

Entsprechend der in dieser Arbeit besprochenen Betrachtungsweise könnte man also die Verschiedenheit der beiden CO-Gruppen dahin erklären, daß eine der beiden nicht nur an der „Konjugation“ mit dem Benzolkern, sondern auch an einer „chelativen“ Bindung mit der NH-Gruppe des Pyrrols teilhat; die andere wäre nur „konjugiert“ mit dem Pyrrol-Kern und müßte daher infolge der Abwesenheit eines „chelativen“ Effekts ein weit geringeres Reduktionspotential zeigen als dem 2-Acetyl-pyrrol zukommt.

Es bliebe aber noch folgende Schwierigkeit zu überwinden: Warum stellt sich bei diesen Verbindungen nicht das Phänomen einer Quantenresonanz ein, die fähig wäre, die beiden gleichzeitig störenden Effekte auf die beiden in 2 und 5 befindlichen Carbonyle zu verteilen? Aber eine solche Frage läßt sich nicht beantworten, wenn man sich nur auf qualitative und formale Betrachtungen stützen kann. Es sind daher Untersuchungen im Gange, die dieses Problem der Störung der CO-Gruppen in Pyrrol-Derivaten von der Wellenmechanik aus vermittelt der Näherungsmethoden von Hückel¹²⁾, Mulliken¹³⁾ und Lennard-Jones¹⁴⁾ betrachten und untersuchen, wieweit die Annahme der doppelten Störung — „Konjugation“ und „Chelation“ — auf die Carbonyl-Gruppe in Pyrrol-Derivaten auch von einem weniger qualitativen und empirischen Gesichtspunkt aus aufrechterhalten werden kann.

266. Arnold Eucken und Erika Lindenberg: Die Messung des Ausdehnungskoeffizienten fester Körper mit tiefem Schmelzpunkt mittels einer volumenometrischen Methode.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 18. November 1942.)

1) Einleitung.

Hinsichtlich der Ausdehnungskoeffizienten fester Stoffe, deren Schmelzpunkt unterhalb Zimmertemperatur liegt, verfügen wir gegenwärtig nur über vereinzelte Meßdaten, was bei thermodynamischen Berechnungen, insbesondere bei der Ermittlung der Differenz $C_p - C_v = \frac{V \cdot T \alpha^2}{\chi}$ (C_p = Molwärme bei konstantem Druck, C_v = Molwärme bei konstantem Volumen, T = absolute Temperatur, V = Molvolumen, χ = Kompressibilität, α = Ausdehnungskoeffizient) oft als recht störend empfunden wird. Dilatometrische Messungen wurden bisher von O. Maaß und W. H. Barnes¹⁾ an Kohlendioxyd ausgeführt; doch bereitet bei dieser Methode die Notwendigkeit, eine Dilatometerflüssigkeit zu verwenden, deren Ausdehnungskoeffizient stets wesentlich größer ist als die des Versuchskörpers, gewisse Schwierigkeiten; infolgedessen sind die von Maaß und Barnes erhaltenen Ergebnisse anscheinend, wenn auch grundsätzlich einwandfrei, so doch, nach den Streuungen der Meßpunkte beurteilt, nur von bescheidener Genauigkeit.

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931]; **76**, 628 [1932].

¹³⁾ Journ. chem. Physics **3**, 564 [1935].

¹⁴⁾ Proceed Roy. Soc. [London] Ser. A **158**, 280 [1937].

¹⁾ Proceed. Roy. Soc. [London] Ser. A **111**, 224 [1926].

Weiterhin konnte bei einigen kondensierten (verfestigten) Gasen der Ausdehnungskoeffizient aus der Temperaturabhängigkeit des mittels Röntgenstrahlen ermittelten Schichtlinienabstandes hergeleitet werden²⁾. Doch ist die Genauigkeit der auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse (z. Tl. allerdings wegen einer unzureichenden Zahl von Meßpunkten) in der Regel noch geringer als die der dilatometrisch ermittelten. Nur einige von W. H. Keesom und I. W. L. Köhler³⁾ an Kohlendioxyd bei tiefer Temperatur ausgeführten, bis etwa 120° aufwärts reichende Messungen lieferten Ergebnisse, die anscheinend höheren Ansprüchen an die Genauigkeit gerecht werden. Oberhalb dieser Temperatur versagte hier die Methode der Röntgenstrahlinterferenzen, da auch bei langer Expositionsdauer keine hinreichend deutlichen Debye-Scherrer-Linien mehr zu erhalten waren.

