

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Ausdehnung der Flüssigkeiten

urn:nbn:at:at-ubi:2-7843

dieselbe liegt also innerhalb des stumpfen Winkels $poh' = 116^{\circ} 7'$ und bildet mit p den Winkel 18° 48'.

Ebenso wie der Feldspath verhalten sich der Epidot und der Augit; auch hier liegt die zweite Axe innerhalb des stumpfen Winkels $p \circ h'$. Beim Azurit und Gyps liegt hingegen die zweite Axe innerhalb des spitzen Winkels $p \circ h''$; dabei ist hier der Winkel der zweiten Axe mit p durch ein negatives Vorzeichen bezeichnet. Die von FIZEAU erhaltenen Resultate waren:

Ausdehnungscoëfficienten	Epidot	Augit
der ersten Axe	0.0000091326	0.000013856
der zweiten Axe	33400	2730
der dritten Axe	108600	7910
Winkel der zweiten Axe mit p	34° 8'	53°37'
Winkel poh' des Krystalles	115° 27′	106° 1'

Ausdehnungscoëfficienten	Azurit von Chessy	Gyps von Montmartre
der ersten Axe	0.000012589	0.000041634
der zweiten Axe	20810	1570
der dritten Axe	- 00980	29330
Winkel der zweiten Axe mit p .	-29° 3'	$-15^{\circ} 2'$
Winkel poh' des Krystalles .	92° 21′	113' 46'

A. WINKELMANN.

Ausdehnung der Flüssigkeiten.

I. Methoden.

Da die Flüssigkeiten keine selbständige Gestalt haben, kann nur die Volumenausdehnung bestimmt werden. Der Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeiten ist daher immer der cubische.

Die Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung sind zweierlei Art. Erstens wird die scheinbare Ausdehnung in Gefässen beobachtet, deren cubischer Ausdehnungscoöfficient bekannt ist, und daraus die wahre Ausdehnung berechnet. Zweitens wird die Ausdehnung unabhängig von der Ausdehnung der Gefässe ermittelt, indem man den Satz zu Hilfe nimmt, dass in communicirenden Röhren zwei Flüssigkeitssäulen sich das Gleichgewicht halten, wenn ihre Höhen sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten der Flüssigkeiten verhalten.

Nach der ersten Methode sind besonders von KOPP¹) zahlreiche Beobachtungen durchgeführt; die von demselben angewandten Apparate werden Dilatometer genannt. Diese bestehen aus einer calibrirten Glasröhre, an welche ein kugelförmiges Gefäss angeschmolzen ist. Das Volumen des Gefässes bis zur Theilung und das Volumen der Röhre ist zunächst zu bestimmen.

Es sei das Volumen des Gefässes bis zur Theilung bei 0° gleich Φ_0 , """""""""" zwischen zwei Theilstrichen """" "" φ_0 ,

", ", der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases gleich x.

1) KOPP, LIEB. Ann. 94, pag. 257. 1855.

Bei 0° stehe die Flüssigkeit bis zum Theilstrich n_0 ,

,, t^o ,, ,, ,, ,, ,, ni ,, dann ist das wahre Volumen der Flüssigkeit

bei 0° $V_0 = \Phi_0 + n_0 \cdot \varphi_0$,

$$,, t^{\circ} \quad V_t = (\Phi_0 + n_t \cdot \varphi_0)(1 + \varkappa \cdot t).$$

Daher ist die Volumvergrösserung der Flüssigkeit

$$v_t - V_0 = (n_t - n_0)\varphi_0 + (\Phi_0 + n_t \cdot \varphi_0) \mathbf{x} \cdot t.$$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficieut der Flüssigkeit zwischen 0° und t° ist

$$\beta_0, t = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot t}$$

und kann nach den obigen Werthen berechnet werden.

Ist für verschiedene Temperaturen das Volumen der Flüssigkeit bestimmt, so kann dasselbe als Function der Temperatur durch eine Gleichung von der Form $V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$

dargestellt werden, wenn man das Volumen bei 0° gleich 1 setzt. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient bei t° wird dann

$$\beta_0, t = a + bt + ct^2$$

und der wahre Ausdehnungscoëfficient bei t° wird

$$\alpha_t = a + 2bt + 3ct^2.$$

Während bei Benutzung des Dilatometers das Gewicht der Flüssigkeit, deren Ausdehnung untersucht wird, constant bleibt und die scheinbare Ausdehnung direkt abgelesen wird, wird bei Verwendung von Gewichtsthermometern oder Pyknometern bei jeder Temperaturbestimmung ein Theil der Flüssigkeit entfernt und die scheinbare Ausdehnung durch eine jedesmalige Wägung bestimmt.

Enthält bei 0° das Pyknometer P_0 gr Flüssigkeit, bei t° aber P_t gr, so ist $P_0 = \Phi_0 \cdot s_0; \qquad P_t = \Phi_t \cdot s_t,$

wenn Φ_0 resp. Φ_t das Volumen des Pyknometers bei 0° resp. t° bezeichnet und s_0 resp. s_t das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0 resp. t° darstellt. Ist das Volumen der gesammten Flüssigkeit bei 0° gleich V_0 , bei t° gleich V_t , so ist

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{s_0}{s_t}$$

und daher

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{P_0}{P_t} \cdot \frac{\Phi_t}{\Phi_0} = \frac{P_0}{P_t} (1 + \varkappa t),$$

wenn x den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Gefässes bezeichnet.

Die zweite Art der Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten ist, wie erwähnt, unabhängig von der Ausdehnung des Gefässes. Wird in einem System communicirender Röhren die eine auf der constanten Temperatur 0° gehalten, die andere der Temperatur t ausgesetzt, so wird die Flüssigkeit in beiden Röhren eine verschiedene Höhe haben, nämlich h_0 und h_t . Es ist dabei, wenn s_0 und s, das specifische Gewicht der Flüssigkeit bezeichnet

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{s_0}{s_t} = \frac{V_t}{V_0}.$$

Das Volumverhältniss ist also direkt gleich dem Höhenverhältniss. Aus dem letzteren ergiebt sich dann in der angegebenen Weise der Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeit.

II. Ausdehnung des Quecksilbers.

Da die genaue Kenntniss der Ausdehnung des Quecksilbers wegen vielfacher Anwendungen von grosser Bedeutung ist, hat man diese Ausdehnung häufig WINKELMANN, Physik. II. 2. 6

untersucht. Die älteren Versuche mit Gefässen ausgeführt, lieferten wenig übereinstimmende Resultate; so erhielt FAHRENHEIT für das Volumen bei 100° 1·0161, während LAVOISIER und LA PLACE 1·0175 fanden, das Volumen bei 0° gleich 1 gesetzt. Genauere Versuche wurden von DULONG und PETIT¹) angestellt und zwar nach der Methode mit communicirenden Röhren, um sich von der Ausdehnung des Glases unabhängig zu machen. Da diese Versuche indess noch Fehlerquellen enthielten, die REGNAULT bei seinen nach dem gleichen Princip angestellten Versuchen werden.

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers nach Dulong und PETIT

zwischen 0° und 100° ist = $\beta_{0,100} = 0.0001802$ " 0° " 200° ist = $\beta_{0,200} = 1843$ " 0° " 300° ist = $\beta_{0,300} = 1887$,

wenn die Temperaturen mit dem Luftthermometer gemessen werden.

Die erste von REGNAULT benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 510 schematisch abgebildet. Die warme Quecksilbersäule AB ist durch ein horizon-



tales Rohr CD mit der kalten Säule A'B'oben verbunden. An dem unteren Theile der Röhre AB befindet sich das horizontale Rohr EF, ebenso GJ an A'B'. Von den Enden F und G gehen zwei vertikale Glasröhren aus, die oben sich vereinigen zur Röhre K. Das Quecksilber im Apparat wird durch einen Druck im Gleichgewicht gehalten, welcher durch die comprimirte Luft eines Behälters, der mit K in Verbindung steht, erzeugt wird und auf die Quecksilbersäule hund h' lastet. Die Röhre AB war von einem Oelbade umgeben; das Oel wurde durch eine Rührvorrichtung bewegt, um überall die gleiche Temperatur zu erzielen. Letztere

wurde durch ein Luftthermometer mit langem Gefäss gemessen. Die Säulen h und h' wurden durch fliessendes Wasser auf gleicher Temperatur gehalten, sodass der Einfluss der Capillarität in beiden der gleiche war. Die Röhre A'B' war zu lang, um derselben durch Eis die Temperatur 0° zu geben; es wurde desshalb fliessendes Wasser constanter Temperatur angewandt.

Aus den Höhenmessungen ergiebt sich leicht die Gleichung, die die Gleichgewichtsbedingung ausdrückt.

> Ist die Temperatur von AB gleich T, $,, A'B' ,, \vartheta,$,, " h und h' gleich t, ,, " ist die Höhe ab gleich H, a'b' ,, H'; " 22 ist die Dichtigkeit des Quecksilbers bei T° gleich D_{7} , ,, ϑ° ,, t° $D_{\vartheta},$,, ,, " ,,, D_t ,, ,, " ,,

so hat man

 $H \cdot D_T - h \cdot D_t = H' D_{\vartheta} - h' D_t$

1) DULONG u. PETIT, Ann. de chim. et de phys. 7, pag. 127. 1818.

82

(1)

Ausdehnung des Quecksilbers; Versuche von REGNAULT.

Bezeichnet man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0° und T^{0} mit $\beta_{0,T}$, so ist

$$D_T = \frac{D_0}{1 + \beta_{0,T} \cdot T}.$$

Daher wird

$$\frac{H \cdot D_0}{1 + \beta_0, T \cdot T} - \frac{h \cdot D_0}{1 + \beta_0, t \cdot t} = \frac{H' D_0}{1 + \beta_0, \vartheta} - \frac{h' \cdot D_0}{1 + \beta_0, t \cdot t}$$
(2)

Hieraus folgt

$$1 + T \cdot \beta_{0,T} = \frac{H}{H' \frac{1}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} - (h' - h) \frac{1}{1 + t\beta_{0,t}}}.$$
(3)

Statt dieses Werthes berechnete REGNAULT den Werth $T \cdot \beta_0$, 7

$$T \cdot \beta_{0,T} = \frac{H - \frac{H'}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} + [h' - h(1 + T \cdot \beta_{0,T})] \frac{1}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}}{\frac{H'}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} - \frac{h'}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}}$$
(3a)

in welchen auf der rechten Seite die Coëfficienten $\beta_{0,\vartheta}$; $\beta_{0,\ell}$ und $\beta_{0,T}$ eingehen. Um die Berechnung auszuführen, wandte REGNAULT die Methode der successiven

Approximationen an, d. h. er setzte zunächst für die zuletzt genannten Grössen Werthe ein, welche von DULONG und PETIT erhalten waren und gewann so für eine Reihe von Temperaturen $T_1, T_2, T_3...$ nach Gleichung (3 a) die mittleren Ausdehnungscoëfficienten β_0, T_1 ; $\beta_0, T_2 \ldots$ Die so erhaltenen Werthe benutzte REGNAULT, um auf der rechten Seite der Gleichung (3 a) die trüheren Werthe durch genauere zu ersetzen und führte dann die Berechnung von neuem durch.

Die zweite von REGNAULT benutzte Methode unterschied sich

von der eben besprochenen nur dadurch, dass das Verbindungsrohr der Quecksilbersäulen an dem unteren Theile (wie auch bei DULONG und PETIT) angebracht war und die Ablesung oben ausgeführt wurde. Die Fig. 511 giebt das Schema des Apparates. Die Röhren EF und JG sind horizontal; die untere Röhre CC', D'D besteht aus drei Theilen, von denen der mittlere C'D' genügend biegsam ist, um der Ausdehnung der eisernen Röhre AB nachzugeben. Verlängert man die Axen der horizontalen Röhre CC' bis a'', so möge der Abstand a'a'' mit h''bezeichnet werden. Behält man im Uebrigen die früher gebrauchten Bezeichnungen bei, so erhält man aus der Gleichheit der Drucke, welche beiderseits von den Quecksilbersäulen auf die horizontale Schicht aa'' ausgeübt werden, folgende Gleichung

$$H \cdot D_T + h \cdot D_t = H' D_{\vartheta} + h' D_t + h'' D_t.$$

Es ist bei dieser Gleichung vorausgesetzt, dass der Theil C'D' auch die Temperatur t habe, wie es wirklich der Fall war. Führt man die Ausdehnungscoëfficienten ein, so erhält man Ausdehnung der Flüssigkeiten.

$$1 + T \cdot \beta_{0,T} = \frac{H}{\frac{H'}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} - \frac{h - h' - h''}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}}$$
(4)

Die zweite Versuchsreihe hat REGNAULT nach der Gleichung (4) berechnet.

