

Ueber den Zusammenhang der organischen
Lebenskräfte der Flüssigkeiten.

Ernst Heilborn.
cand. phil.

1. Einleitung.

Bestimmte ab der kindlichen Gattungen
gelungen ist, die bestimmtes vorfinden,
welche die Eigenschaften des Metalls in
gabförmigen Aggregatzustände auf
gemeinsame, namentlich einfache Pri-
cipien zurückzuführen, hat ab dieser
Wissenschaft nicht gefehlt, eine aufgrunde
der Theorie der Flüssigkeiten zu schaf-
fen. Unter allen diese zirkulären Ver-
suchungen aber dürfte van der Waals'
Begriff: „Über die Continuität der gas-
förmigen und flüssigen Aggregatzu-
stände“ den besten Platz einnehmen.
Denn wenn die Betrachtungen dieses
Verfasser sind noch nicht als vollkom-
mene Theorie der Flüssigkeiten betrachtet

¹ Überprüft man F. Roth, Leipzig 1881.

hat manchen Künsten, so zeigen sie sich
 als Löwen der beiden Pygmaenfüßler.
 In der Natur, auf welcher man
 nur die Jagden hat nicht unbefriedigt,
 zu dem das antwort gegeben kann.

Vander Waals nun, welcher selbst
 mehr Arbeit auf die theoretische Lösung
 seiner Punkte gelangt zu haben
 scheint, ist auf ihre praktische Anwendung
 bei der, hat es unterlassen, seinen Gei-
 stigen eine solche Lösung zu geben, die
 eine sofortige Anwendung zur Vor-
 bereitung der theoretischen Eigenschaften
 der Flüssigkeiten gestattet würde.

Die diesen Mangel abzuheben sind
 v. a. Abhandlungen von Avenarius,¹⁾
 de Heen,²⁾ Konowalow³⁾ und Mendelejew⁴⁾

1) Avenarius, cit. bei de Heen, Theorie des Liquides.
 2) de Heen, Theorie des Liquides, Paris 1888.
 3) Konowalow, Beibl. 11, 720. 1887
 4) Mendelejew, Chem. Ber. 17. R., 129. 1884.

eröffnenhaft werden.
 Da sie nun zeigen läßt, daß es die
 Resultate dieser Physik zu dem Teil
 der theoretischen Natur, zu dem Teil der
 geringeren Anwendung zu dem Teil
 der Theorie selbst, so steht es in gegen-
 wärtiger Arbeit vorwärts, durch Ab-
 bindung der Waals' sehen Theorie
 mit einigen anderen Anwendungen
 über die in der Lösung der Flüssig-
 keit eine Reihe von Gleichungen
 die praktisch anwendbar sein wer-
 den könnten; welche die Zusammenfassung
 einiger Eigenschaften der Flüssigkeiten
 unter anderem darstellten sollten.

Die größtmögliche genaue Unter-
 scheidung der so genannten Resultate
 mit der sie sehr zufließen bis zur

auf diesen Zustand ungesättigter Sauerstoff-
Säure, heißt mich hoffen, daß sie sich
auf die die Oberberührung frei-
licher Oberfläche erfüllte als möglich
verarbeiten werden.

2. Theoretische Voraussetzungen.

Wenn einem Körper in irgend
welchem Zustande Wärme zugeführt
wird, so heißt diese eine Wärmemenge,
während äußerer und innerer Arbeit
die äußere, in der Zirkulation
der äußeren Welt bestanden, ist,
für flüssig bleiben unter Atmosphä-
rendruck, wie man leicht einsehen wird
wie z. B. für Quecksilber von Wüllner
ausdrücklich gezeigt worden ist, wofür
auch Klein im Vergleich zu der inneren

*) Wüllner, Comp. d. Phys. II, 166.

Arbeit. Diese nun wird, da es sich um
gemäß die Wärme sowohl der Cohäsion
der Moleküle, wie der Affinität der
Atome entgegenwirkt, im allgemeinen
in zwei Theile zerfallen, in die spezifische
Kühlungs- und Sättigungsarbeit "U" und
die chemische Zersetzungsarbeit "W".
Es besteht also bei Zuführung der in-
neren kleinen Wärmemenge dQ
für den flüssigen Zustand die Gleichung:

$$dQ = dU + dW \dots \dots \dots (1)$$

Denn von beiden Größen U und W
wird man, welcher Art sie auch sei,
sich mühen, im allgemeinen umformen
können, daß sie in einem endlichen
Ausmaß zu einem bestimmten gehen. Es sind
jedoch zwei Fälle denkbar und mich in

*) Die Größen U und W haben für sich selbst
eine gewisse Bedeutung und die, welche ihnen
in den manuskripten als "Wärmemenge" bezeichnet ist
ist nicht der Fall.

