Über die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten als Funktion ihrer Struktur

Von WERNER SCHAAFFS*

(Z. Naturforschg. 3a, 396—405 [1948]; eingegangen am 24. Februar 1948)

Eine aus der Zustandsgleichung abgeleitete Formel für die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten wird diskutiert. Die Schallgeschwindigkeit u wird in Isomerenkurven als Funktion des Verhältnisses Covolumen: Molvolumen bzw. als Funktion des Produktes eines Faktors s_n mit der Raumerfüllung r graphisch dargestellt. In den Isomerenkurven kommt aber der organische, durch das Kohlenstoffgerüst bedingte Zusammenhang der Moleküle organischer Flüssigkeiten nicht zum Ausdruck. Auf Grund von Erwägungen über ursächliche Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht M und Raumerfüllung r werden die Daten homologer Reihen von Kohlenstoffverbindungen in das Bild der Isomerenkurven eingezeichnet und auf $s_n r = 1$ extrapoliert. Diese Extrapolation und die Verknüpfung der Erwägungen über Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht und Raumerfüllung mit der genannten Formel für die Schallgeschwindigkeit weist für $s_n r \rightarrow 1$ auf einen Grenzwert der Schallgeschwindigkeit $\lim u = w \sqrt{RT} = 1562$ m/sec hin.

Auf Grund eines Vergleiches von Covolumen und Molekularrefraktion als Ausdrücken für das Molekülvolumen wird die Konstante W in einer früher abgeleiteten Formel $u = Wr$ in das Produkt $w \sqrt{RT} s_n$ mit $s_n = 3,2$ aufgespalten.

Untersuchungen an Molekülen mit schwereren Komponenten führen zur Einführung des Begriffs des Stoßfaktors $s = s_n (1 - r_0/r)$. r_0 soll eine temperaturunabhängige, besondere innere Konfigurationen von Molekülen zum Ausdruck bringende Größe sein. An Stelle der früheren Gleichung $u = Wr$ tritt nunmehr die allgemeiner gültige Formel $u = w \sqrt{RT} s r$.

Nach Beschreibung eines neuartigen, auf dem Amplitudengitterverfahren beruhenden Apparates, der einigen Messungen der Schallgeschwindigkeit zugrunde liegt, werden die angestellten Überlegungen auf Chlor, Jod und die Nitrogruppe enthaltende Kohlenstoffverbindungen angewendet und die Feinstruktur der Schallgeschwindigkeit der 9 Isomeren des Heptans behandelt.

Die neue Formel erlaubt, die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen.

Die nachfolgenden Untersuchungen bauen auf folgender Grundlage auf¹: Wenn man in chemisch einheitlichen Flüssigkeiten die Schallgeschwindigkeit u als Funktion der Raumerfüllung r der Moleküle untersuchen will und zu diesem Zwecke bei 20° C das Produkt aus Schallgeschwindigkeit und Molvolumen V als Funktion der Molekularrefraktion für die D-Linie, die bekanntlich als behelfsmäßiger Ausdruck für das Molekülvolumen B pro Mol anzusehen ist, betrachtet, so gruppieren sich die meisten Meßpunkte um eine Gerade mit der Steigung $W = 5000$ m/sec und legen einen linearen Zusammenhang zwischen uV und B bzw. Schallgeschwindigkeit u und Raumerfüllung $r = B/V$ nahe; es ist

$$u = Wr = W \frac{B}{V}. \quad (1)$$

Das Molekülvolumen B pro Mol läßt sich aus einer gewissen Anzahl z von Atomsummanden A additiv aufbauen, so daß wir eine Schallgeschwindigkeit

$$u = W \frac{\sum_i (z_i A_i)}{V} \quad (2)$$

berechnen, mit der gemessenen vergleichen und aus auftretenden Unterschieden auf Konstitutions-eigentümlichkeiten schließen können.

Von diesen Zusammenhängen scheinen Moleküle mit schwereren Komponenten als Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in gesetzmäßiger Weise abzuweichen. Die nachstehenden Untersuchungen über die Größe W werden einen Einblick in diese Abweichungen geben, alle reinen Flüssigkeiten in ein einheitliches Schema einordnen und die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in den Kreis der Betrachtungen ziehen.

* Berlin-Siemensstadt, Rieppelstr. 20.

¹ W. Schaafts, Z. physik. Chem. Abt. A 194, 39 und 66 [1944].