Es bestand somit ein ausgesprochenes Bedürfnis nach der Ausarbeitung einer zuverlässigen und möglichst allgemein anwendbaren Methode zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der genannten Gruppe von Festkörpern. Wir glauben, wie im folgenden näher dargelegt werden wird, zu einer im großen ganzen befriedigenden Lösung dieser Aufgabe gelangt zu sein; dabei beschränkten wir uns allerdings vorläufig auf Stoffe, die bei Zimmertemperatur und Atm.-Druck bereits flüssig sind. Doch dürfte die (für eine spätere Arbeit vorgesehene) Übertragung des Verfahrens auf verfestigte Gase mit nur geringfügigen Änderungen der Apparatur durchführbar sein.

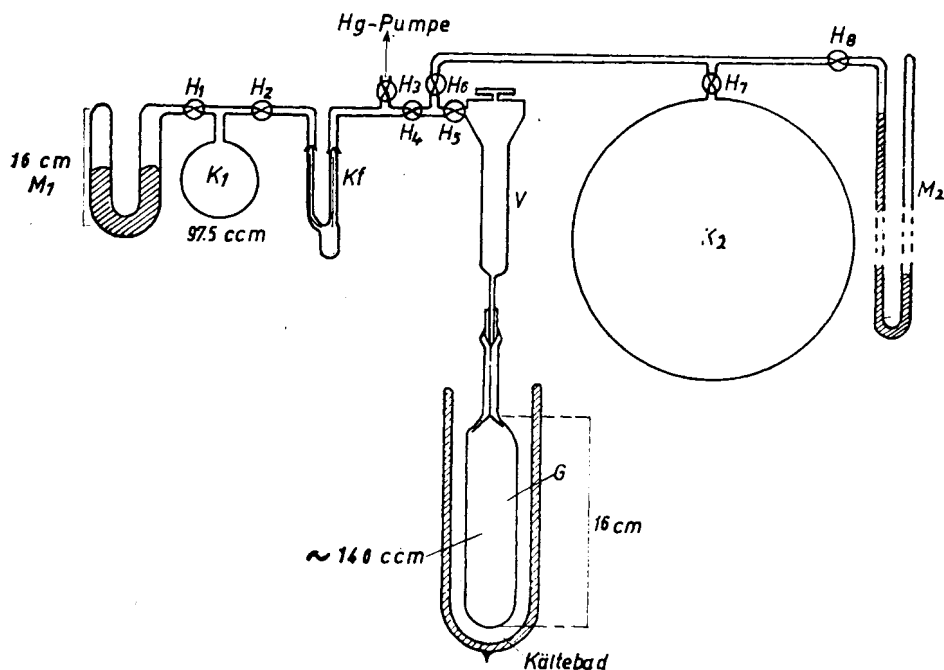
2) Meßmethode und Apparat.

Die von uns benutzte Methode beruht auf dem Prinzip des Volumometers: Ein ungefähr 150 ccm fassendes Glasgefäß wird möglichst weitgehend mit der Substanz gefüllt. In dem noch verbliebenen (verhältnismäßig kleinen) freien Volumen V_H befindet sich Wasserstoff unter einem Druck von etwa einer Atmosphäre. Durch Expansion des H_2 auf ein erheblich größeres (bekanntes) Volumen läßt sich V_H recht genau bestimmen. Werden nun Messungen bei einer Reihe verschiedener Temperaturen ausgeführt, so kann der mittlere Ausdehnungskoeffizient bzw. dV/dT leicht berechnet werden.

Einen Überblick über die gesamte von uns benutzte Apparatur bietet Abbild. 1. Das mit der Versuchssubstanz zu beschickende (aus einem von der Firma Gundelach, Gehlberg, bezogenen Spezialglas hergestellte) Gefäß G trägt an seinem capillaren Ansatz einen doppelten Schliff. In den inneren Schliff paßte ein an dem Ventil befindlicher Metallkonus. Der äußere Schliff hatte den Zweck, die Verbindung zu einem Trichter herzustellen, der zum Füllen des Gefäßes erforderlich ist (Näheres siehe unter 3). Das Meßgefäß G wurde mit Picein vakuumdicht an das Metallventil V angekittet und war auf diese Weise mit dem Expansionsvolumen verbunden, welches aus dem Kolben K_1 , den Zuleitungsröhren zwischen den Hähnen 1—6, dem inneren Volumen des Ventils und dem des Manometers M_1 bestand, das zur Ermittlung des nach dem Expandieren sich einstellenden Druckes diente. Die Ablesung erfolgte mit einem Präzisionskathetometer; dabei wurde selbstverständlich berücksichtigt, daß das Volumen des Manometers M_1 sich je nach dem Stand der Hg-Säule im rechten Schenkel änderte. Den unteren Teil des Ventils V,