Wirklichkeit beobachtet worden.
 Erstens kann nämlich U immerhin
 groß im Vergleich zu W sein; d. h. es
 kann eine Auflösung größerer Mo-
 lekülcomplexen in kleinere stattfinden.
 Zwei, ohne dass dabei die einzelnen
 Moleküle selbst eine Veränderung er-
 fahren: eine Spaltung, die schon von
 Eötvös,¹⁾ Grimaldi²⁾ und de Heen³⁾ be-
 obachtet sind als „optische Disso-
 ciation“ bezeichnet worden ist, während
 der ich ausgeprägteste Vorgang in
 der Chemie Polymerisation genannt
 zu werden pflegt. (Aldehyd, Cyansäure)

Zweitens kann aber W immerhin
 groß gegen U sein; d. h. es kann eine

1) Eötvös, Wied. Ann. 27, 448. 1886.

2) Grimaldi, Rend. d. R. Acc. dei Lincei 1886, 288

3) a. a. O.

Wörung der Flüssigkeit immerhalb
 der Moleküle, eine Umlagerung der
 Atome ohne Lockerung der Zusammen-
 hang der Moleküle unter sich statt-
 finden. Diese Spaltung ist von Spe-
 naker in zwei Formen als Fome-
 rie (Harnstoff) und Allotropie (Ozon,
 Phosphor) längst bekannt.

Auf beide Ausnahmefälle muss ich
 im folgenden die Betrachtungen nicht
 ausdehnen, es sollen aber nur opti-
 kalisch und chemisch beständige Körper
 berücksichtigt werden.

Unter dieser beschränkten Voraus-
 setzung muss ich zunächst von der
Aggregationskraft F der Moleküle
ausgangspunkt in Ansehung, dass
 sie dem Querschnitt der Moleküle ab-
 hängig ist, proportional sei.

Bei dem Beginn dieser Arbeit ist eine
 Abhandlung von Piers Bohl ¹⁾ erschienen,
 durch welche diese Hypothese außerordentlich
 unterstützt wird. Bohl kommt in der
 That zu dem Resultat, dass gewisse der
 Moleküle einer Körper dieselbe Kraft
 im kleinen
 wirken, wie gewisse der Moleküle
 des Sonnensystems im großen.

Es folgt also
 (2)..... $F = \frac{C}{e^2}$
 und voraus für die Ausdehnungs-
 arbeit, die

$$dU = F de$$

ist, das Arbeit

$$(3)..... dU = \frac{C de}{e^2}$$

suchen ist mir nun, wie es in der
 kinetischen Gas-theorie ²⁾ geschieht, wie be-

1) Piers Bohl, Wied. Ann. 36, 334. 1889
 2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase N. 109.

stimmtes Molekulum U der Flüssigkeit in
 N Flammkreuzen ³⁾ zerlegt, deren jeder
 ein Dürffpunkt mit einem Molekül aus-
 füllt, so ist, da e, die mittlere Abstand
 der Nachbarmoleküle bedeutet

$$Ne^3 = V,$$

ferner

$$e^2 = \sqrt{\frac{V^2}{N^2}}$$

und

$$de = \frac{dV}{3\sqrt{NV^2}}$$

also

$$dU = \frac{C\sqrt{N}dV}{3\sqrt{V^3}} \dots (4)$$

diese Gleichung gilt, wie in Gl. (2),
 nur für constanten Druck.

