

# Versuch, den Einfluss der Volumänderung der Gefässe bei Messungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten zu eliminieren.

Von

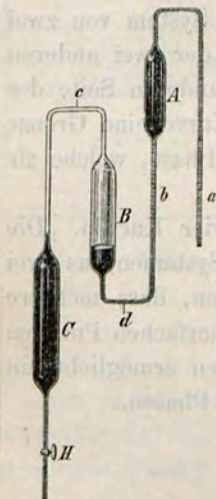
J. J. Boguski.

(Mit einem Holzschnitt.)

Vor einiger Zeit habe ich die Möglichkeit der Eliminierung der Volumänderung der Gefässe bei Messungen der Kompressibilität von Flüssigkeiten gezeigt. Dieselbe Methode erlaubt mit kleinen Veränderungen auch die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten zu bestimmen. Sie giebt

viel genauere Resultate, als diejenigen, welche ich bei der Bestimmung der Kompressibilität erhielt, weil die gleichen Beobachtungsfehler (ihrem absoluten Werte nach) bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten, der viel grösser als der Koeffizient der Kompressibilität ist, einen viel kleineren Einfluss haben.

Um die Methode kennen zu lernen, betrachten wir die schematische Zeichnung. Drei gläserne Gefässe *A*, *B* und *C* sind vermittelst Kapillarröhren auf die in der Zeichnung dargestellte Weise vereinigt. Das Gefäss *A*, welches das Volumen von ungefähr 35 ccm hat, wird in ein mit schmelzendem Schnee gefülltes Gefäss gebracht; auf den beiden mit ihm vereinigten Kapillarröhren befinden sich Millimeter-skalen. Die Gefässe *B* und *C* sind bedeutend grösser und die aus dem Gefässe *C* kommende Kapillarröhre trägt einen Hahn *H*. Das Gefäss *B* befindet sich in einer blechernen doppelwandigen Umhüllung, in welcher Wasserdampf zirkuliert. Das Gefäss *C* befindet sich in schmelzendem Schnee.



Nachdem der ganze Apparat mit destilliertem Quecksilber gefüllt, und die Temperatur in allen drei Gefässen vollständig stationär geworden war, bestimmte ich das Volumen des Gefässes *A* zwischen den Nullstrichen



der beiden Millimeterskalen (auf den Röhren *a* und *b*) durch Wägen des durch den Hahn *H* ausfliessenden Quecksilbers. Das Ausfliessen muss sehr langsam geschehen, damit das Quecksilber Zeit genug hat, während es aus dem Gefässe *A* ins Gefäss *B* und aus *B* in *C* fliesst, die diesen drei Gefässen entsprechenden Temperaturen anzunehmen.

Der Zweck der auf der Zeichnung dargestellten Biegung der Röhre *a* ist der folgende: Der innere hydrostatische Druck in den Gefässen *B* und *C* bleibt in diesem Falle derselbe, während des ersten und des letzten Stadiums des Versuches, welcher entweder zur Bestimmung des Inhaltes des Gefässes *A*, oder zur eigentlichen Ausdehnung dient<sup>1)</sup>. Infolge der dargestellten Biegung sind wir sicher, dass der innere Druck auf die Wände der Gefässe *B* und *C* derselbe ist, unabhängig davon, ob sich das Quecksilberniveau bei *a* oder *b* befindet. Es erfolgen deshalb keine Veränderungen im Volumen der Gefässe *B* und *C* infolge der verschiedenen inneren Drucke, denn dieser bleibt in beiden kritischen Momenten des Versuches derselbe.

Nach genauer Kalibrierung des Gefässes *A* und der Röhren *a* und *b* bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit in den Apparat so hinein, dass sie den oberen Teil des Gefässes *B* füllt; dazu muss ihre Menge um einige ccm den Inhalt des Gefässes *A* übertreffen; die Gefässe *C* und *A* müssen vollständig mit Quecksilber gefüllt sein. Den Apparat auf diese Weise zu füllen, ohne das Gefäss *A* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu verunreinigen, ist ausserordentlich schwer und mühselig und nur möglich, wenn man eine gute Luftpumpe gebraucht und den Apparat wiederholt umwendet.