I. Die Schallgeschwindigkeit auf Grund der Zustandsgleichung

In Gl. (1) erscheint die Schallgeschwindigkeit nur als Funktion der Raumerfüllung r der Moleküle und keiner weiteren thermodynamischen Größen und strebt für $r \rightarrow 1$ offenbar dem Grenzwert $u = W$ zu. Dieser von der optischen Seite der Molekularrefraktion her gewonnene Befund soll von der thermodynamischen Seite her beleuchtet werden. Wir fragen nach der näheren Bedeutung von W . Gl. (1) wurde empirisch gewonnen, indem die Molekularrefraktion als Ausdruck des Molekülvolumens gewertet wurde. In der Thermodynamik dagegen treten nicht eigentlich das Molekülvolumen pro Mol B und die Raumerfüllung $r = B/V$, sondern das sogenannte Covolumen b , das dem Molekülvolumen proportional sein soll, und der Quotient b/V auf. Das heißt bei Anwendung auf Gl. (1), daß W aufzuspalten wäre in $W = W' s_n$, wobei dann s_n den Proportionalitätsfaktor zwischen Covolumen und Molekülvolumen darstellt. Die Schallgeschwindigkeit ist dann

$$u = W' s_n r = W' \frac{b}{V}. \quad (3)$$

b bzw. b/V gehen in die Zustandsgleichung und eine aus ihr abgeleitete Gleichung für die Schallgeschwindigkeit entscheidend ein. Da für $b/V = 1$ nach (3) $u = W'$ wird, ist aus einer Grenzbetrachtung vermutlich eine nähere Aussage über W' und W zu gewinnen. Dabei sind wir allerdings

gezwungen, auf die van der Waalssche Zustandsgleichung zurückzugreifen, die nur sehr unvollkommen gilt, da sie aus einem experimentell ermittelten Grenzzgesetz, einfachen theoretischen Annahmen über die Moleküle und zusätzlichen Korrekturen künstlich zusammengesetzt ist.

Die Schallgeschwindigkeit ist gegeben durch

$$u = \sqrt{\kappa \frac{dp}{d\rho}}. \quad (4)$$

$dp/d\rho$ wird aus der Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (5)$$

unter Berücksichtigung, daß a und b noch Funktionen von ρ sind, berechnet. κ ist das Verhältnis der spez. Wärmen, p der Druck, ρ die Dichte. In der formalen van der Waalsschen Theorie werden die Moleküle als inkompressibel angesehen, so daß sich als Covolumen b der vierfache Betrag des wahren Molekülvolumens ergibt: $b = 4B$. Diese Annahme ist in Flüssigkeiten, wo die Moleküle sich gegenseitig stark beeinflussen, bestimmt nicht zutreffend. Wir tragen dieser Eigenschaft Rechnung, indem wir setzen

$$b = s_n B \quad (6)$$

und beachten, daß dabei $s_n < 4$ ist. Führen wir noch die Raumerfüllung $r = B/V$ ein, so erhalten wir für die Schallgeschwindigkeit folgende Formel²:

$$u = \sqrt{\frac{RT}{M} \left[\frac{\kappa \left(1 + \frac{\rho^2}{M} \left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T\right)}{(1 - s_n r)^2} - \frac{2\kappa}{(1 - s_n r)} \right] + \kappa \left[\frac{2p}{\rho} - \frac{\rho^2}{M^2} \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_T \right]}. \quad (7)$$

Wir übergangen die Einzelheiten einer auf Angaben und Messungen von van Laar, Bridgman und Swanson beruhenden Untersuchung über den Einfluß der neben $s_n r$ stehenden Größen auf die Schallgeschwindigkeit und teilen nur das Ergebnis mit.

Der Einfluß von $2p/\rho$ ist auch bei starken Drucksteigerungen verschwindend klein. Soweit darüber überhaupt eine Aussage gemacht werden kann, ist der Einfluß des $(\partial a/\partial \rho)_T$ enthaltenden Gliedes geringfügig. Der Ausdruck

$K = 1 + \frac{\rho^2}{M} (\partial b/\partial \rho)_T$ hängt von $s_n r$ in einer im

² S. a. W. Schaaffs, Ann. Physik 40, 395 [1941].

einzelnen unbekannten Weise ab. Er ist für $s_n r \rightarrow 0 = 1$, wird dann kleiner, um bei $s_n r = 0,95$ für die verschiedenen Stoffe Werte um $1/3$ herum anzunehmen, ist aber für $s_n r = 1$ unbestimmbar. Das Verhältnis der spez. Wärmen κ steht mit ihm und mit $s_n r$ in unbekanntem Zusammenhang, hat aber bei Druckänderungen keinen Einfluß. Der Charakter der Funktion (7) wird bei Vergleichen verschiedener Stoffe und bei Temperatur- und Druckänderungen durch die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit u von $s_n r$ bzw. dem wertmäßig sehr kleinen Nenner $(1 - s_n r)^2$ des ersten Quotienten geprägt.

Abb. 1. Die Schallgeschwindigkeit einiger homologer Reihen im Schaubild der Isomerenkurven nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

I Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$; II Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$; III Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ; IV Alkyljodide; V CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 ; VI C_6H_5Cl , C_6H_5Br , C_6H_5J .

Um einen Überblick zu geben, ist in Abb. 1 die Funktion

$$u = f(s_n r) = \sqrt{\frac{RT}{M} \left[\frac{\alpha K}{(1 - s_n r)^2} - \frac{2\alpha}{1 - s_n r} \right]} \quad (8)$$

im Bereiche $0,8 < s_n r \leq 1$ für verschiedene Parameter von M dargestellt worden. Dabei wurde $\alpha \equiv 1$ und der Klammerausdruck $K = \left[1 + \frac{\rho^2}{M} \left(\partial b / \partial \rho \right)_T \right]$ für $s_n r = 0,8$ gleich $1/2$, für $s_n r = 0,9$ gleich $6/15$, für $s_n r = 0,95$ gleich $1/3$ gesetzt.

