philosophischer Spekulationen zu beantworten suchte, ließ eine wirkliche Lösung obigen Problems natürlich nicht zu, da eine solche nur durch das Experiment geliefert werden kann. Die Ansichten von Aristoteles und Plinius blieben bis zur Mitte des sechszehnten Jahrhunderts, wie überall sonst auf naturwissenschaftlichem Gebiete, so auch auf dem der Gasverdichtung die allgemein anerkannten; erst von diesem Zeitpunkte an erhoben sich, zunächst vereinzelt, dann zahlreich, Stimmen gegen dieselben. Doch vergingen noch mehr denn zweihundert Jahre, ehe sie endgültig aufgegeben wurden. Das geschah erst im achtzehnten Jahrhundert, nachdem man Dämpfe und Gase zu unterscheiden gelernt hatte. Erstere trennte man von den letzteren eben auf Grund der Eigenschaft, daß sie in den flüssigen Zustand übergeführt werden konnten, während man Gase für nicht kondensierbar hielt. Doch im Jahre 1799 mußte man diese Unterscheidung fallen lassen, da es zu jener Zeit Fourcroy und Bauquelin mit Hilfe von Kältemischungen gelang, Ammoniakgas zu verflüssigen. Sie waren zwar nicht im Stande, ein Gleiches mit anderen Gasen zu erreichen; immerhin bedeutete aber jener eine gelungene Versuch einen ungeheuren Fortschritt zur richtigen Beurteilung des gasförmigen Aggregatzustandes.\*)

In den nächsten Jahren scheint sich nur Northmore (1808) mit der Verflüssigung von Gasen beschäftigt zu haben, leider sind aber seine Versuche nicht einwandfrei, da er sie an verunreinigten Gasen anstellte. Sie führen uns daher dem angestrebten Ziele, der Kondensation aller Gase, nicht näher. Um so mehr thun das die Experimente von Faraday<sup>1)</sup>. Obgleich nun das von mir gewählte Thema allein die Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase behandeln will, so glaube ich doch, diese Versuche Faradays, wenn ihm auch nur eine Kondensation koërcibler Gase gelungen ist, nicht einfach nur erwähnen zu müssen; denn sie zeigten neben dem von Fourcroy und Bauquelin eingeschlagenen Wege der Abkühlung einen zweiten, der zur Erreichung jenes Zieles führen konnte, nämlich den des Druckes; oder sie gaben sonstige wichtige Fingerzeige zur Lösung jener Aufgabe. Gleiches gilt von den Arbeiten einiger anderer auf dem Gebiete der Gasverflüssigung thätigen Forscher.

Im Jahre 1823 erwärmte Faraday<sup>1)</sup> auf Vorschlag H. Davys Krystalle von Chlorhydrat in einer vollständig geschlossenen Röhre mittelst Wasserbades. Als die Temperatur des letzteren auf 37,8° C. gestiegen war, trat eine Perle des Hydrates ein, und Faraday erhielt neben Wasser eine zweite Flüssigkeit, die sich bei näherer Prüfung als flüssig gewordenes Chlor auswies. Diese Wirkung konnte nur der eigene Druck des Gases, der infolge der Erwärmung gestiegen war, gehabt haben. Um aber direkt zu beweisen, daß lediglich der Druck die Verflüssigung bewirkt hatte, komprimierte Faraday reines Chlorgas mittelst einer Kompressionspumpe. Das Resultat war, nachdem der Druck auf 4—5 Atm. gestiegen war, dasselbe, nämlich die Verflüssigung des Chlors. Außer diesem konnte Faraday im selben Jahre noch eine Anzahl anderer Gase in den flüssigen Zustand überführen, so Unterchlorige Säure, Stickoxydul, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Cyan. Durch diese überraschenden Erfolge wurde nun eine Reihe anderer Forscher veranlaßt, auf demselben Gebiete Untersuchungen anzustellen. Unter ihnen\*\*) verdient zunächst Buffy besondere Erwähnung. Er wandte

\*) Bis hierher sind die geschichtlichen Daten aus „C. G. v. Wirtner. Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung. Hamburg 1897“ entnommen.

\*\*) Nach Bogg. Ann. 1840. 49. p. 417 und 1849. 77. p. 106 Regnault, Biot und Arago, Gay-Lussac und Thénard, H. Davy, Berzelius und Dulong.

(1824) zur Erreichung seines Zweckes zwar wiederum nur Abkühlung an; aber nachdem er auf diese Weise ein flüssiges Gas (Schweflige Säure) erhalten hatte, ließ er dasselbe verdunsten und wies nach, daß dabei eine bedeutende Abkühlung stattfand. Es sank nämlich das Quecksilber eines Thermometers, dessen Kugel mit flüssiger Schwefliger Säure benetzt war, beim Verdunsten derselben von etwa  $-20^{\circ}$  auf  $-57^{\circ}$  C., falls die Verdunstung unter Atmosphärendruck stattfand; geschah diese im luftverdünnten Raume (unter der Luftpumpe), so fiel es sogar auf  $-68^{\circ}$  C. Bussy schloß daraus, daß man diese Verdunstungskälte dazu benutzen könne, immer schwieriger zu kondensierende Gase zu verflüssigen. Thatsächlich haben die bedeutendsten Forscher auf dem hier interessierenden Gebiete auf solche Weise die Verflüssigung von Gasen herbeigeführt. Im Jahre 1834 gelang es Thilorier unter Anwendung von drei hinter einander verbundenen Druckpumpen und von eisernen Kondensationsgefäßen, Kohlenäure sogar in den festen Zustand überzuführen. Seine Versuche bedeuten insofern einen beträchtlichen Fortschritt in der Kondensation der Gase, als sie die Verwendung eines Gemisches von fester Kohlenäure und Schwefeläther zur Gewinnung tiefer Temperaturen ermöglichten. Diese von Thilorier zuerst empfohlene Mischung leistete in der That vorzügliche Dienste, da man mit ihrer Hilfe nach Faraday<sup>2)</sup> bis auf  $-113^{\circ}$  abzukühlen vermochte.

Im Jahre 1844 nahm Faraday<sup>2)</sup> seine Versuche über Gasverflüssigung wieder auf. Durch Anwendung eines Druckes von 50 Atm. und gleichzeitige Abkühlung mittelst obiger Kältemischung auf  $-78,8^{\circ}$  gelang ihm die Kondensation fast aller damals bekannten Gasarten. Doch vermochte er Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und atmosphärische Luft nicht zu verflüssigen. Als Ursache solchen Mißlingens vermutete Faraday ganz richtig, daß er zur Verflüssigung dieser Gase eine tiefere Temperatur nötig habe, als man bis dahin herzustellen vermochte. Es mußte daher das Bestreben aller auf dem einschlägigen Gebiete arbeitenden Experimentatoren sein, ein Mittel zu gewinnen, das eine genügende Temperaturerniedrigung ermöglichte.

Im Jahre 1844 konstruierte Ratterer eine Kompressionspumpe, um auf billige und vor allem gefahrlose Weise flüssige Kohlenäure in großen Mengen herzustellen. Er trennte dabei den Entwicklungsraum der Kohlenäure von dem Raume für ihre Verflüssigung; das bedeutete eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem bisher gebräuchlichen Thilorierschen Verfahren. Mit Hilfe dieser Kompressionspumpe verflüssigte Ratterer<sup>1)</sup> Stickstoffoxydul, und da dasselbe beim Verdampfen teilweise in den festen Zustand übergang, wobei die Temperatur auf  $-115^{\circ}$  sank, so hatte Ratterer die bis dahin erreichte niedrigste Temperatur erhalten; allerdings war sie nur wenig unter der von Faraday hergestellten gelegen.

Bei diesen Versuchen Ratterers ist auch weniger die Temperaturerniedrigung von Bedeutung als vielmehr der Umstand, daß Ratterer durch sie auf einen Weg zur Erreichung der Verflüssigung aller Gase geleitet wurde, der zwar nicht zum erstrebten Ziele führte, wohl aber gerade durch seine Ergebnislosigkeit viel zur Lösung des Problems beigetragen hat. 1850—1854 setzte Ratterer<sup>2) und 3)</sup> seine 1844 begonnenen Versuche fort. Da er der Ansicht war, es könnte eine Verflüssigung der bisher noch nicht kondensierten Gase durch außerordentlich hohen Druck herbeigeführt werden, so konstruierte er eine Kompressionspumpe mit besonders starken Wänden. Der zur Aufnahme des komprimierten Gases und zu seiner eventuellen Verflüssigung bestimmte Recipient bestand anfänglich aus Schmiedeeisen, später, weil dessen Wände sich dehnbar erwiesen, aus Stahl. Dieser stählerne Recipient hielt einen Druck von 4000 Atm. aus. Aber obgleich die Gase zum Teil bis auf 3600 Atm. zusammengedrückt wurden, fand eine Verflüssigung nicht statt. Auch wenn der Pumpenstiefel auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt und in diesem selbst das Gas komprimiert wurde, erhielt Ratterer<sup>2)</sup> keine Spur einer Flüssigkeit, weder bei Stickstoff, noch bei Kohlenoxyd, Luft, Leuchtgas, Wasserstoff oder Sauerstoff.\*)

Aus den Rattererschen Untersuchungen ergab sich also mit Bestimmtheit, daß bei einer Anzahl von Gasen eine Verflüssigung durch Druck allein nicht bewirkt werden konnte. Da neben diesen auch die Experimente Faradays vom Jahre 1844 gezeigt hatten, daß eine solche sogar durch gleichzeitige

\*) Den Sauerstoff durfte Ratterer<sup>3)</sup> nur einem Drucke von 1354 Atm. aussetzen, weil sonst Explosionen zu befürchten waren. Da Ratterer eine Verflüssigung von Gasen nicht erhielt, so stellte er mit seinem Apparate Versuche über die Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes für die permanenten Gase an und begnügte sich bei diesen Versuchen auch für die anderen Gase mit einem Drucke von höchstens 2790 Atm.

Abkühlung nicht erreicht werde, so trennte man von den gasförmigen Körpern, die sich mit den bekannten Mitteln in den flüssigen resp. festen Zustand überführen ließen, diejenigen, bei denen solches durchaus nicht gelingen wollte, als incompressible oder permanente Gase. Zu diesen rechnete man Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, atmosphärische Luft, Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd und Grubengas. Würde man damals bereits die in den letzten Jahren entdeckten Gase Helium, Argon, Krypton, Metargon und Neon, sowie das Fluor als selbständigen Körper gekannt haben, so würde man auch diese dahin gerechnet haben. Es soll nun meine Aufgabe sein, in Folgendem an die bisher als Einleitung gegebene geschichtliche Entwicklung der Kondensation der Gase im allgemeinen eine solche der incompressiblen im speciellen und daran dann eine Uebersicht über die bisher bei jedem einzelnen Gase erlangten Resultate anzuschließen. Im ersten Teile werde ich zugleich kurz die hauptsächlichsten Methoden, die zur Kondensation permanenter Gase gedient haben, beschreiben.

### Erster Teil.

## Geschichte und Methoden der Kondensation der permanenten Gase.

Der erste, welcher sich speciell mit der Verflüssigung der permanenten Gase beschäftigte, war der Genfer Gelehrte D. Colladon [citirt nach Pictet<sup>6)</sup>]. Er gebrauchte einen Apparat, der außerordentliche Ähnlichkeit mit dem von Cailletet 1877 benutzten hat. In eine unten offene Glasröhre, in welcher sich das zu komprimierende Gas befand, wurde mittelst einer hydraulischen Pumpe Quecksilber gepreßt und dadurch das Gas verdichtet, während das oben umgebogene Ende der Röhre in eine Kältemischung tauchte. Colladon erlangte dabei eine Temperatur von  $-30^{\circ}$  unter gleichzeitiger Anwendung eines Druckes von 400 Atm. Wäre die mechanische Wärmetheorie zu jener Zeit bereits entwickelt gewesen, so würde Colladon an seinem Apparate eine Entspannungsvorrichtung angebracht haben, wie es später Cailletet, Pictet u. a. thaten, und schon 1828 die Verflüssigung der permanenten Gase verwirklicht haben.