Die Beobachtungen erstrecken sich bis zur Temperatur 299·19°. REGNAULT stellte die Beobachtungen zunächst graphisch dar und wählte dann zwei Werthe, um aus diesen die Constanten der Formel

 $\beta_0, T \cdot T = a \cdot T + b \cdot T^2$

zu berechnen. Die beiden Werthe waren

 $\beta_{0,150} \cdot 150 = 0.027419; \quad \beta_{0,300} \cdot 300 = 0.055973.$

Damit wird

a = 0.00017905; b = 0.0000000252.

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und T wird

$$\beta_{0, T} = a + b \cdot T.$$

Der wahre Ausdehnungscoëfficient bei der Temperatur I ist daher

$$a, \mathbf{T} = a + 2b \cdot T$$

Es mögen zunächst nur drei Werthe, die nach der Formel berechnet sind, angegeben werden.

Mittlere Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers nach

β0,100	Regnault 0.0001815	Dulong u. Petit 0.0001802
β0,200	1840	1843
β0,300	1866	1887.

Nach REGNAULT wächst der Ausdehnungscoöfficient langsamer mit der Temperatur als nach Dulong und PETIT.

Gegen die Bestimmung der REGNAULT'schen Ausdehnungscoëfficienten hat J. BOSSCHA¹) drei Einwände erhoben, von denen zwei als richtig anerkannt werden müssen.

Der erste Einwand bezieht sich auf die Art der Berechnung, die REGNAULT bei Ableitung seiner Formel angewandt hat. Die Formel ist, wie schon erwähnt, durch die zwei mittleren Ausdehnungscoëfficienten $\beta_{0,150}$ mit $\beta_{0,300}$ berechnet. Da auf die Grösse dieser Werthe nur jene Beobachtungen eingewirkt haben, die in der Nähe von 150° und 300° gemacht sind, so ist die Bemerkung Bosscha's berechtigt, dass die Formel nicht die sämmtlichen Versuche gleichmässig berücksichtigt. Ferner hat REGNAULT aus seinen Beobachtungen Grössen abgeleitet, die nicht als das direkte Resultat der Beobachtungen angesehen werden können. Da die eine Quecksilbersäule nicht die Temperatur 0°, sondern die Temperatur ϑ° hat, so liefern die Versuche auch nicht den Ausdehnungscoëfficienten von 0° bis *T*, der von REGNAULT direkt berechnet wurde. Das unmittelbare Resultat der Versuche ist vielmehr das Verhältniss der Dichtigkeiten des Quecksilbers bei *T*° und ϑ° ; dieses Verhältniss ist

$$\frac{1+T\cdot\beta_{0,\mathrm{T}}}{1+\vartheta\cdot\beta_{0,\vartheta}}=A.$$

Man erhält aus Gleichung (3) für die erste Versuchsmethode

$$\frac{1+T\cdot\beta_{0,\mathrm{T}}}{1+\vartheta\cdot\beta_{0,\vartheta}} = \frac{H}{H'-(h'-h)\frac{1+\vartheta\cdot\beta_{0,\vartheta}}{1+t\cdot\beta_{0,t}}}$$
(3b)

und aus Gleichung (4) für die zweite Versuchsmethode

¹) Bosscha, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 276. 1871. – Vergl. auch Wüllner, Pogg. Ann. 153, pag. 440. 1874.

Ausdehnung des Quecksilbers; Berechnung der REGNAULT'schen Versuche durch Bosscha. 85

$$\frac{1+T\cdot\beta_0, T}{1+\vartheta\cdot\beta_0, \vartheta} = \frac{H}{H'-(h-h'-h'')\frac{1+\vartheta\cdot\beta_0, \vartheta}{1+t\cdot\beta_0, t}}$$
(4a)

Die beiden Ausdrücke unterscheiden sich wesentlich von den früheren dadurch, dass die Unsicherheit in den Werthen

 $(1 + \vartheta \cdot \beta_0, \vartheta)$ und $(1 + t \cdot \beta_0, t)$

einen viel geringeren Einfluss auf die gesuchte Grösse ausübt als früher. Während nämlich früher eine Quecksilbersäule von der Höhe H = 1500 mm durch den Coëfficienten β_0, ϑ zu reduciren war, ist jetzt nur mehr eine solche von etwa 70 mm durch denselben zu reduciren. Da die Differenz $(t - \vartheta)$ nicht grösser als 8° ist, so kann man $\beta_0, \vartheta = \beta_0, \iota$ setzen und hierfür den DULONG-PETIT'schen Werth einführen.

Setzt man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers

$$\beta_0, \mathbf{T} = a + b \cdot \mathbf{I} + c \cdot \mathbf{T}^2, \tag{5}$$

so ist die aus dem Versuch sich ergebende Grösse A

$$A = \frac{1 + a \cdot T + b \cdot T^2 + c T^3}{1 + a \vartheta + b \cdot \vartheta^2 + c \vartheta^3}$$

und daher

 $A - 1 = a \left(T - A \cdot \vartheta \right) + b \left(T^2 - A \cdot \vartheta^2 \right) + c \left(T^3 - A \cdot \vartheta^3 \right).$

Die Coëfficienten a, b, c lassen sich unter Berücksichtigung der sämmtlichen Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate ableiten.

Der zweite Einwand Bosscha's bezieht sich auf die Höhenmessung der kalten und warmen Quecksilbersäule. REGNAUAT hat als Enden der zu messenden Höhe die Axen der horizontalen Röhren angesehen; an der so bestimmten Höhe hat dann REGNAULT eine Correction angebracht, indem er voraussetzte, dass die Endpunkte der sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen die Ebene sei, welche durch die untere Kante des horizontalen Verbindungskanals gelegt ist. Bosscha weist nach, dass die Axen in der That als die Enden der Säule zu betrachten sind und dass deshalb die Correction REGNAULT's fortzulassen ist.

Der letzte Einwand Bosscha's betrifft die Temperaturbestimmung durch Quecksilberthermometer. Die Auffassung Bosscha's, dass die Angaben des Quecksilberthermometers von REGNAULT nicht auf das Luftthermometer reducirt seien, ist unrichtig und somit dieser Einwand hinfällig.¹)

BOSSCHA hat zur Berechnung der REGNAULT'schen Versuche nicht eine Gleichung der gewöhnlichen Form (wie Gleichung 5) angewandt, sondern auf Grund der Hypothese, dass die Volumzunahme dV für den Temperaturzuwachs von t auf (t + dt) dem Volumen V_t proportional sei, die Gleichung

$$dV_t = a \cdot V_t \cdot dt$$

aufgestellt, wo a eine Constante bezeichnet.

Hieraus folgt

$$V_t = V_0 e^{at},$$

(6)

wenn V_0 das Volumen bei 0° bezeichnet.

Hiernach wird der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und
$$T^{\circ}$$

$$\beta_{0,T} = \frac{V_{T} = V_{0}}{V_{0} \cdot T} = (e^{aT} = 1) \frac{1}{T}.$$

Der wahre Ausdehnungscoëfficient bei T° ergiebt sich aus

$$\int_{0}^{1} \alpha_{\mathrm{T}} \cdot dT = \beta_{0,\mathrm{T}} \cdot T,$$
$$\alpha_{\mathrm{T}} = a \cdot e^{a\mathrm{T}}.$$

daher

1) Vergl. WÜLLNER, l. c.

Die Gleichung (7) von Bosscha kann keine weitere Bedeutung als die einer empirischen Formel beanspruchen; sie ist zur Rechnung sehr bequem, da sie nur eine Constante enthält. Bosscha hat gezeigt, dass die Formel den Versuchsresultaten REGNAULT's bis zur Temperatur 257° gut entspricht und genauer als die Formel REGNAULT's dieselben darstellt. Nach Bosscha ist a = 0.0018077zu setzen. Es ist bei diesem Werthe aber an den Temperaturen T und ϑ die früher erwähnte nicht berechtigte Correction angebracht. Berücksichtigt man diese Correction der Temperaturen nicht, so erhält man den Werth

a = 0.00018092.

WÜLLNER¹) hat nach der Formel

$\beta_0, T = a + bT + cT^2$

den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers aus den Beobachtungen REGNAULT's mittelst der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet und für die Constanten gefunden:

 $\begin{array}{ll} a = 0.0_3 181163 \\ b = 0.0_7 11554 \\ c = 0.0_{10} 21187 \end{array} \begin{array}{ll} log \ a = 0.2580814 - 4 \\ log \ b = 0.0627391 - 8 \\ log \ c = 0.3260852 - 11 \end{array}$

Bei dieser Berechnung sind die Bemerkungen Bosscha's berücksichtigt, dagegen ist an den Temperaturen nicht die von Bosscha verlangte Correction aus dem früher erwähnten Grunde angebracht.

Nach den Berechnungen von Levy²) ergeben sich für die Constanten aus den Beobachtungen REGNAULT's folgende Werthe

 $a = 0.0_3 18129; \quad b = 0.0_8 32408; \quad c = 0.0_{10} 45923.$

Endlich hat BROCH³) die REGNAULT'schen Beobachtungen nach einer eingehenden Discussion, auf die wir noch zurückkommen, neu berechnet und als Endresultat folgende Werthe für die obigen Constanten gefunden⁴):

 $a = 0.0_{3}181792; \quad b = 0.0_{9}175; \quad c = 0.0_{10}35116.$

Nach den verschiedenen Autoren ergeben sich folgende Volumina des Quecksilbers, die sämmtlich aus REGNAULT's Beobachtungen berechnet sind.

bei	Regnault	Bosscha	WÜLLNER	LEVY	Broch (1)	Broch (2)	Broch (3)
0°	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
100 °	1.018153	1.018241	1.018253	1.018207	1.018263	1.018217	1.018216
200°	1.036811	1.036846	1.036864	1.036755	1.036846	1.036650	1.036646
300°	1.055973	1.055779	1.055961	1.055919	1.055978	1.055506	1.055501

Die Vergleichung der vorstehenden Werthe zeigt, dass bei 100^d der REG-NAULT'sche Werth zu klein ist. Die Werthe von WÜLLNER stimmen nahe überein mit den Werthen (1) von BROCH. Die Werthe (1) sind von BROCH berechnet, ohne weitere Correctionen⁵) an REGNAULT's Beobachtungen anzubringen. Dagegen sind die Werthe (2) von BROCH ganz beträchtlich kleiner als die Werthe (1). BROCH hat bei den Werthen (2) eine Correction angebracht, um der Wärmeleitung Rechnung zu tragen, welche in dem Verbindungsrohr zwischen der warmen und kalten Quecksilbersäule stattfindet. Diese Correction ist mit

- 1) WÜLLNER, POGG. Ann. 153, pag. 440. 1874.
- 2) LEVY, Inauguraldissert. Halle 1881.

³) BROCH, Travaux et Mémoires du bureau international des poids et mesures II. 1883.
⁴) Die angegebenen Coëfficienten liefern in der folgenden Tabelle die Werthe unter BROCH (2). Die Werthe von BROCH (1) sind durch die Coëfficienten a = 0.0₃181798; b = 0.0_s4494; c = 0.0₁₀38324 bestimmt.

5) Mit Ausnahme einer kleinen Correction wegen der Höhenmessung.

einer nicht unbedeutenden Unsicherheit behaftet, so dass hierdurch besonders die Werthe oberhalb 100° unsicher wurden.

