

Density of water as a function of temperature

By George Antonoff and Robert J. Conan

(Z. Naturforschg. 4a, 156 [1949]; eingeg. am 29. Dez. 1948)

It was shown by the author long ago¹ that a plot of the densities of many liquids vs. temperature gives a curve that is not smooth: but exhibits inflection points, or kinks at some intervals. This can be shown to be true for any liquid for which there exists accurate experimental data. But water seemed an exception; for the temperature — density curve is perfectly smooth according to figures given in tables used at the present time.

It is observed that most people prefer not to believe in these kinks. One reason is that they are not predictable on the basis of the current theories.

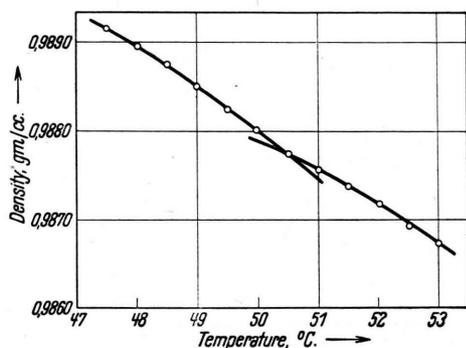


Fig. 1. Density of water vs. temperature.

Another is that the previous experimentalists were not aware of these things, and have performed the measurements of densities at regular intervals of temperature. But the kinks, or places of deviation from the smooth path frequently fall in between the observed points, and thus remain unnoticed. Some may attribute these effects to conditions which cause experimental errors of more or less systematic character. This view, in the light of the present data, seems absurd.

It would not be easy to repeat the work of Ramsey and Sidney Young², for this requires complicated apparatus and takes much time. However, there is an easy method of demonstrating these phenomena at moderate temperatures³. The author took propylalcohol, which was purified by the procedure of Sidney Young, and determined its density in a pycnometer at various temperatures between 20° and 80°C. The curve so obtained showed a kink in the same place as it had appeared in the data of Sidney Young. Other liquids also show kinks in this region of temperature: benzene has a kink at 45°C, etc. The temperature was carefully regulated during these experiments, and by weighing a 25-cc. pycnometer the density may be determined to five decimal places. But such is not needed, for the third decimal is sufficient to demonstrate the kinks. And if the curve is plotted on graph paper in such a way that a fraction of a millimeter represents the fourth deci-

mal place, the experimental errors are not seen at all. Any deviations from the smooth path must be due to intrinsic causes.

But of all substances known to the author, water seemed an exception in that it alone seemed free of these discontinuities. However, experiments performed recently by the co-author show that this is not true, and that kinks are easily noticed in the density-temperature curve for ordinary distilled water. A 25-cc. pycnometer was used in these measurements, and densities determined for the range of temperatures from 47° to 53°C, in a thermostat regulated to 0.02°C. Between 47 and 50 there is a smooth stretch of the curve, and another between 50° and 53°. These intersect just a little above 50°C, giving a well defined kink (see Fig. 1). Below 47 another smooth stretch of the curve begins, which is not shown on the drawing. A figure drawn from the data given in the Smithsonian Tables may be seen to be perfectly smooth with only a slight curvature.

There can be no doubt that the experimental results were smoothed by applying the generally accepted rules for drawing a representative curve amidst erratic points due to experimental errors. In this case it is not legitimate to do so because, as explained above, the effect is well above the limits of experimental errors, and on a drawing of the scale indicated the errors do not appear.

This is not the only case where the figures given in tables show themselves adulterated, and especially in the study of liquids there are some cases where the entire experimental work ought to be done afresh.

¹ G. Antonoff, *Philos. Mag. J. Sci.* **1**, 256 [1925].

² Sidney Young, *Proc. Roy. Soc. Dublin* **12**, 374 [1910].

³ G. Antonoff, *J. physic. Chem.* **48**, 80 [1944].

Über das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten

Von Hermann Hartmann und Paul Henschel

Institut für physikalische Chemie
der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 4a, 156—157 [1949]; eingeg. am 26. Januar 1949)

Die Molpolarisation des Diäthyläthers in Mischungen dieses Stoffes mit unpolaren Flüssigkeiten ist von der Konzentration nahezu unabhängig¹. Diäthyläther läßt sich also weder in die Gruppe der Stoffe, die in Lösung stöchiometrisch definierte Assoziate bilden, noch in die der Dipolschwarmbildner eindeutig einordnen². Dieser Sachverhalt hat uns veranlaßt, das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten zu untersuchen, um vielleicht auf diesem Weg Einblick in die Gründe für das merkwürdige dielektrische Verhalten des Diäthyläthers zu gewinnen.