Lediglich geschichtliches Interesse bieten die Versuche von Aimé aus dem Jahre 1847. Dieser tauchte in einem entsprechend konstruirten Apparate Gase, darunter auch eine Reihe permanenter, in beträchtliche Tiefen des Meeres und setzte sie dadurch sehr hohem Drucke (bis zu 165 Atm.) aus. Er glaubte auch, verschiedene permanente Gase in flüssigem Zustande erhalten zu haben. Da aber die von ihm gemessene Temperatur des Meeres in den in Betracht gekommenen Tiefen  $+12,6^{\circ}$  C. betrug, so konnte natürlich, wie aus den Versuchen späterer Forscher mit Sicherheit hervorgeht, von einer Verflüssigung keine Rede sein. Wäre aber eine solche auch eingetreten, so hätte sie, da sie selbstverständlich nur in der Meerestiefe zu existieren vermochte, überhaupt nicht zur Beobachtung gelangen können. Ueberdies fand bereits Aimé selbst durch Kontrollversuche, die er an der Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke ( $+12,6^{\circ}$  C. und 165 Atm.) anstellte, daß Sauerstoff, wie er es doch angenommen hatte, nicht flüssig geworden war. Seine Versuche sind daher für die Lösung des Problems, die permanenten Gase zu verflüssigen, ohne Bedeutung, aber ihrer Eigenart wegen erwähnenswert.

Ein Vorschlag von nicht geringerer Sonderbarkeit wurde noch 1877 von Bouvet gemacht. Man solle, meinte er, in einem Glasblock, in den zwei mittelst eines weiten Hohlraumes kommunizierende Röhren gebohrt wären, durch Elektrolyse Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln; dieselben müßten sich dann durch ihren eigenen Druck kondensieren. Der Plan kam nicht zur Ausführung, hätte aber auch keinen Erfolg haben können. Man sieht jedoch an den beiden mitgetheilten Fällen, auf welche sonderbaren Einfälle man geriet, um die widerspenstigen permanenten Gase zum Gehorjam zu zwingen und sie in den gewünschten Aggregatzustand zu versetzen. Bereits in der Einleitung habe ich dargethan, daß auch die diesbezüglichen Versuche von Faraday und Rattener vergebliche waren. Warum aber alle angeführten Experimente resultatlos verlaufen mußten, zeigte erst Andrews, indem er (1869) nachwies, daß für jedes Gas eine kritische Temperatur existiert, oberhalb deren dasselbe

auch unter dem größten Drucke nicht im flüssigen Zustande bestehen kann. Wenn nun auch die Ansichten hinsichtlich des Ueberganges eines Körpers aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand sich modificiert haben, so ist doch durch Andrews' Untersuchungen über den kritischen Punkt mit Sicherheit der Weg gezeigt worden, auf dem allein die Verflüssigung der bisher inkoerciblen Gase erreicht werden konnte, nämlich nur durch Anwendung einer Temperatur, die höchstens gleich der kritischen ist, in Verbindung mit einem gewissen Drucke, der gleichfalls nicht unter eine gewisse Grenze (den kritischen Druck) hinuntergeht.

1873 berechnete van der Waals die kritische Temperatur der Luft zu  $-158^{\circ}$  C. und den kritischen Druck zu 14,5 Atm. Dieser Druck war ja leicht zu erreichen. Wie sollte man aber eine so tiefe Temperatur gewinnen, da die bis dahin hergestellte niedrigste Temperatur nur  $-115^{\circ}$  betrug? Man begreift hiernach, wie man auch nach Andrews noch von permanenten Gasen sprechen konnte, während heutigen Tags, nachdem die Verflüssigung jener Gase gelungen ist, eine solche Bezeichnung fast nur noch historische Bedeutung haben kann.

Im Dezember des Jahres 1877 gelangten endlich zwei Forscher fast gleichzeitig, aber durchaus unabhängig von einander, zu dem erstrebten Ziele, L. Cailletet in Paris und R. Pictet in Genf. Cailletet<sup>1 und 2)</sup> setzte die permanenten Gase einem Drucke von 200 bis 310 Atmosphären aus, und zwar in einer dickwandigen Glasröhre, die er von außen durch flüssige Schweflige Säure, also auf  $-29^{\circ}$ , abkühlte; dann ließ er plötzlich das absperrende Quecksilber abfließen, hob dadurch den Druck ebenso plötzlich auf und gewahrte nun das verflüssigte Gas in Form eines Nebels, der von den Wänden der Glasröhre nach deren Axe zu mehr oder weniger schnell — je nach der Art des gewählten Gases — wieder verschwand. Bei diesen Versuchen war die Verflüssigung einmal durch den angewandten Druck, sodann durch die abkühlende Wirkung der flüssigen Schwefligen Säure und nicht zum wenigsten durch die plötzliche Entspannung des Gases herbeigeführt worden. Infolge dieser plötzlichen Entspannung dehnten sich die abgekühlten Gase schnell aus, und die dazu nötige Arbeit wurde dadurch geleistet, daß sich das Gas sehr stark weiter abkühlte und seine Moleküle sich dabei zum Teil zu kleinen Flüssigkeitströpfchen vereinigten. Es ist nun Cailletets Verdienst, die von ihm ursprünglich am Äthylen wahrgenommene Thatsache der Verflüssigung infolge Entspannens zuerst zur Verflüssigung der permanenten Gase angewandt zu haben. Er verdichtete auf diese Weise Stickoxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Luft und Wasserstoff. Spätere Versuche, namentlich diejenigen von Wroblewski und Dolszewski, haben allerdings gezeigt, daß Cailletet unmöglich flüssigen Wasserstoff, wenn auch nur in der Form äußerst flüchtigen Nebels, erhalten haben kann; dazu reichten weder die von ihm angewandte Temperatur noch der von ihm benutzte Druck aus. Seine Experimente wiesen überdies im Grunde nur erst die Möglichkeit einer Kondensation der permanenten Gase nach, eigentliche Flüssigkeiten kann man die von ihm 1877 erhaltenen Produkte nicht nennen. Es war ihm gelungen, wie der berühmte französische Chemiker Berthelot (Comptes rendus 1877. 85. p. 1017) sich ausdrückte, die betreffenden gasförmigen Körper in dynamischem Zustande flüssig zu erhalten, jedoch noch nicht im statischen Zustande.

Ein wenig greifbarer waren die Resultate, die Pictet<sup>1-6)</sup> mittelst der von ihm ausgeführten Untersuchungen gewann. Das Prinzip derselben war das der stufenweisen Abkühlung im Vereine mit starker Kompression. Durch einen von zwei Pumpen unterhaltenen Kreislauf wurde Schweflige Säure, die durch Wasser gekühlt wurde, verflüssigt und wieder vergast. Bei der Vergasung sank ihre Temperatur auf  $-65^{\circ}$ . In diesem Augenblicke umspülte sie ein Rohr, durch welches in einem zweiten Kreisprozeffe Kohlenensäure getrieben wurde, und kühlte diese ab. Auch bei diesem zweiten Kreislaufe wirkten zwei Pumpen; die eine komprimierte die abgekühlte Kohlenensäure, so daß sie flüssig wurde, die andere bewirkte wieder ihre schnelle Vergasung. Durch letztere sank die Temperatur der Kohlenensäure nach der allerdings nicht einwandfreien Berechnung Pictets<sup>6)</sup> auf  $-140^{\circ}$  \*), den bis dahin erreichten tiefsten Punkt. Diese Kohlenensäure endlich kühlte die Röhre ab, in welcher das zu kondensierende Gas sich befand. Die Röhre stand mit der Gasentwickelungsflasche in Verbindung, das in ihr enthaltene Gas unterlag daher seinem eigenen Drucke. Ein Manometer gab dessen Höhe an. Sie betrug beim Wasserstoffe 650 Atm., beim Sauerstoffe 470 Atm. Beim Öffnen eines Hahnes, der die Kondensationsröhre verschloß, also beim Entspannen schoß ein Strahl

\*) Nach Wroblewski<sup>3)</sup> kann Pictet nur  $-120^{\circ}$  bis  $-130^{\circ}$  C. gehabt haben.

flüssigen Gases hervor, der durch Beleuchtung mit elektrischem Lichte sichtbar gemacht wurde. Pictet schloß aus einigen Begleiterscheinungen, daß es ihm gelungen sei, Sauerstoff und Wasserstoff teilweise sogar in festem Zustande zu erhalten. Hinsichtlich des letzteren Gases aber ist wahrscheinlich, daß Pictet gar nicht reinen Wasserstoff komprimierte; denn die von ihm angegebene Farbe des hervorschießenden Strahls ist blau, während flüssiger Wasserstoff in Wirklichkeit farblos ist. Daß aber Beimengungen den Verlauf der Kondensation eines Gases außerordentlich beeinflussen können, haben die Untersuchungen von J. E. Verschaffelt dargethan.

In seinen 1891 in Berlin und Paris eingerichteten Kältelaboratorien benutzte Pictet<sup>11)</sup> statt der Schwefligen Säure ein Gemisch von Schwefligsäureanhydrid und Kohlensäure, wodurch er eine Kälte von  $-110^{\circ}$  C. erzielt, und statt der Kohlensäure des zweiten Kreislaufes Stickoxydul oder Äthylen. Damit erreicht er eine Abkühlung auf  $-150^{\circ}$ . Um dann eine Temperaturerniedrigung auf etwa  $-200^{\circ}$  herbeizuführen, verflüssigt er mit Hilfe des Stickoxyduls atmosphärische Luft. Beim Verdampfen liefert diese dann genannte Temperatur (genau  $-213^{\circ}$ ). Bei dieser Einrichtung sind die beiden ersten Prozesse als Kreisprozesse durch je zwei Pumpen kontinuierlich im Betrieb, die Luft dagegen wird durch eine hydraulische Handpumpe zusammengepreßt.

Mögen nun auch die im Jahre 1877 von Pictet angestellten Versuche wirkliche Flüssigkeitsstrahlen ergeben haben, die permanenten Gase in den statisch-flüssigen Zustand überzuführen, war ihm noch nicht gelungen; denn die von ihm erzielten flüssigen Strahlen waren in wenigen Sekunden verdampft. Seines Ziel zu erreichen, war den beiden polnischen Gelehrten von Wroblewski und Olszewski vorbehalten. Ihre diesbezüglichen Versuche begannen sie im Jahre 1883. Diejenigen von Wroblewski wurden leider durch seinen frühen Tod (1888) allzu bald beendigt.

Die Apparate dieser beiden Forscher [Wroblewski und Olszewski<sup>1 u. 3)</sup>] waren nach dem Pictetschen Principe der stufenweisen Abkühlung eingerichtet, doch so zusammengefeßt, daß sie gestatteten, die als Flüssigkeiten erhaltenen Gase in ihrem statischen Zustande zu beobachten. Wroblewski<sup>11 u. 14)</sup> verflüssigte das zuerst von Cailletet<sup>11)</sup> zur Abkühlung benutzte Äthylen mittelst zweier Kältemischungen, die es passieren mußte, einer Eis-Kochsalzmischung und der Thilorierschen Mischung von Äther und fester Kohlensäure, und leitete die gewonnene Flüssigkeit in eine Glasröhre, in der es durch eine Luftpumpe zum schnellen Verdampfen und dadurch auf eine Temperatur von  $-152^{\circ}$  gebracht wurde. In diese Glasröhre tauchte dann Wroblewski, der anfänglich mit Olszewski zusammen arbeitete, eine gläserne Kapillare zur Aufnahme für das zu kondensierende Gas. Wurde dieses nun unter genügendem Drucke, der von einer Rattererschen Kompressionspumpe geliefert wurde, in die Kapillare geleitet, so wurde es flüssig, und man konnte das Gas durch die Glaswände hindurch als statische Flüssigkeit wahrnehmen. Durch die Benutzung mehrerer in einander geschalteter Glasröhren an Stelle der von Pictet benutzten Metallröhren wurden diese Versuche sehr gefährlich; und thatsächlich geriet Wroblewski durch stattfindende Explosionen wiederholt in Lebensgefahr. Es gelang ihm aber auf diese Weise, alle bis dahin bekannten permanenten Gase in den flüssigen und teilweise sogar in den festen Aggregatzustand überzuführen und bis zu 15 Minuten als Flüssigkeit zu erhalten. Nur zur Kondensation des Wasserstoffes bedurfte es noch einer besonderen Vorrichtung. Es wurde in die mit flüssigem Äthylen angefüllte Röhre eine zweite gesetzt, in welche Sauerstoff gepreßt wurde. Durch die abkühlende Wirkung des Äthylens wurde der Sauerstoff flüssig und kühlte nun eine in ihn versenkte Kapillare, die zur Aufnahme des zu komprimierenden Wasserstoffes diente. Sobald der Sauerstoff unter einem möglichst geringen Drucke, der wieder durch eine Luftpumpe herbeigeführt wurde, siedete und dann der Druck, unter dem der Wasserstoff stand, plötzlich durch Entspannen auf eine Atmosphäre reduziert wurde, ging dieses Gas, wie Wroblewski<sup>13)</sup> beobachtet haben will, in den flüssigen Zustand über, und zwar in der Weise, daß es bei jener Entspannung für einen Augenblick ein Aufschäumen sehen ließ. Beim Wasserstoffe war also die Verflüssigung, falls sie überhaupt erreicht war, was von Olszewski<sup>4)</sup> bestritten wird, immer noch eine dynamische.