BROCH hat schliesslich an den Werthen (2) noch eine kleine Correction angebracht, die sich auf die Temperaturmessung von 100 bezieht. REGNAULT hat die Temperatur der siedenden Wasserdämpfe unter dem Drucke von 760 mm Quecksilber in seinem Laboratorium gleich 100° gesetzt. Dieses Laboratorium liegt auf 60 m Meereshöhe unter 48° 50' 14" Breite. Definirt man die Temperatur 100° als diejenige, welche die Wasserdämpfe bei 760 mm Druck bei der Meereshöhe Null unter 45° Breite haben, so ist die hiernach bestimmte Temperatur τ $\tau = 1.000093176 t$,

wenn *t* die nach REGNAULT's Definition bestimmte Temperatur bezeichnet. Die Werthe (3) bei BROCH enthalten auch diese Correction; diese Werthe zeigen nur sehr kleine Unterschiede gegenüber (2).

Im Folgenden ist der mittlere Ausdehnungscoëfficient von 0° bis t° nach Wüllner und Broch für eine Reihe von Temperaturen mitgetheilt.

	βo	ź		β_0, t		
Temperatur t	WÜLLNER	BROCH (3)	Temperatur t	Wüllner	BROCH (3)	
0°	0.00000000	0.00000000	80°	0.00018226	0.00018203	
10°	0.00018131	0.00018180	100°	18253	18216	
20°	18140	18181	200°	18432	18323	
40°.	18166	18186	300°	18653	18500	
60°	18194	18193			1	

Mittlerer Ausdehnungscoëfficient $\beta_{0,t}$ des Quecksilbers von 0 bis t° .

Eine Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers und der Ausdehnung des betreffenden Glases ergab für den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers zwischen 0° und 100° den Werth von 0.00018163¹); dieser ist kleiner, als sämmtliche Berechnungen nach REGNAULT, mit Ausnahme der von REGNAULT selbst ausgeführten, ergeben.

Fast gleichzeitig mit REGNAULT wurden von MILITZER²) Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers angestellt; dieselben stellen eine sehr vortheilhafte Methode dar und mögen daher hier Erwähnung finden. Es wurden zwei Heberbarometer benutzt, deren offene Schenkel noch um 200 mm länger war, als der geschlossene. Jedes Barometer stand so tief in einem Kasten, dass nur die offenen Schenkel hervorragten. Die Temperatur der beiden Kasten wurde geändert und in jedem Falle die Höhe der beiden Barometer gemessen. Diese Methode ist von manchen Mängeln, die der REGNAULT'schen Methode anhaften, frei. Die Versuche MILITZER's erstrecken sich auf das Temperaturintervall von $1.5-22^\circ$; der gefundene Werth 0.00001740 ist viel zu klein, wahrscheinlich in Folge nicht genauer Temperaturmessung.

III. Ausdehnung des Wassers.

1) Dichtigkeitsmaximum. Das Wasser besitzt die eigenthümliche Eigenschaft, bei einer bestimmten Temperatur (nahe 4°) ein Maximum seiner Dichtigkeit zu haben. Von diesem Punkte dehnt es sich sowohl bei abnehmender als auch bei wachsender Temperatur aus.

Die einfachste wenn auch nicht genaueste Methode zur direkten Bestimmung des Dichtigkeitsmaximums, die vielfach angewandt ist, besteht darin, dass man in ein thermometerartiges Gefäss Wasser einfüllt, dasselbe langsam abkühlt und

¹⁾ Vergl. Artikel »Thermometrie« pag. 37.

²⁾ MILITZER, POGG. Ann. 80, pag. 55. 1851.

beobachtet, bei welcher Temperatur das Wasser in der Röhre seinen niedrigsten Stand erreicht. Da aber bei der Abkühlung des Apparates das Volumen des Gefässes fortwährend abnimmt, so wird unmittelbar vor der Erreichung des Dichtigkeitsmaximums das Wasser in der Röhre trotz der weiteren Volumveränderung des Wassers nicht mehr sinken, weil die Zusammenziehung des Wassers durch jene des Glases verdeckt wird. Dieser Umstand ist deshalb von grosser Bedeutung, weil der Ausdehnungscoëfficient des Wassers in der Nähe von 4° nur etwa $\frac{1}{3}$ von dem cubischen Ausdehnungscoöfficienten des Glases ist.

Eine zweite Methode zur Bestimmung des Maximums der Dichtigkeit wurde zuerst von Rumford¹), später von Tralles²), Hallström³) und Despretz⁴) angewandt. Dieselbe besteht in der Beobachtung zweier Thermometer, welche vertikal über einander in einem Kasten so aufgestellt sind, dass das eine in der Nähe des Bodens, das andere in der Nähe der Oberfläche des den Kasten füllenden Wassers sich befindet. Wird dieser Kasten, der eine etwas höhere Temperatur als 4° hat, in eine Umgebung gebracht, deren Temperatur niedriger als 4° ist, so werden beide Thermometer nicht gleichmässig sinken. Da das leichtere Wasser nach oben steigt, so wird das obere Thermometer so lange eine höhere Temperatur als das andere Thermometer zeigen, als das wärmere Wasser das leichtere ist. Ist die Abkühlung so weit vorgeschritten, dass das kältere Wasser das leichtere wird, so wird das obere Thermometer eine niedrigere Temperatur als das andere ergeben. Die Beobachtung besteht also darin, zu constatiren, bei welcher Temperatur die Temperaturdifferenz der beiden Thermometer Null wird. Das Resultat dieser Beobachtungen ist, dass das Maximum der Dichtigkeit nahe bei 4° liegt.

Besonders DESPRETZ machte eine sehr genaue Versuchsreihe, indem er in ein Gefäss vier Thermometer seitlich einführte und für alle Thermometer die Beobachtungen machte. Aus der Vergleichung des Ganges der Thermometer, die durch Curven dargestellt werden, lässt sich mit grosser Genauigkeit das Maximum der Dichtigkeit ableiten. DESPRETZ fand dasselbe bei 3.974°. EXENR⁵) hat die Versuche DESPRETZ's wiederholt, dabei aber die Temperaturmessung durch Thermoelemente vorgenommen; er fand das Dichtigkeitsmaximum des Wassers bei 3.945°. — Andere Becbachtungen zeigen grössere Differenzen:

Beobachter

 HALLSTRÖM⁶)
 DESPRETZ⁶)
 RUDBERG⁶)
 MUNKE⁶)
 KOPP⁷)

 Temperatur
 4·108
 3·974
 4·020
 3·934
 4·08

 ROSETTI⁸)
 EXNER⁵)
 WEBER⁹)
 4·07
 3·975
 4·10.

Das Mittel dieser Werthe ist 4.04°, wenn man dem WEBER'schen Resultat aus dem unten angegebenen Grunde das dreifache Gewicht beilegt.

1) RUMFORD, GILB. Ann. 20, pag. 369. 1805.

2) TRALLES, GILB. Ann. 27, pag. 263. 1807.

3) HALLSTRÖM, POGG. Ann. 9, pag. 530. 1827.

4) DESPRETZ, Ann. de chim. et de phys. 62, pag. 5 (1836); 68, pag. 296 (1838).

^b) EXNER, Sitzb. d. Wien. Acad. (2) 73 (1873).

6) Repertorium der Physik von Dove I., pag. 146.

7) KOPP, POGG. Ann. 72, pag. I u. 223. 1847. – Der obige Werth ist aus KOPP's Formel für die Ausdehnung des Wassers abgeleitet.

8) Rosetti, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 260. 1871.

⁹) WEBER, Bericht der Commission zur Untersuchung der deutschen Meere, pag. I. — Beibl. 2, pag. 696. 1878. — Der Verfasser wandte drei verschiedene Methoden an und erhielt 4.09; 4.14; 4.08. Das Mittel dieser Werthe ist 4.10. VAN DER WAALS¹) hat die Frage erörtert, welchen Einfluss der Druck auf die Temperatur, bei der das Wasser ein Dichtigkeitsmaximum zeigt, ausübt. Bei dem Druck von einer Atmosphäre sei die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums gleich 4.08° Nach den Versuchen von GRASSI ist der Compressibilitätscoëfficient des Wassers bei 3.5° grösser als bei 4.08. Comprimirt man daher Wasser von 4.08° , und von 3.5° , so ist bei gleicher Drucksteigerung die Volumabnahme bei 3.5° grösser als bei 4.08. Es wird desshalb für einen bestimmten Druck bei 3.5 und bei 4.08° das Wasser ein gleiches Volumen erhalten; wenn aber der Druck noch weiter steigt, wird das Volumen bei 3.5° kleiner als bei 4.08° ; d. h. das Minimum des Volumens liegt bei einem höheren Druck bei einer tieferen Temperatur als bei 4.08° .

Aus den Ausdehnungscoëfficienten von KOPP und den Compressibilitätscoëfficienten von GRASSI hat VAN DER WAALS die Temperaturen des Dichtigkeitsmaximums für verschiedene Drucke berechnet:

Druck in Atmosphären	0	1	1.75	2.85	4.06	5.5	6.9	8.6	10.5
Temperatur	4 ·18	4.08	4.0	3.9	3.8	3.7	3.6	3.2	3.4

Durch Versuche konnte van DER WAALS bestätigen, dass in der That bei höherem Druck das Dichtigkeitsmaximum bei einer niedrigeren Temperatur liegt.

2) Bei der Bestimmung der Ausdehnung des Wassers lässt sich die direkte Methode, welche auf dem Princip der communicirenden Röhren beruht und unmittelbar das Verhältniss der Dichten bei zwei Temperaturen liefert, desshalb nicht anwenden, weil das Wasser an den Gefässwänden adhärirt. Alle anderen Methoden setzen die Kenntniss der Ausdehnung eines anderen Körpers voraus. Es ist hierzu fast immer Glas gewählt und daher die Ausdehnung des benutzten Glases zuerst ermittelt.

Man hat dann die Ausdehnung des Wassers nach zwei Methoden bestimmt, nach einer hydrostatischen und nach einer dilatometrischen. Nach der hydrostatischen Methode beobachtet man den Gewichtsverlust, den derselbe Körper in Wasser von verschiedener Temperatur erleidet. Ist dieser Gewichtsverlust bei 0° gleich P_0 , bei t° gleich P_t , und ist das Volumen des Körpers bei 0° gleich Φ_0 , bei t° gleich Φ_t , so hat man, wenn s_0 resp. s_t die Dichtigkeit des Wassers bei 0 und t° bezeichnet, $\Phi_0 \cdot s_0 = P_0$; $\Phi_t \cdot s_t = P_t$.

Daher

$$\frac{s_0}{s_t} = \frac{P_0}{P_t} \cdot \frac{\Phi_t}{\Phi_0} = V_{t_0}$$

wenn V_t das Volumen des Wassers bei t° , bezogen auf das Volumen bei 0° als Einheit bedeutet.

Nach der zweiten Methode wird die scheinbare Ausdehnung des Wassers in einem thermometerartigen Gefäss, Dilatometer, beobachtet und hieraus die wahre Ausdehnung berechnet.

Nach der hydrostatischen Methode sind besonders von HALLSTRÖM²), HAGEN³) und MATTHIESSEN⁴) Versuche angestellt.

¹⁾ VAN DER WAALS, Beibl. 1, pag. 511. 1877.

²) HALLSTRÖM, POGG. Ann. I, pag. 129. 1824. In diesen Abhandlungen findet man eine Darstellung der älteren Beobachtungen.

³) HAGEN, Berl. Ber. pag. 1. 1855.

⁴⁾ MATTHIESEN, POGG. Ann. 128, pag. 512. 1866.

Die dilatometrische Methode benutzten DESPRETZ¹), PIERRE²), KOPP³), JOLLY⁴), und ROSETTI⁵).

