III. *Die Ausdehnung einiger flüssigen Körper durch die Wärme; von M. L. Frankenheim.*

Die im letzten Heft mitgetheilten Untersuchungen über die Veränderungen, welche die Synaphie einiger flüssiger Körper mit der Temperatur erleidet, machten auch einige Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur auf das specifische Gewicht nothwendig.

Ich bediente mich dazu des in der Abhandlung über die Synaphie beschriebenen und abgebildeten Apparates, in den, statt der ungleicharmigen Heberröhren, einige mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllte Thermometer eingesetzt wurden. Die Röhren hatten einen Radius von 0,5 bis 0,7 Mm., eine Länge von etwa 200 Mm. und eine 700 bis 1400 K. Mm. fassende Kugel. Sie waren vor dem Anblasen der Kugel sorgfältig kalibriert, so daß der Querschnitt für jeden Theil der Röhre bekannt war, ein eingeritztes Zeichen diente als Nullpunkt. Dann wurde die Kugel angeblasen, die Röhre erst leer und dann mit der Flüssigkeit gefüllt abgewogen, und dadurch das Volumen der Röhre bis zum Nullpunkte bestimmt. Anfangs wendete ich bei dieser Bestimmung das Quecksilber an; weil aber die zum Austreiben desselben nothwendige Hitze das Volumen der Kugel ein wenig verändern konnte, so füllte ich sie in der Folge gleich mit der zu untersuchenden Flüssigkeit selbst, deren specifisches Gewicht vorher untersucht war.

Das Citronenöl z. B. hatte bei $18^{\circ},2$ ein spec. Gewicht von 0,8532. Ein Gewicht von 670,5 Milligrm. füllte die Kugel und die Röhre bis 21,3 unter dem Nullpunkte aus; sein Volumen war also, vorausgesetzt daß die Temperatur keine Veränderung erlitten hatte, 785,9 K. Mm. Die Röhre hatte ein Volumen von 23,8 K. Mm. Das Volumen der Kugel bis zum Nullpunkte betrug also 809,7. Die kleine Correction, welche die Veränderung der Temperatur nothwendig machte, konnte, da ein angenäherter Werth dazu genügte, leicht angebracht werden.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts bediente ich mich der gewöhnlichen Fläschchen mit eingeriebenem, unten abgerundetem Glaspfropf, die, mit einer Vorsicht angewendet, ganz tadelfreie Resultate geben.

Die nämliche Correction des Glases aus einer schlesischen Hütte ist zu 0,0023 für 100° C. und der Temperatur proportional genommen.

Die Höhe der Flüssigkeit in der Röhre wurde mit dem oben beschriebenen Kathetometer gemessen; da sie aber in einem nicht absolut festen Apparate befestigt war, so mußte stets auch das als Nullpunkt dienende Zeichen beobachtet werden. Die Differenz beider gab die Mittel an die Hand, das Volumen der Flüssigkeit in der Röhre kennen zu lernen.

In allem, was die Thermometer und das Einzelne der Beobachtungsweise betrifft, kann ich auf die frühere Abhandlung verweisen.

Bei diesen Beobachtungen wurde ich von Hrn. Hildebrand unterstützt, der einen Theil derselben, in Verbindung mit denen über Synaphie, zu denen sie gehörten, in der oben angeführten Dissertation Anfang 1844 bekannt gemacht hat. Auch die übrigen Beobachtungen stammen beinahe aus derselben Zeit.

Mein Verfahren unterschied sich von den früher angewendeten in der Anwendung eines durchsichtigen Bades, in welches die Röhren so weit eingetaucht waren, daß die gesamte untersuchte Flüssigkeit eine gleichförmige Temperatur annehmen konnte. Auch die später als die meinigen angestellten, sonst sehr guten Versuche von Pierre haben noch immer den größten Theil der Röhre außerhalb des Bades gelassen. Bei guten Mefsapparaten reicht eine Länge von etwa 60 bis 100 Mm vollkommen zur genauen Bestimmung der Ausdehnungs-Coëfficienten hin.

Ich habe die Beobachtungen sämmtlich zu der Formel

$$V_t = A + Bt + Ct^2$$

berechnet. V_t ist das Volumen bei t° C.

A, B, C sind drei constante, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Größen. Hin und wieder zeigte

der regelmässige Gang der Fehler, dafs auch noch ein Glied Dt^3 mit Nutzen angewendet werden konnte, aber in der Regel reichten drei Glieder vollkommen hin, und schon der Werth von C war etwas unsicher, indem er durch das Weglassen einiger Beobachtungen nicht unbeträchtlich verändert wurde.