Olszewski benutzte zur Kondensation der permanenten Gase denselben Apparat wie Wroblewski. Doch brachte er 1884 eine wesentliche Verbesserung an demselben an. Er<sup>1. 2. 12)</sup> schob nämlich in die Glasgefäße, die zur Aufnahme der kondensierten Gase dienen sollten, auch in die zur Aufnahme der Kühlflüssigkeiten bestimmten Gefäße, zunächst eine, später zwei sehr dünnwandige Glasröhren von der Form der Reagensröhrchen und befestigte sie in denselben mittelst Korkstückchen und Filzeinlagen

so, daß sie nirgends die Wände des Gefäßes direkt berührten. Die zu Flüssigkeiten kondensierten Gase befanden sich in dem innersten Röhrchen. Sobald sie nun verdampften, füllte ihr Dampf auch den Raum zwischen den Röhrchen und der Glasgefäßwand und bewirkte so, daß die Wärmewirkung von außen her, die sich bis dahin so schädlich erwiesen hatte, bedeutend abgeschwächt wurde. Die Folge davon war natürlich, daß bedeutend tiefere Temperaturen erreicht und die Zeitdauer, während welcher ein Gas in flüssigem oder festem Zustande gehalten werden konnte, eine längere wurde. Später ersetzte Olszewski<sup>25</sup> und<sup>31</sup>) die gläserne Kondensationsröhre durch eine eiserne, wodurch die Explosionsgefahr beseitigt wurde, brachte dann aber einen Hahn an, der ein Abfließen des erhaltenen flüssigen Gases gestattete. Er fing dasselbe dann in Glasgefäßen auf, die aus mehreren concentrischen, in einander geschobenen dünnen Röhren bestanden. Unter Anwendung solcher Gefäße hielten sich die Gase bis zu einer halben Stunde flüssig.

Es gelang nun Olszewski<sup>31</sup>) auch die Überführung des Wasserstoffs in den statisch-flüssigen Zustand (1895). Allerdings hielt sich auch bei seinen Versuchen die Flüssigkeit nur kurze Zeit. Verhältnismäßig leicht bis konnte er<sup>28</sup>) ferner das 1894 von Rayleigh und Ramsay als Bestandteil der Atmosphäre entdeckte Argon kondensieren, doch versuchte er vergeblich, das 1895 von Ramsay und Travers als Bestandteil irdischer Mineralien nachgewiesene Helium zu verflüssigen. Olszewski<sup>31</sup>) kam bei seinen Versuchen zu der äußerst niedrigen Temperatur von  $-243,5^{\circ}$  (Siedepunkt des Wasserstoffs\*), während Broblewski<sup>19</sup>) nur bis  $-211^{\circ}$  gelangt war. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß die von beiden Forschern benutzten Thermometer verschiedene waren. Während Broblewski ein Thermolement (Kupfer-Neufilber) zum Messen der Temperatur verwandte, war das von Olszewski gebrauchte ein Wasserstoffthermometer. Ersteres zeigt aber bei Temperaturen unter  $-193^{\circ}$ , wie Olszewski<sup>21</sup> u. <sup>31</sup>) nachgewiesen hat, zu hoch an. Daraus erklären sich auch die großen Differenzen, die wir bei beiden Gelehrten hinsichtlich der Erstarrungstemperatur von Kohlenoxyd und Stickstoff antreffen.

Beträchtliches Aufsehen haben in den letzten Jahren die Versuche Dewars erregt, weniger allerdings durch etwaige besondere Originalität in der Konstruktion der von ihm benutzten Apparate — dieselben hatten anfänglich (1884) mehr oder weniger Ähnlichkeit mit den von Broblewski und Olszewski benutzten, später mit dem von Linde erfundenen Gegenstromapparat — als vielmehr durch die großartigen Dimensionen, die er dank der Freigebigkeit der Goldsmith Company, die ihm 20 000 Mark zuwandte, seinen Kondensationsrichtungen geben konnte. Dadurch war es ihm möglich, flüssige Gase in großen Mengen zu gewinnen und diese zu anderweitigen Untersuchungen zu benutzen, so namentlich zu Untersuchungen über die Einwirkung großer Kälte auf chemische und physikalische Vorgänge. Einen nicht unbeträchtlichen Fortschritt auf dem Gebiete der Gasverflüssigung stellen aber die von Dewar<sup>5</sup> u. <sup>8</sup>) 1893 konstruierten doppelwandigen Gefäße\*\* zum Auffangen und zur Aufbewahrung von flüssigen Gasen dar. Es sind das Glasgefäße etwa von der Form der Reagenröhrchen mit doppelten Wandungen, deren Zwischenraum mit Hilfe von Quecksilber luftleer gemacht ist. Das auf diese Weise gewonnene Vakuum hält die Wärme, die sonst dem im Gefäße befindlichen Gase von außen durch Leitung zugeführt wird, ab, dessen Verdunstung wird also bedeutend verzögert. Leitete Dewar z. B. flüssigen Sauerstoff in ein solches Gefäß, so hielt sich derselbe darin als ruhige, nicht siedende Flüssigkeit und verdampfte außerordentlich langsam. Allerdings blieben zwischen den Doppelwänden bei der Evakuierung Quecksilberdämpfe zurück und kondensierten sich beim Eingießen des flüssigen Gases auf den Glaswänden, wodurch dessen Beobachtung etwas erschwert wurde. Doch erwies sich dieser Niederschlag bald viel mehr als Vorteil denn als Nachteil, da er vermöge seiner spiegelnden Eigenschaften die von außen andringenden Wärmestrahlen reflektierte und dadurch die aufzubewahrende Flüssigkeit auch vor der strahlenden Wärme schützte. Als es später nicht mehr darauf ankam, die optischen Eigenschaften der flüssigen Gase zu bestimmen, ließ Dewar sogar absichtlich etwas Quecksilber beim Evakuieren zwischen den Wänden des Gefäßes zurück, so daß diese sich vollständig mit Quecksilber bedecken konnten und so fast alle von außen zuströmende Wärme abhielten. Solche Gefäße erlauben, permanente Gase stundenlang aufzubewahren, ohne daß man einen besonderen Verschuß anwendet. Man konnte in solchen Gefäßen,

\*) Die von Olszewski<sup>32</sup>) berechnete Temperatur des Siedepunktes des Heliums beträgt  $-263,9^{\circ}$ ; doch ist ein solch niedriger Wärmegrad von ihm nicht und bisher überhaupt nicht erreicht worden.

\*\*\*) d'Arsonval<sup>1</sup>) will allerdings ähnliche Gefäße schon 1877 konstruiert, Weinhold (Wied. Ann. 1898. 66 p. 544) deren Prinzip 1881 veröffentlicht haben.

wenn man sie in fester Kohlensäure verpackte, sogar flüssige Luft von London nach Cambridge bringen,\*) deren Entfernung in der Luftlinie 80 km beträgt. Augenblicklich ist man im Stande, in solchen Gefäßen flüssige Luft 6 bis 8 Stunden ohne zu großen Verlust durch Verdampfen und als ruhige, nicht siedende Flüssigkeit aufzubewahren.

Außer seinen doppelwandigen Gefäßen konstruierte Dewar doppelwandige Glasröhren, die er als Wärmeisolatoren gebrauchte. Ich werde nach Beschreibung des Lindeschen Gegenstromapparates auf dieselben zurückkommen. Hier will ich hinsichtlich der Arbeiten Dewars aber gleich bemerken, daß es ihm<sup>17)</sup> 1898 gelang, Wasserstoff auf längere Zeit flüssig zu erhalten, und daß er<sup>27)</sup> dieses Gas im Jahre 1899 sogar in den festen Zustand überzuführen vermochte. Er erreichte damit eine Temperatur von  $-256,3^{\circ}$  C., die niedrigste, zu der man bisher gekommen ist. Sie ist nur noch  $16,7^{\circ}$  vom absoluten Nullpunkte entfernt.

Nach den bisher erwähnten Methoden wurde die Verflüssigung der permanenten Gase, wenigstens bei ihrer Ueberführung in den statisch-flüssigen Zustand, durch stufenweise Abkühlung erreicht. Die Anordnung des Versuchs war im Princip stets die gleiche: Ein Gas, dessen kritische Temperatur mit gewöhnlichen Mitteln herbeigeführt werden konnte, wurde verflüssigt; dann ließ man es unter erniedrigtem Drucke verdampfen; dabei sank seine Temperatur, und es konnte nun ein permanenteres Gas auf die erforderliche Temperatur abgekühlt, verflüssigt, wieder verdampft und dann seinerseits zur Abkühlung eines dritten Gases benutzt werden. So fuhr man fort, bis man den gewünschten Grad von Kälte erlangte, bei dem eine Verflüssigung des dem Versuche unterworfenen Gases möglich war. Der letzte Teil der Abkühlung wurde nötigenfalls auch so ausgeführt, daß das zu verflüssigende Gas, nachdem es abgekühlt war, stark komprimiert und dann entspannt wurde, wobei sich vorübergehend Nebelbildungen bzw. Flüssigkeitsstrahlen zeigten. Diese Methoden der Kondensation erforderten sehr komplizierte Apparate, ohne einen solchen experimentellen Nachteil etwa dadurch auszugleichen, daß sie reichliche Mengen flüssigen Gases lieferten. Ganz im Gegenteil! Die schließlich erhaltene Ausbeute war eine recht geringe oder die Herstellung größerer Mengen mit erheblichen Kosten verknüpft, so daß von einem ausgedehnten Gebrauche flüssiger Gase, etwa zu technischen Zwecken, nicht die Rede sein konnte. Hierin schuf der 1895 von C. Linde konstruierte Gegenstromapparat, der vollkommenste Apparat, der bisher zur Verflüssigung von Gasen gedient hat, höchst willkommenen Wandel. Linde<sup>1 bis 3)</sup> benutzte zur Verflüssigung eines Gases, beispielsweise der Luft, die Abkühlung, welche beim Ausströmen des zusammengepreßten Gases infolge von innerer Arbeitsleistung desselben stattfindet. Durch ein einmaliges Ausströmen wird jedoch nur eine geringe Temperaturerniedrigung erzielt. Deshalb vereinigt Linde zahlreiche Ausströmungen in der Weise zu einer Gesamtwirkung, daß jede vorhergehende zur Vorkühlung des bei der nächstfolgenden hervorgepreßten Gases dient. Das durch einen Kompressor angesogene und komprimierte Gas wird in einem Kühler (durch Wasser) abgekühlt und geht durch ein spiralförmig gewundenes Kupferrohr in ein Sammelgefäß, dehnt sich dabei aus und kühlt sich infolgedessen ab. Dann gelangt es in ein Rohr, welches das erstere umgiebt und dessen Gänge sorgfältig gegen einander und nach außen (durch rohe Schafwolle) gegen Wärme isoliert sind, und kühlt dabei das in dem inneren Rohre in entgegengesetzter Richtung strömende Gas ab, gelangt dann wieder zum Kompressor und durchläuft den eben beschriebenen Weg so oft, bis es sich schließlich als Flüssigkeit im Sammelgefäße ansammelt. Aus diesem kann es dann mittelst eines Ausflußrohres abgelassen werden. Beim Lindeschen Apparate wirkt also neben der Abkühlung durch innere Arbeit die Vermehrung dieser Abkühlung durch den Gegenstrom verflüssigend.

