

**7. Über die beiden Grenzvolumen
von Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt
der Temperatur
und bei unendlich hohem Druck;
von Friedrich Körber.**

Aus den Nachr. der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Math.-phys. Kl., 9. Dezember 1911.

Um die Grenzvolumen der Flüssigkeiten, deren Volumen-isothermen E. H. Amagat¹⁾ bis zu 3000 Atm. experimentell festgelegt hat, beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und bei unendlich hohem Druck miteinander vergleichen zu können, waren zwei Aufgaben zu lösen:

1. Es waren die Volumen-isobaren bei $p = 1$ Atm. zu tieferen Temperaturen zu verfolgen; denn bisher waren sie nur vom Siedepunkt abwärts bis 0° , bei einigen, nach Beobachtungen von Pierre, bis -30 oder -40° bestimmt; eine Extrapolation der Volumenwerte für $T = 0$ aus diesen Stücken der Isobaren, d. h. eine Extrapolation über mehr als 200° hin, hätte nur äußerst unsichere Werte liefern können.

2. Es waren aus den Bestimmungen von Amagat möglichst genaue Werte des Grenzvolumens für $p = \infty$ zu berechnen.

Die experimentelle Lösung der ersten Aufgabe und die rechnerische der zweiten im Anschluß an die Zustandsgleichung von G. Tammann²⁾ $(v - v_{p=\infty}) \cdot (K + p) = C \cdot T$ ist im folgenden mitgeteilt.

1. Die Bestimmung der Volumen bei tiefen Temperaturen.

Die Bestimmungen wurden bis zum Schmelzpunkt, bei einigen Flüssigkeiten mit geringem spontanen Kristallisations-

1) E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. (6) 29. p. 505. 1893.

2) G. Tammann, Nachr. d. Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1911, math.-phys. Klasse p. 527; Ann. d. Phys. 37. p. 975. 1912.

vermögen auch noch unter den Schmelzpunkt hinunter bis -130 oder -140° nach der dilatometrischen Methode ausgeführt.

Die Dilatometer wurden aus Jenaer Glas 16^m hergestellt, dessen linearer Ausdehnungskoeffizient nach Kamerlingh Onnes und Clay durch die Gleichung bestimmt ist:

$$l_t = l_0 \cdot \left[1 + \left\{ 789,4 \frac{t}{100} + 39,5 \left(\frac{t}{100} \right)^2 - 28,8 \left(\frac{t}{100} \right)^3 \right\} 10^{-6} \right]. \quad 1)$$

Zur Berechnung der Volumenänderungen des Dilatometers mit sinkender Temperatur wurde der kubische Ausdehnungskoeffizient gleich dem dreifachen Werte des linearen gesetzt.

Da mit sinkender Temperatur die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und amorphen Stoffen stark abnimmt, mußte die Oberfläche des Gefäßes des Dilatometers möglichst groß gewählt werden, damit Fehler infolge des verlangsamten Wärmeaustausches nach Möglichkeit vermieden wurden. Die Dilatometergefäße von 2—2,5 ccm Inhalt wurden deshalb aus Glasrohr von der mittleren Wandstärke von 0,2 mm und einem Durchmesser von 3—4 mm in der ungewöhnlichen Länge von etwa 15 cm hergestellt. Um zu lange Bäder zu vermeiden, in denen nur sehr schwer durch Rühren Temperaturkonstanz erreicht worden wäre, wurden die Dilatometergefäße mehrfach im Zickzack hin- und hergebogen.

Die Kapillare des Dilatometers hatte einen inneren Durchmesser von etwa 2 mm. Die Verwendung engerer Kapillaren verbot sich wegen der mit sinkender Temperatur zunehmenden Zähigkeit der Flüssigkeiten, besonders im unterkühlten Zustande. Im ganzen Temperaturgebiet, auf das sich die unten mitgeteilten Versuchsergebnisse beziehen, zeigte der Flüssigkeitsmeniskus keine wahrnehmbaren Formänderungen. Erst bei tieferen Temperaturen und zwar nur im unterkühlten Zustande wurden die Flüssigkeiten für eine genaue Bestimmung im Dilatometer zu dickflüssig; ein großer Teil der Flüssigkeit adhärierte hier an der Wand und der Meniskus nahm eine für die Ablesung ungeeignete Form an, indem er sich in der Mitte trichterförmig vertiefte. Auf die Kapillaren wurde eine

1) H. Kamerlingh Onnes u. F. Clay, Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden Nr. 95.

Millimeterteilung geätzt. Die Kalibrierung geschah durch Auswiegen mit luftfreiem Wasser; das Auswiegen wurde bei den etwa 12—13 cm langen Kapillaren für etwa 8—10 Stellungen des Wassermeniskus vorgenommen; es ergaben sich keine Abweichungen von der zylindrischen Gestalt, die Fehler bedingt hätten, die gegen die sonstigen Versuchsfehler nicht unbedingt zu vernachlässigen wären. Zur Erleichterung des Einfüllens der Flüssigkeiten war am Ende der Kapillaren ein weiteres Rohr vom Durchmesser von etwa 8—10 mm angeschmolzen.

Bei den gewählten Dimensionen von Dilatometergefäß und Kapillarenweite entsprach einem Fehler in der Bestimmung der Stellung des Meniskus in der Kapillaren von 1 mm ein Fehler in der Volumenbestimmung von etwa 0,001. Da die Ablesungsfehler aber kaum jemals mehr als 0,2 mm betrugten, so belaufen sich die durch die Unsicherheit der Ablesung bedingten Fehler im Maximum auf 0,0002.

Die Bestimmungen wurden zunächst zwischen Zimmertemperatur und -80° in einem Äther-Kohlensäurebad ausgeführt, das zur Erreichung möglichst gleichmäßiger Temperatur ständig kräftig gerührt wurde. Um ein Beschlagen des als Badgefäß dienenden Dewargefäßes zu verhindern, wurde dieses mit Hilfe einer Pappscheibe und eines Gummiringes in ein Gefäß gesetzt, dessen Boden mit Phosphor-pentoxyd bedeckt war. Vor dem Füllen wurden die Dilatometer mehrmals mit den sorgfältig gereinigten Substanzen ausgespült. Vor dem Einfüllen in die Dilatometer ließ ich die Flüssigkeiten einmal kräftig aufsieden, um möglichst alle Luft auszutreiben. Die gefüllten Dilatometer wurden dann jedesmal längere Zeit in ein Bad von der Siedetemperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht, um etwa beim Einfüllen aufgenommene Luft wieder auszutreiben.

Von -80° ausgehend wurde für verschiedene Temperaturen $-80,0^{\circ}$, $-50,0^{\circ}$, $-30,0^{\circ}$, $0,0^{\circ}$, $+20,0^{\circ}$ die Stellung des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillaren bestimmt. Diese für die angegebenen Temperaturen direkt beobachteten Stellungen des Meniskus wurden noch dadurch kontrolliert, daß ich den Wert für die betreffende Temperatur aus mehreren für wenig höhere und tiefere Temperaturen beobachteten Stellungen interpolierte. Fielen direkt beobachteter und interpolierter Wert

mehr als 0,2 mm auseinander, so wurde die Bestimmung wiederholt. Unter Berücksichtigung der Volumenänderungen des Dilatometers wurden für die angegebenen Temperaturen die Volumen der Flüssigkeit berechnet und durch Division durch das Volumen bei 0° auf dieses als Einheit bezogen. Zur Kontrolle wurde dieselbe Flüssigkeit stets gleichzeitig in zwei Dilometern untersucht. Wenn die berechneten Volumen, bezogen auf das bei 0°, bei einer Temperatur um mehr als 0,001 voneinander abwichen, wurden die Messungen wiederholt.

Um mich zu überzeugen, daß infolge der schlechten Wärmeleitung die Erwärmung der untersuchten Stoffe nicht merklich zurückblieb gegen die des ständig stark gerührten Bades, nahm ich mehrmals auch eine Bestimmung der Volumen bei sinkender Temperatur vor, die aber stets zu Resultaten führte, die nur innerhalb der Fehlergrenzen von den bei steigender Temperatur ermittelten abwichen.

