

405. C. Schall: Relation der Ausdehnung einiger Substanzen im Gas-, Dampf- und Flüssigkeitszustand zur absoluten Temperatur.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn p den Druck bedeutet, den ein Gas vom Volumen v ausübt, m die Masse, n die Zahl der in dem Volumen enthaltenen Molekeln und u den bekannten Mittelwerth der Geschwindigkeit derselben vorstellt, so gilt die Relation: $p = \frac{1}{3} n m u^2$. Betrachten wir das Mariotte'sche Gesetz für vollkommene Gase als genau, so ist:

$$\frac{p_I}{p_{II}} = \frac{v_I}{v_{II}} = \frac{u_I^2}{u_{II}^2} = \frac{T_I}{T_{II}} \dots \dots \dots I$$

wenn $T =$ absolute Temperatur. Dieser Gleichung folgen die vollkommenen Gase bekanntlich nur angenähert und gar nicht mehr in der Nähe ihres Condensationspunktes, wo sie zu Dämpfen werden. Man weiss, dass die Dämpfe der Flüssigkeiten, wenn man sie überhitzt, sich bis zu einem bestimmten Wärmegrad stärker ausdehnen als die vollkommenen Gase. Bei jenem Wärmegrad wird die Ausdehnung der Dämpfe gleich der der Gase. Die daselbst erreichte, auf Luft bezogene, relative Dichte bleibt alsdann constant, sie wird für gewöhnlich normal, wie man zu sagen pflegt. Unterhalb der normalen Dichte habe ich nun beobachtet, dass die Dichten irgend eines Dampfes, bei Atmosphärendruck genommen, sich angenähert umgekehrt wie die Quadrate der absoluten Temperaturen, bei welchen die Dichten ausgeführt wurden, verhalten. Also:

$$\frac{D_I}{D_{II}} = \frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{T_{II}}{T_I}\right)^2, \text{ oder } D_{II} = D_I \left(\frac{T_I}{T_{II}}\right)^2, \text{ oder } T_{II} = T_I \left(\frac{D_I}{D_{II}}\right)^{1/2} \dots \dots \dots II.$$

Während also die Gasvolumina sich wie die absoluten Temperaturen verhalten (Gl. I), sind die Dampfolumina im überhitzten Zustande den Quadraten der absoluten Temperaturen proportional. Letztere Relation gilt indessen nur im Grossen und Ganzen. Die Dämpfe nehmen in der Nähe des flüssigen Aggregatzustandes rascher nach einem gewissen Temperaturgrade hin, von da an immer langsamer an Volumen zu. Betrachtet man das ganze Temperaturintervall von der Dichte an in der Nähe des Kochpunkts der zum Dampf gehörigen Flüssigkeit bis zur normalen Dampfdichte, so gleicht sich die raschere gegen die langsamere Volumzunahme ziemlich aus. In der folgenden Tabelle I ist für Ameisen- und Essigsäure, von der Dampfdichte in der Nähe des Kochpunktes = D_I bei T_I^0 ausgehend und diese als bekannt setzend, die Dampfdichte irgend einer höheren Temperatur (= D_{II} bei T_{II}^0) bis zur normalen Dichte hin berechnet worden und zwar nach der mittleren Gleichung II. Bei den von Cahours ausgeführten und in der Tabelle angegebenen Dichten der

Essigsäure sieht man die bedeutendste Abweichung von der angenommenen Relation, d. h. zwischen berechneter und gefundener Dichte ziemlich in der Mitte zwischen Kochpunkt der Essigsäure und normaler Dichte, bei 160° C. stattfinden. Es ist dies ein Beweis für die berührte, unregelmässige Volumzunahme der Dämpfe von Grad zu Grad, während für das Intervall: Kochpunkt und normale Dichte die durch die Gleichung II ausgedrückte Relation hervortritt. Dieselbe verträgt sich daher recht wohl mit der Dissociationstheorie, wie sie Naumann entwickelt hat (Ann. Chem. Pharm. 1867, Spplmtd. V, p. 356). In Tabelle II steht unter jeder Substanz die normale Dichte (= D_{II}) oder diejenige des vollkommenen Zerfalls bei dissociationsfähigen Körpern. Ist nun unterhalb der Temperatur derselben möglichst nahe dem Kochpunkt der dem Dampf zugehörigen Flüssigkeit eine Dichte (= D_I) und entsprechende Temperatur, bei der jene genommen (= T_I), bekannt, so lässt sich der Temperaturgrad (= T_{II}) berechnen, wo jene normale Dichte oder die des vollkommenen Zerfalls eintritt und zwar nach der dritten Gleichung II. Die berechnete Temperatur steht in der letzten Spalte, in den ersten Columnen die für die annähernd normalen Dichten von verschiedenen Autoren gefundenen Temperaturen. Zieht man in Betracht, wie schwer es ist (wegen der langsamen Dichteabnahme) den Temperaturgrad, wo die normale Dichte eintritt, genau festzustellen, so wird man bei Betrachtung von Tabelle II im Grossen und Ganzen eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Temperatur der normalen Dichte zugestehen. Die einzige Ausnahme macht der Schwefel, bei dem aber die Temperatur der Dichte S_2 von verschiedenen Forschern sehr verschieden angegeben wird.