²⁾ Näheres bei A. Eucken u. H. Veith, Ztschr. physik. Chem. [B] **34**, 289 [1936]. Dasselbst Hinweise auf die Originalliteratur.

³⁾ Physica **1**, 655 [1934]; Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leyden, Nr. 292c.



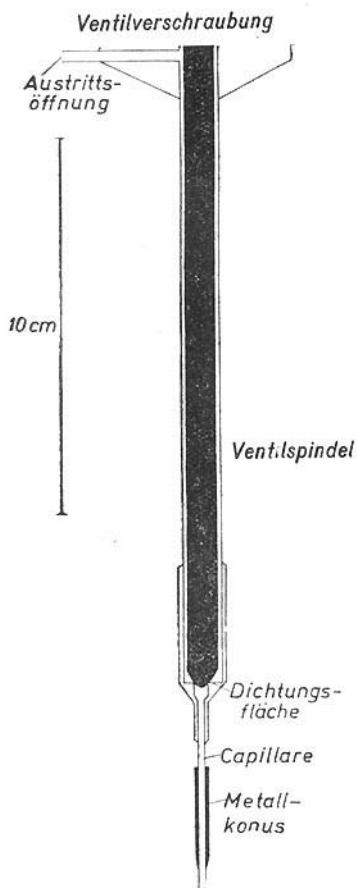
Abbild. 1. Apparatur zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten fester Körper mit tiefem Schmelzpunkt.

bei dem es vor allen Dingen darauf ankam, das Volumen unterhalb der Dichtungsfläche möglichst klein zu machen, zeigt Abbild. 2; die Dichtung am oberen Ende (bei der Verschraubung) erfolgte durch eine Membran.

Außerdem war noch ein größerer Vorratskolben K_2 für den Wasserstoff an der Apparatur angeschlossen und ein Manometer M_2 , an dem der Druck des in das Meßgefäß eingefüllten Wasserstoffs abgelesen wurde. Die an dem Meßgefäß und am unteren Ende des Ventils angebrachte Glas- bzw. Metallcapillare wurde möglichst eng (1 mm Durchmesser) gewählt, da sich in diesem Teil die Temperatur nicht mit der gleichen Sicherheit angeben ließ, wie in den übrigen Teilen der Apparatur. Es erwies sich weiterhin als notwendig, eine Kühlfalle K_f anzubringen (Abbild. 1), die mit zwei Schliffen an der Apparatur befestigt war, da sonst bei Messungen dicht unterhalb des Schmelzpunkts der Dampfdruck der Versuchssubstanzen zu Störungen Anlaß gab. K_f wurde bis zur bestimmten Marke in flüssige Luft getaucht.

Das Volumen von G sowie das Volumen zwischen den Hähnen 1—4 und das der Kühlfalle wurde durch Auswiegen mit Hg bestimmt; es betrug 117.157 ccm (einschließlich des Volumens der Kühlfalle, das sich nicht innerhalb der flüssigen Luft befand). Das Volumen des Ventils (8.466 ccm) und das des Manometers (ungefähr 25 ccm) wurden volumenometrisch bestimmt. Für das Volumen der Kühlfalle unterhalb der Marke Ma ergab sich 1.547 ccm.

Als Kältebäder wurden bei 0° ein Eisbad, bis zu -20° eine Eis-NaCl-Mischung und darunter ein Bad von Methylalkohol und fester CO_2 verwendet. Um Temperaturen unterhalb -78° zu erreichen, wurde ein mit konz. H_2SO_4



Abbild. 2.

Abschlußventil des Meßgefäßes.

getrockneter Luftstrom in verschiedener Stärke durch das Kältebad geleitet. Der Methylalkohol war vorher mit CaO getrocknet worden.