Die Temperaturbestimmung geschah mit Hilfe eines in 0,5 Grade geteilten Pentanthermometers, dessen Angaben nach der Korrektionsstabelle der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt korrigiert wurden, und zwar wurden stets sofort die korrigierten Temperaturen abgelesen. Der maximale Fehler bei der Ablesung des Thermometers betrug 0,2°; da die stärksten beobachteten Dilatationen weniger als 0,0015 pro Grad Temperaturänderung betrugen, übersteigen die durch die Ungenauigkeit der Temperaturablesung möglichen Fehler in keinem Falle den Betrag von 0,0003. Daß es zuweilen vorkam, daß die Abweichungen der gleichzeitig in zwei verschiedenen Dilometern bestimmten Volumen untereinander stärker waren, ist zurückzuführen auf auch bei kräftigem Rühren nicht gänzlich zu vermeidende Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Dilometern, die den Betrag von 0,2° überschritten, und die Fehler der Ablesung auf den Dilatometerskalen. Nach den Resultaten der gleichzeitig in zwei Dilometern ausgeführten Untersuchungen übersteigen die Fehler der unten mitgeteilten Werte in keinem Falle den Betrag von 0,0008; bei der Mehrzahl der Stoffe sind sie kleiner als 0,0005.

Am Schlusse einer Beobachtungsreihe wurde das gut abgetrocknete Dilatometer gewogen, um das Gewicht der unter-

suchten Flüssigkeit zu ermitteln. Aus diesem und dem Volumen bei 0° wurde das spezifische Gewicht bei 0° berechnet.

Die ermittelten Werte der Volumen bei $0,0^{\circ}$, $-30,0^{\circ}$, $-50,0^{\circ}$ und $-80,0^{\circ}$ gelang es, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler durch einen Ausdruck der Form:

$$v_T = v_0 + aT + b \cdot T^2$$

darzustellen. Die drei Konstanten v_0 , a und b wurden aus den Volumenwerten für $T = 273$, 223 und 193 berechnet.

Die Bestimmungen bei Temperaturen unterhalb -80° wurden in einem Pentanbad ausgeführt. Das von Kahlbaum bezogene „Pentan aus Petroleum“ blieb bei den tiefen Temperaturen genügend klar, so daß eine genaue Ablesung von Thermometer- und Dilatometerskala möglich war. Zur Abkühlung wurde unterhalb -80° flüssige Luft benutzt. Ein weites Messingrohr wurde in das Pentanbad geführt und mit flüssiger Luft gefüllt; dieses Rohr konnte gleichzeitig als Rührer benutzt werden. Es wurde so lange flüssige Luft nachgefüllt, bis das Pentan genügend tief abgekühlt war. Die Beobachtung geschah dann bei steigender Temperatur. Der Anschluß der Volumen unter -80° an die früher über -80° bestimmten war stets ein befriedigender. Bei -80° wichen die Volumen aus beiden Beobachtungsreihen nur innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler voneinander ab.

Bei den gut kristallisierenden Flüssigkeiten wurde außerdem noch die Volumenänderung beim Schmelzen ermittelt. Es war bei diesen Bestimmungen erforderlich, daß die Flüssigkeit von unten herauf sehr langsam kristallisierte, damit bei der Kristallisation nach Möglichkeit keine leeren Räume entstanden. Diese Bestimmungen der Volumenänderungen beim Schmelzen sind erheblich unsicherer als die anderen Messungen, da einerseits die Volumenänderung der kristallisierten Masse mit der Temperatur vernachlässigt werden mußte, und andererseits die Annahme gemacht wurde, daß die kristallisierte Masse das Dilatometer lückenlos erfüllte. Bei den Stoffen, für die eine Angabe des Schmelzpunktes in der Literatur nicht gegeben war, wurde er durch Aufnahme einer Abkühlungs- und Erwärmungskurve bestimmt.

Für die gut unterkühlbaren Alkohole wurde noch eine Dichtebestimmung bei etwa -190° nach der Methode des Schwebens eines Tropfens in einer Flüssigkeit gleicher Dichte ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche stehen an Genauigkeit allerdings weit zurück hinter den dilatometrischen Messungen. U. Behn und F. Kiebitz¹⁾ haben für die verschiedenen Temperaturen die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft ermittelt; sie liegen zwischen 0,791 bei $-195,7^{\circ}$ und 1,131 bei $-182,4^{\circ}$.

Nach den Volumenwerten der Alkohole bei höheren Temperaturen war zu erwarten, daß bei etwa -190° ihre Dichten innerhalb dieser Grenzen der Dichte der flüssigen Luft liegen. Ein unterkühlter Alkoholtropfen muß also in der flüssigen Luft bei einer bestimmten Temperatur schweben. Es tritt dies ein bei der Temperatur des Schnittpunktes der Dichteisobaren von Alkohol und flüssiger Luft. Bei so tiefen Temperaturen können die durch die Formel $v_T = v_0 + aT + bT^2$ dargestellten Volumen-isobaren und entsprechend die Dichteisobaren als geradlinig betrachtet werden, da das Glied bT^2 noch keinen merklichen Einfluß auf die Gestalt der Kurve ausübt.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise ausgeführt: In möglichst frische flüssige Luft vom Siedepunkte $-192,5^{\circ}$ in einem Dewargefaß, das oben mit einem Wattepfropfen geschlossen war, um störende Eisbildung in der flüssigen Luft nach Möglichkeit zu vermeiden, wurden aus einer sehr fein ausgezogenen Pipette einige Tropfen Alkohol getropft. Bei der Abkühlung wurden sie glashart und blieben vollkommen klar durchsichtig. Sobald sie sich genügend abgekühlt hatten, sanken sie in der flüssigen Luft unter. Von einer Auflösung des Alkohols in der flüssigen Luft war auch nach längerer Zeit nichts zu bemerken. Mit steigender Temperatur, die mit dem Pentanthermometer verfolgt wurde, beobachtete man von einer bestimmten Temperatur an, daß die Kugeln von den nicht gänzlich zu vermeidenden Konvektionsströmen etwas gehoben wurden; zunächst sanken sie aber immer wieder schnell zu Boden. Bei weiterer Steigerung der Temperatur trat dann ein Zustand ein, in dem eine Wirkung der Schwere auf die

1) U. Behn u. F. Kiebitz, *Ann. d. Phys.* **12.** p. 421. 1903.

Alkoholkugeln nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen war; in diesem Moment wurde die Temperatur abgelesen. Der Zustand des Schwebens dauerte einige Minuten innerhalb eines Temperaturintervalles von $0,3-0,4^{\circ}$ an. Dann begannen die Kugeln zunächst kaum merklich entgegen den Konvektionsströmen an die Oberfläche zu steigen. Der Unsicherheit in der Bestimmung der Temperatur des Schwebens von $0,3-0,4^{\circ}$ entspricht eine Unsicherheit der Dichtebestimmung von 0,005 bis 0,010.

V Versuchsergebnisse.

Es wurden nach der Dilatometermethode die Volumen-isobaren von Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol, Allylalkohol, Aceton, Äthylbromid, Äthyljodid, Schwefelkohlenstoff und Phosphortrichlorid¹⁾ zu tiefen Temperaturen untersucht, soweit sich der Anwendung dieser Methode keine Hindernisse in den Weg stellten, sei es daß die Flüssigkeiten beim Schmelzpunkt kristallisierten, sei es daß die unterkühlten Flüssigkeiten dickflüssig wurden. Die größtenteils von Kahlbaum bezogenen Flüssigkeiten wurden, wenn erforderlich, durch fraktionierte Destillation und durch gründliches Trocknen von Beimengungen möglichst befreit. Die Siedepunkte waren fast alle recht konstant. Um die von mir untersuchten Präparate näher zu charakterisieren, sind in der folgenden Tabelle die Siedepunkte, reduziert auf den Normaldruck von 760 mm, und die spezifischen Gewichte, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit zusammengestellt.

Ein Vergleich dieser Beobachtungen mit den in der Literatur²⁾ angegebenen Werten zeigte, daß für die Mehrzahl die

1) Propylalkohol und Äthylchlorid, für die Amagat ebenfalls Volumenisothenen bestimmt hat, wurden nicht untersucht. Die Wärmeausdehnungen des von Amagat untersuchten Propylalkohols lassen keine Entscheidung darüber zu, ob Amagat Normal- oder Isopropylalkohol benutzt hat. Aus seinen Volumenänderungen wäre zu schließen, daß sein Propylalkohol ein Gemisch nicht sicher festzustellender Konzentration jener beiden Alkohole gewesen ist. Äthylchlorid wurde nicht untersucht, weil die Isothermen von Amagat nicht zu genügend hohen Drucken verfolgt worden sind.