II. Im Grenzbereich der Schallgeschwindigkeit für größte Raumerfüllung

Diese Darstellung der Schallgeschwindigkeit in Isomerenkurven, die sich bei Anwendung der Definitionsgleichung (4) auf die Zustandsgleichung (5) zwangsläufig ergeben, bringt den organischen Zusammenhang der reinen Flüssigkeiten, die fast

alle Kohlenstoffverbindungen sind, nicht zum Ausdruck. Dieser organische Zusammenhang besteht in der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und in der Existenz homologer Reihen (im weitesten Sinne), bei denen sich die folgenden Glieder aus den vorhergehenden durch Zufügung und Wegnahme von Atomen oder Radikalen gegebener Masse aufbauen. Diesen Massen kommt ein bestimmtes Eigenvolumen und ein gewisser Wirkungsbereich zu. Beim Aufbau einer homologen Reihe werden nun die Masse und im wesentlichen auch das Molekylvolumen linear mit der Gliederzahl anwachsen, das Molvolumen aber als Ausdruck der stark ineinandergreifenden Wirkungsbereiche sehr viel langsamer (Schema Abb. 2).

Abb. 2. Schema des Aufbaues homologer Reihen.

Bei gleichmäßig steigendem Molekulargewicht erfährt demnach die Raumerfüllung B/V einen ständig geringer werdenden Zuwachs und strebt einem Grenzwert zu. Auf Grund dieser Überlegung müßte das Molekulargewicht als eine Funktion der Raumerfüllung darzustellen sein, und in Gl. (7) die Schallgeschwindigkeit im wesentlichen als alleinige Funktion der Raumerfüllung erscheinen. Das bedeutet aber auch, daß sich die Schallgeschwindigkeiten der organisch zusammenhängenden flüssigen Kohlenstoffverbindungen in Abb. 1 auf einer quer zu der Schar der Isomerenkurven verlaufenden Linie befinden müßten.

Auf Grund dieser Erwägung wurden in die Abb. 1 die homologen, auf dem Radikal CH_2 aufbauenden Reihen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der einwertigen Alkohole, Fettsäuren und Alkyljodide eingezeichnet und auf den der Raumerfüllung proportionalen Wert $s_n r = 1$ extrapoliert. Die Tendenz dieser Reihen, gegen einen offensichtlich gemeinsamen Grenzbereich zu konvergieren, ist unverkennbar. Auf Grund dieser und noch anderer homologer Reihen und solcher Verbindungen, die sich als Stücke homologer Reihen auffassen lassen, ergab sich als Grenzwert

$$\lim_{s_n r \rightarrow 1} u = 1605 \text{ m/sec} \pm 50 \text{ m/sec} . \quad (9)$$

Flüssigkeiten mit schweren Atomen, wie Chlor, Brom und Jod, scheinen von diesem Verhalten abzuweichen. Beispiele sind die Gruppen Methylenchlorid — Chloroform — Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol — Brombenzol — Jodbenzol. Aus der Reihe der Alkyljodide geht aber deutlich hervor, daß die Verschiebung zur Abszisse eine Funktion des schweren Substituenten ist, daß aber die Richtung der Reihe durch die Kohlenwasserstoffkette bestimmt wird. Und wenn wir gewissermaßen in einer homologen Reihe von Methylenchlorid zu 1,2-Dichlor-äthan oder von Tetrachlorkohlenstoff zu Tetrachlor-äthan übergehen, so weist die Richtung dieses durch den Kohlenstoff bestimmten Überganges wieder auf die Grenzgeschwindigkeit von 1605 m/sec hin.

Aus der Existenz eines Grenzwertes folgt, daß für $s_n r \rightarrow 1$ und $M \rightarrow \infty$ der Radikand von (8) einen endlichen Wert haben muß. Diese Folgerung wird im Sinne der obigen Überlegungen über einen vermutlichen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Raumerfüllung am einfachsten erfüllt durch die Annahme

$$z K M (1 - s_n r)^2 = M_1,$$

wobei M_1 den Zahlenwert $M_1 = 1$ hat, also die Masseneinheit verkörpert. Für sehr große Molekulargewichte M wäre also bei $\sqrt{M_1/zK} = G$

$$s_n r = 1 - \frac{G}{\sqrt{M}},$$

und der Grenzwert der Schallgeschwindigkeit bestimmt zu

$$\lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ s_n r \rightarrow 1}} u = \sqrt{\frac{1}{M_1} R T} = \sqrt{8,313 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \\ = 1562 \cdot 10^2 \text{ cm/sec.} \quad (10)$$

Wir wollen den Grenzwert nach Gl. (10) mit dem nach (9) experimentell ermittelten identifizieren. Er schließt das Auftreten höherer Schallgeschwindigkeiten keineswegs aus und besagt zunächst nur, daß bei flüssigen homologen Reihen, deren Ordnung und Wachstum auf Kohlenstoffgruppen beruht, die Schallgeschwindigkeiten bei steigendem Molekulargewicht einem Grenzwert zustreben. Die Konstante $\sqrt{1/M_1}$ mit dem Zahlenwert Eins bezeichnen wir im folgenden mit w .