Ohne die Einzelheiten der Füllung des Apparates zu beschreiben, will ich nur erwähnen, dass diese so beschwerlich ist, dass es die praktische Seite der beschriebenen Methode verdächtig machen könnte. Deshalb liess ich an einem neu bei Dr. R. Muencke bestellten Apparate zwei kleine Seitenröhren mit Hähnen an den mit *c* und *d* bezeichneten Stellen ansetzen. Diese Röhren mit Hähnen ändern keineswegs die Genauigkeit des Apparates und erlauben, ihn schnell und leicht zu füllen.

Nachdem der Apparat auf diese Weise gefüllt ist, bringt man die Gefässe *A* und *C* auf den Gefrierpunkt, und das Gefäss *B* auf den Siedepunkt des Wassers. Man notiert den Stand des Quecksilbers in der Röhre *a*, nachher lässt man sehr langsam das Quecksilber durch den Hahn *H* in ein gewogenes Gefäss ausfliessen. Das Quecksilber muss deshalb langsam fließen, weil sich die zu untersuchende Flüssigkeit zusammenzieht,

<sup>1)</sup> Nähere Erklärung s. diese Zeitschr. 2, 122.



wenn sie aus *B* in *C* ankommt; wenn man also zu schnell vorgeht, kann man so viel Quecksilber herauslassen, dass die Zusammenziehung das Eindringen von Luftblasen im Gefäß *B* durch die Röhre *bd* veranlassen kann.

Das Quecksilber, welches während des Versuches aus *A* in *B* gelangt, dehnt sich aus, denn es erwärmt sich von  $0^{\circ}\text{C.}$  bis  $100^{\circ}\text{C.}$ , die Flüssigkeit, die wir beobachten, zieht sich dagegen zusammen, indem sie aus *B* nach *C* kommt, weil sie sich von  $100^{\circ}\text{C.}$  bis zu  $0^{\circ}\text{C.}$  abkühlt. Da aber die Ausdehnung der Flüssigkeit von der Ausdehnung des Quecksilbers verschieden ist, unterscheidet sich auch die Menge des aus *C* ausgeflossenen Quecksilbers von derjenigen, die sich im Gefäße *A* zwischen zwei gegebenen Strichen befindet. Nennen wir den Inhalt des Gefäßes *A* zwischen den Nullpunkten der beiden Skalen *V* (in g des *Hg* bei  $0^{\circ}$ ) und die Menge des während des Versuches herausgeflossenen Quecksilbers  $V_1$ , so ist  $V - V_1$  die Ausdehnung der Flüssigkeit minus der Ausdehnung des Quecksilbers (1). Wenn wir *V*,  $V_1$  und die Temperaturen der Gefäße *A*, *B*, *C* kennen, können wir schon nach dieser Gleichung (1) den mittleren Ausdehnungskoeffizienten in den Grenzen der Temperaturen dieser Gefäße berechnen.

Um die eben beschriebene Methode zu prüfen, habe ich einen Apparat nach diesem Schema zusammengestellt. Als Flüssigkeit benutzte ich Gährungsamylalkohol, welcher, was seine Ausdehnung betrifft, von Kopp und Pierre studiert worden ist. Der von mir gebrauchte Alkohol siedete zwischen  $129^{\circ}$  und  $130^{\circ}5\text{C.}$  bei einem Barometerstand von 76.677 cm. Er erhielt aber wahrscheinlich aufgelöste Gase oder leichtsiedende Flüssigkeiten, welche sich daraus unter der Gestalt von Gasblasen entwickelten, so oft seine Temperatur (im Gefäß *B*) auf  $100^{\circ}\text{C.}$  gelangte und so oft der Druck infolge der Veränderungen in der Einrichtung des Apparates auch nur um einige Centimeter niedriger war als der atmosphärische. Infolgedessen sah ich mich genötigt, diese aufgelösten Gase (oder Dämpfe) zu entfernen, bevor ich die Bestimmungen ausführte.

Die Betrachtung der Originaldaten meiner Bestimmungen erklärt am besten die Versuchsmethode.