Die Temperatur wurde mit einem Widerstandsthermometer, das aus einem ungefähr 80 cm langen, um einen Glaskörper gewickelten Pt-Draht von 0.05 mm Durchmesser bestand, gemessen. Es war bei 0°, bei der Temperatur der festen CO₂ und der flüssigen Luft geeicht worden. Hierbei wurde die Temperatur der flüssigen Luft mit einem Sauerstofftensionsmanometer gemessen.

3) Ausführung der Messungen und Berechnung der Ergebnisse.

Das Gefäß G wurde mit Hilfe eines Trichters, der mit einem Dreiweghahn versehen war, gefüllt. Zuerst wurde G mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und evakuiert, sodann mit dem mit Flüssigkeit gefüllten Trichter. Dies wurde so oft wiederholt, bis die ganze Capillare von G gefüllt war und mit der Flüssigkeit in Verbindung stand. Dann wurde über das untere Ende von G das Kältebad geschoben, so daß ungefähr 2 cm eintauchten. Nachdem die Flüssigkeit in diesem unteren Bereich erstarrt war, wurde es etwas höher geschoben und so fort. Die Flüssigkeit verringerte beim Erstarren ihr Volumen und zog neue Flüssigkeit aus dem Trichter nach. Wenn genügend Substanz in G erstarrt war, wurde der Trichter abgenommen, G mit dem Ventil verbunden und in das Kältebad gebracht, worin es vor der eigentlichen Messung 20—30 Min.

zum Temperatúrausgleich gelassen wurde. Das Ventil wurde geöffnet und die ganze Apparatur auf 10^{-3} mm Hg bei geschlossenem H₇ evakuiert. Dann wurden H₃ und H₆ geschlossen, H₇ geöffnet und Wasserstoff in G einströmen gelassen. Der Druck wurde bei M₂ abgelesen. Nach Schließen von H₄ und des Ventils wurde wieder auf 10^{-3} mm Hg evakuiert. Dann wurde H₃ geschlossen, das Ventil geöffnet und der sich einstellende Druck bei M₁ abgelesen. Die Kühlfalle befand sich während der Messung bis zur Marke Ma in flüssiger Luft. Nach der Messung wurde sie abgenommen, ihre beiden Öffnungen mit je einem Stück Gummischlauch und einem Stück Glasstab verschlossen; auf Grund einer Wägung ergab sich dann die verdampfte Menge Substanz, die von dem Volumen des Wasserstoffs in G subtrahiert werden mußte. In der Regel wurden je 5—10 solcher Volumenbestimmungen bei derselben Temperatur gemacht; der Mittelwert wurde zur Berechnung von v_x genommen. Dasselbe wurde dann bei den verschiedenen Temperaturen wiederholt. Das Volumen v_x des Wasserstoffs in G ergab sich aus der Formel:

$$\frac{p_1 \cdot v_x}{T_B} = p_2 \left(\frac{V_z}{T_z} + \frac{V_{kf}}{T_L} + \frac{V_x}{T_B} \right) \quad (1)$$

$$v_x = \frac{p_2 \left(\frac{V_z}{T_z} + \frac{V_{kf}}{T_L} \right)}{\frac{p_1 - p_2}{T_B}}$$

p_1 = Druck, unter dem H_2 in G eingefüllt worden war, p_2 = Druck nach dem Expandieren, v_z = das auf Zimmertemperatur befindliche Expansionsvolumen, v_{kf} = Volumen der Kühlfalle bei der Temperatur der flüssigen Luft, T_z = Zimmertemperatur, T_L = Temperatur der flüssigen Luft, T_B = Temperatur des Kältebades.

Aus der Volumdifferenz ΔV_H bei den verschiedenen Temperaturen wurde dann α unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases (9.2×10^{-6}) mittels der Formel berechnet:

$$\alpha = \frac{\Delta V_h - \alpha_{\text{Glas}} \cdot \Delta T \cdot v_{\text{Glas}}}{\Delta T \cdot v_{\text{Subst.}}} \quad (2)$$

Die Temperatur wurde mit Hilfe der Tafel IV der Monographie von Henning⁴⁾ aus dem für einen Normaldraht gültigen Widerstandsverhältnis w/w_0 ermittelt, nachdem eine Umrechnung der gemessenen Widerstände (w' bei T^0 , w'_0 bei 273.2^0 K) mittels der Formel:

$$\frac{w}{w_0} = \frac{w'}{w'_0} - \Delta \left(\frac{w'}{w'_0} \right)$$

$$\Delta \left(\frac{w'}{w'_0} \right) = A \left(\frac{w'}{w'_0} - 1 \right) + B \left(\frac{w'}{w'_0} - 1 \right)^2$$

vorgenommen war. Die Konstanten A und B wurden mit Hilfe der Eichdaten des Widerstandsthermometers bestimmt.

