

# Volumen und Temperatur der Körper, insbesondere der Flüssigkeiten.

Von

Prof. A. Weilenmann.

Die Erscheinung, dass Wasser bei  $4^{\circ}$  die grösste Dichte habe, ist immer als eine Merkwürdigkeit bezeichnet worden, die mir viel zu denken gab. Die Tatsache der Abnahme des Ausdehnungscoefficienten mit Erniedrigung der Temperatur liess den Schluss ziehen, es müsse auch für die andern Flüssigkeiten zuletzt jener Coefficient Null und hierauf negativ werden. Mithin wäre das Verhalten des Wassers keine Ausnahme, sondern das allgemein gültige Gesetz, nur dass für die meisten Flüssigkeiten das Volumenminimum in gewöhnlichen Verhältnissen unter dem Gefrierpunkte liegt.

Es fehlt aber bis jetzt meines Wissens an einer Erklärung dieser Umkehrung. Das Folgende hat den Zweck, eine solche zu liefern und dieselbe mit den Ergebnissen der Beobachtung zu vergleichen.

Allgemein gilt die Hypothese, dass die Körper aus getrennten Molekülen bestehen, welche durch die Cohäsion zusammen gehalten werden. Die Zwischenräume sind mit Aether ausgefüllt zu denken, der möglicherweise Atmosphären um die Moleküle bildet. Diesen Aether haben wir uns als ein Gas zu denken, dessen Moleküle, wie diejenigen des Körpers, in Bewegung sind und so gegen letztere einen Druck ausüben, der das Volumen zu ver-

grössern sucht. Dem wirkt die Cohäsion entgegen, welche wohl kaum etwas anderes ist, als die gewöhnliche Schwerkraft. Da ich mir eine Kraft nur als eine Eigenschaft sich bewegender Massen denken kann, so muss jene Kraft wol in einem äussern Drucke bestehen, wahrscheinlich, wie dies ja von Isenkrahe und andern ausgesprochen wurde, verursacht durch die äussern Aethermoleküle. Die Cohäsion würde dann mit der zweiten Potenz des Molekularabstandes abnehmen.

Die Temperatur ist nach der allgemein angenommenen Definition nichts anderes als die kinetische Energie eines Moleküls, sei es ein Körper- oder Aethermolekül.

Die äussern Aethermoleküle haben, um die Körpermoleküle auf einen gewissen Raum zusammen zu bringen, Arbeit zu leisten, indem der innere Gegendruck überwunden werden muss. Die Arbeit wandelt sich um in potentielle Energie. Der gesammte Betrag letzterer ist gleich der Arbeit, um die Körpermoleküle aus unendlicher Entfernung in die Lage im Innern des Körpers zu bringen. Die kinetische Energie der Körpermoleküle wirkt diesem äussern Drucke ebenfalls entgegen. Aber zu letzterm addirt sich jeder andere äussere Druck.

Bezeichnen wir die mittlere Distanz der Moleküle mit  $r$ , so lässt sich der gesammte äussere Aetherdruck darstellen durch:

$$1. \quad A = \frac{k}{r^2}$$

wo  $k$  eine Constante ist. Die entsprechende Aenderung der potentiellen Energie von einem bestimmten Anfangszustande an mit der mittlern Distanz  $r_0$  ist dann:

$$2. \quad E'_p = -k \int_{r_0}^r \frac{dr}{r^2} = \frac{k}{r} - \frac{k}{r_0}$$

Die vom äussern Drucke herrührende Aenderung der potentiellen Energie hängt sowol von dem Drucke, als der Volumänderung ab. Wenn daher das anfängliche Volumen  $v_0$ , am Schlusse  $v$  unter dem Drucke  $p$  ist, so beträgt dieser Anteil an der Zunahme der potentiellen Energie

$$3. \quad E_p'' = p (v - v_0).$$

Mithin erhalten wir als gesammte Aenderung der potentiellen Energie:

$$4. \quad E_p = \frac{k}{r} - \frac{k}{r_0} + p (v - v_0).$$

Bezeichnen wir mit  $t$  die gewöhnliche Temperatur, so ist derselben die Zunahme der kinetischen Energie eines Moleküls des Aethers oder des Körpers direkt proportional, letztere mithin ausdrückbar durch die Form  $\alpha + \beta t$ . Ist ferner  $z$  die Zahl der Aethermoleküle,  $z_1$  diejenige der Körpermoleküle,  $E_k$  die gesammte innere kinetische Energiezunahme, so wird:

$$5. \quad E_k = (z + z_1) (\alpha + \beta t)$$

oder wenn  $\frac{\alpha}{\beta} = m$  gesetzt wird:

$$6. \quad E_k = \beta (z + z_1) (m + t).$$

Nach dem Principe der Erhaltung der Energie müssen die Werte in 4 und 6 gleich sein, also:

$$7. \quad \frac{k}{r} - \frac{k}{r_0} + p (v - v_0) = \beta (z + z_1) (m + t).$$

