

Die innere Reibung

von

Wasser, Methylalkohol, Athylalkohol, Äther, Benzol

in der Nähe der Siedetemperatur

von

Bernhard Völlmer.

Beilage zum Jahresbericht des Realgymnasiums der Franckeschen Stiftungen zu Halle a. S.
Ostern 1895.

Halle a. S.,

Druck der Buchdruckerei des Waisenhauses.

1895.

1895. Progr. Nr. 267.

9ha
15 (1895)

207h





Die Kunst der ...

... in der ...

... in der ...

... in der ...

... in der ...

... in der ...

... in der ...

... in der ...



Die innere Reibung von Wasser, Methylalkohol, Athylalkohol, Äther, Benzol in der Nähe der Siedetemperatur

von

Bernhard Völlmer.

E i n l e i t u n g.

Die wiederholt gefundenen Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und innerer Reibung veranlaßten mich, bei den elektrolytischen Untersuchungen, welche in den letzten Jahren mich beschäftigten, der Viscosität der in Betracht kommenden Lösungsmittel eine eingehendere Beachtung zu schenken.

Es ist ersichtlich, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, in die ein Salz zerfällt, von dem Widerstand beeinflusst wird, welchen dieselben bei ihrer Bewegung an den Molekülen des Lösungsmittels zu überwinden haben. Da diese Größe mit erhöhter Temperatur sich vermindert, so lag es nahe, das Anwachsen des Leitungsvermögens auf die Abnahme der Reibung zurückzuführen. Die Bemühungen in dieser Richtung sind des öfteren von Erfolg begleitet gewesen. So ist für die verdünnteren wässerigen Lösungen nachgewiesen worden, daß der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit mit dem der Viscosität des Wassers fast identisch ist; für Lösungen in Äthyl- und Methylalkohol habe ich selbst¹ vor kurzer Zeit feststellen können, daß die Einwirkung der Temperatur auf die Leitfähigkeit in äußerster Verdünnung der Änderung der Reibung parallel läuft.

Wenn man andererseits verschiedene Konzentrationen desselben Elektrolyten oder gleiche Konzentrationen verschiedener Elektrolyte in demselben Lösungsmittel vergleicht, so tritt eine merkliche Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der inneren Reibung nur vereinzelt auf; die gefundenen Beziehungen sind wenig allgemein. Auch erscheint nach den neusten Untersuchungen die Viscosität, als Beeinträchtigung der Beweglichkeit der Ionen aufgefaßt, nur in beschränkter Weise dazu geeignet, die verschiedene Größe des Leitungsvermögens desselben Elektrolyten in den einzelnen Lösungsmitteln zu begründen. Weshalb z. B. Chlorlithium in Wasser, dessen Reibung größer ist, bedeutend besser leitet als in Methylalkohol, dafür fehlt noch jede ausreichende Erklärung. Doch darf wohl die Vermutung als zulässig gelten, daß die Fähigkeit eines Elektrolyten, seine Ionen zu Trägern des elektrischen Stromes werden zu lassen, sowie die Geschwindigkeit dieser kleinsten mit Elektrizität geladenen Teilchen wesentlich mit durch die molekulare Konstitution des betreffenden Lösungsmittels bedingt ist. Es ist nun meiner Ansicht nach nicht unwahrscheinlich, daß bei der Erforschung dieser Größe, über die wenig bekannt ist, die innere Reibung noch schätzbare Dienste leisten kann. Und wenn somit die letztere, falls es sich um einen kausalen Zusammenhang mit der Leitfähigkeit handelt, eine allgemeine Bedeutung nicht besitzen sollte, so wird sie andererseits vielleicht indirekt neue Stützpunkte für die Hypothesen der Elektrolyse gewinnen helfen.

1) Wied. Ann. 52, p. 347; 1894.

Ich habe daher in der Absicht, zu Schlussfolgerungen über die Gröfsenverhältnisse der Flüssigkeitsmoleküle zu gelangen, der Viscosität bei verschiedenen Lösungsmitteln in einem weiteren Temperaturbereich meine Aufmerksamkeit zugewendet. Die Frage hat allerdings in dem angedeuteten Sinne zunächst keine Beantwortung gefunden; andererseits hat sich aber für die innere Reibung von Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol in der Nähe der Siedetemperatur ein Zusammenhang mit dem Molekulargewicht, dem spezifischen Gewicht und der Verdampfungswärme ergeben, welcher mich veranlaßt, die nachfolgenden Untersuchungen zu veröffentlichen. Dieselben sind zur Prüfung der aufgefundenen Beziehung auf Äther und Benzol ausgedehnt worden.

Untersuchungsmethode und Apparate.

Bei der Untersuchung der inneren Reibung können zwei prinzipiell voneinander verschiedene Methoden benutzt werden. Die älteste, zuerst von Poiseuille zu genauen Messungen verwertete, ermittelt die Zeit, welche ein Volumen Flüssigkeit braucht, um unter einem gewissen Druck durch eine Capillarröhre von gegebenen Dimensionen hindurch zu fließen. Die andere läßt in bestimmter Weise aufgehängte Körper in der Flüssigkeit drehende Bewegungen ausführen, welche durch die Reibung der adhärierenden Teilchen an den benachbarten Schichten verlangsamt werden. Die zu der ersten Methode notwendigen Apparate standen mir im hiesigen physikalischen Universitäts-Laboratorium in ziemlich vollkommener Weise zur Verfügung. Es ist diese Methode jedenfalls die einfachere und ermöglicht bei einiger Übung ein leidlich schnelles Arbeiten, ohne daß die Sicherheit der Resultate dadurch gefährdet würde. Ich habe derselben mich daher bei den folgenden Untersuchungen bedient, noch dazu, da die Schwierigkeiten, welche die zweite Methode an sich darbietet, für die höheren Temperaturen, welche hauptsächlich in Betracht kamen, sich noch außerordentlich vermehrt hätten.

Bezeichnet v das Volumen Flüssigkeit, welches unter dem Drucke p in der Zeit t durch eine Capillarröhre von der Länge l und dem Radius r hindurchfließt, so ist die Reibungskonstante:

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4}{8 \cdot v \cdot l} \cdot t. \quad 1)$$

Vorausgesetzt ist, daß bei gegebenem l der Wert von r eine gewisse Gröfse nicht überschreitet.

Die Konstanz der rechten Seite ist zuerst von Poiseuille durch eine gröfsere Reihe von Untersuchungen für Wasser derselben Temperatur experimentell nachgewiesen worden. Später hat u. a. Ed. Hagenbach² den Wert von η theoretisch abgeleitet, indem er seinen Berechnungen die Anschauung zu Grunde legte, daß innerhalb der Capillarröhre cylindrische Schichten von der Dicke eines Moleküls sich mit einer der Geschwindigkeitsdifferenz proportionalen Reibung aneinander vorbei bewegen. Nach ihm ist die Reibungskonstante η gleichbedeutend mit „der Kraft, welche nötig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten von der Dicke eines Moleküls und der Einheit der Oberfläche mit einer solchen Geschwindigkeit aneinander zu verschieben, daß die eine in Beziehung auf die andere um die Entfernung zweier Moleküle vorrückt.“ Zugleich hat Hagenbach gezeigt, daß die obige Formel nur dann strenge Gültigkeit besitzt, wenn die Ausflugschwindigkeit unterhalb einer gewissen Grenze bleibt. Für den Fall, daß die

1) Die Formel setzt absolutes Mafs voraus.

2) Pogg. Ann. 109, p. 385; 1860.

gesamte Vorwärtsbewegung der Flüssigkeit einen merklichen Bruchteil der Druckkräfte in Anspruch nimmt, ist noch ein Korrektionsglied hinzuzufügen, so daß

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4}{8 \cdot v \cdot l} t - \frac{s \cdot v}{2^{3/2} \cdot \pi \cdot g \cdot l}$$

wird. s ist das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, g die Fallbeschleunigung.