2) Eine fast vollständige Angabe der von mir zum Vergleiche herangezogenen Bestimmungen früherer Beobachter findet sich im Landolt-Börnstein.

Tabelle 1.

Stoff	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht bei 0°
Äther	34,6°	0,7356
Äthylalkohol	78,1	0,8065
Methylalkohol	64,8—65,0	0,8108
Allylalkohol	96,4	0,8699
Aceton	56,2—56,3	0,8140
Äthylbromid	38,4	1,4978
Äthyljodid	71,7	1,9845
Schwefelkohlenstoff . .	46,2	1,2918
Phosphortrichlorid . .	76,0	1,6128

Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen durchaus befriedigend ist. Bemerkenswerte Abweichungen finden sich bei folgenden Flüssigkeiten: 1. bei Methylalkohol: Der Siedepunkt ist von der Mehrzahl der früheren Beobachter um etwa 1° höher angegeben; der an meinem Präparat beobachtete Siedepunkt steht aber in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Kopp vom Jahre 1855¹⁾ und von Schiff²⁾; das spezifische Gewicht ist etwas kleiner als nach den Messungen früherer Autoren; nur mit den Dichten nach Graham³⁾ und Dittmar und Fawsitt⁴⁾ stimmt es gut überein. 2. bei Äthylbromid: Die Dichte meines Präparates ist etwas größer als nach den Angaben früherer Beobachter; dem von Weegmann⁵⁾ angegebenen Werte kommt mein Wert aber sehr nahe. 3. bei Äthyljodid: Der Siedepunkt ist um 0,5—1,0° tiefer als der von früheren Beobachtern bestimmte, stieg aber, wenn der größere Teil der Flüssigkeit verdampft war, nicht unerheblich an; der von mir beobachtete Dichtewert ist etwas größer als die früher beobachteten. Bei der Abkühlung zeigte das Jodäthyl auch noch nach der Reinigung eine starke Trübung; dies läßt darauf schließen, daß das von mir benutzte Äthyl-

1) H. Kopp, Lieb. Ann. 94. p. 282. 1855.

2) R. Schiff, Lieb. Ann. 220. p. 100. 1883.

3) Th. Graham, Lieb. Ann. 123. p. 105. 1862.

4) W. Dittmar u. Ch. Fawsitt, Trans. Roy. Soc. of Edinb. 33. (II). p. 509. 1888.

5) R. Weegmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 235.

jodid noch erhebliche Beimengungen enthielt; infolgedessen sind die Werte für Jodäthyl in einen Teil der folgenden Tabellen nicht aufgenommen.

Tab. 2 enthält die Zusammenstellung der von mir bestimmten Volumenwerte, bezogen auf das Volumen bei 0° als Einheit.

Tabelle 2.

Temp.	Äther	Äthyl- alkohol	Methyl- alkohol	Allyl- alkohol	Aceton	Äthyl- bromid	Äthyl- jodid	Phosphor- trichlorid	Schwefel- kohlen- stoff
293,0	1,0316	1,0216	1,0225	1,0204	1,0284	1,0283	1,0236	1,0226	1,0234
273,0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
243,0	0,9585	0,9703	0,9670	0,9712	0,9618	0,9635	0,9683	0,9674	0,9681
223,0	0,9327	0,9508	0,9456	0,9520	0,9381	0,9400	0,9480	0,9461	0,9482
193,0	0,8970	0,9223	0,9140	0,9239	0,9043	0,9077	0,9174	0,9163	0,9192
183,0	—	—	0,9036	—	—	—	—	—	—
163,0	0,8643	—	—	—	—	—	0,8877	—	0,8914
153,0	—	0,8860	—	0,8869	—	0,8679	—	—	—
133,0	—	0,8683	—	—	—	—	—	—	—

In Tab. 3 sind die Werte der Konstanten v_0 , a und b der Interpolationsformel $v_T = v_0 + aT + bT^2$ angegeben, mit denen die Formel eine Berechnung der beobachteten Volumen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler unterhalb 0° ermöglicht. Die Reihenfolge der Flüssigkeiten ist gegen Tab. 2 geändert. Die Flüssigkeiten sind in Tab. 3 nach der Stärke der Assoziation geordnet, indem zunächst die vier normalen

Tabelle 3.

Stoff	v_0	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$
Äther	0,7512	379	195
Äthylbromid	0,7662	436	154
Phosphortrichlorid	0,7703	552	106
Schwefelkohlenstoff	0,7700	606	87
Aceton	0,7468	548	139
Allylalkohol	0,7557	815	29
Äthylalkohol	0,7581	770	43
Methylalkohol	0,7291	874	43

Stoffe Äther, Äthylbromid, Phosphortrichlorid und Schwefelkohlenstoff angeführt sind. Die stark assoziierten Alkohole stehen am Ende, zwischen beiden Gruppen das nur schwach assoziierte Aceton.

Während unterhalb 0° die Interpolationsformel mit vorstehenden Konstanten die wahren Volumen recht befriedigend wiederzugeben imstande ist, versagt die Formel oberhalb 0° . Bei ungeänderter Beibehaltung der Konstanten ergeben sich schon bei $+20^{\circ}$ fast durchweg Abweichungen von 0,0015 bis 0,0020 zwischen beobachtetem und berechnetem Volumen. Da die berechneten Werte stets kleiner als die gemessenen sind, würde ein besserer Anschluß der Formel auch bei höheren Temperaturen bis in die Nähe des Siedepunktes durch Hinzufügung eines Gliedes cT^3 zu erwarten sein.

Ein Vergleich der von mir bestimmten Änderungen des Volumens mit der Temperatur mit früher beobachteten Werten lehrte, daß der Anschluß der Beobachtungsreihen aneinander ein befriedigender ist. Bei $+20^{\circ}$ überschreiten die Abweichungen nur bei der kleineren Zahl der untersuchten Flüssigkeiten den Wert 0,0005, den mittleren Fehler meiner Bestimmungen. Nur beim Methylalkohol kommen Abweichungen von etwa 0,0020 vor; doch gehen hier die Angaben der verschiedenen Beobachter weit auseinander, so daß auch hier die von mir beobachteten Werte sich mit einem Teile der früher bestimmten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler decken. Die von Pierre¹⁾ ermittelten Werte weichen bei Phosphortrichlorid für -30° um 0,0010, bei Methylalkohol für -40° , Jodäthyl und Schwefelkohlenstoff für -30° um 0,0015 und bei Bromäthyl für -30° sogar um 0,0020 von meinen Resultaten ab. Nur bei Äthylalkohol stimmen meine Angaben mit denen Pierres überein. Volumenbestimmungen unter 0° herunter finden sich noch bei Methylalkohol; sie rühren her von Dittmar und Fawsitt²⁾. An deren Bestimmungen zeigen meine Volumenwerte weit besseren Anschluß als an die Pierres.

1) J. Pierre, Ann. de chim. et phys. (3) 15. p. 362. 1845; 20. p. 10. 1847; Lieb. Ann. 56. p. 139. 1845; 64. p. 168. 1848.

2) W. Dittmar u. Ch. Fawsitt, Trans. Roy. Soc. of Edinb. 33. (II). p. 509. 1888.

Im folgenden soll die Frage untersucht werden, ob die nach der Formel $v_T = v_0 + a T + b T^2$ auf die Temperatur der flüssigen Luft extrapolierten Volumen- bzw. Dichtewerte den wahren Werten für diese Temperatur gleichgesetzt werden dürfen. Tab. 4 enthält die durch Extrapolation ermittelten Volumen und Dichten der infolge der Unterkühlungsmöglichkeit für diese Untersuchungen allein in Frage kommenden Alkohole, Tab. 5 die experimentell ermittelten Temperaturgrenzen des Intervalles des Schwebens der Alkoholtropfen in der flüssigen Luft.

Tabelle 4.

Stoff	$v_T = v_0 + a T + b T^2$		Dichte	
	$T = 93$	$T = 83$	$T = 93$	$T = 83$
Äthylalkohol . .	0,8334	0,8249	0,9677	0,9777
Methylalkohol . .	0,8141	0,8046	0,9953	1,0071
Allylalkohol . .	0,8340	0,8253	1,0440	1,0550

Tabelle 5.