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen ist zunächst, dass die Ausdehnung des Wassers in den verschiedenen Temperaturintervallen sehr verschieden ist, so dass, wenn man für das ganze Temperaturintervall nur eine Formel aufstellen will, diese sehr complicit wird. KOPP hat für die Ausdehnung des Wassers vier Formeln, von denen jede das Intervall von 25° umfasst, aufgestellt; HALLSTRÖM und JOLLY verwenden drei Formeln; ROSETTI hat durch seine Formel das ganze Intervall von -5° bis $+100^{\circ}$ darzustellen gesucht. Wir sehen davon ab, diese Formeln hier mitzutheilen, wollen aber des Vergleichs halber eine kleine Zusammenstellung machen, um die noch vorhandenen Unterschiede bei den verschiedenen Beobachtungen zu zeigen; das Volumen bei 4° ist in der folgenden Tabelle überall als Einheit angenommen.

Tempe- ratur	HAGEN	Mat- thiesen	Pierre	Корр	JOLLY	Rosetti	Volk- mann ⁷)	THIESEN ⁸)
0°	1.000127		111	115	124	136	122	127
4°	1.000000	0	0	0	0	0	0	0
10°	1.000269	271	278	258	257	246	261	265
20°	1.001721	1814	1742	1721	1740	1742	1731	1751
30°	1.00425	434	424	424	425		425	431
40°	1.00771	773	770	772	765	774	770	773
50°	1.01199	1197	1202	1198	1190	1191	1197	1201
60°	1.01701	1696	1734	1682	1698	1686	1694	1697
70°	1.02267	2265	2318	2250	2272	2253	2261	2260
80°	1.02893	2895	2962	2885	2903	2884	2891	2890
90°	1.03571	3581	3657	3569	3587	3566	3574	3574
100°	1.04297	4316	4395	4330	4316	4311	4323	4315

Volumen des Wassers⁶); bei 4[°] gleich 1.

Die beiden letzten Reihen von VOLKMANN und THIESEN, die Mittelwerthe verschiedener Beobachter darstellen, weichen nur mehr wenig von einander ab.

In der folgenden Tabelle ist die Dichtigkeit des luftfreien Wassers, bezogen

1) DESPRETZ, Ann. de chim. et de phys. 62, pag. 5. 1836; 70, pag. 5. 1839.

²) PIERRE, Ann. de chim. et de phys. (3) 15, pag. 325 (1845). Die Beobachtungen von PIERRE wurden durch FRANKENHEIM berechnet. Ann. de chim. et de phys. (3) 37, pag. 74. 1873; POGG. Ann. 86, pag. 451. 1852.

3) KOPP, POGG. Ann. 72, pag. 1 u. 223. 1847; 92, pag. 42. 1854.

4) JOLLY, Ber. der Acad. zu München, pag. 141. 1864. HENRICI hat Beobachtungen mit dem Pyknometer ausgeführt, die in der Abhandlung JOLLY's mitgetheilt sind.

5) ROSETTI, POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 258. 1871.

⁶) In der Tabelle sind bei den einzelnen Beobachtern mit Ausnahme von HAGEN nur die Decimalen angegeben, die von Null verschieden sind.

7) VOLKMANN, WIED. Ann. 14, pag. 260. 1881. Die Werthe sind als Mittelwerthe verschiedener Beobachter berechnet. VOLKMANN giebt in dieser Abhandlung eine kritische Uebersicht der vorhandenen Versuchsresultate.

⁸) Die Werthe bis 35° sind nach den Beobachtungen von THIESEN, SCHEEL und MAREK Mittelwerthe; sie stellen das Volumen des luftfreien Wassers dar, die Temperatur nach dem Quecksilberthermometer aus Jenaer Normalglas oder französischem Hartglas gemessen. Oberhalb 35° sind die Volumen nach der Beobachtung von MATTHIESEN und ROSETTI berechnet.

auf das Volumen bei 4° als Einheit, bis zu 30° angegeben. Die Temperatur bezieht sich auf das Wasserstoffthermometer¹).

Tem- peratur	Dichtigkeit	Tem- peratur	Dichtigkeit	Tem- peratur	Dichtigkeit
0°	0.9998767	10°	0.9997327	20°	0.9982339
1°	9314	11°	6391	21°	0205
2°	9700	12°	5321	22°	0.9977972
3°	9928	13°	4123	23°	5639
4°	1.0000000	14°	2797	24°	3207
5°	1.99999919	15°	1347	25°	0681
6°	9689	16°	0.9989776	26°	0.9968061
7°	9312	17°	8087	27°	5353
8°	8792	18°	6282	28°	2558
9°	8128	19°	4365	29°	0.9959679
10°	7327	20°	2339	3 0°	6720

Dichtigkeit des luftfreien Wassers²).

Die Dichtigkeit des lufthaltigen Wassers ist etwas kleiner als diejenige des luftfreien Wassers; von 20° an ist die Differenz aber unmerklich. Bezeichnet man die Dichtigkeit des luftfreien Wassers mit d_f , diejenige des lufthaltigen Wassers mit d_i , so ist

 $0^{\circ} 2^{\circ} 4^{\circ} 6^{\circ} 8^{\circ} 10^{\circ}$ Temperatur 12° 14° 16° 18° 20° $10^{7} (d_f - d_l)$ 25 29 32 33 34 32 29 25 19 12 4 Der Maximalunterschied bei 8° beträgt also nur 3·4 Einheiten der 6. De-

cimale.

HIRN³) hat die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen über 100° untersucht. Da die Wasserdämpfe bei 100° schon den Druck einer Atmosphäre besitzen, muss man in höheren Temperaturen starke Drucke anwenden, um das Verdampfen des Wassers zu verhindern. HIRN untersuchte das Wasser, während es unter dem Druck von etwa 10 m Quecksilber stand. Ein gusseisernes Gefäss von etwa 2 l Inhalt communicirte durch ein enges Rohr von 1 m Länge mit einem darüber befindlichen cylindrischen Gefäss aus Kupfer von etwa 8lInhalt. Vom Boden des gusseisernen Gefässes stieg nach zwei Biegungen ein Rohr vertikal in die Höhe bis zu 10.5 m; dieses Rohr war oben offen und hatte einen Ausguss. Zunächst wurde das untere Gefäss mit Quecksilber, dann das Kupfergefäss durch eine obere Oeffnung mit Wasser gefüllt, diese Oeffnung geschlossen und endlich das vertikale Rohr vollständig mit Quecksilber gefüllt.

1) Das Quecksilber-					Tem	peratur					
thermometer	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
aus Jenaer Normalglas,	0.000	0.056	0.091	0.109	0.111	0.103	0.086	0.064	0.041	0.018	0.000
aus französischem Hartglas von Tonnelot	0.000	0.052	0.085	0.102	0.107	0.103	0.090	0.072	0.020	0.026	0.000

zeigt um die angegebenen Beträge gegen das Wasserstoffthermometer zu hoch. W. MAREK, Zeitschr. f. Instrkde. 10, pag. 283. 1890.

2) W. MAREK, WIED. Ann. 44, pag. 171. 1891.

3) HIRN, Ann. de chim et de phys. (4) 10, pag. 32. 1867.

Die Oeffnung des Kupfergefässes wurde durch ein Rohr geschlossen, welches in das Wasser tauchte und das dazu diente, ein Thermometer aufzunehmen und letzteres gegen den im Innern des Kupfercylinders herrschenden Druck zu schützen. Wird jetzt der Kupfercylinder mit dem Wasser erwärmt, so dehnt sich letzteres aus und treibt eine entsprechende Menge Quecksilber aus der oberen Oeffnung des vertikalen Rohres; aus dem Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers lässt sich dann die Ausdehnung des Wassers berechnen. Der ganze Apparat stellt also ein grosses Ausflussthermometer dar.

Setzt man das Volumen des Wassers bei $0^{\circ} = 1$, so ist zwischen 100° und 200° das Volumen

 $V_t = 1 + 0.0_3 10867875 \cdot t + 0.0_5 30073653 t^2 + 0.0_8 28730422 t^3 - 0.0_{11} 66457031 t^4.$

Hiermit werden die Volumina des Wassers bei

100°	1.04315
120°	1.05992
140°	1.07949
160°	1.10149
180°	1.12678
200°	1.15777

Die Ausdehnung wächst also stark mit der Temperatur; der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 100° und 120° ist 0.00080, der mittlere zwischen 180° und 200° aber 0.00155, d. h. fast doppelt so gross.

Schon vor HIRN hat WATERSTON¹) die Ausdehnung des Wassers über 100° untersucht. Das Wasser war in einer graduirten, dickwandigen, geschlossenen Glasröhre enthalten, wodurch die Verdampfung beschränkt war. Die Röhre wurde in vertikaler Stellung erhitzt und bei bestimmten Temperaturen wurde das Volumen des Wassers abgelesen. Dem so beobachteten Wasservolumen ist eine Correction für die sich oberhalb des Wassers bildende Dampfmenge beizufügen; diese ergiebt sich aus dem bekannten Volumen des Dampfraumes und der Dichte des Dampfes bei der betreffenden Temperatur.

Die Volumina des Wassers zwischen 0° und 320° waren folgende; das Volumen des Wassers bei 4° ist gleich 1 gesetzt.

Γemperatur 0°	Volumen des Wassers 1.0001	$^{ m Temperatur}_{ m 220}$ °	Volumen des Wassers 1.1986
100	1.0433	240	1.2397
120	1.0609	260	1.2896
140	1.0813	280	1.3479
160	1.1046	300	1.4181
180	1.1309	320	1.5098
200	1.1612		

Diese Volumina sind grösser als die entsprechenden nach HIRN; die HIRN'sche Methode ist aber an Exaktheit jener von WATERSTON überlegen.

Bei einiger Vorsicht ist es möglich, das Wasser auch unterhalb 0° noch flüssig zu erhalten und die Ausdehnung auch unterhalb 0° weiter zu verfolgen. DESPRETZ, PIERRE und WEIDNER²), letzterer ebenfalls mit Hilfe von Dilatometern, haben diese Untersuchung durchgeführt; die folgende Tabelle giebt die Mittelwerthe an.

¹⁾ WATERSTON, Phil. Mag. (4) 21, pag. 401 (1861) u. 26, pag. 116 (1893).

²⁾ WEIDNER, POGG. Ann. 29, pag. 300. 1866.

$^{ m Temperatur}_{ m + 4^{\circ}}$	Volumen des Wassers 1.000000	Temperatur — 4°	Volumen des Wassers 1.000556
3 .	9	— 5	702
2	33	— 6	890
1	69	- 7	1096
0	125	— 8	1328
- 1	212	- 9	1586
-2	309	- 10	1.001855
- 3	1.000422.		

Bei (-5°) hat das Wasser nahe das gleiche Volumen wie bei $(+15^{\circ})$; bei (-10°) nahe das gleiche Volumen wie bei $(+20\cdot5^{\circ})$.

V. Ausdehnungen der Lösungen und Mischungen, welche Wasser enthalten.

Ebenso wie das Wasser haben auch die Lösungen und Mischungen, die Wasser enthalten, ein Maximum ihrer Dichtigkeit, wenigstens so lange, als das Wasser in den Flüssigkeiten vorherrschend ist. Die Salzlösungen bieten in Bezug auf die Frage des Dichtigkeitsmaximum dadurch ein besonderes Interesse, weil das Meerwasser als eine Salzlösung zu betrachten ist und es von Wichtigkeit für die Meeresströmungen ist, die Kenntniss der Dichtigkeitsänderung des Wassers zu besitzen.

Die Dichtigkeit der Salzlösungen wurde besonders von ERMANN¹), DESPRETZ⁹), KARSTEN³), MARIGNAC⁴) und ROSETTI⁵) untersucht. Es hat sich hierbei ergeben, dass das Dichtigkeitsmaximum bei Salzlösungen tiefer liegt als beim Wasser und dass die Temperaturerniedrigung, die für das Maximum durch das Salz herbeigeführt wird, nahezu der gelösten Salzmenge proportional ist. Ebenso wie die Temperatur des Dichtigkeitsmaximum durch Salze erniedrigt wird, wird auch die Temperatur des Gefrierens heruntergedrückt. Es sind diese Temperaturen besonders von Rüdderff⁶) untersucht, welcher zeigte, dass die Temperaturerniedrigung der gelösten Salzmenge proportional ist. Das Nähere ist beim Kapitel über Salzlösungen nachzusehen.