Die von mir benutzte Capillarröhre (Fig. 1) aa hatte eine Länge von 124 mm und einen Radius von 0,15956 mm. Am unteren Ende war nach den Angaben von Ostwald die etwas weitere Röhre ab angeschmolzen; am oberen Ende schlossen sich die kugelförmigen Erweiterungen ca und cc an, sowie das Rohr cd, welches durch einen Gummischlauch mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht werden konnte. Die Kugel cc war durch zwei eingezätzte Marken scharf begrenzt und faßte das Flüssigkeitsvolumen $v = 1194,3$ cbmm, dessen Ausflußzeit beobachtet wurde. Zwischen a und b war die Röhre mittelst eines übergeschobenen Gummistopfers in dem Halse einer umgestülpten, gegen 4 l fassenden Flasche gg befestigt, deren Boden abgesprengt worden war. Bei b tauchte sie in das untergestellte Gefäß ee, welches die zu untersuchende Flüssigkeit aufnahm und durch den umgelegten Wattering hh einen schützenden Verschluss erhielt.

Bei einem Versuch wurde bei vertikaler Stellung des Apparates die Flüssigkeit durch die Luftpumpe aus dem Gefäß ee bis etwas über die Kugel cc emporgesaugt und in dieser Höhe gehalten — ungefähr 10 Minuten —, bis sie die Temperatur des umgebenden, das Gefäß gg füllenden Wasserbades angenommen hatte. Alsdann wurde bei d die Verbindung mit der atmosphärischen Luft hergestellt, die Flüssigkeit fiel, und die Zeitpunkte, in welchen ihre Oberfläche die Marken der Kugel cc passierte, wurden beobachtet. Hierzu diente ein Chronometer, welches halbe Sekunden schlug; Zehntel wurden geschätzt, bis auf zwei Zehntel Sekunden sind die Werte der Zeiten als genau anzusehen.

Bei der Bestimmung der Größe p ist zu beachten, daß die Flüssigkeitssäule, unter deren Druck das Ausfließen stattfindet, sich fortwährend ändert. In Rechnung gesetzt wurde ihr mittlerer Wert, nämlich die Höhendifferenz zwischen der Mitte der Kugel cc und dem Ausflußende b — 263 mm —, vermindert um die Höhendifferenz zwischen b und der Oberfläche der das Gefäß ee füllenden Flüssigkeit. Die letztere Größe wurde für jeden einzelnen Fall durch eine vorgehaltene Millimeter-Skala in dem Augenblicke ermittelt, wo die Kugel cc nur noch zur Hälfte gefüllt war. Die Flüssigkeit am Ausflußende b unter Weglassung des Gefäßes ee frei abfallen zu lassen, erschien nicht angängig. Der capillare Gegendruck der sich bildenden Tropfen machte sich so weit bemerkbar, daß eine Erhöhung der Werte von η um ziemlich $\frac{1}{2}$ Prozent unter den gegebenen Verhältnissen eintrat. Bei Anwendung eines bedeutend größeren Druckes wird ja allerdings, wie es bei einzelnen Beobachtern geschehen ist, dieser Gegendruck als innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegend vernachlässigt werden dürfen.¹

1) Gegen ein Urteil von J. Traube (Berichte der deutschen chem. Ges. 19, p. 875; 1886) über den capillaren Gegendruck, wenigstens gegen die allgemeine Form, in welcher dasselbe ausgesprochen ist, möchte ich Ein-

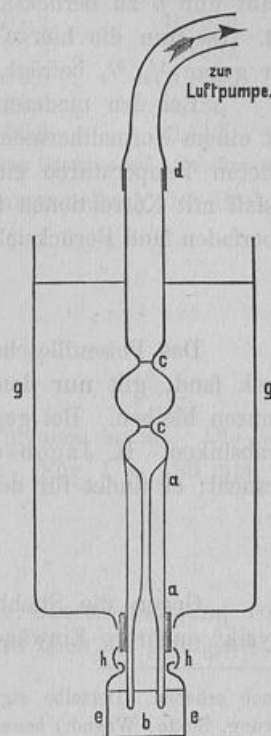


Fig. 1.

Die Temperatur des in gg befindlichen Wasserbades wurde durch Zuführen von Eis, bezüglich kochendem Wasser oder Dampf geregelt. Bis zu 35° C. war es nicht schwierig, dieselbe innerhalb $\frac{1}{10}^{\circ}$ festzuhalten. Bei 90° waren jedoch Schwankungen bis zu $\frac{5}{10}^{\circ}$ nicht selten; die im folgenden bei den Werten von η auftretenden Differenzen sind hierauf zurückzuführen. Da der ganze Apparat sich in dem Wasserbade befindet, so heben sich die Korrekturen für höhere Temperaturen, soweit sie die Dimensionen von r , v und l betreffen, gegenseitig auf. Es bleibt nur p zu berücksichtigen, d. h. die Höhe h der Flüssigkeitssäule, welche den Druck ausübt. Da nun die hierzu gehörige Korrektur für die höchste der vorkommenden Temperaturen nur gegen $\frac{1}{20}^{\circ}$ beträgt, so habe ich davon abgesehen, dieselbe in Rechnung zu setzen.

Bei den niederen Temperaturen wurde ein in Zehntel-Grade geteiltes, durch Vergleich mit einem Normalthermometer in den Hundertsteln korrigiertes Thermometer verwendet, bei den höheren Temperaturen ein in ganze Grade geteiltes, durch die physikalisch-technische Reichsanstalt mit Korrekturen für Zehntel-Grade versehenes Thermometer. Der herausragende Quecksilberfaden fand Berücksichtigung.

Prüfung des Capillarrohres.

Das Poiseuillesche Gesetz, welches in der oben gegebenen Beziehung für η seinen Ausdruck fand, gilt nur dann, wenn die Dimensionen des Strömungsrohres innerhalb bestimmter Grenzen bleiben. Bei gegebenem Durchmesser darf die Länge nicht unter einen gewissen Wert herabsinken. H. Jacobsohn¹ hat durch theoretische Erwägungen den Grenzfall zu bestimmen versucht; er findet für denselben als Bedingung:

$$l = \frac{\sqrt{2gh}}{8\eta} \cdot \rho^2.$$

Gegen die Stichhaltigkeit seiner Betrachtungen sind bereits in den „Fortschritten der Physik“ mehrere Einwände² erhoben worden. Da die Formel außerdem, wie sich durch Ein-

spruch erheben. Derselbe sagt: „Der Apparat unterscheidet sich beispielsweise von dem von mehreren Forschern (Sprung, Slotte, Wagner) benutzten G. Wiedemannschen Apparate wesentlich dadurch, daß Wiedemann nicht gleich mir die Flüssigkeit einfach in Luft abtropfen, sondern durch eine geeignete Vorrichtung dieselbe in Flüssigkeit ausfließen läßt. Wiedemann wurde hierzu wahrscheinlich veranlaßt durch gelegentliche Bemerkungen von Poiseuille und Hagen, nach welchen der Ausfluß in Luft nicht zu empfehlen sei, da der Gegendruck am Ende des Ausflußrohres leicht ungleichmäßige Ausflußgeschwindigkeiten zur Folge haben könnte. Aus Versuchen von Rosencranz, welche ich bestätigt fand, folgt aber, daß jene Befürchtungen nicht gerechtfertigt waren.“ Bei Rosencranz (Wied. Ann. 2, p. 397; 1877) fand der Ausfluß unter dem Druck einer Wassersäule von 8046 mm Höhe statt; bei meiner Versuchsanordnung betrug die letztere 263 mm. Unter sonst gleichen Verhältnissen würde also die Wirkung des capillaren Gegendrucks in Prozenten des Gesamtdrucks ausgedrückt ungefähr 30 mal so klein sein, der Wert von η würde somit nur eine Vermehrung von $\frac{1}{60}^{\circ}$ — gegenüber $\frac{1}{2}^{\circ}$ bei mir — erfahren und damit von dem capillaren Gegendruck so gut wie unabhängig sein. Dasselbe Urteil ist über die Versuche von Rellstab (Inaug.-Diss. Bonn 1868) zu fällen, der sich mit den Worten äußert: „Spezielle Beobachtung einmal bei freiem Ausfließen, dann beim Eintauchen ließ indes keinen Unterschied wahrnehmen.“ Bei Traube betrug die Höhe der den Druck ausübenden Wassersäule 1540 mm; es würde daher — die übrigen Verhältnisse ähnlich wie bei mir vorausgesetzt — der capillare Gegendruck den Wert der inneren Reibung um ungefähr $\frac{1}{12}^{\circ}$ vermehren und somit seinen Einfluß nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen deutlich erkennen lassen. — Bei einem geringeren Drucke wird jedoch die Wirkung des am Ausflusende sich bildenden Tropfens bemerkbar werden. Meine Beobachtungen bestätigen in diesem Punkte die Ansichten von Poiseuille und Hagen. Es wird daher in einem solchen Falle nicht statthaft sein, den capillaren Gegendruck außer acht zu lassen.