Stoff	Temperatur des Beginns des Schwebens	Temperatur des Endes des Schwebens
Äthylalkohol . . .	-191,7°	-191,3°
Methylalkohol . . .	-190,7	-190,3
Allylalkohol . . .	-189,0	-188,6

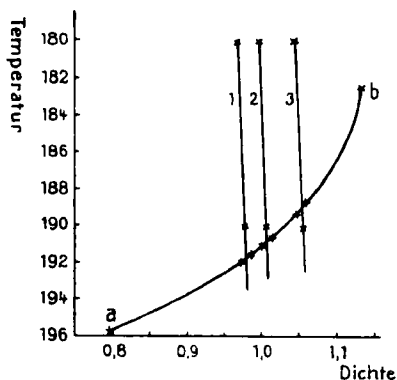


Fig. 1.

Fig. 1 läßt erkennen, daß die nach der Formel $v_T = v_0 + aT + bT^2$ berechneten Dichteisobaren des Äthylalkohols (1), des Methylalkohols (2) und des Allylalkohols (3) die Dichte-Temperaturkurve ($a b$) der flüssigen Luft nach Behn und Kiebitz bei Temperaturen schneiden, die innerhalb der durch die Punkte auf $a b$ angegebenen Grenzen der Intervalle des Schwebens der Alkoholtropfen liegen. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist also eine Extrapolation der Volumenwerte nach der Formel bis hinunter zur Temperatur der flüssigen Luft gestattet.

Nachdem so festgestellt ist, daß eine Erweiterung des Gültigkeitsbereiches der zwischen 0° und -80° aufgestellten Interpolationsformel

$$v = v_0 + aT + bT^2$$

zu tieferen Temperaturen gestattet ist, da sich bei -190° noch keine Anzeichen finden, daß unsere Formel nicht mehr gilt, entsteht die Frage, ob man berechtigt ist, das Gültigkeitsgebiet der Formel bis zum absoluten Nullpunkt auszudehnen, das heißt, ob v_0 als Wert des Volumens bei $T = 0$ unter Atmosphärendruck aufgefaßt werden darf. Auf diese Frage werde ich im 3. Kapitel näher eingehen.

Die Zusammenstellung der Konstanten der Interpolationsformeln für die Isobaren der verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten in Tab. 3 läßt einen beachtenswerten Zusammenhang zwischen den Koeffizienten der Formel und der molekularen Beschaffenheit der Flüssigkeiten erkennen.

Die ersten fünf Stoffe unterscheiden sich in der Größe der Koeffizienten, besonders der b -Werte, sehr deutlich von den letzten drei Flüssigkeiten. Die ersten fünf Stoffe sind, nach der Temperaturabhängigkeit der Eötvösschen Konstanten zu urteilen, als normal oder nur schwach assoziiert zu betrachten, während wir es bei den Alkoholen mit recht erheblich assoziierten Flüssigkeiten zu tun haben. Die b -Werte sind ein Maß für die Krümmung der Volumen-isobaren:

$$\frac{d^2 v}{dT^2} = 2b;$$

es zeigt sich also, daß die Isobaren der assoziierten Flüssigkeiten viel schwächer gekrümmt sind als die der normalen

Stoffe. Diese Erscheinung hat ihren Grund wohl darin, daß die in den bisher untersuchten Fällen¹⁾ mit einer Volumenkontraktion verbundene Aufspaltung der Polymolekel mit steigender Temperatur weiter fortschreitet. Die dadurch bedingte, infolge der eintretenden Verarmung an Polymolekeln mit steigender Temperatur stets kleiner werdende Volumenkontraktion kann leicht zur Folge haben, daß die stark positive Krümmung der Isobaren, wie wir sie bei den normalen Flüssigkeiten beobachten, geschwächt erscheint.

Die folgende Tab. 6 enthält die auf die Temperatur des Schmelzpunktes extrapolierten Volumen der Flüssigkeit (v_{fl}), die Volumenwerte der kristallisierten Masse (v_{kr}) und die Volumenänderungen beim Kristallisieren, einmal bezogen auf das Volumen der Flüssigkeit bei 0° als Einheit ($v_{fl} - v_{kr}$), dann bezogen auf 1 g Substanz ($v_{fl} - v_{kr}$) g. In der ersten Spalte finden sich die Schmelzpunkte nach Landolt-Börnstein. Sofern sich dort keine oder nur unsichere Werte des Schmelzpunktes fanden, wurde er durch Aufnahme einer Abkühlungs- und Erwärmungskurve bestimmt: Aceton, Phosphortrichlorid und Schwefelkohlenstoff. Bei Allylalkohol scheiterte die Bestimmung des Schmelzpunktes und der Volumenänderung beim Schmelzen daran, daß bei der Abkühlung bis -190° keine Kristallisation eintrat; bei Äthylalkohol gelang es nicht, v_{kr} zu bestimmen, da die Kristallisationsgeschwindigkeit zu klein war.

Tabelle 6.

Stoff	Schmelzpunkt	v_{fl}	v_{kr}	$(v_{fl} - v_{kr})$	$(v_{fl} - v_{kr})$ g
Äther	$-117,6^{\circ}$	0,8572	0,7985	0,0587	0,0798
Methylalkohol . .	$-94,9$	0,8984	0,8377	0,0607	0,0749
Aceton	$-99,0$	0,8850	0,8404	0,0446	0,0548
Äthylbromid . . .	$-125,5$	0,8660	0,7951	0,0709	0,0474
Äthyljodid	$-118,0$	0,8793	0,8253	0,0540	0,0272
Phosphortrichlorid .	$-95,1$	0,9022	0,8472	0,0550	0,0341
Schwefelkohlenstoff.	$-115,7$	0,8866	0,8313	0,0553	0,0428

1) J. J. v. Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. 31. p. 12. 1899.

2. Die Gleichung der Volumenfläche und die Berechnung ihrer Konstanten.

G. Tammann¹⁾ hat für einige der von Amagat untersuchten Stoffe den Nachweis geführt, daß es möglich ist, unter Verzicht auf einen guten Anschluß bei kleinen Drucken, mit Hilfe dreier Konstanten die von Amagat bestimmten Volumen von 500 Atm. an mit durchaus befriedigendem Anschluß an die Beobachtungen zu berechnen, und zwar nach der Gleichung:

$$(1) \quad (v - v_{p=\infty}) \cdot (K + p) = C \cdot T.$$

Die der Berechnung zugrunde liegenden Beziehungen leiten sich sehr einfach aus dieser Gleichung ab. Die Gleichung der Schnittkurven parallel den Koordinatenebenen lauten:

1. Isotherme:

$$(a) \quad (v - v_{p=\infty}) \cdot (K + p) = (C \cdot T)_{T=\text{const.}} = A \cdot K.$$

A bedeutet das freie Volumen für den Druck $p = 0$: $A = v_{p=0} - v_{p=\infty}$.

2. Isobare:

$$(b) \quad (v - v_{p=\infty}) = \left(\frac{C}{K + p} \right)_{p=\text{const.}} \cdot T = a_p \cdot T.$$

3. Isometrische Linien:

$$(c) \quad K + p = \left(\frac{C}{v - v_{p=\infty}} \right)_{v=\text{const.}} \cdot T = B_v \cdot T.$$

Gleichung (a) ist die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel, während (b) und (c) geraden Linien entsprechen. Deren Steigung ergibt sich durch Differentiation der Gleichungen (b) und (c):

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)_p = a_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp}{dT} \right)_v = B_v.$$

Gleichung (c) geht also für $p = 0$ über in

$$(2) \quad K = B_v \cdot T_{p=0}.$$

$T_{p=0}$ ist die Temperatur, bei der die betreffende isometrische Linie $v = \text{const.}$ die v, T -Ebene schneidet.

1) G. Tammann, Göttinger Nachr. 1911. Math.-phys. Kl.; Ann. d. Phys. 37. p. 975. 1912.