Aus dieser Formel habe ich dann die Tabellen von 5^0 zu 5^0 berechnet, und bin, namentlich nach höheren Temperaturen hin, nie weit über die Gränzen der Beobachtungen selbst hinausgegangen. Nach unten hin war eine solche Ueberschreitung, weil das Volumen bei 0^0 stets als Einheit genommen wurde, nicht immer ganz zu vermeiden.

Aufser den Werthen von V_t habe ich noch zwei theoretisch interessante Arten von Quotienten Q_1 und Q_2 berechnet.

$$Q_1 = \frac{dV_t}{dt} = B + 2Ct$$

bezeichnet den Raum, um den sich die Flüssigkeit bei t^0 ausdehnt, den Raum bei 0^0 als Einheit genommen. Der zweite Coëfficient, den man den logarithmischen nennen könnte, giebt dagegen die Ausdehnung bei t^0 , das Volumen bei dieser Temperatur selbst als Einheit genommen:

$$Q_2 = \frac{dV_t}{V_t dt} = \frac{B + 2Ct}{V_t}.$$

Wenn man die Wirkung der Abkühlung mit derjenigen einer mechanisch comprimirenden Kraft vergleichen wollte, so wäre es dieser logarithmische Quotient, den man vornehmlich berücksichtigen müfste.

Die Stoffe sind dieselben, mit denen die früher mitgetheilten Beobachtungen über die Synaphie angestellt wurden. Ich kann daher wegen der Bereitungsart und Beschaffenheit der Körper auf die Abhandlung (Poggend. Annalen, S. 177 dieses Bandes) verweisen.

1) Terpenhl. Spec. Gewicht = 0,8902 bei 0 C.

$$V_t = 1 + 0,0008474 t + 0,00001248 t^2.$$

t� C.	Volum.	t� C.	Volum.	t� C.	Volum.
5	1,004268	55	1,050382	105	0,102736
10	08599	60	55837	110	08315
15	12992	65	60354	115	13956
20	17447	70	65483	120	19659
25	21965	75	70575	125	25425
30	26545	80	75779	130	31253
35	31188	85	81046	135	37144
40	35893	90	88375	140	43097
45	40660	95	91766	145	49143
50	45490	100	97220	150	55190

t�.	Q ₁ .	Q ₂ .
0	0,000847	0,000847
50	0972	0930
100	1097	0998
150	1222	1058

Die Beobachtungen zwischen 11 und 145.

2) Citronenl erster Art. Spec. Gew. = 0,8380 bei 0 C.

$$V_t = 1 + 0,0008660 t + 0,000001161 t^2.$$

t� C.	Volum.	t� C.	Volum.	t� C.	Volum.
5	1,004359	55	1,051142	105	1,103730
10	08776	60	56140	110	09308
15	13251	65	61195	115	14944
20	17784	70	66309	120	20638
25	22375	75	71480	125	26390
30	27025	80	76710	130	32201
35	31732	85	81998	135	38068
40	36498	90	87344		
45	41321	95	92748		
50	46202	100	98210		

t�.	Q ₁ .	Q ₂ .
0	0,000866	0,000866
50	0982	0891
100	1098	1000
150	1204	1024

Die Beobachtungen zwischen 35 und 133, daher in

dem Verhältniß der Volumina gegen das Volumen bei 0° die Abweichung etwas größer seyn kann als in anderen Fällen.

3) Citronenöl zweiter Art. Spec. Gewicht = 0,8661 bei 0°.

$$V_t = 1 + 0,0007902 t + 0,000002053 t^2.$$

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,004002	55	1,049627	105	1,105627
10	08107	60	54810	110	11787
15	12315	65	60045	115	18049
20	16626	70	65383	120	24114
25	21039	75	70824		
30	25555	80	76368		
35	30174	85	82014		
40	34896	90	87763		
45	39720	95	93615		
50	44647	100	99570		

t°	Q_1	Q_2
0	0,000790	0,000790
50	0996	0953
100	1201	1091

Die Beobachtungen zwischen 15° und 122°.

Zwei von einander unabhängige Reihen gaben noch übereinstimmende Werthe für die Constanten der Gleichung. Der für einen Kohlenwasserstoff hohe Werth des Coefficienten von t^2 , d. h. die beträchtliche Zunahme in den Ausdehnungsquotienten, ist wahrscheinlich eine Folge des aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs.