1) Arch. f. Anat., Physiol. u. Med. 1861, p. 304.

2) Fortschr. d. Phys. Bd. 17, p. 76, 1861.

setzen der Werte der nachfolgenden Tafeln zeigen läßt, nicht mit den Beobachtungen in Einklang steht, so sehe ich von ihrer Benutzung ab.

Ed. Hagenbach¹ hat mit Röhren von verschiedenen großen Dimensionen eine Reihe von Untersuchungen angestellt. Für konstantes r und h findet er bei Variierung von η folgende Resultate:

$r = 0,55 \text{ mm} \quad h = 291 \text{ mm}$			$r = 0,55 \text{ mm} \quad h = 291 \text{ mm}$		
T	l	η	T	l	η
1. 19,7°	397,5 mm	0,1028	7. 19,8°	230,9 mm	0,1026
2. 19,7	383,5 "	0,1024	8. 20,1	207,2 "	0,1024
3. 19,7	354,4 "	0,1019	9. 19,6	179,3 "	0,1031
4. 20,2	331,1 "	0,0945	10. 19,6	150,8 "	0,1040
5. 20,4	285,9 "	0,1003	11. 19,5	121,0 "	0,106
6. 20,2	258,2 "	0,1005	12. 19,7	95,5 "	0,112.

T ist die Temperatur in Celsiusgraden. Die Einheit von η ist der Druck eines Gramms auf 1 Quadratmeter.²

Der vorgenannte Forscher³ giebt weiter eine teilweise Zusammenstellung der Beobachtungen von Poiseuille. Wir entnehmen derselben folgende Zahlen:

$r = 0,057 \text{ mm} \quad h = 10000 \text{ mm}$		
T	l	η
13. 10°	100,0 mm	0,135
15. 10°	49,4 "	0,133
19. 10°	9,0 "	0,135.

In der ersten Tafel nehmen die Werte η von dem neunten Versuche an zu. Die Röhre entspricht also dann nicht mehr den zu stellenden Anforderungen. Für $l = 180 \text{ mm}$ und $r = 0,55 \text{ mm}$ ist:

$$\frac{l}{r} = 327 \text{ und } \frac{l}{r^2} = 595.$$

Der neunzehnte Versuch von Poiseuille erweist durch die Übereinstimmung von η mit den voranstehenden Werten die Dimensionen der benutzten Röhre noch als genügend. Es ist für denselben $r = 0,057 \text{ mm}$, $l = 9 \text{ mm}$:

$$\frac{l}{r} = 158 \text{ und } \frac{l}{r^2} = 2770.$$

Der Quotient $\frac{l}{r}$ ist im zweiten Falle kleiner als im ersten und kennzeichnet sich somit zur Beurteilung eines Capillarrohres als nicht verwertbar. Dagegen ist $\frac{l}{r^2}$ im letzten Falle größer als im vorhergehenden. Die vorliegenden Beobachtungen schliessen daher das Verhältnis $\frac{l}{r^2}$ als Kriterium für die Dimensionen einer Röhre nicht aus.

Der Radius des von mir benutzten Strömungsrohres beträgt 0,16 mm, die Länge 124 mm. Es ist daher

$$\frac{l}{r^2} = 4800.$$

1) l. c. p. 408.

2) Die Reibungskonstante ist eine dem Druck bezüglich der räumlichen Masse äquivalente Größe, jedoch mit demselben nicht identisch, wie aus der Formel (p. 4) hervorgeht. Es tritt in den Dimensionen noch l^2 als Faktor hinzu, so daß bei der angeführten Einheit sec^4 zu ergänzen ist.

3) l. c. p. 412.

Falls also der Quotient $\frac{l}{r^2}$ als ausschlaggebend anzusehen ist, genügt die von mir verwendete Röhre dem Poiseuilleschen Gesetz. Immerhin liegt dies, wenn auch einzelne Gründe darauf hinweisen, noch nicht fest. Ich habe daher die innere Reibung von Wasser bei drei um 10° von einander abliegenden Temperaturen bestimmt und die erhaltenen Werte mit denjenigen verglichen, welche sich aus der Formel von O. E. Meyer¹ berechnen lassen. Derselbe hat auf Grund der Versuche von Poiseuille für die Reibungskonstante des Wassers zwischen 0° und 45° in mm, mg, sec gefunden:

$$\eta = \frac{1,775}{1 + 0,03315 T + 0,0002437 T^2},$$

wo T die Temperatur in Graden von Celsius bedeutet.

Es wurde nun bei der Temperatur $T = 15,94^\circ$ beobachtet

die Ausflußzeit $t = 257,6$ sec

und die mittlere Höhe der Flüssigkeitssäule $h = (263 - 9,5)$ mm = 253,5 mm.

Aus der letzteren Gröfse erhält man durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht $s = 0,99901$ und der Fallbeschleunigung $g = 9810$ in absolutem Maf

den Druck $p = 253,5 \cdot 0,99901 \cdot 9810$.

Zur Berechnung dienten die Formeln

$$\eta' = \frac{\pi \cdot h \cdot s \cdot g \cdot r^4}{8v \cdot l} \cdot t \text{ und}$$

$$\eta = \eta' \left(1 - \frac{v^2}{2^{1/2} \cdot \pi^2 \cdot g \cdot r^4 \cdot h \cdot t^2} \right).$$

Die beobachteten Werte nebst den Konstanten des Capillarrohres eingesetzt liefern in mm mg sec:

$$\eta' = \frac{\pi \cdot 253,5 \cdot 0,99901 \cdot 9810 \cdot 0,15956^4}{8 \cdot 1194,3 \cdot 124} \cdot 257,6 = 1,1001$$

$$\eta = \eta' \left(1 - \frac{1194,3^2}{2^{1/2} \cdot \pi^2 \cdot 9810 \cdot 0,15956^4 \cdot 253,5 \cdot 257,6^2} \right) = 1,0989.$$

Die Ergebnisse der Beobachtungen bei 26° und bei 36° enthält die nachstehende Tafel:

T	t sec	h mm	s	η	η
$26,10^\circ$	201,9	253,8	0,99688	0,86138	0,85988
36,07	164,0	253,35	0,9938	0,69630	0,69446.

Ich führe sowohl η' wie η an, um über die Gröfse der Geschwindigkeits-Korrektion keinen Zweifel zu lassen. Berechnen wir weiter η aus der Formel von O. E. Meyer, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	$T = 15,94^\circ$	$T = 26,10^\circ$	$T = 36,07^\circ$
η nach Meyer	1,1160	0,87388	0,70639
η beobachtet .	1,0989	0,85988	0,69446
Differenz . . .	1,6 %	1,6 %	1,7 %.

Die Differenz ist in Prozenten der beobachteten Reibung ausgedrückt. Wie ersichtlich ist, hat dieselbe für die drei Temperaturen ziemlich denselben Wert; die noch vorhandene Verschiedenheit liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Daraus ist zu schliessen, dafs

1) Wied. Ann. 2, p. 394; 1877.

in den Konstanten des Strömungsrohres eine Ungenauigkeit vorliegt, im übrigen das letztere aber den zu stellenden Anforderungen entspricht.

Der Umstand, daß die in Rechnung gesetzten Dimensionen zum Teil nicht genau sind, ist bei der Einrichtung des benutzten Apparates nicht auffällig. Einer scharfen Bestimmung von v steht nichts im Wege; dagegen ist bei der Ermittlung von r und l eine Unsicherheit dadurch bedingt, daß die Capillare wegen der angeschmolzenen weiteren Röhren an den Enden nicht denselben Querschnitt wie in ihrem übrigen Teile besitzt. Auch ist bei der Beurteilung der Druckhöhe h zu beachten, daß in Bezug auf die Horizontalebene, welche man sich durch die Mitte der kugelförmigen Erweiterung cc gelegt denken kann, ein genau symmetrischer Aufbau der letzteren nach oben und unten vorausgesetzt wird. Zweifellos sichere Resultate liefert der Ostwaldsche Apparat jedenfalls bei relativen Messungen, wo die erwähnten Bedenken ohne Folgen sind. Seine Verwendbarkeit zur Bestimmung absoluter Werte wird jedoch auch zulässig erscheinen, wenn die Differenz zwischen η_{beob} und $\eta_{\text{nach Meyer}}$ der vorstehenden Tafel Berücksichtigung findet.