#### I. Die Bestimmungen des Inhaltes des Gefäßes *A* und der Kapillarröhrchen *a* und *b*.

Der Inhalt des Gefäßes *A* war zwischen den Nullpunkten der beiden Skalen 539.3904 g *Hg* bei  $0^{\circ}\text{C.}$

Der Inhalt eines Teiles des Röhrchens *a* war

zwischen 0 und 20. Strich 0.01049

„ 10. „ 75. „ 0.01082.

Der Inhalt eines Teiles des Röhrchens *b* war:

zwischen 0 und 15. Strich 0.01529

„ 15. „ 50. „ 0.01603.

Auf den beiden Röhren laufen ganz unabhängige Millimeterskalen; auf *a* befindet sich der Nullstrich am unteren, auf *b* am oberen Ende.

## II. Die Bestimmung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Gährungsamylalkohols.

Die Originaldaten und erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Volum des Gefässes *A* bei 0° 539.3904 g *Hg*.

Inhalt des Röhrchens *a* und *b* wie oben.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Nr. des Versuches	Quecksilber- niveau in <i>a</i> . 1. Stadium des Versuches	Quecksilber- niveau in <i>b</i> . 2. Stadium des Versuches	Barometer- stand auf 0° reduziert	Temperatur des Gefässes <i>B</i>	Man liess aus dem Gefässe <i>C</i> Quecksilber ausfliessen	Mittlerer wahrer Ausdehnungs- koeffizient zwischen 0° und 100°	Differenz
1	3.25	42.5	744.41	99.426	496.5524	0.00107448	— 0.00000284
2	0.75	(—) <sup>1)</sup>	736.28	99.118	498.9785	0.00107604	— 0.00000128
3	0.5	22.75	738.61	99.205	496.2999	0.00107821	+ 0.00000089
„	„	„ <sup>2)</sup>	739.26	99.228	„	0.00107800	+ 0.00000068
4	— 1.5	0.5	743.86	99.400	496.0011	0.00107841	+ 0.00000109
5	— 2.0	51.5	743.00	99.396	496.7702	0.00107794	+ 0.00000062
„	„	„ <sup>2)</sup>	743.67	99.370	„	0.00107817	+ 0.00000085
Im Mittel						0.00107732	
Nach Kopp: 0.00108893							
Nach Pierre: 0.00097769							

Ich will hier noch die Berechnungsweise der Resultate etwas näher beschreiben. Als Beispiel wähle ich den ersten Versuch.

Der wahre mittlere Ausdehnungskoeffizient muss nach der bekannten Formel

$$\alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0 t}$$

<sup>1)</sup> In dem zweiten Versuch liess ich aus *C* zu viel Quecksilber heraus, so dass das Quecksilberniveau im Röhrchen *b* niedriger war, als der letzte Strich der Skala. In der Höhe des Quecksilberniveaus wurde dann mit Flusssäure eine Marke gemacht, und das Quantum des *Hg* zwischen dem neunten Strich und dieser Marke gleich 2.8794 g gefunden.

<sup>2)</sup> Der Atmosphärendruck änderte sich während des Versuches, und die gegebenen Zahlen beziehen sich auf den Anfang und das Ende des Versuches.



berechnet werden. Die  $V_0$ -Werte sind in jedem Versuche unmittelbar durch Wägung des Quecksilbers erhalten worden; sie befinden sich in der sechsten Spalte der Tabelle. Die Temperatur  $t$  des Gefässes  $B$  ist durch den Barometerstand (Spalte IV) bestimmt. Um  $V_t$  aus den in der Tabelle enthaltenen Daten zu berechnen, müssen wir bedenken, dass der Inhalt des Gefässes  $A$  zwischen beiden auf den Röhren  $a$  und  $b$  befindlichen Nullstrichen bei  $0^\circ \text{C}$ . 539.3904 beträgt und der Inhalt zwischen dem 3.25. Striche des Röhrens  $a$  und 42.5. Striche des Röhrens  $b$  540.0259 beträgt. Wenn Quecksilber aus  $A$  in  $B$  tritt, so erwärmt es sich von  $0^\circ$  bis  $99^\circ 426$  und dehnt sich entsprechend aus. Um das Volumen derselben bei dieser Temperatur zu berechnen, benutzte ich die Formel:

$$V_t = 540.0259 \times 1.018197 - 540 \{100 - t\} \times 0.00018089,$$

in welcher 1.018197 das Volumen des Quecksilbers bei  $100^\circ \text{C}$ . nach Regnault bedeutet, und 0.00018089 gleich  $\frac{d(V_t) V_0}{d(t) V_t}$  nach der Mendelejew'schen Formel für  $100^\circ$  berechnet ist<sup>1)</sup>. Nach dieser Formel berechnet sich für den ersten Versuch

$$V_t = 549.7956$$

und

$$\alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0 t} = 0.00107448.$$

Die oben genannten Resultate zeigen, dass die auf diese Weise gefundenen Zahlen genau miteinander stimmen. Der grösste Unterschied vom mittleren Resultate ist nur  $\frac{28}{10773} = 0.0026$  der untersuchten Grösse. Wenn wir noch die Zahlen, welche uns die zwei ersten und deswegen auch am wenigsten genauen Versuche ergaben, ausschliessen, finden wir den Unterschied noch kleiner, und nur  $\frac{29}{107815} = 0.00027$  der gemessenen Grösse; folglich besitzt die Methode die gewünschte Genauigkeit.

Ich will noch folgende Betrachtungen über die beschriebene Bestimmungsweise anstellen:

1) Eine beträchtliche Menge der Flüssigkeit unterliegt der Untersuchung; infolgedessen wird die ganze Ausdehnung der Flüssigkeit in meinem Dilatometer durch mehr als 50 g Quecksilber ausgedrückt.

<sup>1)</sup> Mendelejew: Sur l'élasticité des gaz (in russischer Sprache) Bd. I, p. 58. Die Volumina des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen nach der Mendelejew'schen Formel

$$V_t = V_0 (1 + 0.00017971t + 0.00000002235t^2)$$

berechnet, stimmen mit den Regnault'schen Experimentaldaten viel besser als die nach Boscho.

2) Auf die Inhaltsänderung dieses Dilatometers haben keinen Einfluss weder der Druck noch die Temperaturänderungen, welche, wie es zahlreiche Thermometeruntersuchungen bewiesen, bedeutend das Volumen der Glasgefässe ändern können.

3) Wenn zukünftige Forschungen ergeben sollten, dass die wahre Ausdehnung des Quecksilbers nicht die ist, welche wir jetzt benutzen, so wären auch in diesem Falle die Untersuchungen mit Hilfe dieser Methode nicht verloren; die Eigenschaften des Glases haben keinen Einfluss auf die erhaltenen Resultate.

4) Die Versuchsmethode ist sehr einfach; der ganze Versuch kann während  $1\frac{1}{2}$  Stunde ausgeführt werden.

5) Leicht flüchtige Flüssigkeiten können auch untersucht werden, ohne dass ihre Verdampfung zu befürchten wäre, was in allen offenen Dilatometern stattfinden kann.

6) Um mit Hilfe der beschriebenen Methode die Funktion  $\frac{dv}{dt}$  zu finden, würde man sie anders einrichten müssen.  $A$ ,  $B$  und  $C$  müsste man in diesem Falle in entsprechende empfindliche Thermostaten bringen, oder mit Dämpfen von verschiedenen Flüssigkeiten bis auf die gewünschten Temperaturen erwärmen. In der oben beschriebenen Form eignet sich dieses Dilatometer nur zur Bestimmung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten zwischen  $10^0$  und  $100^0$ .

7) Dasselbe Dilatometer eignet sich auch zum Untersuchen der Ausdehnung der Flüssigkeiten unter verschiedenen Drucken.

Bei Ausführung dieser Versuche erwies mir Herr L. Natanson stets eine sehr freundliche und wertvolle Hilfe, für welche ich ihm meinen besten Dank ausdrücken möchte.

Warschau, physikalisches Laboratorium des Museums für Gewerbe und  
Agrikultur. Mai 1888.