Tabelle I.

Substanz	Autoren	Absol. Temp.	Gew.-Temp.	Gef. Dichte	Berechn. Dichte
Ameisensäure	Pettersson u. Ekstrand	386.1°	111.5°	2.38	—
		434.6°	160°	1.82	1.877
Essigsäure	»	431.6°	157°	2.74	—
		435.6°	161°	2.64	2.69
		488.6°	214°	2.25	2.14
»	Cahours	399.6°	125°	3.20	—
		404.6°	130°	3.12	3.118
		414.6°	140°	2.90	2.97
		424.6°	150°	2.75	2.83
		434.6°	160°	2.48	2.70
		445.6°	171°	2.42	2.57
		464.6°	190°	2.30	2.36
		474.6°	200°	2.22	2.26
		493.6°	219°	2.17	2.10
		504.6°	230°	2.09	2.00

Tabelle II.

Substanz	Autor	Dichte gefunden	Gefunden		Berechnet	
			Absolute Temperatur	Gewöhnliche Temperatur	Absolute Temperatur	Gewöhnliche Temperatur
Essigsäure N. D. = 2.08	Cahours	3.20	399.6°	125°	—	—
			493.6°	219°	493.6°	221°
			494.6—514.6°	220—240°	—	—
Regnault	Cahours	2.90	414.6°	140°	—	—
			493.6°	219°	489.6°	215°
Aethylalkohol N. D. = 1.60	Regnault	1.725	362.6°	88°	—	—
			372.6—384.6°	98—110°	376.5°	101.9°
Schwefel S ₈ : N. D. = 2.216	Mitscherlich Bineau Deville u. Troost Cahours Theoretische Dichte =	6.90 2.30 2.23 6.47 2.216	781.6°	507°	—	—
			1436.6°	1162°	—	—
			1134.6°	860°	1385°	1110.4°
			834.6°	560°	1426	1151.4°
			—	—	—	—
Phosphorpentachlorid D. d. Zerf. = 3.608	Cahours	3.65	464.6°	190°	—	—
			574.6°	300°	547°	272.4°
Bromwasserstoff- sures Amylen D. d. Zerf. = 2.62	Dumas	2.62	435.1°	160.5°	—	—
			593.6—634.6°	319—360°	620°	345.4°
Jodwasserstoffs. Amylen D. d. vollst. Zerf. = 4.38	Dumas ¹⁾	4.66	484.6°	210°	—	—
			536.6°	262°	490.6°	216°
Schwefelsäurehydrat D. d. Zerf. = 1.693	Bineau	1.69	690.6°	416°	—	—
			772.6°	498°	737.6°	463°
Untersalpetersäure D. d. Zerf. = 1.589	Deville und Troost	1.62	301.3°	26.7°	—	—
			395.6°	121°	389.1°*	114.5°

¹⁾ Bei jodwasserstoffsäurem Amylen, ebenso bei Schwefelsäurehydrat sind nur die Temperaturen der angenähert normalen Dichte aufgeführt, und die niedrigere Temperatur und deren Dichte, nach der die Berechnung erfolgte, wurde ausgelassen.