Es mag für uns unter dem gleichen
 Voraussetzungen für die Zustandsgleichung
 Arbeit der Ausdehnung, dass für eine
 function der Temperatur allein für
 und schreibe daher:

(5)..... $dW = \varphi(t) dt$

Sind die zugeführte Wärmermenge dQ endlich kann df , wenn df als Funktion von Temperatur und Druck betrachtet, setzen

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial t} dt + \frac{\partial Q}{\partial p} dp$$

und da in allen unsern Betrachtungen $dp = 0$ gesetzt werden kann,

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial t} dt.$$

Die Größe $\frac{\partial Q}{\partial t}$, welche durch c bezeichnet ist, heißt die spezifische Wärme der Stoffe. Mit bei constanten Druck, wird sie kurz mit c bezeichnet, so ist

$$dQ = c dt$$

und

(6)..... $c dt = \frac{c \sqrt{N}}{3} v^{-\frac{2}{3}} dv + \varphi(t) dt$

Die Integration dieser Gleichung, etc. zieht, man zur Abkürzung

$$\int \varphi(t) dt = \chi(t) \dots\dots$$

gesetzt wird,

$$\int_{c_0}^{c_t} c dt = c \sqrt{N} \left(\frac{1}{\sqrt{v_0}} - \frac{1}{\sqrt{v_t}} \right) + \chi(t) - \chi(c)$$

und schließlich

$$v_t = \frac{1}{\left[\frac{1}{\sqrt{v_0}} - \frac{1}{c \sqrt{N}} \left(\int_{c_0}^{c_t} c dt - \chi(t) + \chi(c) \right) \right]^2} \dots (7)$$

3. Ausdehnung der Flüssigkeiten.

Ich gehe nun dazu über, mit der vorstehenden Gleichung einen einfachen, sehr angenehmen Ausdruck für das Volumen als Function der Temperatur unter dem constanten Druck von einer Ausdehnung zu finden.

Man setze die spezifische Wärme in der Form $c = c_0 + At + Bt^2 + Dt^3$ voraus ergibt sich:

$$c = c_0 + At + Bt^2 + Dt^3$$

Man erhält

$$\int_{c_0}^c c dt = c_0 t + \frac{At^2}{2} + \frac{Bt^3}{3} - c_0$$

Nun der Function $\chi(t)$ müssen wir for-
 men, daß sie mit folgenden Tangen-
 ten übereinstimmt; wir machen daher im-
 bewußtlich folgende Annahme:

$$\chi(t) = At + Lt^2 + Lt^3$$

oder

$$\frac{1}{c \sqrt{r}} \int_{c_0}^c c dt - \chi(t) + \chi(0) = \lambda t + \mu t^2 + \nu t^3$$

wo λ, μ, ν, ξ Constanten sind.

Der Werth dieser Constanten hängt
 von der Natur der Einheit der Höl-
 zmass ab, und wenn ich, wie im allge-
 mein betrachteten Fall zu geschehen soll,
 das Holzmass der in Rede stehenden
 Flüssigkeit bei $0^\circ = 1$ voraussetze,
 so ergiebt sich $\xi = 0$ und wir erhalten:

$$(2) \dots \dots V_z = \frac{1}{(1 - \lambda t - \mu t^2 - \nu t^3)^{3/2}}$$

Ich habe diese Formel für eine große
 Anzahl von Flüssigkeiten geprüft und
 ihre Abweichungen sehr gut bestätigt ge-
 funden. Obgleich ich die Wer-
 the der Coefficienten für Aether, welche
 ich nach der Methode der kleinsten Quad-
 rate mit Beobachtungen von Oudemans
 verglichen habe, hier gebe:

$$\lambda = 0,034955118; \mu = 0,087666$$

$$\nu = -0,092154$$

der für ein gewisses Volumen der
 Holzmasse hier ist in Tab. I bei Ende
 angegeben; sie sind sehr
 genau, wie die Tabelle gleichfalls zeigt,
 ziemlich genau den Mitteln aus den
 von Kopp und den von Pierre gefun-
 denen Daten, deren Verhältnisse mit der Formel

¹Oudemans, Rev. trav. chim. Des Pays-Bas IV, 269.

mit:

$$V_t = 1 + 0,0_2 148026t + 0,0_5 350316t^2 + 0,0_7 27007t^3$$

letztere mit:

$$V_t = 1 + 0,0_2 15132t + 0,0_5 23592t^2 + 0,0_7 40051t^3$$

berechnet sind.