Es sind zu dem Ende die sich aus den Beobachtungen für η' ergebenden Werte sämtlich um 1,63 % erhöht worden. Inwieweit der Fehler in den Konstanten die Geschwindigkeitskorrektur mit trifft, ließe sich zwar mathematisch aus einer Reihe von vergleichenden Beobachtungen ohne Schwierigkeit berechnen; doch dürfte die physikalische Unterlage in der dazu notwendigen Schärfe nicht zu ermitteln sein.

Um festzustellen, wie weit die Schätzung der Flüssigkeitssäule, welche in dem Gefäße e den Gegendruck ausübt, genau ist, führe ich eine zweite Beobachtung bei der Temperatur von $15,94^{\circ}$ an. Die Röhre tauchte bei b weniger tief ein. Es ergab sich:

$$h = (263 - 3,7) \text{ mm} = 259,3 \text{ mm}, \quad t = 251,6 \text{ sec}, \quad \eta = 1,0978.$$

Die Abweichung gegen den obigen Wert beträgt $\frac{1}{11}$ %, kommt also einem Schätzungsfehler von $\frac{1}{5}$ mm gleich.

Ich gehe nun dazu über, die Beobachtungen in der Nähe der Siedetemperatur für die bereits oben genannten Flüssigkeiten zu geben. Dieselben sind in Tafeln zusammengestellt, denen einige Bemerkungen über die Reinheit der Substanzen vorausgeschickt sind. Einzelne Beobachtungen sind auch bei niedrigerer Temperatur ausgeführt, um einen Vergleich mit bereits vorliegenden Untersuchungen zu ermöglichen.

Wasser (H₂O).

Es wurde mir käuflich zugängliches destilliertes Wasser benutzt. Eine nochmalige Destillation unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hielt ich nicht für nötig, da die Verunreinigungen, die sich in demselben noch durch Feststellung der elektrischen Leitfähigkeit nachweisen ließen, zu gering waren, als daß sie eine merkliche Änderung der inneren Reibung hätten bewirken können. In der Tafel I ist das unmittelbare Ergebnis der Beobachtungen verzeichnet; die Tafel Ia enthält die Umrechnung der für benachbarte Temperaturen erhaltenen Werte von η auf eine gemeinsame Temperatur nebst dem für diese sich ergebenden Mittelwerte $M.-W.$ Beigefügt sind: der durch Extrapolation für die Siedetemperatur erhaltene Wert von η , sowie die Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung $\Delta\eta$ und des spezifischen Gewichts Δs .

Es ist in den Tafeln I bis V:

T die Beobachtungstemperatur in Celsiusgraden,

t die Durchflußzeit in Sekunden,

h die Druckhöhe in Millimetern,

s das spezifische Gewicht,

η' die Reibungskonstante in absolutem Maße mm mg sec⁻¹ ohne Berücksichtigung der Geschwindigkeitskorrektur,

η die Reibungskonstante in absolutem Maße mm mg sec mit Berücksichtigung der Geschwindigkeitskorrektur.

Tafel I.

	T	t	h	s	η	η
1.	89,5	73,4	258	0,9659	0,31353	0,3094
2.	89,2	73,8	258	0,9661	0,31532	0,3112
3.	92,7	71,2	258	0,9637	0,30346	0,2993
4.	92,4	71,6	258	0,9639	0,30521	0,3010

Tafel Ia.

	T 1) 89°	2) 89°	3) 92°	4) 92°	$\eta_{100} = 0,270$
η'	0,3154	0,3161	0,3042	0,3048	$\Delta\eta_{(90,5)} = \frac{\eta_{89} - \eta_{92}}{3 \cdot \eta_{90,5}} \cdot 100$
η	0,3113	0,3120	0,3000	0,3007	$= 1,2\%$
$M-W$	0,3117		0,3004		$\Delta s = 0,070\%$

Für die untere Hälfte des Intervalls zwischen Schmelz- und Siedepunkt ist die innere Reibung des Wassers von einer größeren Zahl von Forschern nach verschiedenen Methoden untersucht worden. Diejenigen Werte, welche man mit Hilfe der Ausflussmethode ermittelt hat, finden bis zu 45° eine ziemlich genaue Wiedergabe durch die oben angeführte Formel. Für die höheren Temperaturen hat A. Rosencranz² eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, welche von O. E. Meyer veröffentlicht worden sind. Der letztere schließt auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials, daß die von ihm nach den Poiseuilleschen Versuchen berechnete Beziehung zwischen η und T für Temperaturen über 50° keine Gültigkeit mehr besitzt. Stellen wir den von Rosencranz gefundenen Wert η_R und den von uns erhaltenen η_v mit dem aus der Formel berechneten $\eta_{ber.}$ zusammen, so ergibt sich:

T	$\eta_{ber.}$	η_R	η_v
89°	0,3018	0,3477	0,3117
92°	0,2904		0,3004

Der Unterschied zwischen den Werten von η_v und $\eta_{ber.}$ beträgt für 89° und 92° etwas über 3%, dagegen weicht η_R von dem entsprechenden $\eta_{ber.}$ ungefähr um 15% ab. Die Differenz — 12% — zwischen den von mir und Rosencranz für 89° erhaltenen Werten ist zu bedeutend, als daß sie auf Rechnung von zufälligen Beobachtungsfehlern gesetzt werden könnte. Da die angewendete Methode in beiden Fällen dieselbe ist, empfiehlt es sich, eine eventuelle Verschiedenheit in der Zusammenstellung der Apparate ins Auge zu fassen. Diese liegt nun in der That bei einem mir wesentlich erscheinenden Punkte vor. Während bei meiner Anordnung das Wassergefäß, dessen Inhalt durch die Capillare ausfloß, von demselben Bade wie die letztere umgeben war und infolgedessen auch dieselbe Temperatur besaß, trat bei Rosencranz Wasser von niedrigerer Temperatur in die Capillare ein. Die Capillarröhre AA war, wie Fig. 2 verdeutlicht, von einem weiteren Rohre GG umgeben, durch welches während des Versuches fortwäh-

1) Ich habe, um kürzere Zahlen zu gewinnen, das System mm, mg, sec gewählt; eine Umrechnung auf das jetzt übliche System cm, g, sec ist ja leicht durch Division mit 100 zu erzielen.

2) Wied. Ann. 2, p. 395; 1877.

rend Wasser von der gewünschten Temperatur floß. Die letztere wurde an dem eingelegten Thermometer T_1 abgelesen. Die Temperatur des Wassers, welches aus dem Gefäße CCC in das Durchflußrohr eintrat, war niedriger und wurde durch das Thermometer T_2 angezeigt. Herr Professor Meyer bemerkt zu dieser Versuchsanordnung: „Von den beobachteten Werten T_1 und T_2 der Temperatur ist der erstere T_1 , . . . ohne Zweifel als derjenige anzusehen, welcher am genauesten die Temperatur angiebt, welche dem gemessenen

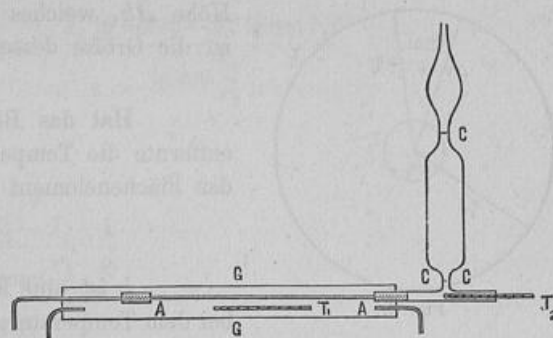


Fig. 2.