4) Petroleum. Spec. Gew. = 0,8467 bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0,0008994 t + 0,000001396 t^2.$$

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,004532	55	1,053690	105	1,109828
10	09034	60	58990	110	15826
15	13805	65	64359	115	21893
20	18546	70	69798	120	28030
25	23357	75	75307		
30	28238	80	80886		
35	33189	85	86535		
40	38216	90	92254		
45	43300	95	98042		
50	48460	100	103900		

t°	Q_1	Q_2
0	0,000899	0,000899
50	1039	0991
100	1179	1067

Die Beobachtungen zwischen 24° und 120° .

5) Essigäther. Spec. Gew. = 0,9051 bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0,001040 t + 0,00000363 t^2.$$

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,005291	30	1,034467	55	1,067818
10	10763	35	40841	60	75468
15	16417	40	47408	65	82917
20	22252	45	54151	70	90587
25	28369	50	61075		

t°	Q_1	Q_2
0	0,001040	0,001040
50	1403	1308

Die Beobachtungen zwischen 13° und 68° .

6) Essigsäure. Spec. Gewicht = 1,0522.

$$V_t = 1 + 0,0004924 t + 0,00000513 t^2.$$

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,002525	40	1,023716	75	1,051066
10	05175	45	27246	80	55475
15	07950	50	30903	85	60011
20	10852	55	34685	90	64671
25	13880	60	38591	95	69458
30	17033	65	42624	100	74370
35	20311	70	46782		

t°	Q_1	Q_2
0	0,000492	0,000492
50	744	722
100	995	926

Die Beobachtungen zwischen 13° und 101° .

7) Ameisensäure. Spec. Gewicht = 1,1051 bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0,0005126 t + 0,000002721 t^2.$$

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,002631	55	1,036424	105	1,083822
10	05398	60	40552	110	89310
15	08301	65	44815		
20	11340	70	49215		
25	14515	75	53750		
30	17827	80	58422		
35	21274	85	63230		
40	24857	90	68174		
45	28577	95	73254		
50	32432	100	78470		

t°.	Q ₁ .	Q ₂ .
0	0,000513	0,000513
50	0784	0760
100	1087	1008

Die Beobachtungen zwischen 15° und 99°. Die Differenzen zwischen der Rechnung und den Beobachtungen sind so beträchtlich, daß die quadratische Formel nur als Annäherung gelten kann.

8) Ameisensäure. Spec. Gewicht = 1,04405 bei 0° C.

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,00210	40	1,01709	75	1,03699
10	0420	45	1934	80	4116
15	0631	50	2164	85	4567
20	0843	55	2401	90	5053
25	1057	60	2653	95	5579
30	1272	65	2940	100	6151
35	1489	70	3309		

t°.	Q ₁ .	Q ₂ .
0	0,000210	0,000210
50	0567	0555
100	1150	1083

Die Beobachtungen zwischen 13° und 94°. Ihre Differenz von der Rechnung ist bei dieser verdünnten Lösung natürlich noch größer als bei der concentrirten Amei-

sensäure, sie würde ein Tausendstel des Ganzen überschreiten. Denn die bekanntlich sehr unregelmäßige Ausdehnungsweise des Wassers theilt sich den mit Wasser verbundenen Körpern um so stärker mit, je größer ihr Wassergehalt ist. Die Tabelle enthält daher *nicht* aus der Formel berechnete, sondern aus der graphischen Aufzeichnung interpolirte Werthe.

9) Chlorzinklösung. Spec. Gewicht = 1,3632 bei 0°.

$$V_t = 1 + 0,0005435 t + 0,000001320 t^2.$$

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,002750	40	1,023852	75	1,048187
10	05567	45	27130	80	51928
15	08449	50	30475	85	55734
20	11398	55	33885	90	59606
25	14412	60	37362	95	63545
30	17493	65	40904	100	67550
35	20639	70	44513	105	71520

t°.	Q ₁ .	Q ₂ .
0	0,000543	0,000543
50	675	655
100	807	757

Die Beobachtungen zwischen 15° und 103° nur in geringer Anzahl, da auch die Synaphie nur gelegentlich bestimmt ward.