Man erhält leicht durch Zerlegung des Körpers in Elementarwürfel von der Seite  $r$

$$8. \quad r = \lambda^n r^0$$

wo  $\lambda$  eine Constante ist. Damit gibt 7:

$$9. \quad \frac{k\lambda}{v^3} - \frac{k\lambda}{c_0^3} + p(v - v_0) = \beta(z + z_1)(m + t).$$

Das Hauptmoment liegt nun in der Anzahl  $z$  der innern Aethermoleküle. Man ist aus verschiedenen Gründen genötigt, anzunehmen, dass der Aether die Körper leicht zu durchdringen vermöge, d. h. wenn ein Körper im Raume sich bewege und so den Aether durchschneide, eine grosse Menge des letztern nicht seitlich ausweiche, sondern wie durch die Maschen eines Siebes hindurch komme. Während bei Verhinderung der Verdunstung die Zahl der Körpermoleküle sicher unverändert bleibt, haben wir uns einen fortwährenden Austausch der innern und äussern Aethermoleküle zu denken, ähnlich wie man sich die Verdunstung zurechtlegt. Wir könnten den Vorgang als Aetherverdunstung bezeichnen. Steigt die Temperatur, so erhöht sich im Innern die kinetische Energie, also auch die Geschwindigkeit, und es treten anfänglich mehr Moleküle aus als ein, ihre Anzahl im Körper vermindert sich, bis schliesslich wieder Gleichgewicht eintritt. Wir werden daher schreiben können:

$$10. \quad dz = -f(t) dt.$$

Es handelt sich jetzt natürlich um die Festsetzung von  $f(t)$ .

Für den Gaszustand ist bei dem grossen Abstände der Körpermoleküle die Zahl der innern Aethermoleküle in der Volumeneinheit gleich der äussern. Es heben sich daher innere und äussere Aetherenergie auf, d. h. die Cohäsion wird Null, und Gleichung 9 vereinfacht sich in

$$11. \quad p(v - v_0) = \beta z_1(m + t).$$

Wählen wir  $m$  so, dass  $v_0$  als sehr klein verschwindet, so bleibt:

$$12. \quad p v = \beta z_1 (m + t)$$

d. h. die bekannte Gasgleichung.

Für Flüssigkeiten und feste Körper muss Gleichung 9 benutzt werden. Sie gibt:

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{v_0^3} + \frac{\beta}{k\lambda} (z + z_1) (m + t) - \frac{1}{k\lambda} p (v - v_0).$$

Wird statt des Volumens die Dichte  $d = \frac{1}{v}$  eingeführt, so ergibt sich:

$$13. \quad d^{\frac{1}{3}} = d_0^{\frac{1}{3}} + \frac{\beta}{k\lambda} (z + z_1) (m + t) - \frac{p}{k\lambda} (v - v_0).$$

Hier darf man unter gewöhnlichen Verhältnissen den äussern Druck  $p$  vernachlässigen und folglich genähert schreiben:

$$14. \quad d^{\frac{1}{3}} = d_0^{\frac{1}{3}} + \frac{\beta}{k\lambda} (z + z_1) (m + t).$$

Ich beschränke mich hier auf Flüssigkeiten. Natürlich kommt Gleichung 10 in Betracht. Als erstes fiel mir ein, den Verlust an Aethermolekülen der Zahl derselben proportional zu setzen, also:

$$15. \quad dz = - \varrho z dt$$

und dem entsprechend

$$16. \quad z = \frac{z_0}{b'}$$

Gleichung 14 kann dann geschrieben werden:

$$17. \quad d^{\frac{1}{3}} = v + \sigma (m + t) + \lambda \frac{(m + t)}{b'}$$

Für Wasser stimmen Beobachtung und Rechnung unter Annahme der Werte

$$m = 273; \quad \lg b = 0,002117; \quad v = 0,46524;$$

$$\lg \sigma = 0,699649 - 4; \quad \lg \lambda = 0,163730 - 3$$

bis auf einen Unterschied von höchstens drei Einheiten der vierten Decimale im Volumen miteinander überein.

Das Resultat schien mir noch nicht befriedigend genug, weil das Wasser von den verschiedensten Beobachtern auf das Sorgfältigste untersucht war. Endlich fand ich in dem Ausdrücke

$$18. \quad d\pi = -e \frac{dt}{m+t}$$

oder

$$19. \quad \pi = z_0 - \gamma \lg(m+t); \quad \gamma = \frac{e}{\lg e}; \quad e = 2,7182818$$

einen Wert, der die wünschenswerte Uebereinstimmung von Beobachtung und Rechnung ergab. Aus Gleichung 14 folgt dann:

$$20. \quad d^{\frac{1}{3}} = d_0^{\frac{1}{3}} + \frac{\beta}{k\lambda} \left[ z_0 + z_1 - \gamma \lg(m+t) \right] (m+t)$$

oder

$$21. \quad d^{\frac{1}{3}} = d_0^{\frac{1}{3}} + \frac{\beta\gamma}{k\lambda} \left[ \frac{z_0 + z_1}{\gamma} - \lg(m+t) \right] (m+t).$$