III. Das Covolumen als Funktion des Molekylvolumens

Wir haben in der Einleitung und in Abschn. I die Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Verhältnis des van der Waalsschen Covolumens b zum Molvolumen V behandelt; $b/V = s_n r$. Van der Waals behandelte die Moleküle als harte elastische Billardkugeln und kam damit durch Berechnung zu dem Ergebnis $s_n = 4$. Im Hinblick auf Stoßvorgänge, zu denen die Übertragung von Schallimpuls und die Temperaturbewegung rechnet, haben aber die Moleküle in Wirklichkeit kein scharfbegrenztes, sondern ein durch ein Potentialfeld mit Anziehungs- und Abstoßungsbereich verwaschenes Volumen und befinden sich in Flüssigkeiten im Bereiche ihrer Anziehungspotentiale. Diese verwaschenen Volumina werden beim Stoß einer Deformation unterliegen; das kommt in der starken Temperatur- und Volumenabhängigkeit des van der Waalsschen Covolumens zum Ausdruck.

Auf der anderen Seite aber ist die Molekularrefraktion als Ausdruck des Molekylvolumens weitgehend temperaturunabhängig. Beide Sachverhalte sind dadurch miteinander in Einklang zu bringen, daß wir als Molekylvolumen im engeren und eigentlichen Sinne das Volumen bezeichnen, das durch den Radius des Abstoßungsbereiches gegeben ist und in der Molekularrefraktion zum Ausdruck kommt, und daß wir die Ursachen für die Temperatur- und Dichteabhängigkeit des Covolumens und die Abweichung von $s_n = 4$ im Bereich des räumlich ausgedehnten Anziehungsbereiches suchen. Daher haben wir oben an Stelle von $b = 4B$ die Formel $b = s_n B$ gesetzt, wobei $s_n < 4$ und B in erster Annäherung unveränderlich ist. Als qualitativer Beleg ist noch anzusehen, daß die Molekularrefraktion stets größer als der vierte Teil des Covolumens ist, wenn man die Berechnung des letzteren durch Auflösung von Gl. (7) nach b und nicht mit Hilfe kritischer Daten vornimmt.

Aus $u = Wr = W' s_n r$ folgt durch Kombination mit (10) für $s_n r = 1$ der Ausdruck $W' = w \sqrt{RT}$ und mithin

$$u = w \sqrt{RT} s_n r. \quad (11)$$

Die Größe s_n hat Lorentz die Raumerfüllungszahl genannt. Sie hat bei der behandelten Gruppe

von Verbindungen bei 20° C den Wert

$$s_n = \frac{W}{w \sqrt{RT}} = \frac{5000}{1562} = 3,2. \quad (12)$$

Durch die Aufspaltung von W in eine für gegebene Temperatur konstante Größe $w \sqrt{RT}$ und einen strukturabhängigen Faktor s_n wird die Deutung vermieden, als ob für die — nicht erreichbare — Raumerfüllung Eins die Schallgeschwindigkeit dem Werte 5000 m/sec zustrebte.

IV. Schallgeschwindigkeit und Stoßfaktor

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, scheinen Stoffe mit schwereren Atomen oder Atomkomplexen, als es C, CH₂, N, OH usw. sind, in gesetzmäßiger Weise von $u = Wr$ bzw. $uV = WB$ abzuweichen. Als Beispiel ist in Abb. 3 die Gesamtheit der vom Verfasser bislang durchgemessenen Chlorverbindungen des Kohlenstoffs dargestellt. Als Maß für B wurde die hier nicht zu umgehende Molekularrefraktion benutzt. Die stark ausgezogene Gerade hat die Gleichung $uV = WB$. Die Abweichungen von ihr richten sich

Abb. 3. Die Abweichung der flüssigen Chlorverbindungen des Kohlenstoffs von der Geraden mit der Steigung $W = 5000$ m/sec.

• △ + ○ × ; ○ Benzolring;
 1 2 3 4 5
 Cl-Atome im Molekül
 ----- Gruppe CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄;
 Gruppe C₆H₅Cl, C₆H₄Cl₂, C₆H₃Cl₃.

offensichtlich nach der Zahl bzw. Gesamtmasse der Chloratome im Molekül. Auch der Bindungszustand spielt eine Rolle, wie die Chlorbenzolgruppe zeigt. Es sei daran erinnert, daß Abb. 1 entsprechende Gesetzmäßigkeiten zutage treten ließ. Wir glauben den experimentellen Befund ausdrücken zu können durch

$$uV = WB - WB_0,$$

$$u = W \left(1 - \frac{B_0}{B}\right) r = W \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) r,$$

und erhalten durch Hinzunahme von (11)

$$u = w \sqrt{RT} \left\{ s_n \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \right\} r. \quad (13)$$

Den in geschweiften Klammern gesetzten Ausdruck bezeichnen wir im Sinne der Ausführungen von Abschn. III als

$$\text{„Stoßfaktor“ } s = s_n \left(1 - \frac{r_0}{r}\right), \quad (14)$$

so daß formal wieder das Gesetz (11) herauskommt:

$$u = w \sqrt{RT} s r. \quad (15)$$

Wir wollen nunmehr die Messungen derjenigen Flüssigkeiten, die von der einfachen Regel (1) bzw. (11) abweichen, bei denen also $r_0 \neq 0$ gesetzt werden muß, dadurch in einen inneren Zusammenhang zu bringen versuchen, daß wir entweder für r_0 gewisse natürlich konstitutionsabhängige Mittelwerte festsetzen, um größtmögliche Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Schallgeschwindigkeiten zu erzielen, oder daß wir aus Messungen von u und Berechnung von B die r_0 -Werte ermitteln und in ihrer Konstitutionsabhängigkeit untersuchen.