Lindes Apparat konnte schon in der ersten Zeit seiner Anwendung stündlich mehrere Liter flüssiger Luft erzeugen und liefert jetzt etwa 1 kg in der Minute. Da aus dieser Luft der Stickstoff schneller verdampft als der Sauerstoff, so verah Linde<sup>3)</sup> seinen Gegenstromapparat noch mit einer Vorrichtung, die es gestattete, die verdampften Gase getrennt aufzufangen, und konnte auf solche Weise Luft mit etwa 80% Sauerstoffgehalt auf leichte und vor allem auch billige Weise herstellen. Seinem Apparate gehört bei der Verflüssigung schwer coërcibler Gase sicherlich die Zukunft. Bereits sind auch nach seinem Principe mehrere denselben Zweck verfolgende Apparate konstruiert worden, z. B. von

\*) Eine außerordentliche Leistung, wenn man bedenkt, daß der Temperaturunterschied zwischen flüssiger Luft und fester Kohlensäure derselbe ist wie zwischen Eis und kochendem Wasser.

Dewar<sup>13)</sup>, von Hampson<sup>1)</sup>, von Tripler (Francel. Journ. 1898. 146. p. 153). Unter ihnen ist der Dewarische Apparat durch die eigentümliche Einrichtung der Wärmeisolation bemerkenswert. Dewar benutzt als solche statt der von Linde verwandten Wolle seine oben erwähnten doppelwandigen Glasröhren, welche die Wärme in vorzüglicher Weise abhalten, wenn sie recht sorgfältig evakuiert sind. Mit dem Apparate sind sie in der Weise verbunden, daß das spiralförmig gewundene Metallrohr um eine solche cylinderförmige Glasröhre gelegt und diese dann nebst Metallspirale in ein zweites ebensolches Cylinder-Gefäß gesetzt ist.

Neben den bisher angeführten Forschern, die auf dem Gebiete der Verflüssigung der permanenten Gase praktisch thätig waren, verdienen einige Theoretiker Erwähnung, da sie durch Berechnung kritischer Daten die Ergebnisse der Experimentatoren bestätigten und dadurch als sichere erscheinen ließen. Man findet ihre Namen und die Resultate ihrer Berechnungen in den über die einzelnen Gase aufgestellten Übersichten.

## Zweiter Teil.

### Spezielle Ergebnisse der an den einzelnen permanenten Gasen angestellten Versuche.

**1. Stickstoffoxyd. NO.\*)** Das Stickoxyd wurde zuerst von Cailletet<sup>1)</sup> im Jahre 1877 verflüssigt, jedoch erst 1885 seine kritische Temperatur und der kritische Druck von Olszewski<sup>13)</sup> bestimmt, und zwar erstere zu  $-93,5^{\circ}\text{C.}$ , letzterer zu 71,2 Atm., wobei die Bestimmung in dem Augenblicke vorgenommen wurde, wo eben ein Meniskus sichtbar wurde. Ermäßigte Olszewski den Druck auf eine Atm., so siedete das Gas bei  $-153,6^{\circ}$ . Diese Temperatur giebt also den Siedepunkt des NO an. Bei Ermäßigung des Druckes auf 138 mm Quecksilberdruck (späterhin von mir kurz mit Hg bezeichnet) sank die Temperatur auf  $-167,0^{\circ}$ , bei 18 mm Hg sogar auf  $-176,5^{\circ}$ . Bei  $-167,0^{\circ}$  erstarrte das NO. Dabei wurden die Temperaturbestimmungen mit einem Wasserstoffthermometer vorgenommen. Das flüssige NO ist nach Olszewski vollkommen farblos, das feste schneeartig; aber schon geringe Spuren von Salpétrigäureanhydrid färben die Flüssigkeit grünlich. Danach dürften die Resultate Dewars<sup>13)</sup>, nach denen das flüssige NO blau ist, auf solche Verunreinigung zurückzuführen sein. Das feste Oxyd ist nach Dewar farblos. Diese Angabe ist mit der von Olszewski wohl vereinbar, da bei dessen Versuchen das NO aus dem Zustande heftigen Siedens in den festen überging, während es bei denen Dewars kurz vor der Erstarrung eine vollkommen ruhige Flüssigkeit war. Es würde also der Unterschied in beiden Fällen derselbe sein wie der zwischen Eis und Schnee.

Den Brechungsindex  $n$  des flüssigen NO berechneten Liveing<sup>2)</sup> und Dewar zu 1,3257 bis 1,3378 je nach der Wellenlänge des angewandten Lichtes, das spezifische Gewicht bei  $-90^{\circ}$  zu 1,255 und das Brechungsvermögen (für Natriumlicht)  $(n-1):d$  zu 0,2634,  $(n^2-1):[(n^2+2).d] = 0,163$  und das molekulare Brechungsvermögen zu 11,587 resp. 7,163.

Auffallend ist nach den Untersuchungen Olszewskis<sup>13)</sup> das schnelle Anwachsen des Druckes bei steigender Temperatur, das bei NO größer ist als bei jedem anderen Gase.

**2. Sumpfgas. CH<sub>4</sub>.** Cailletet<sup>5)</sup> nahm 1877, nachdem er Sumpfgas komprimiert hatte, deutlich Nebel wahr, sobald er entspannte. Nachdem bereits 1882 Sarrau<sup>1)</sup> das kritische Volumen zu 0,004953, die kritische Temperatur zu  $-75,7^{\circ}$  und den kritischen Druck zu 46,8 Atm. berechnet hatte, und zwar mit Hilfe der Clausius'schen Formel  $p=RT:(v-a)-K:[T(v-\beta)^2]$  und der Amagatschen Versuchsreihen über die Zusammendrückbarkeit der Gase, wurden die kritischen Daten bis 1887 hin von Dewar<sup>1)</sup>, Wroblewski<sup>9) und 10)</sup> und Olszewski<sup>13, 17, 21) und 27)</sup> durch das Experiment bestimmt. Die kritische Temperatur beträgt nach Dewar  $-99,5^{\circ}$ , nach Wroblewski  $-73,5^{\circ}$  und nach Olszewski  $-81,8^{\circ}$ , der kritische Druck in derselben Reihenfolge 50,0 Atm., 56,8 und 54,9 Atm.

\*) Die Gase sind nach der Zeit ihrer ersten Verflüssigung geordnet.

Die Dichte des flüssigen Gases ist nach Wroblewski 0,37, nach Dlszewski 0,415 bei  $-164^{\circ}$  und etwa Atmosphärendruck.  $-164^{\circ}$  ist nach Dlszewski die Siedetemperatur bei einer Atmosphäre; nach Wroblewski, dessen Gas nicht völlig rein war, ist dieselbe zwischen  $-155^{\circ}$  und  $-160^{\circ}$  gelegen. Die Flüssigkeit erstarrte bei Dlszewskis Versuchen bei  $-185,8^{\circ}$  und 80 mm Hg, die Temperatur sank bei einer Entspannung auf 5 mm Hg bis zu  $-201,5^{\circ}$  C. Cailletet<sup>12)</sup>, Dlszewski und Wroblewski schildern das flüssige Gas als farblos, Cailletet nennt es außerdem äußerst beweglich und Wroblewski durchsichtig. Das feste Sumpfgas bildet nach Dlszewski<sup>13)</sup> eine weiße, schneeartige Masse.

**3. Sauerstoff.** O. Außerordentlich groß ist die Zahl der Arbeiten, die sich mit der Verflüssigung des Sauerstoffs und mit den Eigenschaften dieses Gases in flüssigem Zustande befaßt haben, seien es nun experimentelle oder theoretische Arbeiten. Ich will deswegen auch meine diesbezügliche Darstellung ein wenig ausführlicher gestalten, als es bei den übrigen Gasen geschieht und wegen Mangels an Raum geschehen kann. Cailletet<sup>2)</sup> ist es auch hier wieder, der den O zuerst in den flüssigen Zustand überführte, insofern es ihm gelang, ihn in der Form des schon beim Grubengase erwähnten Nebels zu beobachten. Er unterwarf, zum ersten Male am 16. Dezember 1877, den O in seinem Kompressionsapparate einem Drucke von 300 Atm. unter gleichzeitiger Abkühlung auf  $-29^{\circ}$ . Als er den Druck durch Öffnen eines Hahns plötzlich auf eine Atm. ermäßigte und dadurch nach seiner Schätzung eine Temperaturerniedrigung um weitere  $200^{\circ}$  herbeiführte, zeigte sich jener Nebel; doch verschwand derselbe in wenigen Sekunden wieder. Ein günstigeres Resultat gewann noch im selben Jahre Pictet<sup>1-3,6)</sup>. Vermöge seiner beiden Kreisprozesse konnte er den in einer metallenen Kondensationsröhre eingeschlossenen Sauerstoff auf  $-140^{\circ}$  (vergl. p. 6 Anm.) abkühlen. Das Gas unterlag dabei seinem eigenen Drucke, der bis auf 526 Atm. stieg. Als dieser Druck erreicht war, wurde ein Abflusshahn geöffnet, und nun drang, während der Druck beträchtlich sank, mit großer Heftigkeit ein flüssiger Strahl von leuchtend weißer Farbe, umhüllt von bläulichem Nebel, hervor, dessen Länge 10—12 cm und dessen Durchmesser 1,5 cm betrug. Doch in 3 bis 4 Sekunden war auch hier der Strahl wieder verschwunden, d. h. der Sauerstoff wieder gasförmig geworden. Der Abflusshahn wurde dann mehrmals geschlossen und wieder geöffnet und so einige Male hintereinander ein solcher Strahl ausfließenden kondensierten Gases erhalten. Dabei sank der Druck, unter dem der O stand, fortwährend, blieb aber nach dem Öffnen des Hahns immer eine Zeitlang konstant. Pictet<sup>6)</sup> berechnete nun die einem solchen Drucke entsprechende Temperatur und fand dieselbe bei 273 Atm. zu  $-130^{\circ}$ , bei 252 Atm. zu  $-140^{\circ}$ . Diese Druck- und Temperaturzahlen sind nun keineswegs die kritischen Daten. Die Temperaturen lagen 12 bis  $22^{\circ}$  unter, der Druck etwa 200 Atm. über dem kritischen. Dieser ungeheure Druck war eine Folge der großen Mengen von O, die Pictet der Verflüssigung unterwarf. Denn da er den O. in geschlossenem Raume entwickelte und dieser in demselben Raume seinem eigenen Drucke ausgesetzt war, so hing der letztere von der Menge des entwickelten Sauerstoffs ab. Pictet glaubte aber, den O nicht nur flüssig, sondern sogar fest erhalten zu haben. Er beleuchtete nämlich den ausfließenden Strahl mit elektrischem Lichte und fand, daß das von der Flüssigkeit reflektierte Licht teilweise polarisiert war. Das deutete er dahin, daß ein Teil des O infolge starker Verdunstung sich in kleine feste Krystalle umgeformt habe. Dem widersprechen die weiter unten erwähnten Untersuchungen Dlszewskis<sup>12)</sup>.