Setzen wir:

$$d_0^{\frac{1}{3}} = v; \quad \frac{\beta\gamma}{k\lambda} = \sigma; \quad \frac{z_0 + z_1}{\gamma} = \eta$$

so geht 21 über in

$$22. \quad d^{\frac{1}{3}} = v + \sigma [\eta - \lg(m+t)] (m+t).$$

Diese Gleichung hat gegenüber 17 den Vorteil grösserer Einfachheit, indem sie eine Constante weniger besitzt. Die von Rosetti für Wasser aufgestellte empirische Gleichung

$$v = 1 + \alpha(t-4)^2 - \beta(t-4)^{2,6} + \gamma(t-4)^3$$

zeigt fünf Constante,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , 4, d. h. die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums, und den Exponenten 2,6, in dem Gl. 22 nur deren 4 hat. Will man nämlich die

Temperatur der Maximaldichte als bekannt voraussetzen, so hat, wie wir sofort sehen, mein Ausdruck 22 nur drei Constante,  $\nu$ ,  $\sigma$  und  $m$ , also jedenfalls eine weniger als die Rosettische Formel.

Es sei allgemein  $t_0$  die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums. Dann gibt 22

$$23. \quad \frac{d\bar{d}^{\frac{1}{3}}}{dt} = \sigma \left[ \eta - \lg(m+t) - \lg e \right]$$

folglich für das Dichtemaximum:

$$24. \quad \eta = \lg e + \lg(m+t_0) = \lg e(m+t_0)$$

wo  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Hiemit erhalten wir:

$$25. \quad \bar{d}^{\frac{1}{3}} = \nu + \sigma \left[ \lg e(m+t_0) - \lg(m+t) \right] (m+t)$$

oder

$$26. \quad \bar{d}^{\frac{1}{3}} = \nu + \sigma(m+t) \lg \frac{e(m+t_0)}{(m+t)}.$$

Für Wasser ergaben sich folgende Werte der Constanten:

$$\nu = 0,992713; \quad m = 34^{\circ}; \quad t_0 = 4^{\circ}; \quad \lg \sigma = 0,644907 - 4.$$

Für die eigentliche Rechnung ist es wol einfacher, zu setzen

$$27. \quad \varepsilon = \sigma \lg e(m+t_0)$$

also hier  $\lg \varepsilon = 0,948983 - 4$ ;  $\varepsilon = 0,000889167$  und mithin

$$28. \quad \bar{d}^{\frac{1}{3}} = \nu + \varepsilon(m+t) - \sigma(m+t) \lg(m+t).$$

Um zu zeigen, wie weit die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und der Rechnung nach Gleichung 28 gehe, stelle ich folgende Tabelle der Wasservolumina zusammen, die Dichte bei  $4^{\circ}$  gleich 1 gesetzt.

$t$		$K$	$D$	$J$	$P$	$R_1$	$H$	$M$	$R_2$	$V$	$W$
-10°	1,00	—	—	—	180	—	—	—	185	—	172
- 5	1,00	—	—	—	071	—	—	—	070	—	007
0	1,00	012	013	013	012	014	013	—	013	012	013
4	1,00	000	000	000	000	000	000	000	000	000	000
10	1,00	025	027	026	027	025	027	027	025	026	026
15	1,00	082	087	085	085	083	085	089	084	085	084
20	1,00	169	179	173	172	174	172	181	174	173	172
30	1,00	419	433	423	420	428	425	435	425	425	426
40	1,00	765	773	763	764	774	771	773	770	770	770
50	1,01	189	205	188	194	191	199	196	195	197	197
60	1,01	672	698	695	724	686	701	696	691	694	695
70	1,02	237	255	238	306	253	268	265	256	261	254
80	1,02	871	885	900	949	884	893	895	887	891	887
90	1,03	552	566	583	642	566	572	581	567	574	572
100	1,04	311	315	312	378	312	297	315	312	323	312

Die erste Reihe nach den Temperaturen gibt die Einheit mit den zwei ersten Decimalen, indess die weitem Ziffern in den folgenden Rubriken enthalten sind, da nur in diesen Abweichungen auftreten. Unter  $K$  stehen die Zahlen von Kopp, dann folgen diejenigen von Despretz, Jolly, Pierre.  $R_1$  gibt die Beobachtungen von Rosetti; dann kommen Hagen und Matthiessen an die Reihe.  $R_2$  gibt die Rosetti'schen Mittelwerte,  $V$  die revidirten Angaben von Volkmann und  $W$  endlich die nach Gleichung 28 ermittelten Werte, denen  $R_2$  zu Grunde gelegt wurde. Es wird wol Niemand behaupten können, dass dieselben weniger Anspruch auf Gültigkeit erheben dürfen als die andern.

Es liegen auch Beobachtungen vor von Hirn für höhere Temperaturen (Annales de Chimie et de Physique, 4<sup>me</sup> série, tome X, page 43).