V. Neue Meßmethodik nach dem Amplitudengitterverfahren

Bevor wir aber zur Auswertung von Messungen mit Hilfe der Gl. (13) kommen, soll eine sehr einfache und doch hinreichend genaue Meßmethode nach dem Amplitudengitterverfahren beschrieben werden. Mit ihr wurden die in den Tabellen mit einem * versehenen Schallgeschwindigkeiten gemessen.

Nach Abb. 4 wird ein horizontaler Spalt S mittels eines schwenkbaren Spiegels durch Tageslicht oder durch ein kleines Glühlämpchen beleuchtet. Das vom Spalt ausgehende Lichtbündel durchsetzt ein mit der Versuchssubstanz gefülltes, gerade gezogenes Reagensröhrchen R und fällt dann auf eine mit einer Meßmarke versehene Mattglasscheibe G oder auf ein mit Fadenkreuz versehenes Okular mit großem Gesichtsfeld. Die Dose D mit dem Schwingquarz Q taucht in die Flüssigkeit ein und ist mittels Mikrometerschraube M verstellbar. Durch Verschiebung der Hülse H, die an zwei Stegen die Reflektorplatte P trägt, wird der Abstand Quarz—Reflektor auf ein ganzes Vielfaches der Schallwellenlänge eingestellt, so daß die Streifen des Amplitudengitters, mit dem wir hier am besten arbeiten, im Gesichtsfeld auf G scharf erscheinen. Dann wird das gesamte Streifensystem mittels M durch das Gesichtsfeld geschoben, die Zahl der Linien ausgezählt und aus ihr und der durch ein Quarznormale festgelegten Senderfrequenz die Schallgeschwindigkeit ermittelt.

Der rechte Teil der Abb. 4 zeigt den Strahlengang. Die Helligkeit der Amplitudengitterstreifen ist durch die Strahlkonzentration auch bei schwacher Beleuchtung hinreichend. Die einfache Versuchsanordnung erspart die Benutzung von Präzisionsküvetten und hochwertiger Optik und benötigt bei kleinem Röhrchen R nur geringe Substanzmengen.

Die neben den Schallgeschwindigkeitsbestimmungen

Abb. 5. r_0 -Werte als Funktion der Zahl der Cl-Atome an einem einzelnen C-Atom.

Abb. 4. Schallgeschwindigkeitsmessung mit Reagensrohr nach dem Amplitudengitterverfahren.

notwendigen Dichtemessungen wurden mit Hilfe eines Pycnometers ausgeführt.

VI. Anwendungen

a) Chlorverbindungen. Wir betrachten zunächst Kohlenstoffverbindungen mit Chlorkomponenten. Abb. 5 stellt die r_0 -Werte als Funktion der Zahl der Chloratome dar, die an einem einzelnen Kohlenstoffatom angreifen, das seinerseits nicht durch Doppelbindung an ein anderes gekettet ist. Für ein einzelnes Chloratom ist danach $r_0 \approx 0$, und es gilt Gl. (11), wie wir schon früher gezeigt haben³. Der erste Teil der Tab. 1 stellt die Ergebnisse zusammen. Die dritte Spalte erläutert, wie die Berechnung von r_0 jeweils angesetzt wurde.

In dem zweiten Teil dieser Tabelle findet sich eine Zusammenstellung von Verbindungen, bei denen die Chloratome an solche Kohlenstoffatome gebunden sind, die ihrerseits wieder durch Doppelbindungen mit anderen zusammenhängen.* Hier

³ W. Schaaffs, Z. physik. Chem. Abt. A **194**, 80 [1944], Tab. 3. Nr. 60—66.

* In einer inzwischen erschienenen Arbeit von Baccaredda u. Giacomini, ref. in Chemical Abstracts **1946**, 3032, finden sich die Schallgeschwindigkeiten von *cis*- und *trans*-Dichloräthylen ($C_2H_2Cl_2$) bei 20°C zu $u_{cis} = 1072$ m/sec und $u_{trans} = 1031$ m/sec angegeben. Die Berechnung nach (13) bzw. Tab. 1 ergibt die Werte $u_{cis} = 1060$ m/sec und $u_{trans} = 1036$ m/sec.