¹ P. Debye, *Polare Molekeln*, Leipzig 1929, S. 48.

² H. Hartmann, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **47**, 856 [1941]; *Z. physik. Chem., Abt. B* **51**, 309 [1942], **53**, 37, 49, 54 [1942].

Wir haben Messungen an Lösungen des Diphenyläthers in Benzol, in Toluol und in Petroläther ausgeführt.

An den Lösungen wurde die Dichte, die Dielektrizitätskonstante (DK), der Brechungsindex (Na-D-Linie) und die Konstante der inneren Reibung in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, war in der Regel 20,0° C. Nur die Messungen der Konstante der inneren Reibung wurden bei 19,8° C ausgeführt.

Die gefundenen Molpolarisationskurven des Diphenyläthers in Benzol und Petroläther sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die in Abb. 2 dargestellte Molpolarisationskurve des Diphenyläthers in Toluol ist, da Toluol ein kleines Dipolmoment besitzt, zwar mit der

die Abnahme der Molpolarisation zum Minimum erklärt wird, während in dem Lösungsmittel Benzol mit der höheren DK wegen der dort größeren Induktionskräfte zwischen gelösten polaren Teilchen und Lösungsmittelmolekülen von vorneherein polare Assoziate stärker in Erscheinung treten. Dieselben Überlegungen wird man zur Erklärung unserer Meßergebnisse anstellen dürfen, wenn auch hier die beobachteten Variationen der Molpolarisation wesent-

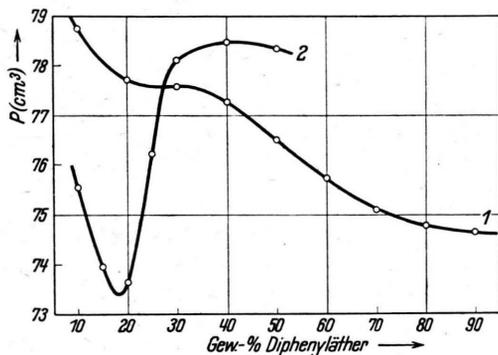


Abb. 1. Die Molpolarisation des Diphenyläthers (P) in cm^3 in Mischungen mit Benzol (1) und Petroläther (2) bei 20,0° C.

Benzolkurve nicht streng vergleichbar, durch ihre Punkte bei 5,15 und 25 Gew.-% wird aber wohl hinlänglich bewiesen, daß die Benzolkurve an diesen Stellen richtig interpoliert ist.

An den Ergebnissen ist zunächst bemerkenswert, daß die Molpolarisation des Diphenyläthers in den untersuchten Lösungsmitteln merklich mit der Konzentration variiert. Aus der Tatsache, daß diese Variation nicht monoton mit der Änderung der Konzentration erfolgt, kann wohl eindeutig geschlossen werden, daß Dipolschwarmbildung in den untersuchten Lösungen nicht vorliegt.

Zu der Auffassung, daß die beobachteten Erscheinungen durch Bildung definierter Assoziate bedingt sind, wird man insbesondere dann kommen, wenn man unsere Kurven mit den Molpolarisationskurven von Äthylalkohol in Benzol und Cyclohexan vergleicht³. Auch bei diesem Stoff weist die Molpolarisationskurve in dem Lösungsmittel niedrigerer DK (Cyclohexan) ein Minimum auf, das bei der Lösung in Benzol nicht beobachtet wird. Diese Erscheinung ist von K. L. Wolf und Mitarbb. damit erklärt worden, daß in dem Lösungsmittel niedrigerer DK zunächst die Bildung unpolarer Assoziate begünstigt ist, wodurch

³ K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z. physik. Chem., Abt. B 17, 107 [1932].

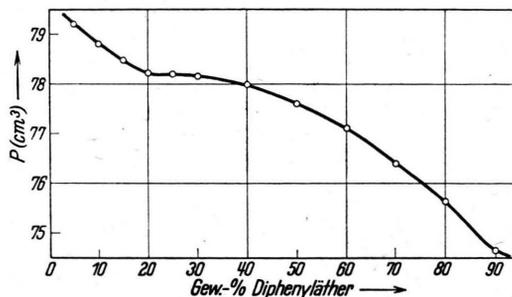


Abb. 2. Die Molpolarisation des Diphenyläthers (P) in cm^3 in Mischung mit Toluol bei 20,0° C.