Es ist aber hier nicht mehr möglich, den Einfluss des Druckes zu vernachlässigen, da, um das Sieden zu verhindern, unter einem Drucke von 10,5 Meter Quecksilber gearbeitet wurde. Die Reihe reicht bis circa 180°. Was aber gewöhnlich publicirt wird, sind Rechnungsergebnisse nach einem empirischen, von Hirn selbst aufgestellten Ausdrucke. Dabei liest man, dass die Angaben sich bezögen auf die Dichte 1 bei 0°, während einfach vom Despretz'schen Werte 1,04315 bei 100° ausgegangen wird, der aber die Dichte 1 bei 4° zur Grundlage hat. Wenn auch die Rechnungsergebnisse die Beobachtungen genügend genau darstellen mögen, so habe ich es vorgezogen, die direkten Beobachtungsergebnisse zu benutzen. Dabei habe ich auch den Zusammendrückungscoefficienten berücksichtigt, welcher nach Grassi gleich 0,000044 für die Atmosphäre zu setzen ist. So ergibt sich bei 100° aus dem Rosettischen Mittelwerte 1,04312, bei Erhöhung des Druckes um 10,5 Meter Quecksilber, das Volumen zu 1,04249. Weiter ist zu beachten, dass die Temperaturbestimmung mit einem Quecksilberthermometer ausgeführt worden ist, und derselben nicht die äusserste Genauigkeit zugeschrieben werden darf. Es wird daher nicht zu verwundern sein, wenn die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung höchstens bis zur vierten Decimale geht, weichen ja auch selbst zwischen 0 und 100° die verschiedenen Beobachtungen in der gleichen Stelle von einander ab.

Zur Ausführung der Rechnung muss auf Gleichung 13 zurückgegangen, beziehungsweise 28 durch das letzte Glied von 13 ergänzt werden. So erhalten wir:

$$29. \quad d^{\frac{1}{3}} = v + \varepsilon (m + t) - \sigma (m + t) \lg (m + t) - \eta p (v - v_0).$$

Da sich die Zahlen auf das Volumen bei  $100^{\circ}$  beziehen, so setze ich der Einfachheit wegen  $v_0 = 1,04249$ . Ferner genügt es, zur Berechnung des Druckeinflusses den ersten genäherten Wert von  $v$  zu benutzen, wie er sich aus 29 unter Weglassung des letzten Postens ergibt. Was den Druck selbst anbelangt, so sind zwei Teile zu berücksichtigen. Erstens drückt die Quecksilbersäule von 10,5 Meter, denn der Atmosphärendruck fällt, als in der frühern Berechnung der Constanten eigentlich inbegriffen, ausser Betracht. Da ferner die Gleichung 29 sich statt auf das Volumen nur auf eine Dimension bezieht, so ist von den 10,5 Metern nur der dritte Teil in Betracht zu ziehen, d. h. 350 cm. Aber ausserdem tritt ein anderer, von allen Seiten wirkender Druck hinzu; es ist die Spannkraft des Dampfes. Die Flüssigkeit kommt zwar nicht zum Sieden, aber wir müssen uns doch vorstellen, dass zwischen der ganzen Flüssigkeitsoberfläche, den Gefässwänden und der Quecksilberfläche sich eine, wenn auch sehr dünne Dampfschicht von der entsprechenden Sättigungsspannkraft bilde, die, als ringsum wirkend, in ihrem ganzen Betrage zu den 350 cm. zu addiren sind. 76 cm. fallen davon zwar ausser Betracht, die Spannkraft bei  $100^{\circ}$ , da dies in den frühern Constanten implicite enthalten ist. Bezeichnen wir daher die Spannkraft mit  $s$ , so wäre zu setzen:

$$30. \quad p = 350 + s - 76 = 274 + s.$$

Weiter ist zu beachten, dass durch Druck das Dichtemaximum auf tiefere Temperaturen verlegt wird und zwar nach den Angaben von Tait auf circa 50 Atmosphären  $1^{\circ}$ . Das bringt auf 10,5 Meter Quecksilberdruck ungefähr  $0,3^{\circ}$ , welchen Betrag ich trotz seiner Kleinheit in Berücksichtigung zog. Dem entsprechend

wird  $t_0 = 3,7^\circ$  und nach Gl. 27 dann mit dem frühern Werte von  $\sigma$ ,  $\lg \varepsilon = 0,9482403 - 4$ . Natürlich muss auch  $v$ , die Nulldichte, sich ändern, und für  $t = 100^\circ$  haben wir  $v = 1,04249$  oder  $d^{\frac{1}{3}} = 0,986225$  und daraus, da der letzte Posten in 29 hier wegfällt,  $v = 0,993115$ .