Flüssigkeit	Chem. Formel	r_0	u m/sec		Dichte ρ_4^{20}
			berechnet nach (13)	gemessen	
Methylenchlorid	$C_2H_2Cl_2$	0,013	1110	1092	
Chloroform	$C_2H_3Cl_3$	0,0335	1015	1005	
Tetrachlorkohlenstoff	C_2Cl_4	0,054	935	938	
Dichloräthan	$C_2H_4Cl_2$	0	1225	1228*	1,253
1.1.2.2-Tetrachlor-äthan	$C_2H_2Cl_4$	0,013 + 0,013	1198	1171	
Pentachloräthan	C_2HCl_5	0,0335 + 0,013	1090	1113*	1,672
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0,013	1305	1291	
<i>m</i> -Dichlor-benzol	$C_6H_4Cl_2$	0,013 + 0,013	1275	1295*	1,287
1.2.4-Trichlor-benzol	$C_6H_3Cl_3$	0,013 + 0,013 + 0,013	1280	1301*	1,456
<i>o</i> -Chlor-toluol	C_7H_7Cl	0,013	1328	1344*	1,085
<i>m</i> -Chlor-toluol	C_7H_7Cl	0,013	1310	1326*	1,070
<i>p</i> -Chlor-toluol	C_7H_7Cl	0,013	1305	1316*	1,066
α -Chlor-naphthalin	$C_{10}H_7Cl$	0,013	1475	1481	
Trichloräthylen	C_2HCl_3	$2 \times 0,013 + 0,013$	1057	1049	
Perehloräthylen	C_2Cl_4	$2 \times 0,013 + 2 \times 0,013$	1032	1066*	1,614
Acetylchlorid	C_2H_3OCl	$1 \times 0,013$	1135	1060	

Tab. 1. Die Schallgeschwindigkeit in chlorierten Kohlenstoffverbindungen bei 20 °C.

kommt schon dem einzelnen Chloratom, im Gegensatz zu vorher, ein r_0 -Wert im Betrage von 0,013 zu. Dieser Zahlenwert stimmt wohl nur zufällig mit dem für 2 Atome im vorhergehenden Beispiele überein. Daß Acetylchlorid eine beträchtliche Abweichung zeigt, ist verständlich, denn im Gegensatz zu den anderen Fällen ist das fragliche Kohlenstoffatom durch Doppelbindung mit einem Sauerstoffatom verbunden.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten kann man nicht erwarten. Erst nach Vorliegen einer größeren Menge Material wird man auch hier die konstitutiven Einflüsse besser zu erkennen vermögen. Sicher ist aber, daß die früher für zweckmäßiger gehaltene Erklärung der Abweichungen der Halogenverbindungen vom Gesetz (1) durch Modifikation der Atomsummanden bzw. der Molekylvolumina zu ersetzen ist durch die andere, auch schon angedeutete Erklärungsmöglichkeit, daß W keine allgemeine Konstante ist⁴.

b) Nitroverbindungen. Es war früher schon festgestellt worden, daß sich die Stoffe mit der Nitrogruppe NO_2 der Gl. (1) nicht fügen⁵. Da das Atomgewicht von NO_2 mit dem Werte 46 größer ist als das von Chlor, ist eine gleiche Gesetzmäßigkeit wie im vorigen Abschnitt zu erwarten. Der r_0 -Wert von NO_2 erweist sich dabei offenbar unabhängig vom sonstigen Bindungszustand des Kohlenstoffs. Wir setzen für den Atomkomplex-

summanden der Nitrogruppe $NO_2 - (C) = 11,00$ und für r_0 den Wert 0,037 und erhalten damit die Ergebnisse der Tab. 2.

Der große Unterschied zwischen Rechnung und Messung beim Tetranitromethan weist auf die Notwendigkeit hin, Moleküle mit 2 und 3 Nitrogruppen zu untersuchen; die Differenz zwischen Messung und Rechnung entspricht dem Verhalten entsprechender Chlorverbindungen.

c) Jodverbindungen. Es stehen uns 5 Alkyljodide und Jodbenzol zur Untersuchung zur Verfügung. Unter Zugrundelegung eines Atomsummanden für Jod von $J - (C) = 7,0$ und eines Wertes $r_0 = 0,033$ erhalten wir, wie Tab. 3 ausweist, eine hinreichend gute Übereinstimmung gemessener und berechneter Werte der Schallgeschwindigkeit bei den Alkyljodiden. Der Unterschied zwischen den Atomgewichten von Jod und den Kohlenwasserstoffen ist beträchtlich; das Massenverhältnis ist in der 3. Spalte der Tabelle verzeichnet worden.

Trotz der guten Erfassung der gemessenen Werte durch die Gl. (13) befriedigt das Ergebnis auf Grund des kleinen Atomsummanden von Jod nicht ganz. Man muß nämlich erwarten, daß zwischen Atomsummanden und Atomrefractionen der Größenordnung nach Übereinstimmung besteht. Aber vielleicht hat dieser Unterschied seine Ursache darin, daß bei so starkem Überwiegen des Substituenten im Molekül der Normalwert s_n des Stoßfaktors sich nicht nur nach den Kohlenwasserstoffen, sondern auch nach dem Substituen-

⁴ W. Schaaffs³, S. 79.⁵ W. Schaaffs³, S. 77.