Aus seinen Versuchen berechnete dann Pictet die Dichte des kondensierten Sauerstoffs und fand sie fast gleich derjenigen des Wassers (von  $+4^{\circ}$  C.), nämlich zu 0,9787 oder aus einer Reihe anderer Versuche zu 0,9883. Damit stimmte die Rechnung von Dumas überein, der aus dem Atomvolumen des O die wahrscheinliche Dichte des flüssigen O gleich der des Wassers, also gleich 1, ableitete. Zwei Jahre später (1880) berechnete Dffret diese Größe zu 0,840.

Um das spezifische Gewicht des flüssigen O auf experimentellem Wege zu bestimmen, komprimierten Cailletet und Hautefeuille<sup>3)</sup> 1881 ein Gemisch von Kohlenäure (resp. Stickoxydul) und Sauerstoff und gewannen dann aus der bekannten Dichte der Kohlenäure und aus der beobachteten der Mischung diejenige des O zu 0,58 bis 0,89 (resp. 0,65 bis 0,94), je nach der angewandten Temperatur ( $0^{\circ}$  oder  $-23^{\circ}$ ) und dem gewählten Drucke (200 bis 300 Atm.), Werte, die den wahren sehr nahe kommen. Das aus der Dichte abgeleitete Atomvolumen wäre danach 17,9. Aus den 1882 nach der Clausius'schen Formel angestellten Berechnungen Sarraus<sup>1 u. 2)</sup> ergab sich die Dichte des

flüssigen O bei  $-110^{\circ}$  und 470 Atm. zu 1,055, die kritische Temperatur zu  $-105,9^{\circ}$ , der kritische Druck zu 48,7 Atm. und das kritische Volumen zu 0,00 4042.

Im selben Jahre kühlte Cailletet<sup>10)</sup> Sauerstoff mittelst flüssigen Äthylens ab und nahm beim Entspannen ein Sieden wahr, doch konnte er einen Meniskus nicht erblicken, auch nicht feststellen, ob der O schon vor dem Entspannen flüssig war oder es erst beim Entspannen wurde. Im Jahre 1884 erhielt er<sup>12)</sup> den O als statische Flüssigkeit, wobei er zuerst das Grubengas als Kühlmittel anwandte. Doch war die Überführung des O in den gleichen Zustand den Experimentatoren Wroblewski und Olszewski schon ein Jahr vorher gelungen. Beide erreichten 1883 die nötige tiefe Temperatur mit Hilfe des Äthylens, welches auch Cailletet<sup>14)</sup> später benutzte. Während dieser nun die Temperatur des verdampfenden Kühlmittels dadurch möglichst zu erniedrigen suchte, daß er durch das Äthylen einen Luftstrom hindurchtrieb, ließen es jene im luftverdünnten Raume (bei 2,5 cm. Hg) verdunsten. Sie<sup>1. 3-5)</sup> erhielten den O unter einem Drucke von 22,2 bis 27,02 Atm. flüssig, wobei das Wasserstoffthermometer Temperaturen von  $-135,8^{\circ}$  bis  $-129,6^{\circ}$  C. anzeigte. Die Flüssigkeit war durchsichtig, farblos, äußerst beweglich und durch einen deutlichen Meniskus von dem darüber befindlichen Gase getrennt. Bei Verminderung des Druckes schäumte der O, verdunstete zunächst an der Oberfläche und siedete bei stärkerer Druckabnahme durch die ganze Flüssigkeit.

In seinen späteren, 1883—1886 angestellten Versuchen bestimmte dann Wroblewski<sup>1-8, 7-9, 14, 19)</sup> die kritischen Daten und stellte zu dem Zwecke die Ergebnisse seiner zahlreichen Temperatur- und Druckmessungen in Spannkraftstabellen<sup>7. 9. 14)</sup> zusammen. Dabei benutzte er anfänglich noch das Wasserstoffthermometer. Da er aber beim Annähern an  $-200^{\circ}$  wahrzunehmen glaubte, daß der Wasserstoff sich seiner Verflüssigung nähere und daher dem Mariotte = Gay-Lussacschen Gesetze nicht mehr gehorche, so wählte er zur Bestimmung der niedrigsten Temperaturen ein Thermoelement, dessen Angaben er<sup>14. 17)</sup> von  $+100$  bis  $-193^{\circ}$  mit denen des Wasserstoff-Thermometers verglichen und übereinstimmend gefunden hatte. Wie ich schon p. 8 erwähnt habe, irrte Wroblewski in diesem Punkte: es war nicht das Wasserstoff-Thermometer, sondern das Thermoelement der weniger sichere Wärmemesser auch für Temperaturen unter  $-193^{\circ}$ . Den kritischen Druck gab Wroblewski<sup>2)</sup> schon 1883 richtig zu 50 Atm. an, wobei er als kritischen Moment das Verschwinden des Meniskus ansah, die kritische Temperatur jedoch zu  $-113^{\circ}$  und erst 1885 richtig zu  $-118^{\circ}$ , die Siedetemperatur anfänglich<sup>4)</sup> zu  $-186^{\circ}$ , später<sup>7. 9)</sup> zu  $-184^{\circ}$ . Die niedrigste Temperatur, die er bei 2 cm Hg erreichte, betrug  $-200,4^{\circ}$ . Bei die sem Grade von Kälte blieb der O flüssig und durchsichtig, und es verlor sich die Blasenbildung, die Flüssigkeit wurde ruhig. Die Dichte bestimmte Wroblewski<sup>1. 3)</sup> anfänglich, wie es Cailletet und Hautefeuille gethan hatten, mit Hilfe der Kohlensäure und fand sie bei  $-130^{\circ}$  und 27 Atm. Druck zu 0,895 bis 0,899, später bestimmte er<sup>19)</sup> sie dadurch, daß er ein gewisses Quantum flüssigen Sauerstoffs verdampfen ließ, die Dämpfe auffing und wog, und zwar bei  $-118^{\circ}$  und 50 Atm. zu 0,6, bei  $-200,4^{\circ}$  und 2 cm Hg zu 1,24.\*) Danach ist das Atomvolumen des flüssigen O unter 14 gelegen. Diesen Wert bestätigte Amagat<sup>1)</sup> in sofern, als er nachwies, daß derselbe unter 16 liege. Versuche Wroblewskis über die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Sauerstoffs thaten dar, daß derselbe ein Isolator ist.

Olszewski<sup>12. 18. 21. 24. 25. 27)</sup> war von 1884 bis 1896 mit der Feststellung der kritischen Daten und der sonstigen Eigenschaften des flüssigen O beschäftigt, namentlich auch suchte er festzustellen, ob O zum Erstarren gebracht werden könne. Bei dieser Gelegenheit konnte er nachweisen, daß ein Wasserstoffthermometer noch bei  $-220^{\circ}$  brauchbar sei und höchstens um  $1^{\circ}$  die Temperatur falsch angebe. Die kritische Temperatur ist nach Olszewski  $-118,8^{\circ}$ , die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck  $-181,4^{\circ}$ , der kritische Druck 50,8 Atm. Die Dichte beim Siedepunkte erhielt er, indem er eine abgemessene Menge des flüssigen Gases verdampfen ließ und das Volumen des entstandenen Gases mittelst Aspirators bestimmte, zu 1,110 bei 736 mm Hg bis 1,137 bei 747 mm Hg, durchschnittlich also zu 1,124. Um die Temperatur des flüssigen O möglichst herabzusetzen, wandte er<sup>24)</sup> die p. 7 erwähnten Einsatz-Glasröhrchen an und gelangte dadurch unter Benutzung zweier

\*) Interessant ist, daß Amagat (C. R. 1886. 102. p. 1100) die Dichte des gasförmigen O bei  $+17^{\circ}$  und 3000 Atm. Druck größer als 1,25 fand.

Röhrchen bei 9 mm Hg unter  $-211^{\circ}$ . Der O gefror aber nicht, selbst nicht, als der Druck auf 2 mm Hg herabgesetzt, der O also noch stärker abgekühlt wurde. Es wurde nicht einmal die flüssige Luft bei einer Temperatur unter  $-220^{\circ}$  fest, wenn der größte Teil ihres Stickstoffs verdampft war, sie also etwa zu 80 % aus O bestand. Die Farbe des flüssigen O zeigte sich, als Schichten von 15 bis 30 mm Dicke betrachtet wurden, als eine hellblaue; dabei war derselbe nicht etwa ozonhaltig. Durch diese bläuliche Farbe erklärt sich die starke Absorption des O in dem roten, orangenen und gelben Teile des Spektrums<sup>20</sup>). Auch nach Dewars<sup>8 u. 13</sup>) Versuchen zeigte sich der flüssige O, den er in seinen doppelwandigen Glasgefäßen aufgefangen hatte, als klare, himmelblaue, außerdem stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Im Vereine mit Wittowski fand dann Olszewski 1891 die Brechungsindices des flüssigen O für Lithium-, Natrium- und Phosphorlicht zu  $n=1,2213$ ,  $1,2227$  und  $1,2236$  und seine Durchlässigkeit in Schichten von 1 mm Dicke für Licht von  $\lambda = 577 \cdot 10^{-6}$  bis  $590 \cdot 10^{-6}$  zu 84–89%, für Licht von  $\lambda = 630 \cdot 10^{-6}$  bis  $638 \cdot 10^{-6}$  mm Wellenlänge zu 88%.

Die Arbeiten Dewars<sup>1. 8. 13</sup>), die sich mit der Feststellung der Eigenschaften des flüssigen O beschäftigen, fallen in die Zeit von 1884 bis 1896. Er fand seine Durchlässigkeit gegen strahlende Wärme zu 0,9 (diejenige des Chloroforms gleich 1 gesetzt), den Siedepunkt zu  $-182,5^{\circ}$ , die Verdampfungswärme beim Siedepunkte zu ungefähr 80 Cal., die mittlere spezifische Wärme zwischen  $-190^{\circ}$  und  $-180^{\circ}$  zu 0,39, das spezifische Gewicht bei  $-183^{\circ}$  und 766,5 mm Hg zu 1,1375 und das Atomvolumen danach zu 13,7, die Steighöhe in einer Kapillarröhre zu 5 mm, in welcher Wasser auf 22 mm stieg [S. Moissan u. Dewar<sup>21</sup>]. 1896 wollte er<sup>13</sup>) O fest erhalten haben; doch wies Olszewski die Unrichtigkeit davon nach. Nach den neuesten Untersuchungen Dewars<sup>21</sup>) wäre der O aber bei der Siedetemperatur des Wasserstoffs fest. Im Vereine mit Liveing<sup>2-6</sup>) bestimmte Dewar die Brechungsindices des flüssigen Gases zu 1,2211 bis 1,2249 je nach der angewandten Lichtsorte, das Brechungsvermögen  $(n-1):d = 0,1989$ ,  $(n^2-1):[(n^2+2) \cdot d] = 0,1265$ , das molekulare Brechungsvermögen zu 3,182 resp. 2,024. Bei  $-200^{\circ}$  war die Oberfläche des flüssigen O ganz glatt, und das von dieser reflektierte Licht zeigte sich fast völlig polarisiert (vergl. p. 11). Dewar fand ferner im Verein mit Liveing, daß flüssiger O in einer Schicht von 4 mm Dicke Licht bedeutend stärker absorbiert als flüssige Luft von 19 mm Dicke, sowie, daß seine Absorption mit abnehmender Temperatur wächst. Mit Fleming<sup>1. 8. 9. 18</sup>) zusammen bestimmte er die Dielektricitätskonstante des flüssigen O, bezogen auf das Vakuum, zu 1,493, auf gasförmigen O bezogen, zu 1,491 bei einer Temperatur von  $-182^{\circ}$ , seine Permeabilität, bezogen auf gasförmigen O, zu 1,0041, entsprechend Feldstärken von 500 bis 2500 C. G. S-Einheiten, und seine magnetische Suszeptibilität, bezogen auf die der Luft zu  $324 \cdot 10^{-6}$ , d. h. fast doppelt so groß wie die des gasförmigen Sauerstoffs.

In Übereinstimmung mit den bisher mitgeteilten Daten befinden sich die Ergebnisse von Ostreicher<sup>1</sup>), der Versuche über die Dampfdrucke des Sauerstoffs anstellte, und diejenigen von Ladenburg und Krügel, welche die Dichte des O zwischen  $-183^{\circ}$  und  $-188^{\circ}$  gleich 1,134 fanden.