Die direkten Beobachtungen ergeben für  $t = 181,95$  das Volumen  $v = 1,12878$  und  $d^{\frac{1}{3}} = 0,960424$ . Für diese Temperatur ist  $s = 787,59$  cm. (Regnault), folglich  $p = 1061,59$  cm. Mit diesen Daten folgt aus Gleichung 29:  $\lg \eta = 0,33387 - 5$ . Nach einer früher gemachten Bemerkung können wir 29 mit genügender Genauigkeit, der leichten Berechnung wegen, schreiben:

31.  $d^{\frac{1}{3}} = v + \varepsilon(m + t) - \sigma(m + t) \lg(m + t) - \eta p(v' - v_0)$ ,  
wo  $v'$  der unter Weglassung des Gliedes mit  $p$  berechnete Näherungswert ist, welcher auch zur Ermittlung von  $\eta$  diene. Die Constanten wären somit:

$v = 0,993115$ ;  $\lg \varepsilon = 0,9482403 - 4$ ;  $\lg \sigma = 0,6449068 - 4$ ;  
 $\lg \eta = 0,33387 - 5$ ;  $m = 34$ ;  $v_0 = 1,04249$ .

Dabei bemerke ich ausdrücklich, dass zur Ermittlung dieser Werte von den Hirn'schen Daten nur eine einzige Bestimmung, die bei  $181,95^\circ$  zur Ableitung des Druckeinflusses benutzt wurde.

Mit diesen Daten ergibt sich folgende Vergleichstabelle:

Volumen.			
$t$	$p$ cm.	Hirn	Berechnung
$100^\circ$	—	1,0425	1,0425
109,54	379,9	1,0500	1,0503
119,70	421,7	1,0590	1,0592
129,47	473,8	1,0681	1,0683
140,17	547,0	1,0790	1,0790
151,00	641,7	1,0904	1,0905
160,68	747,2	1,1016	1,1016
171,60	883,2	1,1149	1,1150
181,95	1061,6	1,1288	1,1288

Geringe Aenderungen der Angaben des Quecksilberthermometers würden vollständige Uebereinstimmung herbei führen. Ferner ist zu beachten, dass aus Mangel an andern Daten über die Ausdehnung des Kupferbehälters, der das zu untersuchende Wasser enthielt, der Ausdehnungscoefficient des Kupfers konstant genommen werden musste. Die unter «Hirn» gegebenen Zahlen sind direkt aus dessen Beobachtungen berechnet. Ich will in Kurzem das Verfahren skizziren. Nach Hirns Versuchen war der Inhalt des kupfernen Wasserbehälters bei  $0^{\circ}$   $v_0 = 7,9254$  Liter, der Ausdehnungscoefficient des Gefässes gefunden  $\gamma = 0,00005024$  und somit das Volumen  $v$  bei  $t^{\circ}$

$$v = v_0 (1 + \gamma t).$$

Da 0,999871 die Wasserdichte bei  $0^{\circ}$ , so fasst der Behälter bei dieser Temperatur 7,924376 Kg. Wasser. Bei  $100^{\circ}$ , dem specifischen Volumen 1,04249 entsprechend, befinden sich darin noch 7,640568 Kg. Die Beobachtungen Hirns beginnen aber mit  $101,7^{\circ}$  und laufen nach dessen Ermittlungen bis dahin noch 0,008767 Kg. aus, d. h. bei  $101,7^{\circ}$  befinden sich im Dilatometer noch 7,631801 Kg. Wasser. Das bei weiterer Erwärmung austretende Wasser verdrängt eine gewogene Masse Quecksilber  $Q$ , indem jenes eine bestimmte Temperatur  $t_1$  annimmt. Bei dieser hat das Wasser beim Druck von 10,5 Meter Quecksilber oder 13,8 Atmosphären ein bestimmtes Volumen  $v_1$ . Wird mit  $q$  der kubische Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers bezeichnet, so erhalten wir als ausgeflossene Wassermasse:

$$32. \quad w = \frac{(1 + q t_1) Q}{13,596 \cdot v_1}.$$

Die noch im Dilatometer befindliche Wassermasse beträgt dann:

$$33. \quad m = 7,631801 - w \text{ Kg.}$$

folglich das spezifische Volumen des Wassers:

$$34. \quad v = \frac{c_0 (1 + \gamma t)}{m}$$

Z. B. Von  $101,7^\circ$  bis  $181,95^\circ$  flossen aus:  $Q = 7,4146$  Kg.Hg. bei  $t_1 = 28^\circ$ . Bei dieser Temperatur ist der Zusammendrückungscoefficient des Wassers  $0,0000453$ , sein Volumen nach Rosettis Mittelwertstabelle  $1,003682$  bei Atmosphärendruck, folglich

$$v_1 = 1,003682 - 0,0000453 \times 13,8 \times 1,003682 = 1,003055$$

also  $w = 0,546434$  Kg.;  $m = 7,085367$ ;  $v = 1,12878$ .

Trotz der gewiss vollständig befriedigenden Uebereinstimmung will ich nicht behaupten, dass die unter 18 gemachte Annahme die absolut richtige sei; aber sie genügt vollständig. Es ist insbesondere zu bemerken, dass für  $t = -34^\circ$   $v = v$  und unter dieser Temperatur sowol Gleichung 28 als auch 31 illusorisch werden.