10) Kalilösung. Spec. Gewicht = 1,2738 bei 0°.

$$V_t = 1 + 0,0004150 t + 0,000000577 t^2.$$

t° C.	Volum.	t° C.	Volum.	t° C.	Volum.
5	1,002083	40	1,017522	75	1,034369
10	04208	45	19843	80	36891
15	06355	50	22192	85	39442
20	08531	55	24570	90	42022
25	10736	60	26976	95	44631
30	12969	65	29401	100	47268
35	15232	70	31876		

t°	Q_1	Q_2
0	1,000415	1,000415
50	0473	0463
100	0530	0501

Die Beobachtungen zwischen 13° und 101° . Der Gang ist also fast linear.

Die Coëfficienten sowohl von t als von t^2 sind also bei allen diesen Körpern positiv. Bei dem Wasser wird der erste bekanntlich in niedrigen Temperaturen negativ; aber der Coëfficient von t^2 behält auch dann, so wie überhaupt bei allen bis jetzt untersuchten Körpern seinen positiven Werth. Stellt man die Grade der Temperatur so, daß das Volumen der Luft, von der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze abgesehen, sich durch

$$V_t = 1 + A V_t$$

ausdrücken läßt, so wird daher bei allen Körpern, die man kennt, das Wasser nicht ausgenommen, der Quotient $[Q_1]$ mit der Temperatur steigen.

Frier- und Siedpunkte üben auf den Gang der Ausdehnung gar keinen Einfluß aus. Es ist eine völlig unbegründete Meinung, daß die Veränderung, welche das Volum eines Körpers im Moment des Erstarrens erfährt, sich auch noch auf höhere Temperaturen ausdehne. Die Ausdehnung des Wassers unter 4° C. geht ganz ungestört weit unter den Frierpunkt hinab, und die Intensität derselben steht der starken Ausdehnung, die das Frieren selbst hervorbringt, weit nach. Das sich durch Frieren stark zusammenziehende Quecksilber zieht sich von 150° an fast ganz gleichförmig zusammen, ohne in der Nähe seines Frierpunktes die geringste Spur einer Beschleunigung zu zeigen. Daß auch die Synaphie von dem Frierpunkt unberührt bleibt, habe ich früher nachgewiesen.

Der Siedpunkt ist eigentlich eine für die Flüssigkeit selbst zufällige Temperatur. Eine jede kann unter gewissen Umständen zum Siedpunkte werden. Eine Theorie, die den

Siedpunkt in Verbindung mit den Eigenschaften der Flüssigkeit selbst betrachtet, ist daher, wenn man es streng nehmen will, unzulässig. Man müßte an seiner Stelle die Elasticität des Dampfes nehmen. Aber diese Elasticität ist eine ziemlich verwickelte, und daher bis jetzt nach ihren Gesetzen noch wenig bekannte Erscheinung. Ich halte es für wahrscheinlich, daß eine das Gesetz der Elasticität ausdrückende Formel, die in ihren Hauptzügen offenbar eine exponentielle Function der Temperatur ist, einen Factor enthalte, welcher dem specifischen Gewichte direct proportional ist. Aber sie hängt außerdem von einer bis jetzt nicht meßbaren GröÙe ab, bei dem Wasserdampfe von der Hygroskopie der Gefäßwände, bei anderen Dämpfen von einer analogen Ursache, für welche die Physik noch keinen passenden Ausdruck hat, nämlich der Fähigkeit fremder, fester oder flüssiger Körper, die Dämpfe noch vor ihrem Sättigungspunkte an ihrer Oberfläche oder in ihren Poren zu condensiren. Diese zweite Ursache ist es namentlich, welche die Entdeckung der wahren Gesetze der Dampfelasticität verhindert hat. Vielleicht würde die genaue Kenntniß der Elasticität des Quecksilberdampfes, die man, ungeachtet der Beobachtungen von Avogadro, als unbekannt ansehen muß, zur Kenntniß des wahren, nicht mit Interpolationsformeln zu verwechselnden Naturgesetzes führen.

Die Vergleichung der Intensität der Ausdehnung und des Grades ihrer Gleichförmigkeit mit den übrigen Eigenschaften der Körper würde noch zu manchen interessanten Ergebnissen führen. Ich würde aber dann auf die sämtlichen Beobachtungen dieser Art, namentlich auf die zahlreichen und genauen, welche Pierre seit Kurzer angestellt hat, zurückgehen müssen, und dieses würde hier, wo ich die Ausdehnung durch Wärme bloß als Hilfsmoment bei der Berechnung der Synaphie betrachten wollte, zu weit führen.