Gewichtsmenge Salz, die in 100 Thln. Wasser gelöst ist. ⊉	Dichtigkeit bei 0°	Maximum der Dichtigkeit	Temperatur des Dichtig- keitsmaximum <i>T</i>	Temperatur des Gefrierens t
0	1.000000	1.000130	+ 4.00	0.00
1	1.007634	1.007166	+ 1.77	- 0.65
2	1.015366	1.015367	- 0.58	- 1.27
4	1:030669	1.030890	- 5.63	- 2.60
6	1.045975	1.046952	-11.07	- 3.91
8		1.067102	- 16.62	- 5.12

Die von ROSETTI für Lösungen von Chlornatrium gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass die Temperatur T des Dichtigkeitsmaximum sehr viel stärker durch die gelösten Salze heruntergedrückt wird, als die Gefriertemperatur t. Während beim Wasser und bei jenen Lösungen,

1) ERMANN, POGG. Ann. 41, pag. 72. 1872.

2) DESPRETZ, Ann. de chim. et de phys. 62, pag. 5 (1836); 73, pag. 296 (1839).

3) KARSTEN, KARSTEN'S Archiv 19, pag. 1. 1846.

- 4) MARIGNAC, Archives sc. phys. (2) 39, pag. 217, 273. 1870.
- ⁵) ROSETTI, POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 273 (1871).
- 6) RÜDORFF, POGG. Ann. 114, pag. 63. (1861.)

die nicht mehr als 29 Salz enthalten, die Temperatur T > t ist, ist bei stärker concentrirten Lösungen T < t. So wird bei einer 3 proc. Chlornatriumlösung T gleich -3.24° , während t schon bei -1.9° liegt. Ganz ähnlich wie bei dieser Lösung liegen nach den Untersuchungen von DESPRETZ und ROSETTI auch die beiden Punkte bei dem Meerwasser. Rosetti fand, dass je nach der Jahreszeit das Dichtigkeitsmaximum des Wassers im adriatischen Meere bei -3.21° bis -3.90° lag, und dass die Gefriertemperatur -1.90 bis -2.10° war.

Bildet man aus den mitgetheilten Werthen den Quotienten $\frac{t}{4}$, so findet man, dass derselbe constant ist, dass also die Gefriertemperatur proportional der gelösten Salzmenge fällt.

Bildet man ferner den Quotienten aus der Temperaturerniedrigung des Dichtigkeitsmaximums und der gelösten Salzmange, nämlich

$$\frac{4-T}{p}$$
,

so ergiebt sich, dass derselbe mit wachsendem p etwas zunimmt.

Þ	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-7}{p}$
0	_	_
1	- 0.65	2.23
2	- 0.63	2.29
4	- 0.62	2.41
6	- 0.62	2.51
8	- 0.64	2.58
Mittel	- 0.64	2.40

Die früheren Zahlen für Chlornatrium ergeben:

ROSETTI erhielt für andere Salze folgende Mittelwerthe.

Salz	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{p}$	Salz	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{\not P}$
Chlornatrium	- 0.64	2.40	Schwefelsaures Natron .	- 0.30	2.27
Chlorcalcium	- 0.43	1.61	Kohlensaures Kali	- 0.30	2.21
Schwefelsaures Kali	- 0.23	1.70	Kohlensaures Natron .	-0.39	2.93

Dieselbe Regelmässigkeit¹) wie bei Salzlösungen zeigt sich auch bei den Mischungen von Wasser und Alkohol, und von Wasser und Schwefelsäure, wie DESPRETZ nachgewiesen hat. Die Erniedrigung des Gefrierpunkts unter 0° und das Dichtigkeitsmaximum unter 4° ist nahezu proportional der in der Mischung vorhandenen Menge von Alkohol oder Schwefelsäure. Auch hier ist die Erniedrigung, die der Gefrierpunkt erfährt, viel geringer als jene, welche die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums erleidet.

Die Ausdehnung der Salzlösungen ist von MARIGNAC bis zur Temperatur von 30° untersucht. Es ergiebt sich, dass der Ausdehnungscoëfficient der Lösung grösser als der des Wassers ist; indessen wächst dieser Unterschied nicht so schnell, wie die gelöste Salzmenge zunimmt. Daher ist der Ausdehnungscoëfficeint einer Lösung grösser als der mittlere Ausdehnungscoëfficient, den man erhält, wenn man sich die Lösung aus der Mischung einer concentrirteren Lösung mit Wasser entstanden denkt. Es ist diese Thatsache von Bedeutung für die Abhängigkeit der Concentration von der Temperatur. Mischt man nämlich eine

¹) Der Zusammenhang der Grössen $\frac{t}{\phi}$ mit dem Molekulargewicht gehört zum Kapitel der Gefrierpunktserniedrigungen; vergl. den entsprechenden Artikel.

Salzlösung mit Wasser, so tritt Contraction ein. Aus der eben angegebenen Eigenschaft folgt, dass die Contraction, welche bei Mischung einer Lösung mit Wasser eintritt, mit wachsender Temperatur abnimmt.

Einige Werthe, welche MARIGNAC für Lösungen von Chlornatrium erhalten hat, mögen hier folgen:

Gewicht des ge-	Volumen der Lösuung bei						
lösten Salzes in 100 Thln. Wasser	0°	10°	20°				
26	1.000000	1.003764	1.007776				
13	1.000000	1.002812	1.006103				
6.5	1.000000	1.001833	1.004417				
3.2	1.000000	1.001084	1.003134				
0.00	1.000000	1.000124	1.001615				

Die Ausdehnung der Mischungen von Wasser und Alkohol ist mehrfach untersucht; besonders zahlreich sind die Bestimmungen des specifischen Gewichts verschiedener Mischungen für mittlere Temperaturen. Wir geben die specifischen Gewichte innerhalb der Temperaturgrenzen 15° und 30° nach BAUMHAUER¹).

Volumprocente Alkohol in 100 Volumen Mischung	Dichtigkeit der Mischung, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit						
	15°	20°	25°	30°			
100	0.7941	0.7899	0.7857	0.7814			
95	0.8159	0.8117	0.8057	0.8032			
90	0.8338	0.8297	0.8255	0.8212			
80	0.8636	0.8594	0.8553	0.8511			
70	0.8897	0.8857	0.8816	0.8775			
60	0.9131	0.9092	0.9053	0.9013			
50	0.9338	0.9302	0.9265	0.9228			
40	0.9512	0.9480	0.3447	0.9413			
30	0.9646	0.9621	0.9595	0.9567			
20	0.9751	0.9731	0.9717	0.9698			
10	0.9857	0.9846	0.9833	0.9818			
0	0.9991	0.9982	0.9971	0.9957			

V. Ausdehnung anderer Flüssigkeiten.

Die Untersuchung der Ausdehnung ist besonders von PIERRE²), KOPP³) und FRANKENHEIM⁴) für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten durchgeführt; später haben LUGININ⁵), ZANDER⁶), PINETTE⁷), DOBRINER⁸), GARTENMEISTER⁹) und ELSÄSSER¹⁰) diese Untersuchungen theils controllirt, theils erweitert. Ein Dichtigkeitsmaximum

1) BAUMHAUER, POGG. Ann. 110, pag. 659. 1860.

²) PIERRE, Ann. de chim. (3) 15, pag. 325. 1845; (3) 19, pag. 193. 1847; (3) 21, pag. 336. 1847; (3) 30, pag. 5; (3) 31, pag. 118. 1851; (3) 33, pag. 199 (1851. — LIEB. Ann. 56, pag. 139. 1845; 64, pag. 159. 1848; 80, pag. 225. 1851.

³) KOPP, POGG. Ann. 72, pag. 1 u. 223. 1847. — LIEB. Ann. 93, pag. 129. 1855; 94, pag. 257. 1855; 95, pag. 307. 1855; 98, pag. 367. 1856; Ann. de chim. (3) 47, pag. 412. 1855.

4) FRANKENHEIM, POGG. Ann. 72, pag. 422. 1847.

⁵) LUGININ, Ann. de chim. (4) 11, pag. 453. 1867. — LIEB. Ann. Suppl. 5, pag. 295. 1867.

6) ZANDER, LIEB. Ann. 214, pag. 138. 1882; 223, pag. 56. 1884.

7) PINETTE, LIEB. Ann. 243, pag. 32. 1888.

8) DOBRINER, LIEB. Ann. 243, pag. 1. 1888.

9) GARTENMEISTER, LIEB. Ann. 233, pag. 249 1886.

10) ELSÄSSER, I.IEB. Ann. 218, pag. 302. 1883.

zeigte sich bei keiner der untersuchten Flüssigkeiten. Für gewisse Gruppen von Flüssigkeiten wurden Regelmässigkeiten gefunden, die später erwähnt werden. In den meisten Fällen wurden Dilatometer zur Bestimmung der Ausdehnung benutzt. Es zeigte sich, dass sich das Volumen der Flüssigkeit bei der Temperatur *t* durch eine Gleichung von der Form

 $V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$

darstellen lässt, wenn das Volumen bei 0° als Einheit gesetzt wird.

Im Folgenden sind die Werthe der Constanten a, b, c für einige Flüssigkeiten¹) zusammengestellt. Zugleich ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei 0° angegeben und der Siedepunkt unter dem Drucke von 760 mm Quecksilber, letzterer nur in ganzen Graden ausgedrückt.

Tabelle der Ausdehnungscoëfficienten, der Dichtigkeit und der Siedepunkte einiger Flüssigkeiten.

	*	0	0		
Namen der Flüssigkeiten	Chemische Zusammen- setzung	Dichtigkeit bei 0°	Siedepunkt bei 76 0 mm Druck	Constanten a b c	Beobachter
Aethyläther	C4 H10 O	0.73658	34°	$0.0_{2}148026$ $0.0_{5}350316$ $0.0_{7}27007$	Kopp
				$0.0_{2}151324$ $0.0_{5}235918$ $0.0_{7}400512$	Pierre
Aethylalkohol .	C ₂ H ₆ O	0.80920	78°	$0.0_{2}104139$ $0.0_{6}7836$ $0.0_{7}17618$	Корр
Aceton	C3H6O	0.81440	56°	$0.0_{2}134810$ $0.0_{5}2609$ $0.0_{7}115592$	Корр
Anilin	C ₆ H ₇ N	1.038	184°	$0.0_{3}8173$ $0.0_{6}9191$ $0.0_{9}6278$	Корр
Benzol	C ₆ H ₆	0.899	80°	$\begin{array}{c} 0.0{}_{2}117626\\ 0.0{}_{5}127755\\ 0.0{}_{8}80648\end{array}$	Kopp
Phenol	C ₆ H ₆ O	1.072	180°	$0.0_{3}8340$ $0.0_{6}10732$ $0.0_{8}4446$	Pinette
Schwefelkohlenst.	CS2	1.2931	47°	$0.0_{2}113980$ $0.0_{5}137065$ $0.0_{7}19122$	Pierre
Terpentinöl	C10H16	-	160°	$0.0_{3}9003$ $0.0_{5}19595$ $0.0_{8}44998$	Kopp
Thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	1.032	230°	$0.0_{2}84369$ $0.0_{6}26625$ $0.0_{3}35957$	Pinette

¹) Für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten findet man die Constanten in den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Aufl. 1894.

Bei der Vergleichung der Volumina verschiedener Flüssigkeiten handelt es sich um zwei Fragen: 1) Existirt ein Zusammenhang zwischen dem Volumen einer Flüssigkeit und der chemischen Zusammensetzung? 2) Zeigen die Ausdehnungscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten eine Beziehung zu einander?