Name	1.000	1.053	1.106	1.156	1.200
Normalflüssigkeit	0°	50°	100°	150°	200°
Ameisensäure	1.00000	1.05134	1.11148	—	—
Essigsäure	1.00000	1.05451	1.11710	—	—
Buttersäure	1.00000	1.05164	1.11441	1.18440	—
Kohlenstoffdichlorid	1.00000	1.05294	1.11601	—	—
Valeriansäure	1.00000	1.05242	1.11061	1.17540	—
Kohlenstofftetrachlorid	1.00000	1.05945	—	—	—
Titanchlorid	1.00000	1.04747	1.10860	—	—
Chlorschwefel	1.00000	1.04895	1.10361	—	—
Phosphorbromür	1.00000	1.0425	1.09432	1.17289	—
Arsenchlorür	1.00000	1.04920	1.10935	—	—
Zinntetrachlorid	1.00000	1.05987	1.12998	—	—
Schwefelkohlenstoff	1.00000	1.05672	1.09390	—	—
Aethylsuccinat	1.00000	1.05059	1.0939	1.17626	1.25647
Cymol	1.00000	1.04719	1.10237	1.16606	—
Aethyltoluat	1.00000	1.04072	1.08893	1.19927	—
Aethylbenzoat	1.00000	1.04662	1.09872	1.14275	1.22376
Anilin	1.00000	1.04110	1.09155	1.14539	—
Aethyloxalat	1.00000	1.05371	1.12004	1.19522	—
Aethylcarbonat	1.00000	1.05881	1.13221	—	—
Amylvalerat	1.00000	1.05167	1.11169	1.16654	—
Benzol	1.00000	1.05923	—	—	—
Methylbisulfid	1.00000	1.05127	1.11937	—	—
Methylbenzoat	1.00000	1.04494	1.10051	1.16202	—
Nitrobenzol	1.00000	1.04146	1.08923	1.14035	1.19718
Phenylcyanür	1.00000	1.04684	1.10225	—	—
Aethylbenzoat	1.00000	1.04144	1.09108	1.14450	1.20446
Benzylalkohol	1.00000	1.03953	1.08658	1.13883	1.19878
Benzylehlorid	1.00000	1.04309	1.09303	1.14794	—
Dichlormethylchloroform	1.00000	—	1.10396	—	—
Amyljodid	1.00000	1.04859	1.11122	—	—
Tereben	1.00000	1.04543	1.10429	1.14327	—
Cuminol	1.00000	1.04217	1.08985	1.14296	1.20505
Aethyljodid	1.00000	1.06280	—	—	—
Butyljodid	1.00000	1.05512	1.10945	—	—
Amylpropionat	1.00000	1.05726	—	—	—
Allylalkohol	1.00000	1.053733	—	—	—
Allyljodid	1.00000	1.05554	1.12278	—	—
Triallylamin	1.00000	1.054674	1.11874	—	—
Propylalkohol	1.00000	1.04938	1.11305	—	—

Geht die Ausdehnung der Gase angenähert nach Gleichung I, die der überhitztem Dämpfe angenähert nach Gleichung II vor sich, so erfolgt die Volumvermehrung der Flüssigkeiten ebenfalls angenähert im Sinne der dritten Wurzel aus der absoluten Temperatur. Es ist

$$\frac{V_I}{V_{II}} = \left(\frac{T_I}{T_{II}}\right)^{1/3} \dots \dots \dots \text{III.}$$

In der folgenden, kleinen, für die Ausdehnung des Phosphortrichlorids geltenden Tabelle steht unter T die absolute Temperatur, unter V_g das gefundene, unter V_b , das nach Gleichung III berechnete Volumen, wobei das bei 314.6° C. gefundene als bekannt vorausgesetzt wurde. Der absolute Nullpunkt ist wie bislang zu - 274.6° C. angenommen.

T	V_g	V_b	T	V_g	V_b
314.6° C.	1.0348	—	374.6° C.	1.0916	1.0968
334.6° C.	1.0530	1.0562	394.6° C.	1.1123	1.1159
354.6° C.	1.0720	1.0769	414.6° C.	1.1340	1.1354

Man bemerkt, wie die regelmässige Ausdehnung der Flüssigkeiten, auf welche in letzter Zeit Mendelejeff aufmerksam gemacht hat (diese Berichte XVII, Ref. 291), mit der hier aufgestellten Hypothese wohl vereinbar ist. In der letzten Tabelle ist der besseren Uebersichtlichkeit halber, von dem Volum bei 0° C. = 1 ausgehend, das Volum einer Normalflüssigkeit bei 50, 100, 150, 200° C. vorangestellt worden, welche sich genau nach Gleichung III ausdehnt. Man ersieht nun sofort auf das deutlichste, wie die von den verschiedenen Körpern bei den angegebenen Temperaturen erreichten Volumenwerthe um die der Normalflüssigkeit bei den gleichen Wärmegraden herum liegen, sich den letzteren Werthen bald mit positiven, bald mit negativen Differenzen nähernd.

(Siehe die vorstehende Tabelle auf Seite 2066.)

Das Resultat dieser Arbeit ist der Hinweis auf ein allgemeines Ausdehnungsgesetz des Gas-, Dampf- und Flüssigkeitszustandes, als dessen Folgerung die Relation der Ausdehnung der Materie in den drei Zuständen zur absoluten Temperatur erscheint. Für den Chemiker ist von Wichtigkeit, dass es in den meisten Fällen nur einer Dampfdichtebestimmung in der Nähe des Kochpunktes der auf ihr Molekulargewicht zu untersuchenden Substanz bedarf, um sofort die Temperatur annähernd berechnen zu können, bei welcher die Dichte normal wird.