Werte η der Reibung entspricht. Allerdings tritt das Wasser mit der im Innern des Apparates beobachteten Temperatur T_2 oder mit einer etwas höheren in die Capillarröhre ein; jedoch muß der feine Wasserfaden in derselben in sehr kurzer Zeit die Temperatur T_1 , . . . annehmen. Die wirkliche mittlere Temperatur des Versuches liegt also freilich wohl ein wenig unter dem Werte von T_1 ; doch kann sie von diesem nur um eine sehr unbedeutende Größe verschieden sein.“ Der im letzten Satze ausgesprochenen Ansicht glaube ich mich *nicht* anschließen zu dürfen. Als ich bei meinen Apparaten eine ähnliche Anordnung traf und das Gefäß CC auf einer niedrigeren Temperatur als die Capillare erhielt, ergab sich für η ein bedeutend größerer Wert, als man für die Temperatur des die Capillare umgebenden Wassers erwarten konnte. Es war also die Capillare nicht im stande, die notwendige Wärmemenge dem durchfließenden Wasserfaden zu übermitteln. Wenn nun auch vielleicht die Dimensionen der von mir verwendeten Röhre ungünstiger sind als die der von Rosencranz gebrauchten, so dürfte doch eine Untersuchung wünschenswert erscheinen, welche die Bedingungen klar stellt, unter denen das Glas in so kurzer Zeit so viel Wärme abgiebt, bezüglich durchläßt, als die Verwertung der Beobachtungen von Rosencranz voraussetzt. Zu dem Ende soll kurz die Frage erörtert werden, wieviel Wärme durch die Wandung einer Capillarröhre in das Innere derselben eintreten kann, wenn die Temperatur der Außen- und Innenfläche gegeben ist.

Ich behandle das Problem zunächst in vereinfachter Form, wie folgt:

Gegeben sei eine cylindrische Glasröhre von der Länge l , deren äußerer Radius r_1 und deren innerer Radius r_2 sei. Die Außenfläche werde konstant auf der Temperatur T_1 , die Innenfläche auf der Temperatur T_2 erhalten. An den Enden trete keine Wärme aus. Es sei bereits so viel Zeit verfließen, daß der Temperaturzustand in der Wandung stationär geworden ist. Dann soll die Wärmemenge berechnet werden, welche in einer Sekunde in das Innere der Röhre eintritt.

Wenn der Temperaturzustand in der Wandung der Röhre stationär geworden ist, so wird bei unseren Annahmen in allen Punkten irgend einer konzentrischen Cylinderfläche dieselbe Temperatur herrschen. Ein Übergang von Wärme wird daher nur in der Richtung der Normalen dieser Flächen stattfinden können. Ferner wird durch alle konzentrischen Cylinderflächen stets gleichviel Wärme hindurchgehen müssen, da sonst an irgend einer Stelle eine Vermehrung oder Verminderung der vorhandenen Wärmemenge und somit eine Änderung der Temperatur eintreten würde.

Die Figur 3 stelle einen zur Achse der Röhre senkrechten Querschnitt dar. Betrachten wir nun in der Cylinderfläche, welche zu dem Radius ρ gehört, ein Flächenelement von der

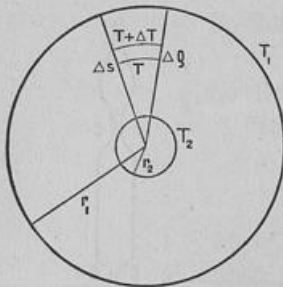


Fig. 3.

Höhe Δh , welches senkrecht über dem Bogenelement Δs steht, so ist die Größe desselben:

$$\Delta s \cdot \Delta h = \varrho \cdot \Delta \varphi \cdot \Delta h.$$

Hat das Bogenelement Δs die Temperatur T , das um $\Delta \varrho$ entfernte die Temperatur $T + \Delta T$, so ist die Wärmemenge, welche das Flächenelement passiert:

$$w = \varrho \cdot \Delta \varphi \cdot \Delta h \cdot \frac{\Delta T}{\Delta \varrho} \cdot k.$$

k ist eine Konstante und bedeutet die Wärmemenge, welche bei dem Temperaturgefälle 1 durch die Flächeneinheit in einer Sekunde hindurchgeht, in unserem Falle also das Wärmeleitungsvermögen des Glases.

Um die Wärmemenge W zu erhalten, welche durch die ganze Cylinderfläche hindurchtritt, haben wir über w zu integrieren nach h von 0 bis l , nach φ von 0 bis 2π . Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} W &= \int_0^l dh \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \varrho \cdot \frac{dT}{d\varrho} \cdot k \\ &= 2\varrho\pi l \frac{dT}{d\varrho} \cdot k. \end{aligned}$$

Wie wir sahen, muß W von ϱ unabhängig sein. Es ist also:

$$2\pi \cdot \varrho \cdot l \cdot \frac{dT}{d\varrho} = c \text{ oder: } \varrho \frac{dT}{d\varrho} = c_0,$$

wo c_0 eine noch zu ermittelnde Konstante bezeichnet.

Die letzte Gleichung dient zur Bestimmung von $\frac{dT}{d\varrho}$. Es ist:

$$\begin{aligned} dT &= c_0 \cdot \frac{d\varrho}{\varrho} \\ T &= c_0 \lg \text{nat } \varrho + c_1 \\ \varrho = r_1 : T = T_1; \quad \varrho = r_2 : T = T_2 \\ T_1 &= c_0 \lg \text{nat } r_1 + c_1 \\ T_2 &= c_0 \lg \text{nat } r_2 + c_1 \\ c_0 &= \frac{(T_1 - T_2)}{\lg \text{nat } r_1 - \lg \text{nat } r_2} \\ c_1 &= \frac{(T_1 \cdot \lg \text{nat } r_2 - T_2 \cdot \lg \text{nat } r_1)}{\lg \text{nat } r_2 - \lg \text{nat } r_1} \end{aligned}$$

1) Diese Beziehung ergibt sich auch aus der allgemeinen Gleichung der Wärmeleitung:

$$C \cdot \frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\delta^2 T}{\delta \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\delta T}{\delta \varrho} + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\delta^2 T}{\delta \varphi^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta h^2}.$$

Für den stationären Zustand ist $\frac{\delta T}{\delta t} = 0$; ferner soll eine Wärmebewegung nur in der Richtung von ϱ stattfinden,

demnach $\frac{\delta T}{\delta \varphi} = 0$ und $\frac{\delta T}{\delta h} = 0$:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta^2 T}{\delta \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\delta T}{\delta \varrho} \\ \varrho \frac{\delta T}{\delta \varrho} &= c_0. \end{aligned}$$

$$T = \frac{T_1 - T_2}{\lg \text{nat} \frac{r_1}{r_2}} \lg \text{nat} \varrho - \frac{T_1 \lg \text{nat} r_2 - T_2 \lg \text{nat} r_1}{\lg \text{nat} \frac{r_1}{r_2}}$$

$$\frac{dT}{d\varrho} = \frac{T_1 - T_2}{\lg \text{nat} \frac{r_1}{r_2}} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

$$W = 2\varrho\pi \cdot l \cdot k \cdot \frac{T_1 - T_2}{\lg \text{nat} \frac{r_1}{r_2}} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

$$= k \cdot 2\pi l \cdot \frac{T_1 - T_2}{\lg \text{nat} \frac{r_1}{r_2}}$$

W ist die Wärmemenge, welche in einer Sekunde durch eine beliebige konzentrische Cylinderfläche hindurchgeht und somit auch während dieses Zeitintervalls in das Innere der Röhre eintritt.