Sollte Gleichung 18 doch der richtige Ausdruck sein, so müssten wir notwendigerweise den experimentell wol nicht erwiesenen Schluss ziehen, dass es unmöglich sei, selbst bei Anwendung eines noch so grossen Druckes das Wasser unter  $-34^\circ$  flüssig zu erhalten. Dafür würde zwar der Umstand sprechen, dass nach Mousson circa 13000 Atmosphären Druck nötig waren, um Eis bei einer Temperatur von  $-18^\circ$  flüssig zu machen.

Es ist wol von Interesse, die gefundenen Ausdrücke auch an andern Flüssigkeiten zu prüfen. Dieselben sind zwar kaum so eingehend untersucht worden wie das Wasser, und es wird auch nicht derselbe Grad der Uebereinstimmung zu erwarten sein, wie bei letzterem. Eine ausgiebige Beobachtungsreihe liegt mir vor für Alkohol in Verbindung der ältern Beobachtungen von Kopp

(Poggendorf Annalen Bd. 12, 1847, pag. 54), die von  $0^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  reichen, mit denen von Recknagel (Münchener Sitzungsberichte Bd. 2, 1866, pag. 327), welche das Intervall von  $-40^{\circ}$  bis  $+40^{\circ}$  umfassen. Während ersterer die Temperaturen mit dem Quecksilberthermometer ermittelt, benutzt letzterer hierzu das Luftthermometer. Es zeigte sich, dass  $\sigma$  und  $(m + t_0)$ , also auch  $\varepsilon$ , dieselben Werte besitzen wie bei Wasser, nämlich:

$$lg \varepsilon = 0,948983 - 4; \quad lg \sigma = 0,644907 - 4; \quad m + t_0 = 38^{\circ}.$$

$$\text{Ferner ergab sich } m = 233^{\circ}; \quad v = 1,03649.$$

Nachfolgende Tabelle enthält die Vergleichung von Beobachtung und Rechnung (Gl. 28). Sie sind nur auf vier Decimalen angegeben, da auch die einzelnen Versuchsreihen um mehrere Einheiten dieser Stelle von einander abweichen.

Die erste Reihe enthält die Temperaturen, die zweite (*B*) die beobachteten, die dritte (*R*) die berechneten Volumina.

<i>t</i>	<i>B.</i>	<i>R.</i>	<i>t</i>	<i>B.</i>	<i>R.</i>
$-40^{\circ}$	0,9608	0,9610	$+20^{\circ}$	1,0213	1,0212
$-30$	0,9702	0,9700	$+30$	1,0324	1,0326
$-20$	0,9798	0,9795	$+40$	1,0441	1,0444
$-10$	0,9898	0,9893	$+50$	1,0562	1,0566
0	1,0000	0,9996	$+60$	1,0691	1,0694
$+10$	1,0105	1,0102	$+70$	1,0828	1,0827
			$+80$	1,0973	1,0964

Wenn ich alle Constanten aus den Daten des Alkohols bestimmt hätte, so wäre natürlich die Uebereinstimmung eine weitergehende geworden; aber es lag mir daran, einzelne des Wassers benutzen zu können.

Nun hat Recknagel auch noch eine Vergleichung des Alkoholthermometers mit dem Luftthermometer gegeben,

die bis  $-80^\circ$  geht. Das Volumen des Weingeistes im Thermometer sei  $v_0$  bei  $0^\circ$ ,  $k$  das Volumen eines Teilstreiches,  $t'$  die Angabe des Alkoholthermometers,  $t$  diejenige des Luftthermometers,  $\gamma$  der kubische Ausdehnungscoefficient des Glases und  $m$  die Alkoholmasse. Dann ist das Volumen bei  $t^\circ$  gleich  $(v_0 + kt') (1 + \gamma t)$  und somit die Dichte des Alkohols:

$$35. \quad d = \frac{m}{(v_0 + kt') (1 + \gamma t)} = \frac{m}{v_0} \frac{1}{(1 + \frac{k}{v_0} t') (1 + \gamma t)}$$

somit wegen der Kleinheit des Bruches  $\frac{k}{v_0}$  und von  $\gamma$ .

$$d^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{m}{v_0}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\left(1 + \frac{k}{3v_0} t'\right) \left(1 + \frac{\gamma}{3} t\right)} = \left(\frac{m}{v_0}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{1 + \frac{k}{3v_0} t' + \frac{\gamma}{3} t}$$

oder

$$36. \quad d^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{m}{v_0}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{k}{3v_0} t' - \frac{\gamma}{3} t\right) = \nu + \epsilon (m + t) - \sigma (m + t) \log (m + t).$$