4) Abschätzung der Genauigkeit der Ergebnisse.

Die mittels der beschriebenen Anordnung erreichbare Genauigkeit läßt sich an Hand der Formeln (1) und (2) abschätzen. Die Genauigkeit des Volumens v_H hängt in erster Linie von der Druckmessung p_2 nach der Expansion ab. Da die einzelne Kathetometerablesung auf 0.05 mm genau ist, ergibt sich für eine bestimmte Druckmessung ein Fehler von etwa ± 0.075 mm; für eine einzelne Bestimmung des Volumens v_H folgt hieraus (mit $T_L \approx T_B$) ein Fehler von etwa

$$\frac{0.075 \times 150}{750} = 0.015 \text{ ccm.}$$

Da aber in jedem Fall eine größere Zahl an Einzelmessungen ausgeführt wurde, erniedrigte sich der zufällige Fehler des Mittelwerts auf etwa den 3. Teil, also auf rund ± 0.005 ccm. Die übrigen Fehlerquellen fallen demgegenüber wenig ins Gewicht, solange v_H relativ klein ist. Angenommen z. B., die Temperatur T_z bzw. das Verhältnis T_z/T_B sei um 0.1% fehlerhaft, so könnte v_H bei einem Wert von 1 ccm um nur 0.001 ccm, dagegen bei 10 ccm bereits um

⁴⁾ Temperaturmessung (Braunschweig 1915).

0.01 ccm entstellt sein. Aus diesem Grunde mußte, wie bereits erwähnt, angestrebt werden, das Versuchsgefäß soweit wie möglich mit der festen Substanz zu füllen. Insgesamt wird man also im Durchschnitt für den Fehler des Volumens v_H , solange dasselbe kleiner als 5 ccm blieb, eine Größe von 0.07 ccm anzunehmen haben. Beträgt nun die Differenz $\Delta V_H = v_{H_1} - v_{H_2}$, etwa 1 ccm, was bei den von uns untersuchten Stoffen bei einem Temperaturunterschied von etwa 10° eintrat, so ergibt sich für deren Fehler ein Wert von rund 1%. Demgegenüber tritt bei der Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten durch die Temperaturdifferenz ΔT keine merkliche Fehlervergrößerung ein, da die Temperaturmessung, zum mindesten, was die gegenseitige Lage dicht beieinander liegender Temperaturpunkte anbelangt, auf etwa $\frac{1}{100}^\circ$ genau war.

Die voranstehende Abschätzung bezieht sich zwar in erster Linie auf den zufälligen Fehler, doch läßt sich leicht übersehen, daß irgendwelche systematischen Fehler unter den angegebenen Bedingungen sicher nicht größer als 1% sein können.

Da nun der Fehler des Endergebnisses bei kleineren Werten der Temperaturdifferenz als 10° bzw. kleineren Δv_H -Werten als 1 ccm größer als 1% sein muß, sind die entsprechenden Werte des Ausdehnungskoeffizienten in den folgenden Tafeln eingeklammert worden. Andererseits wurde eine Differenzbildung über ein größeres Temperaturintervall als 20° vermieden, um nach Möglichkeit ein Bild von dem gesamten Temperaturverlauf des wahren Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten.

5) Ergebnisse der einzelnen Messungen.

a) Quecksilber: Zur Prüfung der Methode wurde zuerst eine Messung mit flüssigem Quecksilber durchgeführt, dessen Ausdehnungskoeffizient sehr genau bekannt ist. Es wurden folgende Volumina v_H bei den verschiedenen Temperaturen gefunden:

ϑ°	v_H ccm
0°	1.756
$+23.3^\circ$	1.137
$+36^\circ$	0.813

Bezogen wurde auf das Volumen bei 0° .

$$v_{0\text{Glas}} = 139.156 \text{ ccm}$$

$$v_{0\text{Sbst.}} = 137.40 \text{ ccm}$$

ϑ°	$\alpha \times 10^4$	
11.65°	1.843	$\bar{\alpha} = 1.808 \times 10^{-4}$ bei rund 20° .
18°	1.814	
29.65°	1.766	