Tabelle I. (Aether).

| Temperat. in Grad | V beobachtet | | | V berechnet | Differenz |
|----------------------|--------------|----------|----------|----------------|-----------|
| | Kopp | Pierre | Oudemans | | |
| 5° | 1,007492 | 1,007630 | 1,007530 | 1,007536 | +0,0_4 06 |
| 10° | 1,015180 | 1,015408 | 1,015315 | 1,015282 | -0,0_4 33 |
| 15° | 1,023083 | 1,023364 | 1,023220 | 1,023222 | +0,0_4 02 |
| 20° | 1,031223 | 1,031528 | 1,031394 | 1,031420 | +0,0_4 26 |
| 25° | 1,040018 | 1,039930 | 1,039847 | 1,039894 | +0,0_4 47 |
| 30° | 1,048290 | 1,048601 | 1,048440 | 1,048454 | +0,0_4 14 |

die mit den hier in Tabelle III aufgeführten
Constanten übereinstimmen, welche sich aus den
Beobachtungen von Kopp, Pierre, Oudemans,
Lander, Elsässer, Schiff und Gattenmeister
berechnen lassen. Die Differenz der
Werte der Methode der kleinsten Quadrate

genommenen Formeln

$$V_t = 1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3$$

auf Angaben von Kopp,¹⁾ Pierre,²⁾ Thorpe,³⁾ Dobriner,⁴⁾
Lander,⁵⁾ Elsässer,⁶⁾ Schiff⁷⁾ und Gattenmeister⁸⁾
zu Grunde gelegt. Wie aus Fig. I und II
mit Benutzung der Tafel III, welche
sich aus den Beobachtungen von Kopp,¹⁾
Pierre,²⁾ Thorpe,³⁾ Dobriner,⁴⁾ Lander,⁵⁾ Elsässer,⁶⁾ Schiff⁷⁾ und Gattenmeister⁸⁾
berechnen lassen, ergibt sich, dass die
Methode der kleinsten Quadrate die
beobachteten Werte am besten wiedergibt.

Tabelle II (Benzol)

| t | V beobachtet | | Differenz |
|-----|--------------|-------------|-----------|
| | V beobachtet | V berechnet | |
| 10° | 1,0118984 | 1,0118977 | -0,0_7 |
| 20° | 1,0241008 | 1,0241009 | +0,0_1 |
| 30° | 1,0366555 | 1,0366537 | +0,0_5 32 |
| 40° | 1,0496109 | 1,0496099 | -0,0_5 10 |
| 50° | 1,0623081 | 1,0623054 | -0,0_5 33 |
| 60° | 1,0756853 | 1,0756812 | -0,0_5 41 |
| 70° | 1,0893970 | 1,0893918 | -0,0_5 52 |

- 1) Kopp, Ann. Chem. Phys. 36, 139. 64, 158.
- 2) Pierre, Lieb. Ann. 56, 139. 64, 158.
- 3) Dobriner, Lieb. Ann. 243, 1-22. 1889.
- 4) Lander, Inaug. Diss. Königsberg. 1882.
- 5) Elsässer, Inaug. Diss. Tübingen. 1881.
- 6) Oudemans, cit. bei Waals, Continuität, S. 164.
- 7) Schiff, Chem. Ber. 19, 560-568. 1886.
- 8) Gattenmeister, Lieb. Ann. 233, 249-315. 1886.

Tabel le III

| N ^o | Namen der Substanzen | Beobachter | λ | μ | ν |
|----------------|----------------------|---------------|-------------|------------|-----------|
| 1. | Methylformiat | Elsässer | 0,0,44978 | 0,0,3247 | -0,0,7648 |
| 2. | Methylacetat | Elsässer | 0,0,44719 | 0,0,2335 | 0,0,985 |
| 3. | Methylpropionat | Elsässer | 0,0,43283 | 0,0,457275 | 0,0,67224 |
| 4. | Methylbutyrat | Elsässer | 0,0,3798 | 0,0,123 | 0,0,7137 |
| 5. | Methylvalerat | Elsässer | 0,0,38144 | 0,0,896 | -0,0,721 |
| 6. | Aethylformiat | Elsässer | 0,0,43615 | 0,0,275 | 0,0,87 |
| 7. | Aethylacetat | Elsässer | 0,0,43769 | 0,0,12005 | -0,0,475 |
| 8. | Aethylpropionat | Elsässer | 0,0,39536 | 0,0,323381 | 0,0,56445 |
| 9. | Aethylbutyrat | Kopp | 0,0,388172 | 0,0,3456 | 0,0,43 |
| 10. | Aethylvalerat | Elsässer | 0,0,343231 | 0,0,33644 | 0,0,4859 |
| 11. | Propylformiat | Elsässer | 0,0,396143 | 0,0,44955 | 0,0,1315 |
| 12. | Propylacetat | Elsässer | 0,0,39654 | -0,0,12 | 0,0,5 |
| 13. | Propylpropionat | Elsässer | 0,0,382 | 0,0,344819 | 0,0,44199 |
| 14. | Propylbutyrat | Elsässer | 0,0,35235 | 0,0,417 | -0,0,7 |
| 15. | Propylvalerat | Gartenmeister | 0,0,348495 | 0,0,15105 | 0,0,615 |
| 16. | Butylformiat | Gartenmeister | 0,0,3649085 | 0,0,42755 | -0,0,2735 |
| 17. | Butylacetat | Gartenmeister | 0,0,32274 | 0,0,49745 | -0,0,415 |
| 18. | Butylpropionat | Gartenmeister | 0,0,346025 | 0,0,619 | -0,0,195 |
| 19. | Butylbutyrat | Gartenmeister | 0,0,34672 | 0,0,172 | 0,0,97 |
| 20. | Butylvalerat | Gartenmeister | 0,0,334932 | 0,0,75445 | 0,0,1335 |
| 21. | Amylformiat | Gartenmeister | 0,0,35528 | -0,0,7765 | 0,0,71295 |
| 22. | Amylacetat | Gartenmeister | 0,0,345898 | 0,0,39955 | -0,0,9335 |
| 23. | Amylbutyrat | Gartenmeister | 0,0,32637 | 0,0,314 | — |
| 24. | Amylvalerat | Kopp | 0,0,34504 | -0,0,109 | 0,0,6 |
| 25. | Aethyläther | Oudemans | 0,0,495518 | 0,0,87666 | -0,0,2154 |