Setzen wir bei Rosencranz zunächst voraus, daß die Innenfläche der Capillare auf der Temperatur T_2 des eintretenden Wassers in der Länge von x cm erhalten wird. Alsdann können wir die Frage beantworten, wie groß x sein muß, damit soviel Wärme durch die Wandung zugeführt wird, daß das Volumen Wasser, welches zum Ausfluß gelangt, von der Temperatur T_2 auf die Temperatur T_1 gebracht wird. Für den Fall, in welchem der oben für 89° gegebene Wert von η gewonnen wurde, ist $T_1 = 89,4^\circ$, $T_2 = 68,5^\circ$ zu setzen. Der Querschnitt der Röhre betrug 0,001588 qcm; daraus folgt $r_2 = 0,02248$ cm. Der äußere Durchmesser findet sich nicht angegeben, da er bei der Berechnung der Reibungskonstante unnötig war. Machen wir die Annahme, die jedenfalls günstiger als die Wirklichkeit liegt, daß derselbe 0,4 cm groß war, so haben wir $r_1 = 0,2$ cm. Über den Wert von k sind Untersuchungen von H. Meyer¹ mit verschiedenen Glassorten zwischen 10° und 15° angestellt worden. Er findet:

$$\begin{aligned} \text{für Spiegelglas } k &= 0,00179 \text{ in cm, g, sec,} \\ \text{„ Crownglas } k &= 0,00163 \text{ „ „ „ „} \\ \text{„ Flintglas } k &= 0,00143 \text{ „ „ „ „} \end{aligned}$$

Inwieweit allerdings das Wärmeleitungsvermögen sich für 80° ändert, ist nicht bekannt. Setzen wir rund $k = 0,002$, so ergibt sich:

$$W = 0,002 \cdot 2\pi \cdot x \cdot \frac{89,4 - 68,5}{\lg \text{nat} \frac{0,2}{0,02248}} \text{ Gramm-Calorien.}$$

Der Versuch dauerte 387 Sekunden; in dieser Zeit würden also eintreten:

$$W = 0,002 \cdot 2\pi \cdot x \cdot \frac{89,4 - 68,5}{\lg \text{nat} \frac{0,2}{0,02248}} \cdot 387 \text{ Gramm-Calorien.}$$

$$= x \cdot 46,5 \text{ Gramm-Calorien.}$$

Das Wasser, dessen Ausflußzeit beobachtet wurde, hatte ein Gewicht von 111,03 g. Um die Temperatur desselben von $68,5^\circ$ auf $89,4^\circ$ zu erhöhen, ist eine Wärmemenge von $111,03 \cdot 20,9$ Gramm-Calorien

1) H. Meyer, Wied. Ann. 34, p. 602, 1888.

nötig. Soll diese Wärmemenge durch die Wandung der Röhre von x cm Länge unter den gemachten Annahmen hindurchtreten, so gilt die Gleichung:

$$46,5 \cdot x = 111,03 \cdot 20,9$$

$$x = 49,9.$$

Die Voraussetzung, unter welcher x berechnet wurde, trifft nun bei dem Versuche thatsächlich nicht zu. Der Wasserfaden, welcher in die Capillare mit der Temperatur T_2 eintritt, erfährt durch die zugeführte Wärme eine Temperaturerhöhung, die sich immer mehr steigert, je weiter der Faden fließt. Die Temperaturdifferenz zwischen der Innenfläche und der Außenfläche der Röhre bleibt also nicht $T_1 - T_2$, sondern wird nach dem Ausflusende hin kleiner. Daraus folgt, daß die durch die Wandung übertretende Wärmemenge in Wirklichkeit nicht so groß ist, als sie für die Länge x in Rechnung gesetzt wurde. Soll andererseits die geforderte Wärmemenge geliefert werden, so muß die Röhre wesentlich länger als $x = 49,9$ cm sein. Die Länge der von Rosencranz verwendeten Röhre betrug 77,2 cm. Es ist daher auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen zu folgern, daß der Wasserfaden nicht nur einen kurzen, sondern einen ganz beträchtlichen Teil der Röhre, wenn nicht die ganze, mit einer Temperatur durchfließt, die niedriger als die ihm zugeschriebene T_1 ist. Den mittleren Wert von T genauer festzustellen, zu welchem das von Rosencranz gefundene η gehört, ist kaum möglich. Doch darf wohl geschätzt werden, daß derselbe mehr nach der Mitte des Intervalls zwischen T_1 und T_2 als nach einer der Grenzen desselben hin liegt. Sollte er auf die Mitte selbst fallen, so würde, da der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung für 89° ungefähr 1,2% beträgt, der von O. E. Meyer für 89° angegebene Wert von η gegen 12% zu hoch sein. Somit erklärt sich die Abweichung gegenüber dem von mir für 89° gewonnenen aus der Versuchsanordnung von Rosencranz.

Auf die Unzulänglichkeit der letzteren scheint mir auch ein Vergleich mit den von A. Sprung¹ für 50° und 60° ausgeführten Messungen hinzudeuten. Rechnen wir die von demselben gewonnenen Werte η_s auf das von uns gewählte Maß mm mg sec um, so ergibt sich:

T	η_R	η_s
45°	0,604	0,604
50°	0,554	0,556
60°	0,491	0,476.

Während für die beiden niedrigeren Temperaturen η_R und η_s ziemlich gut übereinstimmen, ist für 60° der von Rosencranz gefundene Wert um 3% größer. Die Beobachtungsgenauigkeit beträgt bei dem letzteren höchstens $\frac{1}{3}\%$; bei Sprung ist sie jedenfalls, wie aus dem ausführlich mitgeteilten Material hervorgeht, geringer. Wir sind also zur Erklärung der Abweichung wieder auf die Versuchsanordnung angewiesen. Und es zeigt sich in der That, daß für die ersten beiden Temperaturen T_1 und T_2 wenig von einander verschieden sind, während für 60° T_2 um 2° kleiner als T_1 ist, ein zu hoher Wert von η sich demnach erwarten läßt.

Auch die Beobachtungen, welche Slotte² bis zu 97° mit Wasser angestellt hat, weisen darauf hin, daß die Rosencranzschen Zahlen zu groß sind. Wir entnehmen seinen Mitteilungen folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{für } T = 50,1^\circ: \eta &= 0,554, \\ \text{„ } T = 60,2^\circ: \eta &= 0,473, \\ \text{„ } T = 89,0^\circ: \eta &= 0,326. \end{aligned}$$

1) Pogg. Ann. 159, p. 1; 1876.

2) Wied. Ann. 20, p. 261; 1883.

Die beiden ersten Werte stimmen fast genau mit den für die gleichen Temperaturen von Sprung erhaltenen überein. Für 89° ist der vorstehende Wert ungefähr 7% kleiner als der von Rosencranz gegebene und 4% größer als der von mir gewonnene (p. 10).

Slotte bemerkt in Bezug auf seine Versuche mit Wasser, „dass die Dimensionen des Ausflusrohres und die angewendete Druckhöhe für genaue Bestimmungen der Reibungskonstante einer leicht beweglichen Flüssigkeit nicht ganz geeignet waren und deshalb auch die Hagenbachsche Korrektion bei der Berechnung von η ... bei den höchsten Temperaturen eine beträchtliche Größe erreicht.“ Beachten wir, dass, wie aus den Zahlen von Hagenbach (p. 6) hervorgeht, der Wert von η zunächst zu groß ausfällt, wenn die Dimensionen der Röhre gewisse Grenzen überschreiten, so haben wir aus der Bemerkung von Slotte zu schließen, dass der von ihm für 89° berechnete Wert vielleicht etwas zu groß, keinesfalls aber zu klein ist.

Die Prüfung der von mir benutzten Capillare erstreckte sich bis zu 36° . Ob dieselbe auch für die höchsten vorkommenden Temperaturen brauchbar ist, wird durch die Kleinheit der Geschwindigkeitskorrektion allerdings wahrscheinlich; doch hat dieser Umstand noch keine beweisende Kraft. Ich habe daher eine zweite Röhre anfertigen lassen. Nach den ausgeführten Messungen war für dieselbe: $r = 0,13951$ mm, $l = 148,7$ mm, $v = 1300,4$ cbmm. Ein Versuch bei der Temperatur $90,1^{\circ}$ ergab:

$$t = 154 \text{ sec, } h = 278 \text{ mm}$$

$$\eta' = 0,3111 \quad \eta = 0,3095.$$

Vergleicht man hiermit den Wert, welcher durch Interpolation aus η_{89} und η_{92} (p. 10) erhalten wird, nämlich $\eta_{90,1} = 0,3077$, so zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man beachtet, dass die Ausmessung von l wegen der angeschmolzenen Erweiterungen mit einer gewissen Ungenauigkeit verbunden ist.

Die vorstehenden Erörterungen nötigen mich zu dem Schluss, dass die von Rosencranz gefundenen Werte der inneren Reibung des Wassers für die Temperaturen von 60° aufwärts beträchtlich zu groß sind. Andererseits bestätigen auch meine Beobachtungen den von O. E. Meyer ausgesprochenen Satz, dass die Poiseuillesche Formel für die höheren Temperaturen die Reibungskonstante zu klein liefert.