Da nach Chappuis bei 20° $\alpha = 1.817 \times 10^{-4}$, ist der von uns erhaltene Mittelwert als befriedigend zu bezeichnen. Dagegen ist die gefundene Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten mit steigender Temperatur nicht zu-

treffend; doch ist dieses Ergebnis kaum als bedenklich zu bewerten, da die bei den eigentlichen Messungen auftretenden Volumenänderungen und Ausdehnungskoeffizienten wesentlich größer sind als beim Quecksilber.

b) Benzol: Die Messung wurde zuerst ohne Kühlfalle durchgeführt; dadurch ergab sich die schon oben erwähnte Störung, zufolge welcher bei den höheren Temperaturen zu große Volumina gemessen wurden und α dadurch mit sinkender Temperatur anstieg. Durch die Kühlfalle wurde diese Störung aber beseitigt.

Meßreihe I.

ϑ °	v_H ccm	$\alpha \times 10^4$	$\bar{\vartheta}$ °
0°	0.292	7.53	— 5°
—10°	1.357	6.87	—21.68°
—33.35°	3.635	(6.52)	(—44.7°)
—56.08°	5.739	6.175	—64.25°
—72.41°	7.171		

α wurde auf das Volumen bei 0° bezogen:

$$v_{0\text{Glas}} = 140.01 \text{ ccm}$$

$$v_{0\text{C}_6\text{H}_6} = 139.72 \text{ ccm}$$

Bei der zweiten Meßreihe wurde bei den tieferen Temperaturen zweimal noch etwas Benzol in das Gefäß nachgefüllt, da die Gasvolumina bei den tiefen Temperaturen ziemlich groß wurden:

Meßreihe II.

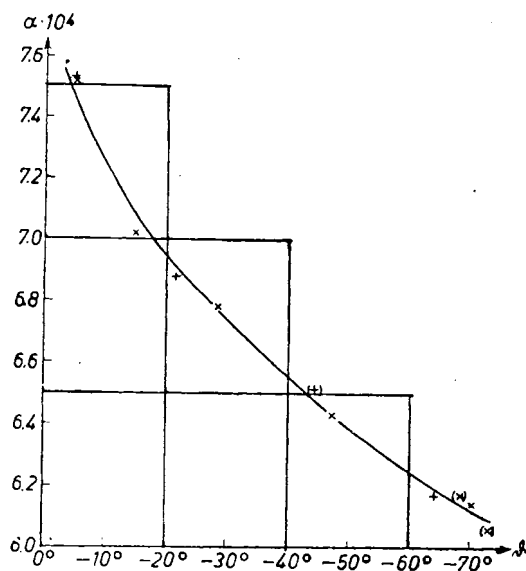
ϑ °	v_H ccm	$\bar{\vartheta}$ °	$\alpha \times 10^4$
0°	0.321	— 5°	7.520
—10°	1.380	—15°	7.015
—20°	2.376	—28.64°	6.780
—20.5°	0.356	—47.57°	6.430
—36.78°	1.930	(—68.76°)	(6.173)
—58.36°	3.899	—70.39°	6.140
—65.35°	0.483	(—73.74°)	(6.055)
—72.06°	1.072		
—75.42°	1.363		

$$v_{0\text{Glas}} = 139.90 \text{ ccm}$$

$$v_{0\text{C}_6\text{H}_6} = 139.58 \text{ ccm}$$

Auf Abbild. 3 sind die Ergebnisse der Meßreihen 1 und 2 zusammengefaßt wiedergegeben; wie ersichtlich ergibt sich ein mittlerer Kurvenverlauf, von dem die einzelnen Meßpunkte erwartungsgemäß durchweg weniger als 1% abweichen.

c) Tetrachlorkohlenstoff: CCl_4 hat bei -48° einen Umwandlungspunkt. Der Ausdehnungskoeffizient der unterhalb -48° beständigen Modifikation ließ sich ohne Schwierigkeiten messen. Die Modifikation oberhalb -48° erstarrte jedoch zuerst nicht krystallin, sondern glasig. Dadurch wurde anscheinend die Umgebung des Volumens v_H verklebt und auf diese Weise die Verbindung mit den innerhalb der Substanz sich bildenden



Hohlräumen unterbrochen, so daß entweder überhaupt keine oder nur eine sehr geringe Volumenänderung gemessen wurde. Schließlich gelang es, die Substanz krystallin zum Erstarren zu bringen, indem ein dünner Draht durch die Capillare von G gesteckt und während des Erstarrens in der Substanz hin und her bewegt wurde.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde bei allen Messungen auf das Volumen bei -31.36° bezogen.