A und a_p stehen in dem Zusammenhange, daß für $p = 0$ die Beziehung gilt:

$$(3) \quad A = a_{p=0} \cdot T;$$

also gilt auch

$$(4) \quad C = \frac{A}{T} K = a_{p=0} \cdot K.$$

Die Berechnung der Konstanten der Gleichung (1) aus den von Amagat bestimmten Isothermen nach Gleichung (a) führt nur zu recht unsicheren Werten von K und damit auch von $v_{p=\infty}$ und von C . Es hat dies seinen Grund darin, daß K nur in der Verbindung $K/K+p$ in der Gleichung (a) auftritt. Mit viel größerer Sicherheit ist die Berechnung von K nach der aus der Gleichung der isometrischen Linie abgeleiteten Beziehung $K = B_v \cdot T_{p=1} - 1$ möglich. In den Tabellen Amagats sind die $\Delta p / \Delta T$ -Werte für verschiedene Volumen bei einigen der untersuchten Flüssigkeiten angegeben. Sofern das nicht der Fall ist, können sie aus den Isothermen leicht berechnet werden. Die Berechnung von $T_{p=1}$ ist durch die im Vorhergehenden mitgeteilten Bestimmungen der Volumenisobaren bei Atmosphärendruck bis zu tiefen Temperaturen ermöglicht. G. Tammann¹⁾ hat nach dieser Methode folgende Werte von K berechnet:

Stoff	K
Äthyläther	2792 Atm.
Äthylalkohol	2911 „
Methylalkohol	3050 „
Schwefelkohlenstoff	3691 „

Nach dem gleichen Verfahren habe ich für die übrigen Stoffe, die Amagat untersucht hat, bis auf Propylalkohol und Äthylchlorid die Werte des Binnendruckes ermittelt. p bedeutet in Tab. 7 den aus Amagats Volumenisothenen für ein bestimmtes Volumen v bei der betreffenden Temperatur durch Interpolation ermittelten Druck in Atmosphären.

1) G. Tammann, Göttinger Nachr. 1911. Math.-phys. Kl.; Ann. d. Phys. 37. p. 975. 1912.

Tabelle 7.

Allylalkohol.

v	p		B_v	$T_{p=1}$	K
	9,6°	35,45°			
0,98	413	764	13,6	252,4	3438
0,96	776	1154	14,6	231,4	3378
0,94	1230	1641	15,9	210,2	3342
0,92	1776	2229	17,5	188,8	3304
$K = 3364$					

Aceton.

v	p		B_v	$T_{p=1}$	K
	0,00°	35,05°			
0,98	222	713	14,0	257,4	3604
0,96	490	1016	15,0	241,3	3620
0,94	826	1388	16,0	224,6	3594
0,92	1241	1841	17,1	207,1	3541
0,90	1739	2391	18,6	188,9	3513
$K = 3574$					

Äthylbromid.

v	p		B_v	$T_{p=1}$	K
	10,10°	42,25°			
0,98	351	779	13,3	257,0	3418
0,96	622	1085	14,4	240,4	3462
0,94	958	1487	14,9	223,0	3323
0,92	1364	1888	16,1	204,7	3296
$K = 3375$					

Äthyljodid.

v	p		B_v	$T_{p=1}$	K
	10,60°	42,55°			
0,98	417	848	13,5	253,9	3328
0,96	756	1216	14,4	234,6	3378
0,94	1154	1653	15,6	215,2	3357
0,92	1646	2179	16,7	195,6	3267
$K = 3338$					

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Phosphortrichlorid.

v	p		B_v	$T_{p=1}$	K
	10,10°	42,10°			
0,98	426	868	13,8	255,0	3519
0,96	771	1244	14,8	236,4	3499
0,94	1191	1691	15,4	217,0	3342
0,92	1689	2233	17,0	197,6	3359
					$K = 3427$

Es bestätigte sich allgemein das schon von G. Tammann¹⁾ beobachtete Kleinerwerden der Werte des Produktes $B_v \cdot T_{p=1}$, wenn $T_{p=1}$ klein wird. Diese Abweichungen könnte man durch die Annahme erklären, daß bei tiefen Temperaturen die wahre Volumenfläche über der durch Gleichung (1) dargestellten Fläche liegt (vgl. Kap. 3). Ein Vergleich der experimentell ermittelten Volumenisobaren für Atmosphärendruck und der durch die in Tab. 8 berechneten $v_{p=\infty}$ - und $a_{p=0}$ -Werte festgelegten Isobaren lehrt jedoch, daß in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet von dieser Abweichung noch nicht die Rede sein kann. Die Erklärung der Abweichungen ist also wohl darin zu suchen, daß die aus Amagats Tabellen gewonnenen $(\Delta p / \Delta T)_v$ -Werte nicht so schnell mit sinkendem Volumen ansteigen, als es der umgekehrten Proportionalität zu $T_{p=0}$ entsprechen würde. Die Frage, ob diese Abweichungen durch Versuchsfehler bedingt sind, läßt sich nicht mit Sicherheit beantworten. Die Abweichungen der durch Extrapolation aus Amagats isometrischen Linien gewonnenen von den experimentell bestimmten $T_{p=0}$ -Werten können zwar noch als innerhalb der durch die Unsicherheit der Volumenbestimmung möglichen Fehlergrenzen liegend angesehen werden, doch ist zu bemerken, daß besonders bei kleinen Volumen der experimentell bestimmte $T_{p=0}$ -Wert stets größer als der durch Extrapolation gewonnene ist.

Mit den so gewonnenen K -Werten berechnete ich die Werte von $v_{p=\infty}$ und C nach einem Verfahren, das von dem

1) G. Tammann, Göttinger Nachr. 1911, Math.-phys. Kl.; Ann. d. Phys. 37. p. 975. 1912.

von G. Tammann angewandten etwas abweicht. G. Tammann wollte unter Zugrundelegung einer möglichst kleinen Anzahl von Werten des Volumens die ganze Volumenfläche berechnen. Infolgedessen benutzte er zur Berechnung der Werte von $v_{p=\infty}$ und $a_{p=0}$ nur die Volumenwerte für $p=1000$, 2000 und 3000 Atm. auf einer einzigen Isothermen, der für 0° . Ich legte dagegen Wert auf eine möglichst sichere Berechnung der $v_{p=\infty}$ -Werte. Dazu hätte ich eigentlich alle Werte von Amagat benutzen und aus der Gesamtheit der berechneten $v_{p=\infty}$ -Werte den Mittelwert ableiten müssen. Diese sehr zeitraubende Arbeit glaubte ich verringern zu dürfen, da ich annehme, daß man einen genügend sicheren Wert von $v_{p=\infty}$ erhält, wenn man nur für jede Isotherme aus zwei Volumenwerten, für $p=1500$ und 3000 Atm., nach Gleichung (a) den Wert von $v_{p=\infty}$ berechnet und aus diesen Werten für die verschiedenen Isothermen das Mittel bildet. $a_{p=0}$ wurde für jede Isotherme nach Gleichung (3) berechnet und dann der Mittelwert gebildet.

Die Abweichungen meiner Werte von den $v_{p=\infty}$ -Werten G. Tammanns liegen bei Äther bei 0,0038, bei den Alkoholen bei 0,0023—0,0035, bei Schwefelkohlenstoff bei 0,0045.

Tab. 8 enthält die für die verschiedenen Isothermen auf dem beschriebenen Wege berechneten Werte von A , $v_{p=\infty}$ und $a_{p=0}$, von den letzten beiden außerdem die Mittelwerte. Unter den Mittelwerten von $v_{p=\infty}$ ist noch der Wert der mittleren Abweichung der für die einzelnen Temperaturen berechneten $v_{p=\infty}$ -Werte gegen den Mittelwert angegeben.

Tabelle 8.
Äthyläther.

Temp.	A	$v_{p=\infty}$	$a_{p=0}$
0,00°	0,2955	0,6963	0,001082
10,80	0,3069	0,6960	0,001082
20,20	0,3175	0,6955	0,001083
30,35	0,3317	0,6931	0,001093
40,45	0,3454	0,6914	0,001102
49,95	0,3573	0,6907	0,001106
Mittel:		0,6938	0,001091
		± 21	

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Äthylalkohol.

Temp.	A	$v_{p=\infty}$	$\alpha_{p=0}$
0,00°	0,2694	0,7352	0,000987
9,60	0,2790	0,7346	0,000987
19,80	0,2861	0,7362	0,000977
30,65	0,2981	0,7348	0,000982
40,35	0,3041	0,7365	0,000978
Mittel: 0,7355 ± 7			0,000982

Methylalkohol.

0,00°	0,2800	0,7228	0,001025
9,20	0,2912	0,7209	0,001032
23,35	0,3039	0,7220	0,001024
39,05	0,3183	0,7222	0,001020
Mittel: 0,7220 ± 5			0,001025

Allylalkohol.

9,60°	0,2646	0,7466	0,000986
35,45	0,2850	0,7483	0,000924
Mittel: 0,7475 ± 9			0,000930

Aceton.