Äthylalkohol (C_2H_6O).

Bei den Untersuchungen mit Äthylalkohol ist streng darauf zu achten, dass derselbe wasserfrei ist. Schon der Zusatz von 1 Prozent Wasser reicht aus, die innere Reibung um 3 bis 4 Prozent zu vergrößern. Es ist daher der zu den folgenden Versuchen verwendete Alkohol erst längere Zeit mit frisch gebranntem Kalk behandelt worden.

Die Feststellung des spezifischen Gewichts ist bei dem Äthylalkohol wie bei den folgenden Substanzen in einem Pyknometer von 20 ccm Inhalt vorgenommen worden, welches mit einer übergeschliffenen Glaskappe versehen war. Da den betreffenden Angaben im allgemeinen nur eine Beobachtung zu Grunde liegt, so dürfte bei den höheren Temperaturen eine Ungenauigkeit bis zu $\frac{1}{7}$ Prozent nicht ausgeschlossen sein.

Die für benachbarte Temperaturen berechneten Mittelwerte sind der Beobachtungstafel angeschlossen.

Tafel II.

T	t	h	s	η'	η	
18,4°	343,4	263	0,7907	1,2236	1,2229	
26,3	297,3	263	0,7841	1,0505	1,0495	$\Delta\eta_{22,3} = 1,90\%$
68,1	155	260		0,5158	0,5143	$\Delta s_{22,3} = 0,106\%$
68,6	153,4	260	0,7468	0,5103	0,5088	
68,9	152,2	260		0,5061	0,5046	
75,1	140,3	260	0,7429	0,4643	0,4627	
75,2	140,3	260		0,4642	0,4626	$\Delta\eta_{72} = 1,45\%$
69				0,5074	0,5050	$\Delta s_{72} = 0,087\%$
75				0,4653	0,4637	

$$\eta_{78,3} = 0,440.$$

Graham¹ hat die innere Reibung des Äthylalkohols zwischen 0° und 70° mit zwei Capillarröhren untersucht. Die zur Berechnung von η in absolutem Maß notwendigen Größen giebt er sämtlich an; aus diesen jedoch η abzuleiten, ist ziemlich aussichtslos, da das Ergebnis mit sonst gefundenen Werten wenig in Einklang zu bringen ist. Es scheint in den Angaben über die Dimensionen der Röhren, wie bereits Herr Professor O. E. Meyer bemerkt, ein Fehler vorzuliegen. Immerhin sind wir im Stande, da Graham außer der Durchflußzeit des Alkohols auch diejenige von Wasser bei 20° mitteilt, aus der Reibung des Wassers diejenige des Alkohols zu berechnen. Das Verhältnis der Durchflußzeiten ist:

$$\text{für } 20^\circ: 1,196, \text{ für } 30^\circ: 1,008, \text{ für } 70^\circ: 0,5216.$$

Da für Wasser $\eta_{20} = 1,0083$ ist, erhalten wir für Alkohol:

$$\eta_{20} = 1,206, \eta_{30} = 1,015, \eta_{70} = 0,5170.$$

Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Geschwindigkeitskorrektur, welche mit steigender Temperatur zunimmt, vernachlässigt worden ist, was genau genommen bei den Versuchsbedingungen von Graham nicht geschehen darf. Es werden also für 30° und 70° etwas niedrigere Werte anzusetzen sein.

Von Gartenmeister² liegen Untersuchungen für 10° bis 50° vor. Er hat als Einheit im Anschluß an Hagenbach den Druck eines Gramms auf eine Fläche von einem Quadratmeter gewählt. Die Umrechnung auf mm, mg, sec ist durch Multiplikation mit 9,810 vorgenommen worden.³

Berücksichtigen wir ferner noch die Beobachtungen von Wijkander⁴, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

T	η			
	Völm.	Grah.	Gartenm.	Wijk.
20°	1,190	1,206	1,202	1,27
30°	0,983	1,015	1,000	
70°	0,499	0,517		

1) Phil. Trans. for 1861, p. 386. Liebigs Ann. 123, p. 90; 1862.

2) Zschr. für phys. Chemie VI, p. 524; 1890.

3) Ich erlaube mir darauf aufmerksam zu machen, daß das schätzungswerte Material von Gartenmeister nicht richtig in die physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein übernommen worden ist. Die letzteren beziehen die angeführten Werte auf das absolute Maß cm, g, sec. Die Zahlen von Gartenmeister sind nach Division mit 10 aufgenommen worden. In dieser Form gilt für sie jedoch als Einheit der Druck eines Milligramms auf einen Quadratcentimeter. Es ist also, falls das gewählte absolute Maß Gültigkeit besitzen soll, noch der Faktor 0,981 hinzuzufügen.

4) Wied. Beibl. 3, p. 8; 1879.

Die Abweichungen zwischen den Werten der ersten beiden Reihen liegen innerhalb 3 Prozent und würden sich für die höheren Temperaturen mit Berücksichtigung der Geschwindigkeits-Korrektur etwas verringern. Für 20° liefse sich die Differenz von $1\frac{1}{3}$ Prozent durch einen Wassergehalt von nicht ganz $\frac{1}{2}$ Prozent erklären; Graham sagt über den von ihm verwendeten Alkohol, daß derselbe „rein“ gewesen sei.¹ Der von mir zu den Beobachtungen bei niedriger Temperatur benutzte hatte $\frac{1}{4}$ Jahr über Kalk gestanden und zeigte auf Quecksilber bezogen die sehr geringe elektrische Leitfähigkeit von $0,06 \cdot 10^{-10}$. Der bei 70° gebrauchte Alkohol hatte eine Leitfähigkeit von $0,12 \cdot 10^{-10}$. Soweit sich also überhaupt eine Wasserfreiheit verbürgen läßt, dürfen wir sie hier annehmen. Gartenmeister hat dem Alkohol durch acht-tägiges Stehenlassen über Baryumoxyd das Wasser entzogen. Die von ihm gefundenen Werte stimmen leidlich mit den meinigen überein.

Eine auffällige Abweichung gegen die übrigen Ergebnisse tritt bei dem Werte von Wijkander hervor, für die ich eine Aufklärung nicht habe finden können.

Methylalkohol (CH₄O).

Der Methylalkohol ist von Kahlbaum in Berlin als aceton- und wasserfrei bezogen worden. Ehe er verwendet wurde, stand er noch einige Tage über Kalk, um dann im Wasserbade bei 72° von diesem abdestilliert zu werden.

Tafel III.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	η'	η	
18,0°	158,8	252	0,7958	0,6385	0,6372	
26,0	165,6	252,1	0,7892	0,5646	0,5632	$\Delta\eta_{22} = 1,53\%$
55,4	110,6	259		0,3749	0,3728	$\Delta s_{22} = 0,10\%$
55,9	110,2	259	0,7637	0,3735	0,3714	
56,0	110,7	259		0,3751	0,3730	$\Delta\eta_{60} = 1,18\%$
63,3	102,0	259		0,3433	0,3410	$\Delta s_{69,6} = 0,09\%$
63,4	102,0	259	0,7585	0,3433	0,3410	
63,7	101,0	259		0,3399	0,3376	
56				0,3735	0,3714	
64				0,3394	0,3371	

$$\eta_{66} = 0,329.$$

Die innere Reibung des Methylalkohols ist von Graham bei 20°, von Gartenmeister zwischen 10° und 50°, von Traube² zwischen 20° und 60° untersucht worden. Stellen wir entsprechend umgerechnet die von den genannten Forschern gefundenen Zahlen mit den unsern zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle:

<i>T</i>	η			
	Völlm.	Gartenm.	Traube	Graham
20°	0,618	0,611	0,607	0,635
30	0,530	0,529	0,528	
50	0,399	0,406	0,401	
60	0,355		0,361	

1) „Three alcohols in a state of purity were transpired through the same capillary.“

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, p. 871; 1886. — Die Werte für 30° und 50° sind aus den Angaben für 20°, 40° und 60° interpoliert.