Um über die erste Frage Aufschluss zu erhalten, ist zunächst zu entscheiden, bei welcher Temperatur die Vergleichung der Volume stattfinden soll. Da die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit der Temperatur verschieden ist, ist auch das Volumverhältniss zweier constanter Flüssigkeitsmengen selbst eine Function der Temperatur. Man hat jene Temperaturen als Vergleichstemperaturen gewählt, bei denen die Flüssigkeiten die gleiche Dampfspannung besitzen, (correspondirende Temperaturen). Da aber die Spannungscurve nur für wenige Flüssigkeiten untersucht ist, beschränkt man gewöhnlich die Vergleichung der Volume auf die normalen Siedetemperaturen (Druck 760 mm Quecksilber).

Die zu vergleichenden Volume werden dann weiter gewöhnlich auf das Molekulargewicht bezogen. Haben zwei Flüssigkeiten die Molekulargewichte presp. P, die Siedepunkte t resp. T und die diesen Temperaturen entsprechenden specifischen Gewichte s_t resp. S_T , so sind die Volume der genannten Gewichtsmengen

$$\frac{p}{s_t}$$
 und $\frac{P}{S_T}$.

Ist das specifische Gewicht der Flüssigkeiten bei 0° s_0 resp. S_0 , und ist die Ausdehnung derselben durch die Gleichungen

$$v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

 $V_T = 1 + AT + BT^2 + CT^3$

bestimmt, so ist

$$s_t = \frac{s_0}{v_t}$$
 und $S_T = \frac{S_0}{V_T}$.

Daher erhält man für die beiden Volumina

$$\frac{p}{s_0}(1 + at + bt^2 + ct^3)$$
 und $\frac{P}{S_0}(1 + AT + BT^2 + cT^3)$.

Die so bestimmten Volume bezeichnet man als die Molekularvolume oder auch als die specifischen Volume¹) der Flüssigkeiten.

Da die Molekulargewichte die Gewichtsverhältnisse der Moleküle angeben, so bestimmen die Molekularvolume die Volumverhältnisse, welche die Moleküle einnehmen. Es würde das Molekularvolumen direkt dem Volumen des betrachteten Moleküls proportional sein, wenn die Moleküle in einer Substanz ohne Zwischenraum unmittelbar aneinander lagerten. Da dies anzunehmen aber nicht erlaubt ist, so lässt sich dem Molekularvolumen nur die Bedeutung zuschreiben, dass dasselbe dem Rauminhalt proportional ist, welches das Molekül für sich beansprucht, ohne diesen Raum aber vollständig auszufüllen.

Bei der Vergleichung der Molekularvolume hat sich zunächst ergeben, dass die Molekularvolume isomerer Verbindungen, d. h. solcher, die eine gleiche, atomistische Zusammensetzung haben, oft nur geringe Unterschiede zeigen. Einige Beispiele mögen dies beweisen.

¹⁾ Mit dem Ausdruck »specifisches Volumen« wird rationeller das Volumen der Gewichtseinheit bezeichnet. Wir werden im Folgenden den Ausdruck Molekularvolumen gebrauchen, sobald der obige Ausdruck, der sich auf das Molekulargewicht bezieht, gemeint ist; unter dieser Voraussetzung ist das Molekularvolumen gleich dem specifischen Volumen (bezogen auf die Gewichtseinheit) multiplicirt mit dem Molekulargewicht.

WINKELMANN, Physik. II. 2.

Ausdehnung der Flüssigkeiten.

Substanz	Formel	Siedepunkt	Molecular- volumen	Differenz in Proc.
Essigsäure Methylformiat	$C_2H_4O_2$	118·0 32·5	63·8 62·7	1.7
Buttersäure Aethylacetat	C4H8O2	162·5 77·5	108·2 106·2	1.8
Butylalkohol Methylpropyläther .	C ₄ H ₁₀ O ,,	117 38·9	101·9 105·1	3.1

Isomere Verbindungen.

Die durch Beobachtungsfehler, Unreinheit der Präparate etc. bedingten Fehler betragen etwa $1\frac{0}{6}$; es folgt also aus den wenigen oben angeführten Werthen, dass die Molekularvolume isomerer Verbindungen nicht vollständig gleich sind ¹).

Ein zweites Resultat der Vergleichung der Molekularvolume ist, dass bei homologen Reihen der gleichen Zusammensetzungsdifferenz ungefähr die gleiche Differenz der Molekularvolume entspricht. Im Folgenden sind als Beispiele die normalen Alkohole und die normalen Fettsäuren angegeben.

1	Normale A	lkohole	242	Normale Fettsäuren						
Formel	Siedepunkt	Molecular- volumen	Differenz	Formel	Siedepunkt	Molecular- volumen	Differenz			
$\begin{array}{ccccc} CH_4O & . & . \\ C_2H_6O & . & . \\ C_3H_8O & . & . \\ C_4H_{10}O & . & . \\ C_5H_{12}O & . & . \\ C_6H_{14}O & . & . \\ C_7H_{16}O & . & . \end{array}$	66° 78° 97° 117° 138° 157° 176°	$\begin{array}{r} 42.6\\62.3\\81.3\\101.8\\123.4\\146.0\\167.9\end{array}$	19.7 19.0 20.5 21.6 22.6 21.9	$\begin{array}{c} CH_2O_2 & . \\ C_2H_4O_2 & . \\ C_3H_6O_2 & . \\ C_4H_8O_2 & . \\ C_5H_{10}O_2 & . \\ C_6H_{12}O_2 & . \\ C_7H_{14}O_2 & . \end{array}$	101° 118° 141° 162° 185° 204° 223°	$ \begin{array}{r} 41.0\\ 63.8\\ 85.7\\ 108.2\\ 129.9\\ 152.6\\ 174.2 \end{array} $	22.8 21.9 22.5 21.7 22.7 21.6			
$C_8H_{18}O$.	195°	190.3	22.4	$C_8H_{16}O_2$.	236°	197.6	23.4			

Für die normalen Alkohole entspricht der Zusammensetzungsdifferenz CH₂ die mittlere Differenz 21 im Molekularvolumen; es kommen aber Abweichungen bis zu 2 Einheiten vor; für die normalen Fettsäuren ist die Differenz etwas grösser.

Geht man von der Voraussetzung aus, dass jedem Bestandtheil in einer Verbindung immer das gleiche Volumen entspricht, so wird das Molekularvolum einer Substanz aus der Summe der Atomvolume berechnet werden können. Kopp hat aus zahlreichen Beobachtungen diese Atomvolume zu berechnen versucht, dabei aber schon gefunden, dass gewisse Elemente ein verschiedenes Atomvolumen beanspruchen, je nach Art, wie sie mit den übrigen Atomen in dem Molekül verbunden sind. So fand er für den Sauerstoff das Atomvolumen 12·2, wenn er doppelt gebunden ist, wie z. B. im Aldehyd,

$$\begin{array}{c} \mathrm{C} = \mathrm{H}_{3} \\ \mathrm{C} = \mathrm{O} \\ \mathrm{H} \end{array},$$

¹) Eine grössere Anzahl von Beobachtungen und eine sehr vollständige Darstellung der zahlreichen Untersuchungen über Molekularvolume findet man in »GRAHAM-OTTO's Lehrbuch der Chemie«, I. Bd. 3. Abtheilung, Braunschweig 1893, von A. HORSTMANN. Der Verfasser zeigt hier auch, welche Resultate sich ergeben, wenn man das Molekularvolumen nicht auf die Siedepunkte der einzelnen Substanzen, sondern für alle auf die gleiche Temperatur, 0°, bezieht.

dagegen ergab sich das Atomvolumen des Sauerstoffs gleich 7.8, wenn er einfach gebunden ist, wie z. B. im Wasser, H - O - H. KOPP konnte in der That zeigen, dass für eine grosse Anzahl von Substanzen das Molekularvolumen aus den von ihm bestimmten Atomvolumen berechnet werden konnte mit einer Genauigkeit, die mässigen Ansprüchen genügte. Die weitere Entwickelung der Chemie, besonders der organischen, die zahlreiche früher nicht bekannte Verbindungen darstellte, hat aber bewiesen, dass die einfachen Grundlagen, von denen KOPP ausging, nicht zutreffend sind, oder dass die Molekularvolume nicht als die Summe constanter Atomvolume betrachtet werden können, auch wenn man für gewisse Elemente je nach der Bindung verschiedene Atomvolume voraussetzt. Denn nicht allein die Natur der Elemente und ihre Bindung, sondern auch das Mengenverhältniss, die Gruppirung und die gegenseitige Lagerung in den Molekülen kann das Molekularvolumen beeinflussen. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse würde zu weit in das Gebiet der Chemie führen: wir verweisen desshalb auf die Originalabhandlungen und besonders auf die zusammen" fassende Arbeit von A. HORSTMANN¹).

Ausdehnung einiger Flüssigkeiten oberhalb der normalen Siedetemperatur. Ebenso wie für Wasser hat HIRN²) für einige andere Flüssigkeiten die Ausdehnung in höheren Temperaturen untersucht. Die Methode war die gleiche, die bei der Bestimmung des Wassers angewandt wurde. Die Resultate HIRN's wurden durch Formeln von folgender Gestalt dargestellt:

$v_t = 1 + a_t t + b_t t^2 - c_t t^3 + d_t t^4.$

Der Faktor von t^3 wurde bei allen Flüssigkeiten negativ.

Flüssigkeit				Temper Intervall			а	Ъ	С	đ		
Alkohol .						60	bis	120°	0.0373892265	$0.0_41055235$	0.0792480842	0.0,40413567
Aethyläther	2			÷		19	,,	120°	0.0313489059	0.0565537	0.0734490756	0.0,33772062
Terpentinöl						18	,,	160°	$0.0_368661346$	0.0550019897	0.0725586316	0.01069055495
Schwefelkohl	en	sto	off			22	,,	160°	0.0211680559	0.0516489598	0.0781119062	$0.0_{10}60946589$
Zweifach Chl	orl	50	hle	nst	off	31	,,	150°	$0.0_2 10671883$	$0.0_{5}35651378$	0.0714949282	$0.0_{10}85182318$

Die Zahlen zeigen, dass die Ausdehnungscoëfficienten mit wachsender Temperatur sehr stark zunehmen; besonders deutlich wird dies, wenn man die mittleren Ausdehnungscoëfficienten für verschiedene Temperaturintervalle berechnet. Es sind im Folgenden einige Werthe zusammengestellt.

F	lüss	sigl	ceít	t i						Mi	ttlerer Ausdel	hnungs	coëffi	cient		
Alkohol .							von	50	bis	100°	0.00146	von	100	bis	150°	0.00226
Aethyläthe	r						"	50	"	100°	0.00240	11	100	,,	120°	0.00342
Terpentinö	j1			•			,,	40	"	80°	0.00106	"	120	"	160°	0.00135
Schwefelko	hl	en	sto	ff			,,	40	"	80°	0.00141	"	120	"	160°	0.00226
Zweifach C	hlo	ork	coh	nler	isto	off	,,	30	12	70°	0'00135	,,	110	,,	150°	0.00200

Noch bedeutend grössere Ausdehnungscoëfficienten besitzen, wie DRION³) und ANDRÉEF⁴) gezeigt haben, die condensirten Gase. DRION benutzte einen Ausflussapparat, während ANDRÉEF die gleiche Methode anwandte, die WATERSTON benutzte, um die Ausdehnung des Wassers in höheren Temperaturen zu bestimmen.

7*

¹) A. HORSTMANN, GRAHAM-OTTO'S Lehrbuch der Chemie, I. Bd. 3. Abtheilung 2. Capitel, pag. 375. Braunschweig 1893.

²⁾ HIRN, Ann. de chim. (4) 10, pag. 32. 1867.

³⁾ DRION, Ann. de chim. et de phys. (3) 56, pag. 5. 1859.

⁴⁾ ANDRÉEF, LIEB. Ann. 110, pag. 1. 1859; Ann. de chim. et de phys. (3) 56, pag. 317. 1859.

Ausdehnung der Flüssigkeiten.