0,00°	0,2943	0,7018	0,001078
35,05	0,3323	0,7005	0,001079
Mittel: 0,7012 ± 7			0,001079

Äthylbromid.

10,10°	0,3022	0,7050	0,001068
42,25	0,3387	0,7023	0,001074
Mittel: 0,7037 ± 14			0,001071

Äthyljodid.

10,60°	0,2878	0,7271	0,001015
42,55	0,3178	0,7274	0,001007
Mittel: 0,7273 ± 2			0,001011

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Phosphortrichlorid.

Temp.	A	$v_{p=\infty}$	$a_{p=0}$
10,10°	0,2802	0,7322	0,000990
42,10	0,3159	0,7284	0,001003
Mittel: 0,7298 ± 14			0,000997

Schwefelkohlenstoff.

0,00°	0,2804	0,7221	0,001027
9,15	0,2886	0,7221	0,001023
19,35	0,3005	0,7206	0,001028
29,95	0,3117	0,7200	0,001029
41,25	0,3250	0,7185	0,001034
49,15	0,3345	0,7173	0,001038
Mittel: 0,7201 ± 15			0,001038

Die Übereinstimmung $v_{p=\infty}$ -Werte für die verschiedenen Temperaturen ist befriedigend. Die stärksten Abweichungen vom Mittel finden sich bei Äther und Schwefelkohlenstoff. Hier beobachten wir auch einen deutlichen Gang der Werte von $v_{p=\infty}$ mit der Temperatur, dessen Grund wahrscheinlich in Fehlern der K -Werte zu suchen ist.

Es war zu erwarten, daß die Zustandsgleichung (1) bei Einführung der aus allen bekannten Isothermen gewonnenen Mittelwerte aus den angeführten Gründen einen besseren Anschluß an die beobachteten Volumen geben würde, als ihn G. Tammann mit seinen Konstanten erhalten konnte. Diese Erwartung hat sich, wie Tab. 9 zu entnehmen ist, bestätigt; besonders beim Schwefelkohlenstoff kommen die berechneten Volumenwerte den wahren Werten viel näher. Die Tabelle enthält die Werte der Konstanten K , $v_{p=\infty}$ und C für die einzelnen Flüssigkeiten und von 500 zu 500 Atm. die Volumen nach Amagat (v_{am}) und die mit 10000 multiplizierten Differenzen der berechneten Volumen gegen die beobachteten: $\Delta v \cdot 10^4$; Δv ist der Wert: Volumen nach Amagat minus berechnetes Volumen. Unter der Spalte der Δv -Werte ist noch der mittlere Fehler der berechneten Volumen gegen die beobachteten angegeben. Bei dieser Mittelbildung sind die

bei einem Teile der Flüssigkeiten bei kleinen Drucken besonders bei hohen Temperaturen auftretenden positiven Abweichungen unberücksichtigt gelassen; diese Werte sind in der Tabelle eingeklammert.

Tabelle 9.

Äthyläther: $K = 2792$. $v_{p=\infty} = 0,6938$. $C = a_{p=0} \cdot K = 3,0461$.

p	$0,00^\circ A = 0,2978$		$10,80^\circ A = 0,3096$		$20,20^\circ A = 0,3199$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	(+84)	1,0166	(+132)	1,0320	(+183)
500	0,9465	+ 1	0,9575	+ 11	0,9674	(+ 21)
1000	0,9130	- 1	0,9219	+ 1	0,9295	+ 2
1500	0,8885	+10	0,8956	+ 4	0,9020	+ 1
2000	0,8684	+11	0,8750	+ 8	0,8805	+ 3
2500	0,8522	+13	0,8580	+ 9	0,8631	+ 5
3000	0,8387	+14	0,8439	+ 9	0,8485	+ 5
		+ 8		+ 7		+ 3

p	$30,35^\circ A = 0,3310$		$40,45^\circ A = 0,3420$		$49,95^\circ A = 0,3523$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0495	(+247)	1,0680	(+322)	—	—
500	0,9782	(+ 37)	0,9989	(+ 50)	0,9995	(+69)
1000	0,9380	+ 5	0,9464	+ 9	0,9545	+13
1500	0,9089	- 2	0,9160	- 3	0,9231	+ 1
2000	0,8870	+ 4	0,8928	- 2	0,8988	- 2
2500	0,8686	+ 2	0,8740	- 2	0,8790	- 7
3000	0,8530	- 3	0,8578	- 8	0,8629	- 7
		+ 1		- 1		0

Äthylalkohol: $K = 2911$. $v_{p=\infty} = 0,7355$. $C = 2,8586$.

p	$0,00^\circ A = 0,2681$		$9,60^\circ A = 0,2775$		$19,80^\circ A = 0,2875$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	-36	1,0103	-27	1,0213	-17
500	0,9616	-27	0,9689	-34	0,9775	-34
1000	0,9344	- 6	0,9409	-11	0,9477	-18
1500	0,9130	+ 6	0,9187	+ 1	0,9250	- 2
2000	0,8954	+10	0,9008	+ 5	0,9062	+ 2
2500	0,8806	+ 9	0,8854	+ 6	0,8904	+ 2
3000	0,8679	+ 4	0,8720	- 2	0,8771	0
		- 6		- 9		-10

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Äthylalkohol.

p	30,65° $A = 0,2981$		40,35° $A = 0,3077$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0334	— 2	1,0446	+14
500	0,9863	— 35	0,9950	— 31
1000	0,9552	— 22	0,9618	— 27
1500	0,9315	— 7	0,9372	— 14
2000	0,9121	— 1	0,9174	— 5
2500	0,8958	— 1	0,9006	— 4
3000	0,8816	— 7	0,8863	— 7
		— 11		— 11

Methylalkohol: $K = 3050$. $v_{p=\infty} = 0,7220$. $C = 3,1263$.

p	0,00° $A = 0,2800$		9,20° $A = 0,2893$		23,85° $A = 0,3043$		39,05° $A = 0,3199$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	— 20	1,0101	— 12	1,0268	+ 5	1,0438	+ 19
500	0,9604	— 22	0,9685	— 20	0,9813	— 21	0,9943	— 25
1000	0,9324	— 5	0,9391	— 7	0,9499	— 12	0,9610	— 18
1500	0,9105	+ 8	0,9161	+ 1	0,9257	— 3	0,9356	— 8
2000	0,8923	+ 12	0,8976	+ 8	0,9060	+ 2	0,9148	— 4
2500	0,8769	+ 9	0,8816	+ 5	0,8893	— 1	0,8974	— 6
3000	0,8640	+ 9	0,8677	— 1	0,8752	— 2	0,8827	— 6
		— 1		— 4		— 5		— 7

Allylalkohol: $K = 3364$. $v_{p=\infty} = 0,7475$. $C = 3,1285$.

p	9,60° $A = 0,2628$		35,45° $A = 0,2869$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0097	— 6	1,0371	+ 27
500	0,9748	— 15	0,9962	— 11
1000	0,9499	— 2	0,9674	— 12
1500	0,9296	+ 3	0,9454	— 5
2000	0,9128	+ 5	0,9273	— 1
2500	0,8984	+ 1	0,9118	— 3
3000	—	—	—	—
		— 2		— 1

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Aceton: $K = 3574$. $v_{p=\infty} = 0,7012$. $C = 3,8563$.

p	0,00° $A = 0,2946$		35,05° $A = 0,3323$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	(+42)	1,0503	(+168)
500	0,9593	— 4	0,9967	(+ 40)
1000	0,9311	— 5	0,9609	— 2
1500	0,9091	+ 4	0,9346	— 7
2000	0,8909	+ 8	0,9139	— 4
2500	0,8753	+ 8	0,8964	— 3
3000	—	—	0,8812	— 7
		+ 2		— 5

Äthylbromid: $K = 3375$. $v_{p=\infty} = 0,7037$. $C = 3,6146$.

p	10,10° $A = 0,3032$		42,25° $A = 0,3376$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0137	(+68)	1,0617	(+204)
500	0,9684	+ 6	1,0017	(+ 40)
1000	0,9377	+ 1	0,9653	+ 12
1500	0,9142	+ 6	0,9368	— 6
2000	0,8949	+ 8	0,9154	— 3
2500	0,8786	+ 7	0,8969	— 8
3000	—	—	—	—
		+ 6		— 1

Äthyljodid: $K = 3333$. $v_{p=\infty} = 0,7273$. $C = 3,3697$.

p	10,60° $A = 0,2867$		42,55° $A = 0,3190$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0120	—10	1,0518	(+55)
500	0,9747	—19	1,0037	—10
1000	0,9478	— 5	0,9713	—14
1500	0,9255	+ 5	0,9466	— 7
2000	0,9077	+12	0,9262	— 5
2500	0,8921	+10	0,9095	— 1
3000	0,8785	+ 3	0,8947	— 5
		— 1		— 7

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Phosphortrichlorid: $K = 3427$. $v_{p=\infty} = 0,7298$. $C = 3,4167$.

p	10,10° $A = 0,2823$		42,10° $A = 0,3142$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0117	- 4	1,0509	(+69)
500	0,9752	-10	1,0044	+ 4
1000	0,9487	+ 4	0,9725	- 5
1500	0,9271	+ 9	0,9482	- 2
2000	0,9093	+12	0,9279	- 3
2500	0,8944	+14	0,9115	0
3000	0,8816	+13	0,8965	- 4
		+ 5		- 2

Schwefelkohlenstoff.