Flüssigkeit	Chem. Formel	r_0	u m/sec		Bemerkungen
			berechnet nach (13)	gemessen	
Nitromethan	$C H_3 NO_2$	0,037	1344	1346	Benzolring Benzolring
Nitrobenzol	$C_6 H_5 NO_2$	0,037	1473	1473	
<i>o</i> -Nitro-toluol	$C_7 H_7 NO_2$	0,037	1442	1432	
Äthylnitrat	$C_2 H_5 OHNO_2$	0,037	1553	1578	
Tetranitromethan	$C(NO_2)_4$	$4 \times 0,037$	1220	1039	

Tab. 2. Die Schallgeschwindigkeit in NO_2 -Gruppen enthaltenden Kohlenstoffverbindungen bei 20 °C.

Flüssigkeit	Chem. Formel	Massen- verhältnis $J : C_n H_n + 1$	u m/sec		Bemerkungen
			berechnet nach (13)	gemessen	
Methyljodid	$C H_3 J$	8,5 : 1	830	834	Benzolring
Äthyljodid	$C_2 H_5 J$	4,5 : 1	894	869	
Propyljodid	$C_3 H_7 J$	3 : 1	945	929	
<i>n</i> -Butyljodid	$C_4 H_9 J$	2 : 1	985	977	
<i>n</i> -Hexyljodid	$C_6 H_{13} J$	1,5 : 1	1085	1081	
Jodbenzol	$C_6 H_5 J$		1170	1117	

Tab. 3. Die Schallgeschwindigkeit in jodierten Kohlenstoffverbindungen bei 20 °C.

ten richtet, in unserem Falle also kleiner angesetzt werden muß. Eine nähere Untersuchung war nicht möglich, da leider keine flüssigen Verbindungen mit mehreren Jodatomen im Molekül zur Verfügung standen.

d) Die Isomeren des Heptans. Aus den letzten Abschnitten geht hervor, wie die Stoßfaktoren s von den r_0 -Werten abhängen. Diese wiederum setzen sich offensichtlich additiv aus gewissen Grundwerten nach Maßgabe von Zahl, Masse und Bindung der Substituenten im Molekül zusammen. Die Annahme liegt nahe, daß allen Atomen oder Atomkomplexen r_0 -Werte zukommen, diese sich aber bei niederen Atomgewichten wegen ihrer Kleinheit nur bei bestimmten Konfigurationen im Molekül bemerkbar machen. Wir können mit ihrer Hilfe das früher beobachtete Verhalten⁶ der Isomeren des *n*-Heptans, *n*-Butylalkohols, *n*-Propylalkohols und *n*-Octans, deren Schallgeschwindigkeiten nach Maßgabe der Verzweigung der Ketten von den Rechnungswerten abweichen, erklären. Wir ersetzen dabei den unbestimmten Begriff der Verzweigung auf Grund der Beobachtungen an den Chlorverbindungen durch den der „Belastung“ eines C-Atoms im Molekül mit CH_3 -Gruppen an Stelle von H-Atomen. Die Unter-

suchung sei an den 9 Isomeren des Heptans vollständig durchgeführt⁷. Die r_0 -Werte ergeben sich aus (13) und dem Additionstheorem der Atomsummanden zu

$$r_0 = \frac{\rho \sum_i (z A)_i}{M} - \frac{u}{w \sqrt{RT s_n}} \quad (16)$$

In den Strukturformeln der 2. Spalte der Tab. 4 sind die belasteten Atome durch Fettdruck hervorgehoben. Bei *n*-Heptan ist naturgemäß $r_0 = 0$. Aus 2-Methyl-hexan ergibt sich für den CH_3 -Komplex der Wert $r_0 = 0,006$, also ein dem niedrigen Atomgewicht entsprechender, sehr kleiner Wert. Er wird durch die Messung an 3-Methyl-hexan bestätigt. Beim 2,4-Dimethyl-pentan, wo 2 Atome belastet sind, tritt dieser Wert auch verdoppelt auf, und beim 2,2-Dimethyl-pentan, wo ein C-Atom zweimal belastet wird, ebenfalls. Beim 2,3-Dimethyl-pentan tritt dagegen nur der einfache Wert auf. Sollte das daran liegen, daß die belasteten Atome miteinander verkoppelt sind, so müßte beim 2,2,3-Trimethyl-butan folgerichtig nicht der dreifache, sondern nur der zweifache Wert von 0,006 auftreten, was auch wirklich der Fall ist. 3,3-Dimethyl-pentan scheint eine Ausnahme zu machen, wenn auch die Tendenz zum doppelten Wert vorliegt. Beim 3-Äthyl-pentan ist keine Richtung ausgezeichnet, daher praktisch auch keine Belastung.

⁶ W. Schaaffs³, S. 49, 71.

⁷ Schallgeschwindigkeiten und Dichten finden sich in einer Arbeit von Freyer, Hubbard u. Andrews in J. Amer. chem. Soc. 51, 759 [1929].