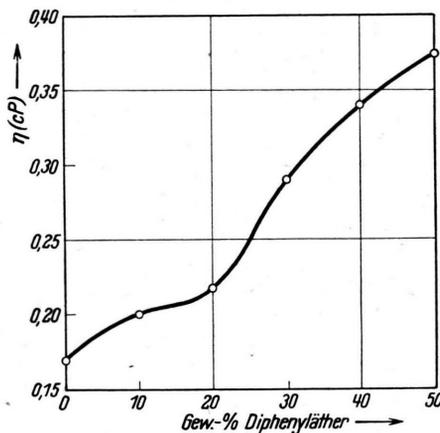


Abb. 3. Die Konstante der inneren Reibung (η) der Mischungen von Diphenyläther mit Petroläther in Centipoise bei 19,8° C.

lich kleiner sind als bei Äthylalkohol. Das wäre dadurch zu erklären, daß man für die Assoziate kleinere Bildungswärmen als im Fall des Äthylalkohols annimmt. Diese Annahme ist plausibel, wenn man bedenkt, daß Diphenyläther nicht, wie sonst alle typischen Assoziatbildner, die für die Bildung von Wasserstoffbrücken notwendigen Gruppen enthält.

Dafür, daß die in der Nähe von 20 Gew.-% beobachteten Erscheinungen durch relativ starke Änderung eines Assoziationszustandes zu erklären sind, spricht auch die in Abb. 3 wiedergegebene Abhängigkeit der Konstante der inneren Reibung der Lösungen von Diphenyläther in Petroläther von der Konzentration. Die Kurve weist in der Nähe von 20 Gew.-% eine deutliche Unregelmäßigkeit auf, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Über Wellenlängenänderung in den HI- und He I-ähnlichen Spektren infolge der elektromagnetischen Verschiebung des Grundterms

Von Victor von Keussler

Fraunhofer-Institut, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 4a, 158 [1949]; eingeg. am 24. Januar 1949)

Die wasserstoff- und heliumähnlichen Spektren der Elemente der ersten Reihe des periodischen Systems sind im extremen Vakuumultraviolett bis zur siebenten Ionisierungsstufe bei ausgezeichneter Linienschärfe photographiert worden¹. Die genaue Ausmessung der Wellenlängen wird jedoch durch das Fehlen geeigneter Bezugslinien in diesem Gebiet erschwert. Es sind daher auf Grund der Sommerfeld-Diracschen Theorie mit Hilfe der Formel von Penney² die Wellenlängen der Linien der HI-ähnlichen Spektren berechnet und sodann als Normalen zur Ausmessung der He I-ähnlichen Spektren und anderer Linien benutzt worden. Nur ganz wenige Linien sind in höheren Ordnungen, bezogen auf Normallinien von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, gemessen worden. Die Genauigkeit dieser Messungen ist aber sehr hoch zu bewerten, da sie in hohen Gitterordnungen ausgeführt und die benutzten Normallinien ihrerseits an interferometrisch gemessene Eisennormallinien angeschlossen sind.

Am sichersten ist die Wellenlänge der Linie $1s^2S_{1/2} - 2p^2P_{1/2, 3/2}$ in Li III von Edlén³ bestimmt worden. Er erhielt dabei aus der fünften bis zwölften Ordnung folgende Werte in Å mit in Klammern beigefügter Ordnung: 134,998 (5); 995 (6); 997 (7); 995 (8); 001 (9); 995 (10); 997 (12). Diese beobachteten Werte sind durchweg größer als der auf Grund der Sommerfeld-Diracschen Theorie sich ergebende Wert 134,994 Å. Die Differenz könnte nach Edlén Meinung auf „einer unsymmetrischen Verbreiterung der deutlich diffusen Linie“ beruhen. Die Größe der Abweichung beträgt $\Delta\lambda = 0,002_9 \pm 0,000_6$ Å, was $\Delta\nu = 15_9 \pm 3_3$ cm⁻¹ entspricht.