$K = 3691$. $v_{p=\infty} = 0,7201$. $C = 3,8017$.

p	0,00° $A = 0,2812$		9,15° $A = 0,2906$		19,35° $A = 0,3011$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0000	-13	1,0104	- 3	1,0225	+13
500	0,9672	- 6	0,9748	-31	0,9840	-13
1000	0,9417	+ 4	0,9485	- 2	0,9564	- 6
1500	0,9215	+15	0,9273	+ 6	0,9343	+ 1
2000	0,9046	+21	0,9101	+15	0,9160	+ 6
2500	0,8897	+19	0,8948	+14	0,9003	+ 7
3000	0,8768	+16	0,8813	+ 9	0,8864	+ 2
		+ 8		+ 1		+ 1

p	29,95° $A = 0,3120$		41,25° $A = 0,3238$		49,15° $A = 0,3318$	
	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$	v_{am}	$\Delta v \cdot 10^4$
1	1,0355	(+34)	1,0500	(+62)	1,0605	(+86)
500	0,9940	- 9	—	—	—	—
1000	0,9647	- 9	0,9738	-11	0,9802	-10
1500	0,9416	- 3	0,9495	- 8	0,9551	- 9
2000	0,9226	+ 1	0,9293	- 8	0,9343	-10
2500	0,9061	0	0,9122	- 9	0,9167	-12
3000	0,8919	- 3	0,8977	-10	—	—
		- 4		- 9		-10

Nach den Schätzungen von G. Tammann¹⁾ beträgt der mittlere Fehler der Bestimmungen Amagats wenigstens 0,0006. Der Mittelwert der sämtlichen Abweichungen Δv für die einzelnen Flüssigkeiten beträgt nach Tab. 9 nur in einem Falle, beim Äthylalkohol 0,0009; bei den übrigen Stoffen liegt er zwischen 0,0002 und 0,0004, also unterhalb des Wertes des mittleren Fehlers.

Damit ist die von G. Tammann bisher nur für vier Flüssigkeiten, Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, nachgewiesene Gültigkeit der Zustandsgleichung (1) für fünf weitere Flüssigkeiten erwiesen worden; bei den schon von G. Tammann berechneten Flüssigkeiten, besonders beim Schwefelkohlenstoff, hat sich ein noch besserer Anschluß der berechneten Werte an die beobachteten bei genauerer Berechnung der Konstanten ergeben.

Besonders starke Differenzen Δv beobachtet man bei kleinen Drucken — unterhalb 1000 Atm. —, die meist mit steigender Temperatur größer werden. Diese Abweichungen sind bei der Berechnung des mittleren Fehlers nicht berücksichtigt worden. Da in diesen Fällen Δv positiv ist, sind also hier die wahren Volumen größer als die berechneten. Je höher die Temperatur ist, um so höher liegt die Volumenfläche Amagats über der durch Gleichung (1) dargestellten Fläche. Daß das wahre Verhalten der Flüssigkeitsvolumen bei kleinen Drucken der Gleichung (1) nicht gehorcht, geht schon hervor aus der Gestalt der Isobaren für $p = 1$ Atm. Gleichung (1) fordert für die Isobaren geradlinigen Verlauf, während die Isobaren bei $p = 1$ Atm. durchweg eine beträchtliche positive Krümmung zeigen. Der verstärkte Anstieg der Volumenfläche im Gebiete kleiner Drucke bei höheren Temperaturen kommt auch in der Volumenisobaren für $p = 1$ Atm. zum Ausdruck. Eine Interpolationsformel der Form $v_T = v_0 + aT + bT^2$ genügt hier nicht mehr zur Wiedergabe der Isobaren; erst die Zufügung eines Gliedes cT^3 würde wohl wieder einen befriedigenden Anschluß ermöglichen. Diese weit über die Versuchsfehler reichenden Abweichungen der Volumenfläche von

1) G. Tammann, *Göttinger Nachr.* 1911, Math.-phys. Kl.; *Ann. d. Phys.* 37. p 975. 1912.

der durch Gleichung (1) dargestellten bei kleinen Drucken machen für das Gültigkeitsgebiet der Gleichung (1) besonders bei höheren Temperaturen eine Abgrenzung gegen das Gebiet kleiner Drucke notwendig.

Die Hochbiegung der wahren Volumenfläche gegen die berechnete tritt stark hervor nur bei den normalen Flüssigkeiten: Äther, Aceton, Äthylbromid, Äthyljodid, Phosphortrichlorid und Schwefelkohlenstoff. Bei den assoziierten Alkoholen sind bei den entsprechenden Drucken und Temperaturen die Differenzen Δv viel kleiner, zum Teil sogar negativ; der Anstieg zu größeren positiven Δv -Werten mit steigender Temperatur ist zwar ebenfalls deutlich zu erkennen, jedoch viel schwächer als bei den normalen Flüssigkeiten.

3. Die Gestalt der Volumenfläche bei tiefen Temperaturen.

Gleichung (1) fordert die Gleichheit der Grenzvolumen für unendlich hohen Druck und für den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Es soll nun geprüft werden, ob für die untersuchten Flüssigkeiten nach unseren Kenntnissen über ihre Volumen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur die Gleichung $v_{T=0} = v_{p=\infty}$ als erfüllt anzunehmen ist.

Ich möchte zunächst die Betrachtungen durchführen unter Verzicht auf die Nernst-Plancksche Forderung, daß für die festen und amorphen Körper

$$\lim_{T=0} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p = 0,$$

daß also alle Isobaren senkrecht auf die vp -Ebene auftreffen. Die von mir bis tiefstens $T = 130$ verfolgten Isobaren lassen eine stärkere Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten, als sie der Formel $v_T = v_0 + aT + bT^2$ entspricht, bei tieferen Temperaturen nicht erkennen, jedenfalls noch nicht bei den tiefsten Temperaturen, bei denen ich gemessen habe.

Ließe man eine Erweiterung des Gültigkeitsgebietes der Interpolationsformel $v_T = v_0 + aT + bT^2$ bis zum absoluten Nullpunkt zu, so würde v_0 direkt das Volumen bei $T = 0$ und $p = 1$ Atm. messen. Entsprechend der aus Tab. 8 zu entnehmenden mittleren Unsicherheit der $v_{p=\infty}$ -Werte für die

einzelnen Flüssigkeiten von 0,001 bis 0,002 sind in der folgenden Tabelle die Volumen nur auf 3 Dezimalstellen angegeben.

Tabelle 10.

Stoff	$v_{T=0, p=1}$	$v_{p=\infty}$	$(v_{T=0, p=1} - v_{p=\infty}) \cdot 10^3$
Äthyläther	0,751	0,694	57
Äthylbromid	0,766	0,704	62
Phosphortrichlorid .	0,770	0,730	40
Schwefelkohlenstoff.	0,770	0,720	50
Aceton	0,747	0,701	46
Allylalkohol	0,756	0,748	8
Äthylalkohol	0,758	0,730	22
Methylalkohol . . .	0,729	0,722	7

Vergleicht man die beiden Grenzvolumen bei $p = \infty$ und $T = 0$, $p = 1$ miteinander, so findet man, daß das Volumen beim absoluten Nullpunkt unter Atmosphärendruck sich für alle untersuchten Stoffe merklich größer ergibt als das Volumen bei unendlich hohem Druck. Auffällig ist der auch hier hervortretende Unterschied der normalen und assoziierten Flüssigkeiten. Bei den ersten fünf Stoffen, den normalen, beträgt der Wert $(v_{T=0, p=1} - v_{p=\infty})$ im Durchschnitt 17 Proz. des freien Volumens A bei 0° , bei den drei anormalen Alkoholen dagegen nur 4,5 Proz.