Dies gibt, wenn  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  Constante sind:

$$37. \quad t' = \alpha - \beta t + \gamma (m + t) \log (m + t).$$

Nun wird

$$38. \quad \frac{dt'}{dt} = \beta + \gamma \log e - \gamma \log (m + t)$$

und für das Dichtemaximum

$$39. \quad \beta = \gamma [\log e + \log (m + t_0)],$$

wobei nach dem vorhergehenden

$$m = 233^{\circ} \quad m + t_0 = 38^{\circ}, \quad \text{also}$$

$$40. \quad \log \beta = \log \gamma + 0,30407.$$

Die Beobachtungen bei  $0^\circ$  und  $-80^\circ$  geben dann ferner  $\alpha = -682,01$ ,  $\log \gamma = 0,09217$ , somit auch  $\log \beta = 0,39624$  und damit folgende Vergleichung zwischen den von Reck-

nagel gegebenen (I) und den nach 37 berechneten Werten (II) von  $t'$ :

$t$	$0^\circ$	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80
$t'$ { I.	0	-9,6	-19,1	-28,2	-37,0	-45,6	-53,9	-61,9	-69,5
II.	0	-9,64	-19,01	-28,12	-36,99	-45,58	-53,87	-61,86	-69,50

Die Recknagel'schen Werte sind in Wirklichkeit nur aus den anderweitigen Volumbeobachtungen zwischen  $+40^\circ$  und  $-40^\circ$  berechnet, und letztere von  $-40^\circ$  bis  $-80^\circ$  interpolirt nach dem Ausdrucke

$$v = 1,0000 + 0,00104 t + 0,0000015 t^2.$$

Zur weitem Untersuchung habe ich noch die Ausdehnungsbeobachtungen einiger Flüssigkeiten durch Kopp benutzt. Bei Methylalkohol konnten die Werte von  $\varepsilon$  und  $\sigma$ , somit auch  $(m + t_0)$  wieder gleich genommen werden wie bei Wasser. Dagegen ergab sich:  $m = 269$ ;  $\nu = 1,04937$ , und damit folgende Vergleichung der beobachteten und berechneten Volumina:

$t$	$B.$	$R.$	$t$	$B.$	$R.$
$0^\circ$	1,0000	1,0000	$40^\circ$	1,0475	1,0481
10	1,0115	1,0114	50	1,0605	1,0612
20	1,0232	1,0233	60	1,0742	1,0746
30	1,0351	1,0355	65	1,0815	1,0815

Während bei den drei bis jetzt besprochenen Flüssigkeiten  $\varepsilon$  und  $\sigma$ , mithin auch  $(m + t_0)$ , dieselben Werte erhielten, weichen die drei Fettsäuren: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, von jenen ab, jedoch in der Art, dass die erwähnten Constanten auch für letztere drei Stoffe gleichwertig sind, nämlich:

$$\lg \varepsilon = 0,56635 - 4; \lg \sigma = 0,41024 - 4; m + t_0 = 9,96^\circ.$$

Für die Ameisensäure ergab sich ferner:

$$m = 173; \nu = 1,03582,$$

und hieraus die Vergleichstabelle:



$t$	$B.$	$R.$	$t$	$B.$	$R.$
0°	1,0000	1,0001	60°	1,0631	1,0631
10	1,0100	1,0098	70	1,0746	1,0748
20	1,0202	1,0198	80	1,0865	1,0867
30	1,0305	1,0301	90	1,0987	1,0990
40	1,0411	1,0408	100	1,1115	1,1116
50	1,0519	1,0518	105	1,1180	1,1180

Für die Essigsäure ist

$$m = 212; \nu = 1,04874$$

also:

$t$	$B.$	$R.$	$t$	$B.$	$R.$
0°	1,0000	0,9997	70°	1,0782	1,0791
10	1,0106	1,0104	80	1,0907	1,0917
20	1,0213	1,0211	90	1,1036	1,1046
30	1,0321	1,0319	100	1,1172	1,1178
40	1,0432	1,0434	110	1,1313	1,1313
50	1,0545	1,0550	115	1,1386	1,1388
60	1,0662	1,0669			

Buttersäure:

$$m = 200; \nu = 1,04468.$$

$t$	$B.$	$R.$	$t$	$B.$	$R.$
0°	1,0000	1,0000	80°	1,0901	1,0902
10	1,0105	1,0102	90	1,1027	1,1029
20	1,0212	1,0207	100	1,1157	1,1159
30	1,0320	1,0317	110	1,1291	1,1294
40	1,0431	1,0427	120	1,1430	1,1431
50	1,0544	1,0540	130	1,1574	1,1573
60	1,0660	1,0658	140	1,1724	1,1715
70	1,0778	1,0778	150	1,1879	1,1864

Die angeführten Beispiele ergeben also folgende Zusammenstellung:

$$\lg \varepsilon = 0,948983 - 4; \lg \sigma = 0,644907 - 4; m + t_0 = 38^\circ$$