Die geschlossenen Röhren, in denen die condensirten Gase enthalten waren, hatten eine Länge von 20 bis 30 cm, und einen Durchmesser von 3.5 bis 7 mm. Da die Dämpfe der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Dichtigkeit haben, so musste diese bei der Aenderung des Flüssigkeitsvolumens in Rechnung gebracht werden; denn die Menge der Flüssigkeit war wegen der Aenderung der Dampfdichtigkeit nicht von der Temperatur unabhängig. Die Spannungen wurden nach früheren Beobachtungen berechnet, die Dichtigkeit der Dämpfe aber für eine bestimmte Temperatur aus dem bekannten specifischen Gewicht derselben bei 0° und 760 mm Druck und unter der Voraussetzung, dass der Ausdehnungscoëfficient jenem der ungesättigten Dämpfe gleich sei, abgeleitet. Es liegt hierin eine Ungenauigkeit, die aus Mangel genauerer Daten nicht zu umgehen war.

Temperatur-	Mittlere Ausdehnungscoëfficienten von						
intervall	Schweflige Säure	Ammoniak	Kohlensäure	Stickoxydul			
- 10 bis - 5°	0.00190	0.00190	0.00475				
- 5 " 0°	194	200	492	0.00428			
$0 , + 5^{\circ}$	198	210	540	422			
5 " 10°	202	220	629	484			
10 " 15°	206	230	769	656			
15 " 20°	210	240	975	872			

Die Resultate von ANDRÉEF sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Der Ausdehnungscoëfficient der flüssigen Kohlensäure und des flüssigen Stickoxyduls ist hiernach schon in den tieferen Temperaturen grösser als der Ausdehnungscoëfficient der Gase und wächst durch eine Steigerung von wenigen Graden auf mehr als das Doppelte an.

VI. Beziehung der Ausdehnungen verschiedener Flüssigkeiten nach VAN DER WAALS.

VAN DER WAALS¹) hat aus der von ihm theoretisch erweiterten Formel für das Boyle-Mariotte'sche Gesetz eine Beziehung für die Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten abgeleitet, die sich folgendermaassen ergiebt. Die VAN DER WAALS'sche Formel lautet²):

$$\left(p + \frac{a}{v_2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + at).$$
(1)

Hier bezeichnet p den Druck, v das Volumen, t die Temperatur des Gases; a und b stellen constante Grössen dar und α bedeutet den Ausdehnungscoëfficienten. Für 0° ist p = 1 und v = 1 gesetzt.

Ferner ergiebt sich nach MAXWELL und CLAUSIUS (vergl. den späteren Artikel »Dämpfe«).

$$p(s-\sigma) = \int_{\sigma}^{s} p \cdot dv,$$

wo s das Volumen des gesättigten Dampfes und σ das Volumen der Flüssigkeit, beides auf die Gewichtseinheit bezogen, darstellt.

Bestimmt man aus (1) den Werth von p, setzt diesen in das Integral und integrirt, so erhält man:

¹) VAN DER WAALS. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von ROTH, Leipzig 1881, pag. 151.

⁹) Vergl. Bd. I dieses Handbuches, pag. 520.

Beziehung der Ausdehnungen verschiedener Flüssigkeiten nach VAN DER WAALS. 101

$$p(s-\sigma) = (1+a)(1-b)(1+\alpha t)\log_{nat}\left(\frac{s-b}{\sigma-b}\right) + \frac{a}{s} - \frac{a}{\sigma}.$$
 (2)

Im kritischen Zustande sei Druck, Volumen und Temperatur

$$b_1; v_1; t_1,$$

es ist hierbei (vergl. Artikel »Dämpfe«)

$$p_1 = \frac{a}{27b^2}; \quad v_1 = 3b; \quad 1 + at_1 = \frac{8}{27}\frac{a}{b(1+a)(1-b)}.$$
 (3)

Bei einer beliebigen Temperatur t (wo $t < t_1$) besitze der gesättigte Dampf den Druck p und das Volumen s; fener sei bei der gleichen Temperatur t das Volumen der Flüssigkeit gleich σ . Es lassen sich dann diese Grössen als Theile der entsprechenden Grössen des kritischen Zustandes darstellen, und zwar sei

 $p = \varepsilon \cdot p_1; \quad s = \gamma_1 \cdot v_1; \quad \sigma = \gamma_2 \cdot v_1; \quad 1 + \alpha t = m (1 + \alpha t_1), \quad (4)$ hierbei ist immer

 $\epsilon < 1; \quad \gamma_1 > 1; \quad \gamma_2 < 1; \quad m < 1.$

Setzt man in Gleichung (1) v = s, und dann für p, s und $(1 + \alpha t)$ die eben angegebenen Werthe, indem man für p_1 , v_1 , t_1 die Werthe von (3) einführt, so ergiebt sich

$$\left(\varepsilon \, \frac{a}{27 \cdot b^2} + \frac{a}{\gamma_1^2 \cdot 9 \cdot b^2} \right) (\gamma_1 \cdot 3 \, b - b) = (1 + a)(1 - b) \, \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{m}{(1 + a)(1 - b)} .$$

Diese Gleichung reducirt sich auf

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_1^2}\right)(3\gamma_1 - 1) = 8m.$$
(5a)

Setzt man ferner in Gleichung (1) $v = \sigma$ und verfährt im Uebrigen wie oben, so wird

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_2^2}\right)(3\gamma_2 - 1) = 8m.$$
(5b)

Setzt man endlich in Gleichung (2) die Werthe (4) ein, so findet man unter Berücksichtigung von (3)

$$(\gamma_1 - \gamma_2) \left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_1 \cdot \gamma_2} \right) = \frac{8}{3} \, m \cdot \log_{nat} \left(\frac{3\gamma_1 - 1}{3\gamma_2 - 1} \right). \tag{5c}$$

Eliminirt man aus den Gleichungen (5) γ_1 und ϵ , so ergiebt sich eine Beziehung zwischen γ_2 und *m*, die mit

$$\gamma_2 = f(m)$$

bezeichnet werden möge. Da die Gleichungen (5) die Grössen a und b, welche für die verschiedenen Substanzen verschieden sind, nicht mehr enthalten, so enthält auch f diese Grössen nicht. Die Function f(m) ist also von der Natur des Körpers unabhängig.

Aus der Gleichung (4) folgt

$$m = \frac{1 + \alpha \cdot t}{1 + \alpha \cdot t_1} = \frac{T}{T_1},$$

wenn T resp. T_1 die absoluten Temperaturen (von -273 an gezählt), die t resp. t_1 entsprechen, bedeuten. Damit wird

$$\gamma_2 = f\left(\frac{T}{T_1}\right) = \frac{\sigma}{v_1} \,. \tag{6a}$$

Diese Gleichung sagt aus: Ist für verschiedene Flüssigkeiten die absolute Temperatur der gleiche Bruchtheil der kritischen Temperatur, so ist auch das Flüssigkeitsvolumen der gleiche Bruchtheil des kritischen Volumens. Hat man deshalb zwei Flüssigkeiten mit den absoluten kritischen Temperaturen T_1 und T_2 und den kritischen Volumen v_1 und v_2 , und betrachtet man bei der Flüssigkeit 1 die Volume σ_1 und σ_1' , welche den absoluten Temperaturen ϑ_1 und ϑ_1' entsprechen, so ist, wenn die entsprechenden Grössen für die Flüssigkeit 2 mit dem Index 2 bezeichnet werden,

$$\begin{split} & \frac{\sigma_1}{v_1} = f\left(\frac{\vartheta_1}{T_1}\right); \qquad \frac{\sigma_1}{v_1} = f\left(\frac{\vartheta_1}{T_1}\right) \\ & \frac{\sigma_2}{v_2} = f\left(\frac{\vartheta_2}{T_2}\right); \qquad \frac{\sigma_2'}{v_2} = f\left(\frac{\vartheta_2'}{T_2}\right). \end{split}$$

Nun sei ϑ_2 und ϑ_2' so gewählt, dass

 $\frac{\vartheta_2}{T_2} = \frac{\vartheta_1}{T_1} \quad \text{und} \quad \frac{\vartheta_2{'}}{T_2} = \frac{\vartheta_1{'}}{T_1}.$

Dann ist auch nach (6a)

$$\frac{\sigma_1}{v_1} = \frac{\sigma_2}{v_2} \quad \text{und ebenso} \quad \frac{\sigma_1}{v_1} = \frac{\sigma_2'}{v_2}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\sigma_1' - \sigma_1}{v_1} = \frac{\sigma_2' - \sigma_2}{v_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\sigma_1' - \sigma_1}{\sigma_1} = \frac{\sigma_2' - \sigma_2}{\sigma_2}. \tag{8}$$

(7)

Die Grösse $\frac{\sigma_1' - \sigma_1}{\sigma_1}$ giebt die Volumvergrösserung der Flüssigkeit 1 für die Temperaturerhöhung von ϑ_1 auf ϑ_1' , gemessen nach dem Volumen σ_1 bei der Temperatur ϑ_1 . Aus der Gleichung (8) folgt deshalb: Die Volumvergrösserung ist für alle Flüssigkeiten gleich, wenn 1) die Erwärmung beginnt bei einer absoluten Temperatur, die für alle Flüssigkeiten denselben Bruchtheil der absoluten kritischen Temperatur darstellt [entsprechend Gleichung (7)]; wenn man 2) die Flüssigkeiten um eine Anzahl Grade erwärmt, welche der absoluten kritischen Temperatur proportional ist; und wenn 3) die Volumvergrösserung nach der Einheit gemessen wird, welche die Flüssigkeit bei der Temperatur besitzt, von der die Erwärmung ausgeht.

Zur Vergleichung mögen die drei Flüssigkeiten Aether, Benzol und Wasser gewählt werden.

Die	absolute	kritische	Temperatur	des	Aethers	ist	463°	
,,	,,	,,	,,	"	Benzols	,,	553.6°	
,,	13	22	"	,,	Wassers	"	683°.	

Beim Aether sollen drei Temperaturen von 0°, 10° 20° in Graden Celsius als Ausgangspunkt dienen; man erhält dann folgende zusammengehörige Werthe der absoluten Temperaturen der drei Flüssigkeiten:

Aether	Benzol	Wasser			
273 = 273 + 0	$273 \cdot \frac{553 \cdot 6}{463} = 273 + 53 \cdot 42$	$273 \cdot \frac{683}{763} = 273 + 128$			
283 = 273 + 10	$283 \cdot \frac{553 \cdot 6}{463} = 273 + 65 \cdot 38$	273 + 142.75			
293 = 273 + 20	$293 \cdot \frac{553.6}{463} = 273 + 77.34$	293 + 157.5			

Berechnet man nun die Volumvergrösserung des Aethers für das Temperaturintervall von $0-10^{\circ}$ und dividirt diese durch das Volumen bei 0° , so soll dieser Quotient gleich sein dem Quotienten, den man erhält, wenn man die Volumvergrösserung des Benzols von 53.42 bis 65.38° dividirt durch das Volumen bei 53.42° . Aus den Ausdehnungscoëfficienten für Aether von PIERRE (pag. 96), für Benzol von KOPP (pag. 96) und für Wasser von HIRN (pag. 92) erhält man Beziehungen der Ausdehnungen verschiedener Flüssigkeiten VAN DER WAALS.

Aether			Benzol			Wasser					
0	bis	10°	0.01541	53.42	bis	63·38°	0.01584	128	bis	142.75°	0.01401
10	"	20°	0.01613	63.38	,,	77.34°	0.01685	142.75	,,	157.5°	0.01520

Die Zahlen in den gleichen Horizontalen sollten nach van DER WAALS übereinstimmen; es ist dies nur mit einer gewissen Annäherung der Fall, wobei zu beachten, dass die kritischen Daten selbst mit einer nicht geringen Unsicherheit behaftet sind.

Aus dem oben angeführten Satz ergiebt sich ferner, dass, wenn für eine Flüssigkeit das Volumen als Function der Temperatur bekannt ist, man für eine andere Flüssigkeit die entsprechende Function berechnen kann, sobald man für beide Flüssigkeiten die kritischen Temperaturen kennt. Angenommen für zwei Flüssigkeiten 1 und 2 werde das Volumen bei der Temperatur t (Grad CELSIUS), ausgedrückt durch

$$v_1 = 1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3$$

$$v_2 = 1 + a_2 t + b_2 t^2 + c_2 t^3.$$

Die absolute kritische Temperatur von 1 sei T_1

$$,, ,, ,, ,, 2,, T_2$$
.