Wir wollen uns jetzt ein Bild davon machen, welche Änderungen wir an der durch Gleichung (1) gegebenen Volumenfläche auf Grund der Tatsache der Kompressibilität der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt anbringen müßten.

Wir müßten eine Hochbiegung der Volumenfläche für tiefe Temperaturen und endliche Drucke in der in Fig. 2 veranschaulichten Weise annehmen. Das Volumen bei $p = 0$ und $T = 0$ nach Gleichung (1), dargestellt durch den Punkt a , ginge dabei über in das größere dem Punkte b entsprechende. Ob die Volumenisothenmen beim absoluten Nullpunkt noch dem für höhere Temperaturen gültigen Isothermengesetze (a) gehorchen würden, ist eine offene Frage.

Die Isobaren sind im Gebiete der Gültigkeit von Gleichung (1) gerade Linien. Die Isobare für $p = 1$ Atm. würde,

begrenzter Gültigkeit der Gleichung (1) würden die Verlängerungen sämtlicher geradlinigen isometrischen Linien eine in der $p v$ -Ebene im Abstände $p = -K$ liegende Parallele zur v -Achse schneiden. Die Ablenkungen, die diese Linien durch die Hochbiegung der Volumenfläche bei tiefen Temperaturen erfahren würden, sind am klarsten in der Projektion auf die $p T$ -Ebene, wie sie in Fig. 3 gegeben ist, zu erkennen. Die geradlinigen Stücke der hier gezeichneten Kurven mit ihren gestrichelten Verlängerungen verdeutlichen den Verlauf im Falle, daß der Gültigkeitsbereich der Gleichung (1) nach tieferen Temperaturen hin keine Begrenzung zeigen würde. Für $T = 0$ würde nach der Gleichung der isometrischen Linie (c) $B_v = \infty$ werden. Auf die Bedenken, die dem Unendlichwerden des Differentialquotienten $(dp/dT)_v$ entgegenstehen, hat schon

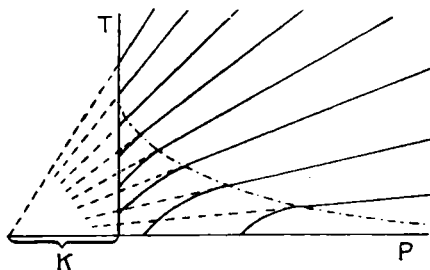


Fig. 3.

G. Tammann¹⁾ hingewiesen. In Fig. 3 ist nun angedeutet worden, wie wir uns die Beeinflussung der Gestalt der isometrischen Linien infolge der Hochbiegung der Volumenfläche bei tiefen Temperaturen vorzustellen hätten. Innerhalb des durch die gestrichelte Kurve abgegrenzten Gebietes der $p T$ -Ebene, in dem allein die Deformation einträte, würden wir ein Umbiegen der isometrischen Linien in der Richtung nach der $p v$ -Fläche beobachten. Mit abnehmendem Volumen würden die Abweichungen gegen den geradlinigen Verlauf stärker, und es würde der Fall eintreten, daß die Projektionen

1) G. Tammann, Göttinger Nachr. 1911. Math.-phys. Kl.; Ann. d. Phys. 37. p. 975. 1912.

der isometrischen Linien die p -Achse bei positiven Drucken treffen. Ob die p -Achse mit abnehmendem Volumen unter weiter wachsendem Winkel von den Projektionen der isometrischen Linien geschnitten würde, oder ob die Winkel wieder abnehmen würden, spielt für unsere Betrachtungen keine Rolle. Soviel ist zu erkennen, daß für endliche Drücke infolge der Hochbiegung der Fläche ein Unendlichwerden des Differentialquotienten $(dp/dT)_v$ nicht eintreten würde. Mehr Interesse hat die Erörterung der $(dp/dT)_v$ -Werte an den Stellen $T_{p=0}$, also an den Schnittpunkten der Projektionen der isometrischen Linien mit der T -Achse. Hier würde sich mit kleiner werdendem Volumen, solange wir uns im Gebiete des normalen Verlaufes befinden, ein ständiges Wachsen der $(dp/dT)_{p=0}$ -Werte zeigen, sobald wir aber in das Gebiet der Abweichungen eintreten, würden die $(dp/dT)_{p=0}$ -Werte wieder abnehmen. Es ist hier nach einleuchtend, daß die isometrischen Schnitte nicht mehr unter dem der Gleichung (2) entsprechenden Winkel auf die T -Achse auftreffen würden, sondern unter viel kleineren. Die isometrischen Linien würden also die T -Achse bei tieferen Temperaturen treffen, als es beim geradlinigen Verlauf derselben, d. h. bei Gültigkeit von Gleichung (2) der Fall wäre.

Wie verhält sich die Hochbiegung der Volumenfläche bei tiefen Temperaturen gegenüber den Folgerungen des Nernst'schen Wärmetheorems? Planck¹⁾ hat aus diesem gefolgert, daß der Ausdehnungskoeffizient des Volumens bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt sich dem Werte Null nähern müßte. Gestützt wird diese Forderung dadurch, daß M. Thiesen²⁾ gezeigt hat, daß die Darstellung der Ausdehnung von Metallen bis zu tiefen Temperaturen durch eine Exponentialformel möglich ist, die für den absoluten Nullpunkt zum Werte Null des Ausdehnungskoeffizienten führen würde. Sodann hat Lindemann nach Mitteilungen von W. Nernst³⁾ bei seinen Untersuchungen über die Ausdehnung bis zur Temperatur des siedenden

1) M. Planck, Thermodynamik. 3. Aufl. Leipzig 1911. p. 271.

2) M. Thiesen, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. 10. p. 410. 1908.

3) W. Nernst, Physik. Zeitschr. 12. p. 976. 1911.

den Wasserstoffes eine sehr starke Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten gefunden. Außerdem hat er Proportionalität mit den Atomwärmen festgestellt, d. h. nach dem Ergebnis der Messungen der spezifischen Wärme bei sehr tiefen Temperaturen ebenfalls eine Abnahme zum Werte Null, wenigstens zu sehr kleinen Werten in der Nähe des absoluten Nullpunktes. Nehmen wir auch für die oben untersuchten Flüssigkeiten die Gültigkeit der Grenzbedingung

$$\lim_{T=0} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p = 0$$

an, so würde das bedeuten, daß bei sehr tiefen Temperaturen unsere Interpolationsformel für die Volumenisobare ihre Brauchbarkeit verlieren müßte, da das Volumen sehr viel langsamer abnähme, als die Formel verlangen würde. Die Konstante v_0 der Interpolationsformel würde nur einen unteren Grenzwert des Volumens beim absoluten Nullpunkt darstellen. Wenn also auch die Forderung von Planck zuträfe, so bliebe die Folgerung, daß

$$v_{T=0, p=1} > v_{p=\infty}$$

wäre, doch noch bestehen, denn durch den von Planck geforderten Verlauf der Volumenisobaren würde das Volumen $v_{T=0, p=1}$ noch größer ausfallen als nach meiner Interpolationsformel. Man kommt also unabhängig von den beiden diskutierten Annahmen über die Größe der Wärmeausdehnung bei $T=0$ zu dem Resultate, daß beim absoluten Nullpunkt die Kompressibilität der amorphen Stoffe noch merklich ist.

Betreffs des Verlaufes der isometrischen Linien würde sich, wenn die Wärmeausdehnung bei $T=0$ Null wäre, eine bestimmte Richtung ergeben, mit der sie auf die p - v -Ebene aufträfen. Es gilt allgemein die Beziehung:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_v = - \frac{\left(\frac{dv}{dT} \right)_p}{\left(\frac{dv}{dp} \right)_T}$$

Da nun beim absoluten Nullpunkt für die Kompressibilität

ein endlicher, für die Wärmeausdehnung ein verschwindender Wert anzunehmen wäre, ergäbe sich die Forderung

$$\lim_{T=0} \left(\frac{dp}{dT} \right)_c = 0.$$

Alle isometrischen Linien trafen dann normal auf die vp -Ebene auf.

Zum Schluß möchte ich Hrn. G. Tammann für die Anregungen bei Ausführung dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

(Eingegangen 6. Februar 1912.)