Abbild 3. Ausdehnungskoeffizient von Benzol. + (+) = Meßreihe I, x (x) = Meßreihe II

Meßreihe I.

θ°	v_H ccm
-31.36°	0.8485
-38.52°	1.489
-41.43°	1.718
-45.59°	2.060
$v_{\text{Glas}} = 143.2$ ccm	
$v_{\text{CCl}_4} = 142.35$ ccm	

θ°	$\alpha \times 10^4$
(-34.94°)	(6.19)
-36.39°	5.97
-38.48°	5.88
(-39.98°)	(5.48)
(-42.06°)	(5.60)
(-43.51°)	(5.67)

Meßreihe II.

θ°	v_H ccm
-52.41°	9.433
-55.74°	9.746
-65.64°	10.464
-70.66°	10.796
-74.22°	11.000
$v_{\text{Glas}} = 143.2$ ccm	
$v_{\text{CCl}_4} = 141.75$ ccm	

θ°	$\alpha \times 10^4$
(-54.08°)	(6.49)
-59.03°	5.37
-60.69°	4.99
-61.54°	5.15
(-63.2°)	(4.84)
-64.98°	4.66
(-68.15°)	(4.55)
-69.93°	4.29
(-72.44°)	(3.93)

Meßreihe III.

θ°	v_H ccm
-31.36°	1.451
-37.42°	2.002
-45.57°	2.642
-48.23°	2.866
-50.58°	11.462

θ°	$\alpha \times 10^4$
(-34.39°)	(6.20)
-38.47°	5.86
(-41.49°)	(5.44)
-42.83°	5.55
(-48.08°)	(12.4×10^{-3})

v_{Glas} und v_{CCl_4} wie bei Meßreihe II.

Meßreihe IV.

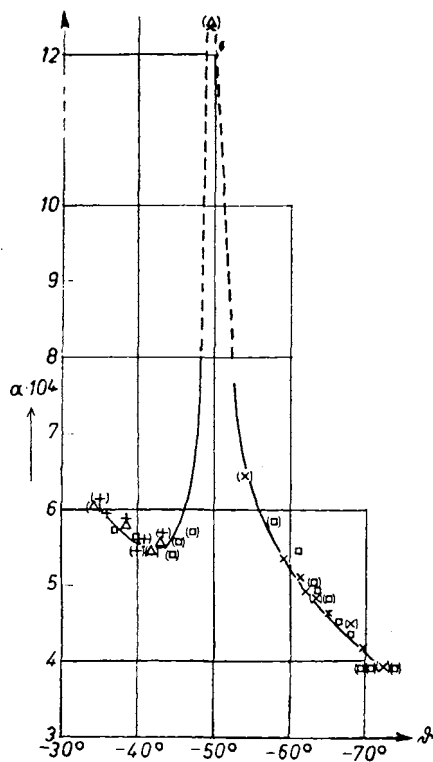
ϑ °	v_H ccm	ϑ °	$\alpha \times 10^4$
—31.36°	0.453	—37.11°	5.72
—42.85°	1.402	—38.76°	5.63
—46.26°	1.669	(—44.55°)	(5.39)
—47.62°	1.787	(—45.24°)	(5.56)
—55.05°	10.410	(—46.94°)	(5.75)
—60.43°	10.870	(—57.74°)	(5.89)
—66.95°	11.348	—61.00°	5.44
—72.4°	11.660	—63.73°	4.95
—75.51°	11.840	(—63.69°)	(5.03)
		(—65.28°)	(4.80)
		—66.42°	4.53
		—67.97°	4.41
		(—69.68°)	(3.91)
		(—71.23°)	(3.94)
		(—73.96°)	(3.92)

 $v_{\text{Glas}} = 143.2$ ccm $v_{\text{CCl}_4} = 142.75$ ccm

Wie Abbild. 4 zeigt, auf der sämtliche Messungsergebnisse zusammengestellt sind, sinkt α zunächst mit abnehmender Temperatur, steigt dann aber wieder an, um im Umwandlungspunkt abnorm hohe Werte anzunehmen, und sinkt schließlich wieder ab. Da hier zur Festlegung des gesamten Kurvenverlaufs eine Reihe von v_H -Bestimmungen benutzt werden mußte, die z. Tl. wesentlich weniger als 10° auseinanderliegen, sind die Streufehler merklich größer als im Falle des Benzols.