Seit Konstruktion des Gegenstromapparates durch Linde<sup>2 u. 3</sup>) gewinnt man flüssigen Sauerstoff am einfachsten durch Verflüssigung der Luft, indem man diese der fraktionierten Destillation unterwirft. Denn da Stickstoff eine tiefere Siedetemperatur hat als O, so verdampft er viel schneller als letzterer, und es bleibt dann eine Flüssigkeit von etwa 80% Sauerstoffgehalt zurück. Eine solche reicht zu den meisten Versuchen, die man mit flüssigem O anstellt, vollkommen aus. Eine Trennung des in der flüssigen Luft enthaltenen Sauerstoffs von deren Stickstoff ist nach Dewar<sup>13</sup>) auch durch den Magneten möglich, da Sauerstoff nach seinen Untersuchungen<sup>3</sup>) magnetisch ist.

**4. Kohlenoxyd.** CO wurde 1877 von Cailletet<sup>2</sup>) wiederum als Nebel kondensiert gesehen. Später haben sich nur Wroblewski<sup>9. 14. 17</sup>) und Olszewski<sup>9. 12. 21. 27</sup>) mit seiner Verflüssigung beschäftigt, und zwar anfangs gemeinsam<sup>1 u. 3</sup>), später getrennt. Als sie (1883) das Gas auf 150 Atm. zusammengedrückt, sowie die Temperatur auf  $-136^{\circ}$  herabgesetzt hatten und nun plötzlich entspannten, sahen sie ein Aufbrausen des flüssig gewordenen CO, bei langsamer Entspannung dagegen, die nicht unter 50 Atm. herunterging, wurde der statische Zustand erreicht. Das flüssige CO war durchsichtig, farblos und mit deutlichem Meniskus versehen. Die kritische Temperatur bestimmte Olszewski zu  $-139,5^{\circ}$ , Wroblewski bei sinkendem Drucke zu  $-141,1^{\circ}$ , bei steigendem zu  $-140,2^{\circ}$ , den kritischen

Druck jener zu 35,5, dieser bei sinkendem Drucke zu 34,9, bei steigendem zu 39 Atm., die Siedetemperatur jener zu  $-190^{\circ}$ , dieser<sup>12)</sup> zu  $-193^{\circ}$ . Doch erkannte Wroblewski<sup>14)</sup> später die Zahlen Olszewskis als richtig an, nicht jedoch hinsichtlich der unter  $-193^{\circ}$  gelegenen Temperaturen, da er hier ja seinem Thermolemente den Vorzug vor dem von Olszewski zur Temperaturmessung angewandten Wasserstoffthermometer gab. Nach Olszewski<sup>9. 12)</sup> fängt das flüssige CO bei  $-207^{\circ}$  und 100 mm Hg an zu erstarren und ist bei  $-211^{\circ}$  in seiner ganzen Masse fest; nach Wroblewskis Spannkraftstabellen<sup>14)</sup> erstarrt es schon bei  $-199^{\circ}$  und 9–10 cm Hg, und zwar zunächst an der Oberfläche, wo sich eine feste Kruste bildet, die durch aufsteigende Gase zerrissen wird; die Flüssigkeit zerplatzt dann und verwandelt sich dabei in einen Haufen Krystalle. Unmittelbar vor dem Beginn des Erstarrens wird CO zähe und dickflüssig. Ermäßigte Olszewski den Druck auf 4 mm Hg, so sank die Temperatur des festen CO auf  $-220,5^{\circ}$ . Bei schnellem Sinken des Druckes wurde es schneeartig, bei langsamerem kompakt und undurchsichtig. Ließ man aber den Druck hinreichend langsam abnehmen, so trat überhaupt kein Sieden ein, und dann wurde die feste Masse durchsichtig. Stieg dann der Druck wieder auf eine Atm., so wurde auch das CO wieder zu einer farblosen Flüssigkeit.

**5. Stickstoff. N.** Auch den N erhielt Cailletet<sup>3)</sup> 1877 in Form von Nebel auf drei Sekunden Dauer kondensiert, nachdem er ihn auf 200 Atm. bei  $-29^{\circ}$  komprimiert und dann entspannt hatte. Im Vereine mit Hautefeuille<sup>3)</sup> bestimmte er 1881 mit Hilfe von Kohlenensäure (vergl. p. 11) die Dichte des flüssigen N zu 0,37 bis 0,44 je nach der Temperatur ( $0^{\circ}$  und  $-23^{\circ}$ ) und dem angewandten Drucke (200 bis 300 Atm.); danach wäre das Atomvolumen 31,8. Schon 1878 hatte Dumas [nach Pictet<sup>6)</sup>] die Dichte zu 0,45 berechnet. Das kritische Volumen fand Sarrau<sup>1)</sup> 1882 zu 0,004603, die kritische Temperatur anfänglich zu  $-123,8^{\circ}$ , den kritischen Druck zu 42,1 Atm., beide Werte also zu hoch. Diese Werte hatte er nach der Clausius'schen Formel (p. 10) berechnet; eine 1890 von ihm selbst verbesserte Formel lieferte ihm die kritischen Daten  $-142^{\circ}$  und 32,91 Atm. Mit diesen Zahlenwerten stimmen die durch das Experiment gewonnenen ziemlich überein. 1883 erhielten Wroblewski und Olszewski<sup>1 u. 3)</sup> den N zuerst als statische Flüssigkeit, und zwar genau auf dieselbe Weise, wie das Kohlenoxyd. Der flüssige N war farblos und durchsichtig, zeigte auch einen deutlichen Meniskus. Im selben Jahre wollte ihn dann Wroblewski<sup>4)</sup> in der Form von Schnee, also fest, erhalten haben; doch ist das bei der getroffenen Versuchsanordnung nach Olszewski<sup>7)</sup> nicht möglich. Der erstgenannte dieser beiden Forscher<sup>9. 14. 15. 17. 18)</sup> fand die kritische Temperatur bei sinkendem Drucke gleich  $-146,35^{\circ}$ , den kritischen Druck gleich 32,5 Atm., bei steigendem Drucke war die Flüssigkeit eben noch bei 25 Atm. und  $-145,5^{\circ}$  sichtbar; der N siedete bei  $-193,1^{\circ}$  unter Atmosphärendruck und erstarrte bei  $-203^{\circ}$  und 60–70 mm Hg, seine Temperatur sank bei 42 mm Hg auf  $-206^{\circ}$ . Das Erstarren ging dabei in derselben Weise wie beim Kohlenoxyd vor sich. Die Dichte beim kritischen Punkte beträgt nach Wroblewski 0,44, beim Siedepunkte 0,83 und im Augenblicke des Erstarrens fast 0,9, das Atomvolumen danach 15,5, und wie der flüssige Sauerstoff ist auch flüssiger N ein Isolator für Elektrizität<sup>15)</sup>.

Nach Olszewski<sup>2. 7. 9. 12. 14. 21)</sup> ist die kritische Temperatur des N gleich  $-146^{\circ}$ , der kritische Druck 35 Atm., die Siedetemperatur  $-194,4^{\circ}$ , die Erstarrungstemperatur  $-214^{\circ}$  bei 60 mm Hg, und die Temperatur sinkt bei 4 mm Hg auf  $-225^{\circ}$ ; die Dichte beträgt beim Siedepunkte 0,859 bis 0,905 unter Drucken, die zwischen 739,7 und 748,0 mm Hg gelegen sind, durchschnittlich 0,885. Bei  $-225^{\circ}$  ist die ganze Masse des N fest und schneeartig. Festen N erhielt Olszewski<sup>22)</sup> auch dadurch, daß er Luft verflüssigte und den auf ihr lastenden Druck auf 10 mm Hg ermäßigte. Es schied sich dann aus der Luft ein Teil des Stickstoffs krystallinisch ab. Die von Dewar<sup>1. 11. 12)</sup> angegebenen kritischen Daten  $-146,0^{\circ}$  und 35 Atm. — stimmen mit denen von Olszewski überein; die Dichte beim kritischen Punkte ist 0,45 und beim Siedepunkte 0,890, das Atomvolumen bei dieser Temperatur also 16,6. Der Brechungsindex ist nach Liveing und Dewar<sup>2)</sup>  $n = 1,2053$  bei  $-190^{\circ}$ , und da die Dichte dann 0,89 ist, so ist  $(n-1) : d = 0,225$ , also die Atomrefraktion 3,153.

Als Thermometer diente bei Wroblewski wieder das Thermolement, Kupfer-Neusilber, bei Olszewski und Dewar das Wasserstoffthermometer.

**6. Atmosphärische Luft.** Schon Perkins (Thomsons Ann. of Phil. 1832. N. S. 6) will Luft flüssig erhalten haben; doch war man damals noch nicht im Stande, den dazu nötigen Grad von Kälte zu erzeugen. 1873 berechnete van der Waals die kritische Temperatur zu  $-158^{\circ}$ , den

kritischen Druck zu 14,5 Atm., beide Zahlen nur in erster Annäherung richtig. Erst Cailletet<sup>3 u. 4)</sup> erhielt 1877 die Luft flüssig, und zwar bei Anwendung von Methylchlorid in Form von Nebel; bei Benutzung von Stickstoffoxydul als Kühlmittel sah er sogar flüssige Fäden an den Wänden der Kondensationsröhre herablaufen. Das Gas war dabei wieder einem Drucke von 200 Atm. ausgesetzt. Als er beim Gebrauche des letztgenannten Kältemittels auf 310 Atm. komprimiert hatte und dann entspannte, gefror das Quecksilber, welches die zu komprimierende Luft absperrte, und seine Oberfläche bedeckte sich mit Reif; derselbe bestand nach Cailletets Ansicht aus gefrorener Luft. Mit Zahlen belegte Angaben liefern erst wieder die Versuche von Wroblewski<sup>9. 14. 15. 19)</sup>, Olszewski<sup>12. 14. 21. 32)</sup> und Dewar<sup>5. 13)</sup>. Da die Luft ein Gemisch von Gasen ist, so müssen die Vorgänge bei ihrer Kondensation den für Gasgemische üblichen entsprechen. In der That erblickte Wroblewski<sup>19)</sup> im Verlaufe der Verflüssigung zwei Menisken, von denen der untere die sauerstoffreichere Flüssigkeit von der darauf lagernden sauerstoffärmeren trennte; allmählich mischten sich beide Flüssigkeiten, d. h. der untere Meniskus verschwand. Da ferner N einen tieferen Siedepunkt als O hat, so mußte der N der flüssigen Luft stärker als der O verdampfen, und dieser Umstand mußte eine Änderung der Temperaturen während des Verlaufs einer Versuchsreihe bewirken: diese mußten wegen des großen Gehaltes der Luft an N anfänglich den entsprechenden des N nahe liegen, dann aber im Laufe einer Versuchsreihe sich immer mehr denen des O nähern. Daher fand Wroblewski die kritische Temperatur schwankend zwischen  $-143^{\circ}$  und  $-140,4^{\circ}$ , bei einem Drucke von 37,8 Atm., den Siedepunkt bei Atmosphärendruck durchschnittlich zu  $-192,2^{(7)}$ , aber noch stärker schwankend, beispielsweise während einer Versuchsreihe von  $-191,4$  bis auf  $-187,1^{\circ}$  steigend. Bei Drucken unter 1 Atm. stieg sogar die Siedetemperatur bald etwas an, bald sank sie wieder, je nachdem die flüssige Luft infolge ungleichmäßigen Verdampfens ihrer Bestandteile an O oder N reicher wurde. Es ließ sich daher auch die Dichte nicht mit Sicherheit bestimmen; bei  $-146,6^{\circ}$  und 45 Atm. fand Wroblewski<sup>19)</sup> sie gleich 0,59, während die Berechnung aus derjenigen des O und des N 0,6 ergibt. Ladenburg und Krügel stellten 1899 für diese Dichte  $d$  die Gleichung auf:  $d = 0,86 + 0,00289 \cdot x$ , wo  $x$  den Prozentgehalt der flüssigen Luft an O angiebt. Die Dichte der siedenden Luft (von 20,9% O) würde dann gleich 0,92 sein. Nach der Berechnung von Amagat<sup>2)</sup> ist sie bei 35,9 Atm. und  $-140,7^{\circ}$ , den kritischen Daten, gleich 0,344, nach Dewar<sup>13)</sup> beim Siedepunkte 0,910. Nach Olszewski beträgt der kritische Druck 39 Atm., die kritische Temperatur  $-140^{\circ}$  und die Siedetemperatur  $-191,4^{\circ}$ . Bei seinen Versuchen sank die Temperatur bei 100 mm Hg auf  $-205^{\circ}$ , hätte aber, wenn die Luft nicht während des Siedens stickstoffärmer geworden wäre,  $-210^{\circ}$  betragen müssen. Danach würde auch die bei 10 mm Hg erhaltene Temperatur von  $-220^{\circ}$  nicht die durch flüssige Luft herstellbare niedrigste sein. Bei diesem Kältegrade blieb die Luft noch flüssig; sie blieb es sogar noch, als der Druck auf 4 mm Hg sank; nur ein Teil des Stickstoffs fiel als schneearartige Masse herab. Jedenfalls verhinderte der große Gehalt der Luft an O ihr Gefrieren; die Angaben Dewars<sup>13)</sup>, nach denen er durch schnelles Verdampfen im Vakuum Luft bei  $-210^{\circ}$  als gallertartig feste Masse erhalten haben will, sind danach unzutreffend. Nach Olszewski<sup>32)</sup> war die von Dewar benutzte Luft nicht rein, sondern enthielt Kohlen säure.