| N ^o | Namen der Substanzen | Beobachter | λ | μ | ν |
|----------------|----------------------|------------|------------|------------|------------|
| 26. | Aethylpropyläther | Dobriner | 0,0,440069 | 0,0,2003 | 0,0,698 |
| 27. | Acetessigäther | Schiff | 0,0,364212 | 0,0,71105 | 0,0,5095 |
| 28. | Ameisensäure | Zander | 0,0,319398 | 0,0,17755 | -0,0,1235 |
| 29. | Essigsäure | Kopp | 0,0,352352 | -0,0,18705 | 0,0,3185 |
| 30. | Propionsäure | Zander | 0,0,346565 | 0,0,274 | -0,0,955 |
| 31. | Buttersäure | Zander | 0,0,34321 | 0,0,739 | — |
| 32. | Isobuttersäure | Zander | 0,0,316 | 0,0,58775 | -0,0,1775 |
| 33. | Valeriansäure | Zander | 0,0,32521 | -0,0,7 | 0,0,9 |
| 34. | Capronsäure | Zander | 0,0,305275 | 0,0,7335 | 0,0,7 |
| 35. | Aethylchlorid | Pierre | 0,0,524775 | 0,0,40105 | 0,0,5265 |
| 36. | Aethylbromid | Pierre | 0,0,43326 | 0,0,9205 | 0,0,75015 |
| 37. | Aethyljodid | Dobriner | 0,0,383973 | -0,0,20195 | 0,0,4466 |
| 38. | Diäthylamin | Oudemans | 0,0,470389 | 0,0,67495 | -0,0,9815 |
| 39. | Chloroform | Pierre | 0,0,37771 | 0,0,6255 | 0,0,345 |
| 40. | Perchlormethan | Pierre | 0,0,394558 | -0,0,395 | 0,0,3915 |
| 41. | Aceton | Kopp | 0,0,44816 | 0,0,531837 | 0,0,9964 |
| 42. | Benzol | Kopp | 0,0,392 | 0,0,1285 | 0,0,195 |
| 43. | Jodbenzol | Schiff | 0,0,273188 | 0,0,905 | 0,0,9815 |
| 44. | Nitrobenzol | Kopp | 0,0,275418 | 0,0,2555 | 0,0,265 |
| 45. | Anilin | Kopp | 0,0,272425 | 0,0,1575 | — |
| 46. | Benzoesäure | Kopp | 0,0,266928 | 0,0,40105 | -0,0,3585 |
| 47. | Naphthalin | Kopp | 0,0,249003 | 0,0,47905 | -0,0,9535 |
| 48. | Schwefelkohlenstoff | Pierre | 0,0,37346 | 0,0,405045 | 0,0,648507 |
| 49. | Schweflige Säure | Pierre | 0,0,49452 | 0,0,77035 | 0,0,11375 |
| 50. | Brom | Pierre | 0,0,346073 | 0,0,33155 | 0,0,1115 |