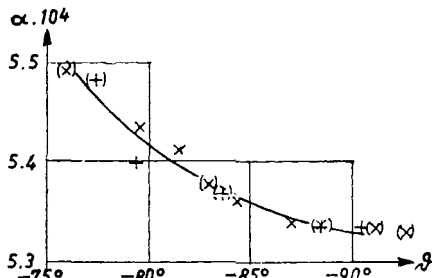
Außerdem wurde der Volumensprung am Umwandlungspunkt, bezogen auf das Molvolumen, durch graphische Interpolation der Volumina auf -48° berechnet. Er beträgt 9%.

d) Chloroform: Um das Chloroform, das infolge des Alkoholzu-



Abbild. 4. Ausdehnungskoeffizient von Tetrachlorkohlenstoff.

+ (+) = Meßreihe I x (x) = Meßreihe II
 Δ (Δ) = Meßreihe III \square (\square) = Meßreihe IV



Abbild. 5. Ausdehnungskoeffizient von Chloroform.

+ (+) = Meßreihe I x (x) = Meßreihe II

satzes zunächst nicht krystallinisch erstarrte, von letzterem zu befreien, wurde es zuerst mit Wasser, darauf mit konz. H_2SO_4 geschüttelt und dann 3-mal über P_2O_5 destilliert. Das so gereinigte Chloroform erstarrte in gewünschter Weise bei -63° .

Meßreihe I.

ϑ°	v_{H} ccm	ϑ°	$\alpha \times 10^4$
-73.34°	0.811	(-77.52°)	(5.48)
-81.69°	1.474	-79.45°	5.40
-85.55°	1.774	(-83.62°)	(5.37)
-95.32°	2.529	-88.51°	5.34
		-90.45°	5.33

$v_{\text{Glas}} = 143.20$ ccm

$v_{\text{CHCl}_3} = 142.39$ ccm

bezogen auf -73.34° .

Meßreihe II.

ϑ°	v_{H} ccm	ϑ°	$\alpha \times 10^4$
-72.59°	0.673	(-75.86°)	(5.49)
-79.13°	1.194	-79.76°	5.43
-86.92°	1.801	-81.37°	5.41
-90.15°	2.051	(-83.03°)	(5.38)
-95.23°	2.443	(-83.91°)	(5.40)
		-84.64°	5.36
		-87.18°	5.34
		(-88.54°)	(5.33)
		(-91.08°)	(5.33)
		(-92.69°)	(5.33)

Der Ausdehnungskoeffizient ändert sich hier nur verhältnismäßig wenig mit der Temperatur; die Streufehler sind, ähnlich wie beim Benzol, durchweg kleiner als 1%.

Zusammenfassung.

Es wird eine volumenometrische Methode zur Messung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten fester Körper mit tiefem (unterhalb Zimmertemperatur liegendem) Schmelzpunkt beschrieben, die an flüssigem Quecksilber, festem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform erprobt wurde. Die Genauigkeit der Ergebnisse beträgt bei einem Abstand der einzelnen Volumenmessungen von etwa 10° ungefähr 1% für die Einzelwerte des Ausdehnungskoeffizienten.

267. Rudolf Schenck und Friedrich Finkener: Beitrag zur Chemie der Rhodiumoxyde.

[Aus d. Staatl. Forschungsinstitut für Metallchemie Marburg-Lahn.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1942.)

Im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe über die Aktivierung von Metallen und Metalloxyden durch fremde Oxydzusätze haben wir auch die Beeinflussung der Sauerstofffestigkeit des RhodiumIII-oxyds studiert, weil seine Sauerstofftensionen der Messung bei höheren Temperaturen bequem zugänglich sind. Das Ziel der Arbeit war ursprünglich, zu erfahren, ob man durch sie zu weiteren Aufklärungen über das Wesen der Mischkatalysatoren für Oxydationsvorgänge gelangen könne. Gezeigt hat sich dabei, daß die