Dewar bestimmte im Verein mit Liveing<sup>3)</sup> den Brechungsindex  $n = 1,2062$  bei  $-190^{\circ}$ , im Verein mit Fleming<sup>9)</sup> die Dielektricitätskonstante zu 1,495, die magnetische Suszeptibilität zu  $228 \cdot 10^{-6}$  und die Permeabilität, auf diejenige gasförmiger Luft bezogen, im Durchschnitt zu 1,00240 bei Primärströmen von etwa 37,5 Amp. Die Farbe der flüssigen Luft ist, nachdem sie durch Filtration mittelst gewöhnlichen Papierfilters von fester Kohlen säure gereinigt ist, blaßbläulich, in ungereinigtem Zustande von milchigem Aussehen; ihre spezifische Wärme wächst nach den Verflüssigungsversuchen von Linde<sup>1)</sup> mit dem Drucke, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist.

Die flüssige Luft ist, wie Wroblewski<sup>7)</sup> bereits 1884 vorher sagte, das Kühlmittel par excellence geworden; denn der Lindsche Apparat stellt jetzt flüssige Luft mit dem außerordentlich geringen Kostenaufwand von 10 Pf. pro kg her, so daß eine weitgehende Benutzung derselben ermöglicht ist. Außer als Kühlmittel findet sie, wie schon p. 13 gesagt ist, zur Herstellung von achtsigprozentigem Sauerstoff hauptsächlich Verwendung.

**7. Wasserstoff.** H. Der H ist im statischen Zustande erst 1898 durch Dewar<sup>16-19)</sup> flüssig erhalten worden. Gleichwohl war die Zahl derer, die sich um seine Verflüssigung bemüht haben, eine erhebliche. Man findet ein Verzeichnis aller dieser bis zum Jahre 1888 im Repert. d. Physik. 1888.

25. p. 265 u. folg. Cailletet<sup>8)</sup> glaubte bei Anwendung seines bekannten Verfahrens auch den H als ganz feinen Nebel wahrgenommen zu haben, war jedoch mit dieser Annahme im Irrtum, da die von ihm angewandte Temperatur ( $-29^{\circ}$ ) offenbar viel zu hoch war, als daß selbst beim Entspannen von 300 auf 1 Atm. Nebel von H hätte auftreten können. Pictet<sup>9)</sup> komprimierte H auf 652 Atm. bei  $-140^{\circ}$ . Beim Öffnen des Hahnes schoß ein 14 cm langer und 1,5 bis 2 cm dicker, dunkel stahlblauer Strahl hervor, wobei sich ein zischendes Geräusch und ein Prasseln wie beim Aufschlagen von Hagelkörnern auf den Erdboden hören ließ. Als beim selben Versuche der Abflughahn zum dritten Male geöffnet wurde, drang nichts mehr hervor. Pictet schloß daraus, daß der im Kondensationsrohr noch befindliche H fest geworden sei. Es kann aber schon der flüssige Strahl nicht reiner H gewesen sein; denn flüssiger H ist farblos. Ebenso wenig hat sich später die aus obigen Erscheinungen gefolgerte Ansicht Pictets bestätigt, daß H ein Metall sei. Wroblewski<sup>5. 6. 13. 17. 21)</sup> kühlt 1884 H mit siedendem O auf etwa  $-186^{\circ}$  ab unter gleichzeitiger Kompression auf 100 Atm. Als er auf 1 Atm. entspannte, nahm er ein Aufschäumen des H wahr. Kein besseres Resultat ergab sich, als er auf 180 bis 190 Atm. komprimierte und mittelst N auf etwa  $-200^{\circ}$  abkühlte. Ebenso erging es Olszewski<sup>1)</sup>, der durch siedende Luft die Temperatur auf etwa  $-220^{\circ}$  brachte; auch er erhielt erst bei plötzlichem Aufheben des Druckes ein kurzes Aufsieden des Wasserstoffs, und zwar war dieses Sieden beim Entspannen auf 1 Atm. so heftig, daß nicht einmal einzelne Flüssigkeitströpfchen wahrzunehmen waren; Olszewski entspannte daher auch nur auf 40 Atm. und konnte dann feststellen, daß flüssiger H farblos und durchsichtig, jedoch kein Metall ist. Wroblewski hat nach dem eben Gesagten wohl wenig mehr als eine Nebelbildung gesehen; er war auch selber sehr wenig durch die von ihm erlangten Resultate zufriedengestellt, sondern suchte in den nächsten Jahren durch Rechnung erst die Bedingungen zu ermitteln, unter denen H überhaupt in den flüssigen Zustand übergeführt werden könnte. Er<sup>21)</sup> fand so auf theoretischem Wege ziemlich richtig die kritische Temperatur zu  $-240,4^{\circ}$ , den kritischen Druck zu 13,3 Atm. Dagegen weichen die Berechnungen von Mills und Sarrau<sup>1)</sup> so beträchtlich ab, daß ich von einer zahlenmäßigen Angabe absehe. Die von Dumas [nach Pictet<sup>6)</sup>] 1878 zu 0,07 berechnete Dichte des flüssigen H entspricht dagegen der von Dewar<sup>17)</sup> durch das Experiment bestimmten genau. Von Cailletet und Hautefeuille<sup>2 u. 3)</sup> wurde dieselbe Größe zu 0,025 bis 0,033 je nach Temperatur ( $0^{\circ}$  oder  $-23^{\circ}$ ) und Druck (275 oder 300 Atm.) wieder mit Hilfe der Kohlenensäure (vergl. p. 11) bestimmt und daraus das Atomvolumen zu 3,03 erhalten. 1891 berechnete Olszewski<sup>26)</sup> den kritischen Druck zu 20 Atm. und fand diese Rechnung dann tatsächlich 1895 durch seine Versuche<sup>21)</sup> bestätigt. Doch erhielt er den H nur sehr kurze Zeit flüssig, konnte aber die kritische und die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck, erstere zu  $-234,5^{\circ}$ , letztere zu  $-243,5^{\circ}$ , bestimmen. Für richtiger hält Olszewski übrigens die Temperaturen  $-233^{\circ}$  und  $-243^{\circ}$ . Zum Messen der Temperatur benutzte er, da ein Wasserstoffthermometer nicht mehr anwendbar erschien, ein Platin-Widerstandsthermometer. Im selben Jahre berechnete Natanson aus der Zustandsgleichung des H dessen kritische Temperatur zu  $-234^{\circ}$ , die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck zu  $-244^{\circ}$ . Am 10. Mai 1898 endlich gelang es Dewar<sup>16-18. 25)</sup>, den H wirklich als statische Flüssigkeit zu erhalten; dagegen sind seine früheren Versuche<sup>6. 13)</sup> gleichfalls als mißlungen anzusehen. Bei seinen letzten Experimenten konnte er etwa 250 cm<sup>3</sup> flüssigen H in seinen doppelwandigen Glasgefäßen, von denen mehrere in einander gesetzt waren, auffangen. Der H zeigte sich als klare, durchsichtige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Ihren Siedepunkt bestimmte Dewar<sup>17)</sup> mit einem Platin-Widerstandsthermometer zu  $-238^{\circ}$ , die kritische Temperatur zu  $-223^{\circ}$ , den kritischen Druck als nicht über 15 Atm. gelegen. Mit einem Rhodium-Platin-Thermometer<sup>24)</sup> gemessen ergab sich die Siedetemperatur zu  $-246^{\circ}$ , mit einem Gasthermometer, das statt Luft verdünnten H enthielt, zu  $-252^{\circ}$ .\*) Später gab Dewar<sup>27)</sup> die kritische Temperatur zu  $-244^{\circ}$  bis  $-243^{\circ}$  an. Im August 1899 gelang es ihm<sup>27)</sup>, den H in den festen Zustand überzuführen. Er erhielt dieses Gas bei 35 mm Hg als weißen Schaum oder bei 25 mm Hg als eine Masse, die durchsichtigem Eise ähnlich war. Zum Kühlen benutzte er flüssigen H, den er im Vakuum verdampfen ließ. Der feste H schmolz bei etwa  $16,7^{\circ}$  über dem absoluten Nullpunkte, also bei  $-256,3^{\circ}$  C., wobei die Temperatur wieder mit dem eben erwähnten Wasserstoffthermometer gemessen wurde, und einem Drucke von 55 mm Hg. Bei dieser Gelegenheit bestimmte Dewar noch

\*) G. Dickson hat die Angaben eines Platinthermometers zwischen  $+1000^{\circ}$  und  $-257^{\circ}$  mit denen eines Luftthermometers verglichen und in letztere umgerechnet.

einmal die Dichte des flüssigen H und fand als größten Wert 0,086; bei dieser Dichte stand der H kurz vor dem Festwerden. Es gelang aber nicht, das spezifische Gewicht des festen H festzustellen. Der flüssige H ist also die leichteste von allen bisher bekannten Flüssigkeiten. Ein Absorptionsspektrum besitzt sie nicht. Dadurch wird die Angabe Dszewskis, nach der H kein Metall ist, bestätigt. Aus der Dichte ergibt sich das Atomvolumen beim Siedepunkte zu 14,3. Die spezifische Wärme des flüssigen H ist etwa 6,4. Man würde durch Verdampfen von festem H eine Temperatur von  $-258^{\circ}$  bis  $-259^{\circ}$  erreichen.

Eine geniale Anwendung seitens Dewars hat der flüssige H zur Erzeugung hoher Vakua gefunden; der Druck des verdünnten Gases in dem luftleer gemachten Gefäße beträgt nur noch 0,0000001 Atm., ist also gleich demjenigen des Quecksilberdampfes im Torricellischen Vakuum.