Stoff	Struktur	Dichte ϱ_4^{20}	u m/sec	r_0
<i>n</i> -Heptan	C—C—C—C—C—C—C	0,6836	1154	0,000
2-Methyl-hexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	0,6789	1120	0,006
3-Methyl-hexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	0,6870	1135,5	0,006
2,4-Dimethyl-pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	0,6745	1083,5	0,011
2,2-Dimethyl-pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	0,6737	1080,5	0,012
2,3-Dimethyl-pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	0,6942	1148,5	0,006
2,2,3-Trimethyl-butan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	0,6901	1101,5	0,013
3,3-Dimethyl-pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	0,6935	1129,5	0,009
3-Äthyl-pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	0,6982	1169,5	0,002

Tab. 4. Zur Schallgeschwindigkeit der Isomeren des Heptans bei 20 °C.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei den Alkyljodiden und hier bei den Heptanisomeren finden sich auch bei anderen Stoffgruppen, z. B. an den einwertigen Alkoholen und den Fettsäuren, und bedingen die früher festgestellten Abweichungen in den Anfangsgliedern dieser Reihen.

VII. Die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit

Nach Gl. (15) ist die Schallgeschwindigkeit temperaturabhängig:

$$u = w \sqrt{RT} s r.$$

Für zwei verschiedene Temperaturen gilt dann

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{s_1}{s_2} \frac{r_1}{r_2} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Wenn wir im Sinne der Ausführungen von Abschn. III das Molekylvolumen als weitgehend unabhängig von der Temperatur annehmen, folgt hieraus

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{s_1}{s_2} \frac{q_1}{q_2} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (17)$$

Um einen Anhaltspunkt über die Abnahme bzw. Konstanz der Stoßfaktoren mit der Temperatur zu

	C_7H_{16}	C_8H_{18}	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5NH_2$	$CO(CH_3)_2$	CS_2	$CHCl_3$	CCl_4
s_0/s_{50}	1,225	1,230	1,186	1,197	1,212	1,188	1,218	1,181	1,214	1,225

Tab. 5. Verhältnis der Stoßfaktoren bei 0° und 50° C.

bekommen, berechnen wir ihr Verhältnis für die Temperaturen 0° und 50° C, indem wir die Messungen von Freyer, Hubbard und Andrews⁷ zugrunde legen:

$$\frac{s_0}{s_{50}} = \frac{u_0}{u_{50}} \frac{Q_{50}}{Q_0} \cdot 1,088.$$

Tab. 5 gibt eine Übersicht über das Ergebnis. Danach ist die Änderung des Stoßfaktors ziemlich konstant und beträgt von 0° auf 50° etwa — 20%; die Änderung pro Grad beträgt also für diesen Temperaturbereich für die verschiedenen organischen Flüssigkeiten im Mittel $\pm 4\%$. Wir können daher, wenn wir Schallgeschwindigkeiten und Dichten bei anderen Temperaturen als 20° C gemessen haben, z. B. 10° darüber oder darunter, die Umrechnung nach Gl. (17) vornehmen, ohne dabei einen Fehler zu begehen, der im Rahmen unserer Untersuchungen zu deutlich ins Gewicht fällt. Dabei scheint die Temperaturabhängigkeit des Stoßfaktors s im wesentlichen von s_n abzuhängen, da die Änderungen bei Stoffen mit und ohne schwere Komponenten im Molekül gleich sind.

VIII. Folgerungen

Im Prinzip sind mit Gl. (15) die Schallgeschwindigkeiten aller organischen Flüssigkeiten bei allen Temperaturen berechenbar, doch kommt es angesichts der geringen Voraussetzungen, die dabei gemacht werden können, wohl mehr darauf an, aus den Differenzen zwischen Messung und Rech-

nung Struktureigenschaften von Molekülen zu erkennen. Die Grobstruktur der Schallgeschwindigkeit wird dabei im wesentlichen durch die Raumerfüllung r , die Feinstruktur durch den Stoßfaktor s erfaßt. Dabei scheint es notwendig zu sein, alle bisherigen Messungen daraufhin zu überprüfen, welchen Atomen oder Atomkomplexen unabhängig von ihrer Masse r_0 -Werte zukommen. Wenn diese auch wertmäßig klein sein mögen, so deutet doch manches darauf hin, daß eine anschließende Neuberechnung der Atomsummanden für diese und die Molekülvolumina eine sinnvolle Verschiebung in Richtung der Atom- und Molekularrefractionen bringen wird.

Bevor wir aber eine solche Neuberechnung vornehmen, sollen die experimentellen Unterlagen erheblich erweitert werden. Messungen sind daher besonders an Stoffen mit mehreren schweren Komponenten, an Isomeren und besonders im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vorzunehmen. Der Umfang des Versuchsmaterials erweitert sich dabei durch die von Gl. (15) geforderte Erfassung von Schmelzen. Neben dem Pierceschen Interferometer scheint die oben angegebene Versuchsapparatur sich dafür gut zu eignen, zumal sie nur geringe Substanzmengen erfordert. Das vom Verf. früher angegebene Extrapolationsverfahren zur Erfassung von Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, soll unter Hinzunahme der Möglichkeiten der Vorausberechnung ausgebaut werden, um eine Reihe recht interessanter Verbindungen auswerten zu können.