Wasser	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} m \\ 34 \end{array}$	$\begin{array}{c} v \\ 0,99271 \end{array}$
Aethylalkohol	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} m \\ 233 \end{array}$	$\begin{array}{c} v \\ 1,03649 \end{array}$
Methylalkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} m \\ 269 \end{array}$	$\begin{array}{c} v \\ 1,04937 \end{array}$

$$\lg \varepsilon = 0,56635 - 4; \lg \sigma = 0,41024 - 4; m + t_0 = 10^\circ$$

Ameisensäure	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} m \\ 173 \end{array}$	$\begin{array}{c} v \\ 1,03582 \end{array}$
Essigsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} m \\ 212 \end{array}$	$\begin{array}{c} v \\ 1,04874 \end{array}$
Buttersäure	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} m \\ 200 \end{array}$	$\begin{array}{c} v \\ 1,04468 \end{array}$

Hieraus würde sich ergeben, dass jedenfalls eine bestimmte Uebereinstimmung zwischen der chemischen Konstitution und den Ausdehnungsconstanten besteht. Welcher Art dieselbe aber sei, vermag ich zur Zeit noch nicht zu übersehen. Die Erwartung, dass sämtliche Alkohole dieselben Werte von  $\varepsilon$  und  $\sigma$  besitzen, wird z. B. nicht erfüllt durch den Amylalkohol  $\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ , für welchen aus den Kopp'schen Beobachtungen erhalten wird:

$$m = 187; v = 0,98909; \lg \varepsilon = 0,24301 - 3;$$

$$\lg \sigma = 0,87189 - 4; m + t_0 = 82,4^\circ.$$

Was übrigens unter *B.* angeführt ist, sind nicht die direkten Kopp'schen Beobachtungen, sondern von ihm durch bis zur dritten Potenz der Temperatur reichende Interpolationsformeln berechnet. Die einzelnen Versuchsreihen weichen bis zu mehreren Einheiten der vierten Decimale von einander ab, und ist überdies zu erwarten,

dass die Rechnungsergebnisse zweier ganz verschiedener Ausdrücke nicht völlig übereinstimmen werden. Eine Fehlerquelle liegt natürlich auch darin, dass die Temperaturen durch Quecksilberthermometer gegeben sind.

Die Gleichung 28 ist in Bezug auf  $m$  transcendent, und ich will hier zeigen, wie man einen sehr angenäherten Wert dafür erhalten kann, wenn eine Beobachtungsreihe vorliegt.

Für Amylalkohol ist für  $60^{\circ}$   $d^{\frac{1}{4}} = 0,98116$ , für  $70^{\circ}$   $d^{\frac{1}{4}} = 0,97770$ , daher die Differenz  $= -0,00346$ , folglich bei  $t = 65^{\circ}$  der angenäherte Wert des Differentialquotienten gleich  $-0,000346$ , und ähnlich in andern Fällen. Wir können also die Werte des ersten Differentialquotienten als angenähert bekannt voraussetzen und sollen dieselben mit  $a$  bezeichnet werden. Dann lautet Gleichung 23:

$$a = \epsilon - \sigma l y (m + t) - \sigma l y e$$

oder

$$41. \quad \sigma l y (m + t) = \epsilon - \sigma l y e - a.$$

Mit Benutzung dieses Wertes geht 28 über in

$$42. \quad d^{\frac{1}{4}} = v + (m + t) \sigma l y e + a (m + t).$$

Setzen wir

$$43. \quad \begin{cases} v + \sigma m l y e = x \\ \sigma l y e = y \\ d^{\frac{1}{4}} - a t = s, \end{cases}$$

so bekommen wir

$$44. \quad s = x + t y + a m.$$

Hier sind  $s$ ,  $t$  und  $a$  bekannt und können somit die drei Constanten  $x$ ,  $y$  und  $m$  berechnet werden.

Es wäre von Interesse gewesen, die Untersuchung jeweilen bis zur kritischen Temperatur zu verfolgen und eine Vergleichung mit den Ergebnissen von Van der Waals, de Heen, Clausius, Avenarius, Grimaldi, Nadeschdin etc. anzustellen. Es mangeln mir aber augenblicklich die nötigen Daten und wird sich dies vielleicht später machen lassen. Uebrigens betrachte ich die Sache durchaus nicht als abgeschlossen. Gleichung 10 kann noch auf verschiedene Art interpretirt werden. Dann ist es auch nicht ganz sicher, dass in so kleinen Distanzen, wie es die Molekularabstände sind, die Schwerkkräfte mit der zweiten Potenz der Entfernung abnehmen. Das Hauptgewicht lege ich darauf, dass es gelungen ist, durch das Prinzip der Veränderlichkeit der Aethermolekülzahl im Innern eines Körpers einen Ausdruck zu erhalten, der dem Verhalten des Wassers vollständig gerecht wird, seine Ausnahmestellung beseitigt und zugleich ungezwungen zu den Gasgesetzen führt.

---

## Beiträge zu den Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der Körper.

Von

Prof. H. Fritz.

---

In den Jahrgängen 16 und 26, 1871 und 1881, dieser Vierteljahrsschrift zeigte der Verfasser das Bestehen einer Anzahl gegenseitiger Beziehungen physikalischer Eigenschaften bei technisch-wichtigen Metallen und anderen Stoffen. Basis der Untersuchungen bildete die Formel