Der Temperatur des schmelzenden Eises von 1 entspricht die Temperatur ϑ_2 von 2 nach der Gleichung:

$$\frac{273}{T_1} = \frac{273 + \vartheta_2}{T_2}.$$
 (10)

103

Der Temperatur t (Grad Celsius) von 1 entspricht die Temperatur $\vartheta_2 + x$ von 2 nach der Gleichung:

$$\frac{273+t}{T_1} = \frac{273+\vartheta_2+x}{T_2}.$$
(11)

Die Flüssigkeit 1 habe bei 0° resp. t° das Volumen v_1 resp. v_1' ; die Flüssigkeit 2 habe bei ϑ_2° resp. bei $(\vartheta_2 + x)^{\circ}$ das Volumen v_2 resp. v_2' ; dann ist nach dem obigen Satze

$$\frac{v_1' - v_1}{v_1} = \frac{v_2' - v_2}{v_2}$$

oder

$$a_{1}t + b_{1}t^{2} + c_{1}t^{3} = \frac{a_{2}(x+y-x) + b_{2}[(x+y)^{2} - x^{2}] + c_{2}[(x+y)^{3} - x^{3}]}{1 + a_{2}x + b_{2}x^{2} + c_{2}x^{3}}.$$
 (12)

Aus den Gleichungen (10) und (11) folgt

$$t = x \cdot \frac{T_1}{T_2}.$$

Setzt man diesen Werth von t in die Gleichung (12) ein und berücksichtigt, dass die resultirende Gleichung für jeden Werth von x bestehen muss, so folgt, dass der Faktor von x gleich Null sein muss, ebenso von x^2 und von x^3 . Dies liefert:

$$a_{1} = \frac{T_{2}}{T_{1}} \frac{a_{2} + 2b_{2}\vartheta_{2} + 3c_{2}\vartheta_{2}^{2}}{1 + a_{2}\vartheta_{2} + b_{2}\vartheta_{2}^{2} + c_{2}\vartheta_{2}^{3}}$$

$$b_{1} = \left(\frac{T_{2}}{T_{1}}\right)^{2} \frac{b_{2} + 3c_{2}\vartheta}{1 + a_{2}\cdot\vartheta_{2} + b_{2}\vartheta_{2}^{2} + c_{2}\vartheta_{2}^{3}}$$

$$c_{1} = \left(\frac{T_{2}}{T_{1}}\right)^{3} \frac{c_{2}}{1 + a_{2}\vartheta_{2} + b_{2}\vartheta_{2}^{2} + c_{2}\vartheta_{2}^{3}}.$$
(13)

Die Werthe a_1 , b_1 , c_1 , welche für die Ansdehnung der Flüssigkeit 1 maassgebend sind, werden also durch die Gleichungen (13), die ausser den Coëfficienten a_2 , b_2 , c_2 der zweiten Flüssigkeit nur noch bekannte Temperaturen enthalten, bestimmt. VAN DER WAALS hat die Coëfficienten a_1 , b_1 , c_1 für Aether bestimmt

aus den Coëfficienten und absoluten kritischen Temperaturen folgender Flüssigkeiten. Es lieferte für Aether

		a_1	61	<i>c</i> ₁
Schwefelkohlenstoff		0.001560	0.00000550	0.000000029
Chloräthyl		1536	250	15
Chloroform		1534	320	25
Ameisensäureäthyläthe	er.	1547	380	08
Essigsäuremethyläther	•	1514	170	05
Essigsäureäthyläther		1530	370	02
Aether nach PIERRE		1513	236	40

Wie man sieht, zeigen die Coëfficienten (besonders a_1) keine grossen Unterschiede und weichen von den letzten Werthen, welche die von PIERRE für Aether bestimmten Coëfficienten angeben, nicht bedeutend ab.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass, wenn man die Molekularvolume der Flüssigkeiten bei solchen absoluten Temperaturen vergleichen würde, die den gleichen Bruchtheil der entsprechenden absoluten kritischen Temperatur darstellen, sich einfache Beziehungen herausstellen würden. Das vorliegende Material ist für eine solche Vergleichung noch nicht ausreichend.

VII. Theoretische Beziehungen anderer Autoren.

AVENARIUS¹) hat die Ausdehnung des Aethers unter constantem Druck bis nahe an die kritische Temperatur untersucht. Indem AVENARIUS davon ausgeht, dass bei der kritischen Temperatur γ die Grösse $\frac{dt}{d\eta}$ gleich Null sei, setzt er

$$\frac{dt}{dv} = t \cdot (\gamma - t),$$

wo t die Temperatur, v das Volumen, A eine Constante bezeichnet. Diese Gleichung ergiebt

$$v = a - b \log(\gamma - t)$$

wo a und b zwei neue Constanten darstellen.

Für Aether wird

a = 2.3475b = 0.5898 $\gamma = 192.6$

Mit diesen Constanten wird das Volumen bei 0° gleich Eins; die Formel stellt die Versuche zwischen 0° und 187.8° genügend dar.

Ferner untersuchte AVENARIUS die Ausdehnung des Aethers, wenn der Druck nicht constant, sondern für jede Temperatur gleich dem Druck des gesättigten Dampfes war; es ergab sich

 $v_1 = 2.4509 - 0.6328 \log (192.6 - t).$

Aus der Differenz der Werthe v_1 und v lässt sich der Compressionscoëfficient als Function der Temperatur ableiten.

HEILBORN²) hat aus der Annahme, dass die Anziehungskraft der Moleküle umgekehrt proportional dem Quadrat des Molekularabstandes sei, folgende Formel für das Volumen v einer Flüssigkeit bei der Temperatur t abgeleitet

$$v = \frac{1}{\left[1 - \varkappa \lambda \left(e^{\frac{l}{\varkappa}} - 1\right)\right]^3} \tag{1}$$

¹) AVENARIUS, Mél. phys. du bull. de l'Acad. imp. de St. Petersburg X, pag. 697. 1877; Beibl. 2, pag. 211. 1878.

²⁾ HEILBORN, Zeitschr. für physik. Chemie 7, pag. 367. 1891.

in der \varkappa und λ zwei Constanten bezeichnen. Die Formel giebt mit der Beobachtung genügend übereinstimmende Resultate, wie die folgende Zusammenstellung für Buttersäure zeigt.

Tempe-	Volumen beob. ¹) berechn.		Differenz		Tempe-	Volu	Differenz		
ratur					ratur	beob. 1)	berechn.	Differenz	
0°	1.00000	1.00000	0.00000		60°	1.06562	1.06571	+ 0.00009	
10°	1042	1032	-	10	70°	7748	8759	+	11
20°	2102	2090	-	12	80°	8957	8977	+	20
30°	3179	3170	-	9	90°	10217	10225	+	08
40°	4288	4277	-	11	100°	11504	11504		00
50°	5410	5410		00					

Entwickelt man die eben angegebene Formel in eine Reihe, so ergiebt sich

$$v = \frac{1}{\left(1 - \lambda \cdot t - \frac{\lambda}{2\varkappa} \cdot t^2 - \frac{\lambda}{6\varkappa^2} t^3 - \dots\right)^3}$$

HEILBORN macht auf die Beziehung dieser Formel mit anderen Formeln aufmerksam. Setzt man

$$\frac{\lambda}{2\varkappa} = \mu; \quad \frac{\lambda}{6\varkappa^2} = \nu,$$

so wird

$$v = \frac{1}{(1 - \lambda \cdot t - \mu \cdot t^2 - \nu t^3)^3}.$$
 (2)

Da $(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)$ gegen 1 immer sehr klein ist, so kann man mit Vernachlässigung höherer Potenzen schreiben

$$v = \frac{1}{1 - 3(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)}$$
(3)

und daraus

$$v = 1 + 3\lambda t + 3\mu t^2 + 3\nu t^3$$

ableiten. Diese Gleichung hat die Form, welche gewöhnlich zur Darstellung des Volumens benutzt wird.

Setzt man in Gleichung (3)

 $\mu=0; \qquad \nu=0,$

so erhält man

$$v = \frac{1}{1 - 3\lambda t},$$

welche mit der von MENDELEJEW²) benutzten Gleichung

$$v = \frac{1}{1 - \varkappa t}$$

der Form nach übereinstimmt.

G. JÄGER³) hat eine Beziehung zwischen der Ausdehnung und den Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten aufgestellt.

Bezeichnet man mit p den äusseren und mit P den inneren Druck einer Flüssigkeit, so setzt JÄGER

$$p + P = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v - b},$$

¹) Die beobachteten Werthe stellen das Mittel aus den Resultaten von KOPP, PIERRE und ZANDER dar. Bei der Berechnung ist x = 1076, $\lambda = 0.00034016$ gesetzt.

²) MENDELEJEW, Chem. Ber. 17, pag. 129. 1884; Beibl. 8, pag. 477. 1884.

³⁾ G. JÄGER, Wien. Ber. 101, 2. Abtheilung, pag. 920. 1892.

wo R1 und b Constanten, a den Ausdehnungscoëfficienten der Gase, t die Temperatur, v das Volumen der Flüssigkeit bedeuten. Ferner ist

$$P = P_0 (1 - \varepsilon t),$$

wenn & den Temperaturcoëfficienten der Capillaritätsconstanten bezeichnet. In den meisten Fällen kann man p gegen P_0 vernachlässigen und erhält deshalb

$$P_0(1-\varepsilon t) = \frac{R_1(1+\alpha t)}{v-b}$$

und daraus

$$v = b + \frac{R_1}{P_0} \frac{1 + \alpha \cdot t}{1 - \varepsilon t}.$$

Berechnet man aus zwei Beobachtungen von v die Werthe b und $\frac{R_1}{P_1}$, so ergiebt sich v als Function der Temperatur mittelst der letzten Gleichung. Indessen zeigt sich, dass schon Abweichungen in der dritten Decimale vorkommen, wie die folgende Tabelle für Wasser beweist.

Гemperatur	Volu	men	Temperatur	Volumen		
30°	beob. 1.004	bereehn. 1.000	70°	beob. 1.023	berechn. 1.024	
40°	1.008	1.006	80°	1.029	1.031	
50°	1.012	1.012	90°	1.036	1.038	
60°	1.017	1.018	100°	1.043	1.044	

Aehnlich grosse Unterschiede zeigen sich auch bei anderen Flüssigkeiten. Nur beim Quecksilber¹) ist die Uebereinstimmung weitergehend; setzt man

$$b = 0.95262;$$
 $\frac{R_1}{P_0} = 0.04738;$ $\varepsilon = 0.00013,$

so erhält man

Ter

mperatur	Volu	imen	Temperatur	Volumen		
0°	beob. 1.0000	berechn. 1.0000	100°	beob. 1.0183	berechn. 1.0182	
20°	1.0036	36	140°	1.0256	256	
40°	1.0073	72	180°	1.0331	331	
60°	1.0109	109	200 °	1.0369	369	
80°	1.0146	146			- 11	

A. WINKELMANN.

Ausdehnung der Gase.

I. Gesetz von GAY-LUSSAC.

Die älteren Versuche über die Ausdehnung der Gase und speciell der Luft²) geben sämmtlich zu grosse Werthe für den Ausdehnungscoëfficienten. Auch GAY-LUSSAC, der ausser der Luft noch mehrere andere Gase in den Bereich seiner Untersuchungen zog, fand einen zu grossen Werth; er glaubte aber aus seinen Untersuchungen schliessen zu können, dass alle Gase den gleichen Ausdehnungscoëfficienten, nämlich 0.00375, besitzen. Dieses Gesetz, dass alle Gase sich gleich stark ausdehnen, welches nach dem Namen des

1) G. JÄGER, l. c., pag. 966. 1892.

2) GEHLER's physik. Wörterbuch, Bd. I, pag. 625 1825.