Die von Edlén festgestellte Wellenlängenabweichung befindet sich in bemerkenswertem Einklang mit neueren experimentellen und theoretischen Ergebnissen. Lamb und Retherford⁴ haben mit Hilfe von Zentimeter-

wellen mit großer Präzision bei Wasserstoff einen geringeren Abstand $2s^2S_{1/2} - 2p^2P_{3/2}$ festgestellt, als von der bisherigen Theorie verlangt wurde. Diese Tatsache ist von Bethe⁵ auf die Verschiebung des $2s^2S_{1/2}$ -Terms infolge Wechselwirkung zwischen Elektron und Strahlungsfeld in quantitativer Übereinstimmung mit der gemessenen Differenz zurückgeführt worden. Nach der Betheschen Theorie ist auch eine Verschiebung des einfachen Grundterms $1s^2S_{1/2}$ der HI-ähnlichen Spektren im Sinne abnehmender Ionisierungsspannung zu erwarten. Im Anschluß an die von Bethe angegebenen Näherungsformeln erhält man bei der Kernladungszahl Z für die Verschiebung $\Delta\nu$ der $1s^2S_{1/2}$ -Terme

$$[\Delta\nu]_{\text{cm}^{-1}} = 0,0835 Z^4 (3,31 - \lg_{10} Z^2).$$

Für Li III ergibt sich demnach $\Delta\nu = 16,0$ cm⁻¹, in Übereinstimmung mit dem aus Edlén's Messungen abgeleiteten Frequenzunterschied.

Somit können infolge des Vorhandenseins der elektromagnetischen Termverschiebung die Linien der HI-ähnlichen Spektren nicht ohne weiteres als Bezugslinien verwendet werden. Eine genaue Vermessung ihrer Wellenlängen ist unerlässlich. Nach der angeführten Beziehung nimmt jedoch die Wellenlängenänderung mit wachsender Kernladungszahl allmählich ab.

Auch bei den Grundtermen $1s^2S_0$ der Reihe der He I-ähnlichen Spektren ist eine Abweichung zwischen den experimentell ermittelten und den nach der Hylleraasschen Formel unter Anbringung einer relativistischen Korrektur berechneten Werten von der zu erwartenden Größenordnung vorhanden⁶. Der Sinn der Abweichung entspricht der Theorie von Bethe, doch ist die Genauigkeit für einen quantitativen Vergleich noch zu gering.

¹ F. Tyrén, Z. Physik **109**, 722 [1938]; Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, **12**, Nr. 1 [1940].

² W. G. Penney, Philos. Mag. J. Sci. **9**, 661 [1930].

³ B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, **9**, Nr. 6 [1934].

⁴ W. E. Lamb jr. u. R. C. Retherford, Physic. Rev. **72**, 241 [1947].

⁵ H. A. Bethe, Physic. Rev. **72**, 339 [1947].

⁶ H. A. Robinson, Physic. Rev. **51**, 14 [1937]; F. Tyrén¹ [1940].

BESPRECHUNGEN

Die Kettenreaktion des Urans und ihre Bedeutung.

Von Otto Hahn. Deutscher Ingenieur-Verlag G.m.b.H., Düsseldorf 1948. 46 S. mit 5 Bildern und 1 Taf., Preis DM 3,90, für VDI-Mitglieder DM 3,50.

Die kleine Schrift stellt die erweiterte Fassung eines 1947 vom Verf. gehaltenen Vortrags dar. Sie behandelt zunächst das Wesen der Uran-Spaltung und der Uran-Kettenreaktion, um dann auf den Uranbrenner (Uran-pile) und besonders auf die Möglichkeiten einer friedlichen Ausnutzung der in diesem freiwerdenden Atomenergie einzugehen. Nach Ansicht des Verf. wird die bei der gesteuerten Kettenreaktion entstehende Wärme wohl in wenig Jahren

für die Warmwasserversorgung von großen Fabrikanlagen und Städten zur Verfügung stehen, dagegen die Einrichtung von Kraftzentralen für die Belieferung von elektrischem Strom noch längere Zeit auf sich warten lassen. Abschließend wird auf die Gewinnung künstlicher radioaktiver Elemente und ihre Anwendung auf den verschiedensten Gebieten der reinen Forschung, der Biologie und Medizin sowie der Technik hingewiesen.

Das lebendig und leicht faßlich geschriebene Büchlein ist auf Grund der hervorragenden Sachkenntnis seines Verf. sehr geeignet, einem größeren Leserkreis eine klare und nüchterne Vorstellung von den