**8. Ozon.**  $O_3$ . Gautefeuille und Chappuis<sup>1-3)</sup> erhielten 1880, als sie ozonisierten Sauerstoff im Cailletetschen Kompressionsapparate kondensierten, bei Abkühlung auf  $-23^{\circ}$  und Entspannung von 75 auf 1 Atm., bläulichen Nebel als Zeichen einer Kondensation von  $O_3$ , wirklich flüssiges  $O_3$  aber erst, als sie die Abkühlung auf  $-88^{\circ}$  brachten und ein Gemisch von Kohlensäure, O und  $O_3$  auf 200 Atm. komprimierten. Es ergab sich als Produkt bei der Entspannung eine blaßblaue Flüssigkeit, deren Färbung durch  $O_3$  veranlaßt war. Drückten sie anfänglich 10%, später (1882) 50%  $O_3$  haltenden O auf 125 Atm. zusammen und kühlten auf  $-102,5^{\circ}$  ab, so erhielten sie beim Entspannen auf 75 Atm. Ozon in indigoblauen, fast schwarzen Tropfen, die fast 30 Minuten in diesem Zustand verharrten; das beim Verdunsten sich bildende Gas wurde aber sofort wieder farblos. Nach Dszewski<sup>20)</sup>, der mittelst siedenden Sauerstoffs, also auf  $-181,4^{\circ}$ , abkühlte, liegt der Siedepunkt des  $O_3$  bei etwa  $-106^{\circ}$ ; das flüssige Ozon ist in ganz dünnen Schichten dunkelblau und durchsichtig, in dickeren Schichten fast undurchsichtig; es in den festen Zustand überzuführen, gelang nicht. Ließ man das flüssige Ozon in geschlossener Röhre verdampfen, so blieb das sich bildende Gas blau. Das flüssige  $O_3$  darf nicht mit leicht brennbaren Stoffen (z. B. Äthylen) in Berührung kommen, da es leicht explodiert. Das erfuhr 1898 Ladenburg<sup>1)</sup>, der 86,18% Ozon haltenden O in schwarzblaue, undurchsichtige Flüssigkeit überführte. Als er dessen Siedepunkt mittelst eines Eisen-Konstantan-Elementes bestimmen wollte und deswegen die Temperatur ansteigen ließ, trat bei  $-125^{\circ}$  eine heftige Explosion ein und zertrümmerte den Apparat.

Den Siedepunkt des Ozons fand im selben Jahre Troost gleich  $-119^{\circ}$ , wobei die Temperatur wieder mit einem Eisen-Konstantan-Elemente festgestellt wurde.

Schließlich sei bemerkt, daß Liveing und Dewar<sup>2)</sup> schon 1892 die leichte Löslichkeit von Ozon durch flüssigen O nachgewiesen haben.

**9. Argon.** A. Das 1894 von Rayleigh und Ramsay entdeckte A wurde von Dszewski<sup>28)</sup> zu Anfang des Jahres 1895 der Verflüssigung unterzogen. Als Resultat ergab sich die kritische Temperatur im Mittel zu  $-121^{\circ}C$ , der kritische Druck zu 50,6 Atm., der Siedepunkt bei Atmosphärendruck zu  $-186,9^{\circ}$ , der Schmelzpunkt des erstarrten A zu  $-189,6^{\circ}$ , die Dichte beim Siedepunkte zu ungefähr 1,5. Im festen Zustande ist A eine kristallinische, weiße, eisähnliche Masse, im flüssigen Zustande farblos.

**10. Helium.** He. Das 1895 auch als Bestandteil irdischer Mineralien von Ramsay nachgewiesene He wurde 1896 von Dszewski<sup>32)</sup> zwecks Verflüssigung in einem Cailletetschen Apparate einem Drucke von 125 Atm. und einer Abkühlung mittelst siedenden Sauerstoffs auf  $-210^{\circ}$ , dann mittelst siedender Luft sogar auf  $-220^{\circ}$  bei 140 Atm. Druck ausgesetzt und dann eine Entspannung vorgenommen. Aber selbst bei Verminderung des Druckes auf eine Atm. war keine Spur einer Verflüssigung wahrzunehmen, obgleich die einer solchen Druckabnahme entsprechende Temperatur sich auf  $-263,9^{\circ}$  berechnete. Die Siedetemperatur des He würde also unter  $-264^{\circ}$  liegen und dieses wäre unter den bekannten Gasen das permanenteste, würde sich also vorzüglich zum Messen sehr tiefer Temperaturen eignen. Dszewski hatte nur 140  $cm^3$  He, die ihm Ramsay übersandt hatte, zur Verfügung; mit einer größeren Menge würde er seiner Ansicht nach die Zustandsänderung des Gases herbeigeführt haben. 1898 will Dewar<sup>17)</sup> das He durch bloßes Eintauchen einer damit gefüllten Glasröhre in siedenden H flüssig erhalten haben. Danach wäre dann die Siedetemperatur von He nahezu gleich derjenigen des H, aber höher gelegen, H also noch immer das permanenteste

Gas. Nun stehen Dewar allerdings Apparate zur Verfügung, wie keinem anderen auf dem Gebiete der Gasverflüssigung arbeitenden Experimentator; da sich aber bezüglich der anderen permanenten Gase die Angaben Olszewskis immer als die richtigsten erwiesen haben, so darf man wohl auch beim He seinen Resultaten so lange das meiste Vertrauen schenken, als nicht durch wiederholte Experimente ihre Unrichtigkeit nachgewiesen ist. Dazu stimmt denn auch die Angabe einer von Dewar 1899 an die Pariser Akademie gerichteten Depesche (Ntw. Ndsch. 1899. 14. p. 492), nach welcher das reine He seinen Zustand ändert, wenn es einem Drucke von 8 Atm. ausgesetzt und mit festem H, also auf etwa  $-259^{\circ}$  abgekühlt wird.

**11. Fluor. F.** Das F kommt in freiem Zustande kaum vor. Es wurde 1897 von Moissan aus Fluorkalium und Fluorwasserstoff hergestellt und nach Reinigung von den Dämpfen der Flußsäure in ein durch flüssigen O auf  $-183^{\circ}$  abgekühltes Glasgefäß geleitet [S. Moissan u. J. Dewar<sup>1)</sup>]; man durfte ein Glasgefäß benutzen, da völlig reines F reines Glas nicht angreift. Als infolge Evakuierens die Temperatur des O auf  $-185^{\circ}$  gesunken war, kondensierte sich das F zu einer klaren, gelblichen, sehr beweglichen Flüssigkeit. Sein Siedepunkt wurde zu  $-187^{\circ}$  bestimmt, der kritische Druck zu 40 Atm., die kritische Temperatur zu  $-120^{\circ}$ , die Dichte bei dieser Temperatur zu 1,14. Bei  $-210^{\circ}$  wurde F noch nicht fest; es zeigte keine magnetischen Eigenschaften und kein Absorptionsspektrum, selbst nicht in einer 1 cm dicken Schicht; mit flüssigem O und flüssiger Luft mischte es sich in jedem Verhältnis. In einer Kapillarröhre, in welcher Wasser auf 22 mm stieg, erhob es sich nur zu einer Höhe von 3,5 mm. Von anderen Elementen unterschied es sich dadurch, daß es selbst bei sehr tiefen Temperaturen nicht vollständig reaktionslos war. Bei etwa  $-180^{\circ}$  zer setzte es noch Benzin und Terpentinöl unter Feuererscheinung und griff letzteres sogar noch bei  $-210^{\circ}$  an. Bei derselben Temperatur entzündete es H und entzog diesen allen Wasserstoffverbindungen. Wurde flüssiges F in eine Glasröhre eingeschmolzen, so blieb es ungefährlich, so lange es von flüssiger Luft umgeben war. Wurde es herausgenommen, erwärmte es sich, wirkte dann auf das Glas, und es trat eine heftige Explosion ein und zertrümmerte die Röhre. Nach dem Gesagten ist F also selbst in flüssigem Zustande noch ein höchst gefährlicher Körper. Um vollständig reines F zu erhalten, bedient man sich jetzt nach Moissan der Kryochemie, d. h. man trennt die Flußsäure, die schon bei  $-92^{\circ}$  erstarrt, von dem erst bei  $-187^{\circ}$  siedenden Fluor mittelst der Kälte.

**12. Krypton, Neon, Metargon.** Alles, was über die Kondensation dieser drei Gase zu sagen ist, enthält die Geschichte ihrer Entdeckung. Von 750 cm<sup>3</sup> flüssiger Luft ließen Ramsay und Travers<sup>1)</sup> 740 cm<sup>3</sup> verdunsten. Das aus den restierenden 10 cm<sup>3</sup> sich entwickelnde Gas wurde von O und N gereinigt und zeigte dann ein besonderes Spektrum. Es erhielt den Namen Krypton. Dasselbe ist weniger leicht flüchtig als O, N und A und bei der Temperatur der siedenden Luft wahrscheinlich flüssig.

Als dann die beiden genannten Forscher<sup>2)</sup> zu dem Zwecke, etwaige weitere Bestandteile der Luft nachzuweisen, A verflüssigten, erhielten sie neben dem flüssigen Argon einen festen Körper. Diesen ließen sie verdunsten und fingen die sich bildenden Gase in zwei Teilen auf. Beide Teile wiesen ein besonderes Spektrum auf, waren also bisher noch unbekannt gewesen und erhielten die Bezeichnungen Neon und Metargon. Das Neon ist der flüchtigere Bestandteil: es ist weniger flüchtig als Argon und in stärkerem Grade flüchtig als Metargon. Das letztere ist dem Argon sehr ähnlich, doch nicht, wie von anderer Seite behauptet wurde, mit ihm identisch.

Außer den von mir behandelten sogenannten permanenten Gasen sind dann in den letzten Jahren noch einige andere bekannt geworden, wenn auch nicht viel näher als ihrem Namen nach. Von dem durch den Amerikaner Brush aufgefundenen Aetherion ist die Existenz allerdings sehr zweifelhaft. Das von Lockyer in der Sonnenkorona entdeckte Coronium scheint aber auch auf der Erde vorhanden zu sein; wenigstens hat Rasini im Spektrum der Besugase die Linien des Coroniums wahrgenommen. Voraussichtlich werden auch die anderen beiden Gase der Corona, das Aurorium und Nebulum auf der Erde aufgefunden werden. Sobald das der Fall ist und alle drei in genügender Menge erhalten sind, wird auch ihre Kondensation aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf sich warten lassen.

Eine Fülle von Errungenschaften hat uns das letzte Jahrhundert, wie auf den meisten anderen Gebieten der Naturwissenschaften, so auch auf dem der Gasverflüssigung gebracht. Noch am Ende des 18. Jahrhunderts äußerte Lavoisier (cit. nach C. R. 1877. 85. p. 1212).

Si la terre se trouvait tout à coup placée dans des régions très froides, par exemple de Jupiter et de Saturne, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers, et probablement le plus grand nombre des liquides que nous connaissons, se transformeraient en montagnes solides . . . . .

L'air dans cette supposition, ou du moins une partie des substances aériformes qui le composent, cesserait sans doute d'exister dans l'état de fluide invisible, faute d'un degré de chaleur suffisant: il reviendrait donc à l'état de liquidité, et ce changement produirait de nouveaux liquides dont nous n'avons aucune idée.

Was Lavoisier nach einem anderen Weltenschauplatz verlegte, die Verflüssigung der Luft und der anderen Gase, ist auf unserer Erde verwirklicht. Man hat sie fast alle in den flüssigen, zum Teil sogar in den festen Zustand übergeführt und kann sie verhältnismäßig lange in demselben erhalten. Es giebt also in Wirklichkeit permanente Gase im eigentlichen Sinne überhaupt nicht. Wenn ich daher diese Bezeichnung mehrfach gebraucht und sogar im Titel dieser Arbeit verwandt habe, so geschah es, weil ich durch einen möglichst kurzen Ausdruck eine scharfe Grenze zwischen den Gasen, die mit einfachen Mitteln kondensiert werden können, und denen, deren Verflüssigung beträchtliche Schwierigkeiten verursacht hat, ziehen wollte. Eine Berechtigung zum Gebrauche jener Bezeichnung giebt mir außerdem der Umstand, daß dieselbe auch jetzt noch in wissenschaftlichen Arbeiten vielfach benutzt wird. Ich hätte nun gerne noch einen kurzen Abriss der Errungenschaften gegeben, die uns durch Anwendung der flüssigen Gase auf verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaft geworden sind. Aus Mangel an Raum sehe ich mich aber genötigt, darauf zu verzichten. Jedoch führe ich in dem Verzeichnis der von mir benutzten Litteratur die bezüglichen Abhandlungen, und zwar mit vollem Titel, an, indem ich glaube, dadurch diesem oder jenem meiner Herrn Kollegen einen Dienst zu erweisen.