Die ersten drei Reihen zeigen eine leidliche Übereinstimmung; die vorhandenen Abweichungen liegen innerhalb 2%. Der von Graham für 20° angeführte Wert ist etwas größer. Doch dürfte diesem Umstande nicht allzu hohe Bedeutung beizumessen sein; wie der Genannte selbst erklärt, erhielt er bei verschiedenen Quantitäten Methylalkohol, welche er nach demselben Verfahren herstellte, verschiedene Werte der inneren Reibung.

Äthyläther (C₄H₁₀O).

Der verwendete Äther hat mehrere Tage über Natrium gestanden und ist von diesem kurz vor dem Versuche abdestilliert worden.

Tafel IV.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	η'	η	
17,10°	76,4	256,5	0,7170	0,2408	0,2380	$\Delta\eta_{21,6} = 0,95\%$
26,14	70,8	258,0	0,7078	0,2216	0,2185	$\Delta s_{21,6} = 0,14\%$
29,94	68,6	258,4	0,7039	0,2138	0,2106	
30,18	68,2	258,7		0,2127	0,2095	$\Delta\eta_{28} = 0,97\%$
26					0,2188	$\Delta s_{28} = 0,14\%$
30					0,2102	

$$\eta_{34,9} = 0,2002.$$

Die innere Reibung des Äthers ist von Gartenmeister bei 20°, von Wijkander zwischen 12° und 30° untersucht worden. Zum Vergleich diene folgende Zusammenstellung:

<i>T</i>	η		
	Völm.	Wijk.	Gartenm.
20°	0,232	0,258	0,237
30°	0,210	0,233	

Der Wert von Gartenmeister ist ungefähr 2% höher als der von mir für die gleiche Temperatur gefundene. Dagegen weisen die Zahlen von Wijkander eine ganz bedenkliche Abweichung gegen die übrigen Angaben auf; es liegt hier der Fall ähnlich wie bei dem Äthylalkohol, nur ist die Differenz noch größer.

Um ein Urteil über den Einfluss von möglicherweise noch vorhandenem Wasser zu gewinnen, habe ich einige Beobachtungen mit wasserhaltigem Äther bei 30° ausgeführt. Der frisch von Natrium destillierte Äther wurde in einem kleinen Kolben mit reinem Wasser durchgeschüttelt, um dann nach einigem Stehen auf seine innere Reibung untersucht zu werden. Es ergab sich:

$$\eta_{30} = 0,221.$$

Das von dem Äther aufgenommene Wasser hat demnach die Zähigkeit um ungefähr 5 Prozent vermehrt. Selbst die Annahme eines maximalen Wassergehaltes würde also nicht ausreichen, die bei den Werten von Wijkander vorliegende Differenz zu erklären.¹

1) Im Anschluß an die Beobachtungen über Äther sei es mir gestattet, eine Bemerkung mit Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit einer ätherischen Lösung einzuschleichen. Durch Arbeiten der jüngsten Zeit ist bei dieser Art von Lösungen ein negativer Temperaturkoeffizient festgestellt worden. Es ist dies eine Erscheinung, welche auf dem bis jetzt bearbeiteten Gebiete der Electrolyse nicht allzu häufig auftritt. Sie veranlafte mich, eine ungefähr 0,7prozentige Lösung von Jodcadmium in Äther sowohl auf die elektrische Leitfähigkeit als auf die innere Reibung hin zu prüfen. Hierbei ergab sich in demselben Widerstandsgefäße für 14° und 23° derselbe Widerstand. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit war also gleich 0. Andererseits änderte sich die Zähigkeit der

Benzol (C₆H₆).

Das Benzol war thiophenfrei; es entstammte einem Präparate, welches Ferche zu seinen eingehenden Untersuchungen¹ über diese Substanz hergestellt hatte.

Tafel V.

<i>T</i>	<i>t</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	η'	η	
6,78°	201,5	261	(0,886)?	0,7985	0,7972	$\Delta\eta_{8,8} = 1,61\%$
10,71	188,9	261,1		0,7494	0,7477	
65,3	98,0	260,2		0,3628	0,3602	
65,5	97,8	260,2	0,8300	0,3620	0,3594	
65,7	97,8	260,2		0,3619	0,3593	
74,5	90,0	260,2		0,3297	0,3269	
74,8	89,4	260,2	0,8211	0,3273	0,3245	$\Delta\eta_{70,2} = 1,08\%$
75,2	89,1	260,2		0,3261	0,3233	$\Delta s_{70,2} = 0,12\%$
65,5				0,3622	0,3596	
75,0				0,3271	0,3243	

$$\eta'_{80} = 0,306.$$

Die innere Reibung des Benzols ist von Gartenmeister bei 20°, von Wijkander zwischen 10° und 60° untersucht worden. Die Zusammenstellung der von denselben gefundenen Werte mit den meinigen führt zu folgender Tabelle:

<i>T</i>	η		
	Völlm.	Wijk.	Gartenm.
10°	0,756	0,746	
20°		0,645	0,641
60°	0,382	0,389	

Die in den ersten Reihen auftretenden Differenzen liegen innerhalb 2 Prozent. Das von Gartenmeister für 20° gegebene η schließt sich dem von Wijkander für dieselbe Temperatur beobachteten ziemlich gut an.

Zusammenhang der inneren Reibung bei der Siedetemperatur mit anderen Constanten.

Stellen wir die im Vorhergehenden für die Siedetemperatur durch Extrapolation gewonnenen Werte der inneren Reibung, welche den Tafeln I bis V beigefügt sind, mit einigen anderen physikalischen Constanten der untersuchten Flüssigkeiten zusammen, so ergibt sich Folgendes:

	Wasser	Methylalk.	Äthylalk.	Äther	Benzol
<i>Formel</i>	H ₂ O	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₆ H ₆
<i>M</i>	18	32	46	74	78
<i>T</i> ⁰	100°	66°	78,3°	34,9°	80°
η^0	0,270	0,329	0,440	0,200	0,306
<i>s</i> ⁰	0,959	0,757	0,741	0,699	0,816
<i>w</i> ⁰	1,02	0,722	0,748	0,550	0,517
<i>W</i> ⁰	537	266	204	90	93
10 ⁻³ · <i>W</i> ⁰ <i>M</i> / <i>s</i> ⁰ $\sqrt{\eta^0}$	19,4	19,6	19,1	21,3	16,1

M Molekulargewicht, *T*⁰ Siedetemperatur, η^0 innere Reibung bei *T*⁰, *s*⁰ spezifisches Gewicht bei *T*⁰, *w*⁰ spezifische Wärme bei *T*⁰, *W*⁰ Verdampfungswärme bei *T*⁰.

Lösung mit wechselnder Temperatur in demselben Sinne wie bei reinem Äther; es war nur der Temperaturkoeffizient ziemlich um die Hälfte kleiner.

1) Ferche, Inaug.-Dissert. Halle 1890.

Die beiden letzten Gröfsen sind den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen; w^0 darf auf grofse Genauigkeit keinen Anspruch machen, da es durch Extrapolation zum Teil aus Angaben berechnet worden ist, welche sich auf Temperaturen beziehen, die von dem Siedepunkt noch beträchtlich abliegen.

Die Zahlen in der letzten Querzeile der vorstehenden Tabelle besagen, dafs der Ausdruck $\frac{W^0 \cdot M}{s^0 \cdot \sqrt{\eta^0}}$ für Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol dieselbe Gröfse hat. $\frac{s}{M}$ ist die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, $\frac{M}{s}$ ist also das Molekularvolumen. Die drei genannten Flüssig-

keiten besitzen daher die Eigenschaft, dafs die Quadratwurzel aus der inneren Reibung bei der Siedetemperatur dem Molekularvolumen und der Verdampfungswärme proportional ist. Bei dem Äther und dem Benzol zeigen die betreffenden Zahlen bereits eine stärkere Abweichung; bei dem letzteren steigert sich dieselbe bis zu 17 Prozent. Es wird der aufgestellten Beziehung in der gegebenen Form eine allgemeinere Bedeutung kaum zuzuschreiben sein. Betrachten wir die Zeilen, welche die Werte für das spezifische Gewicht und die spezifische Wärme enthalten, so zeigt sich, dafs das Verhältnis dieser zwei Gröfsen für Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol in der unmittelbaren Nähe von 1 liegt; für Benzol und Äther stellt sich dasselbe jedoch wesentlich anders. Möglicherweise ist daher die spezifische Wärme noch erforderlich, um eine allgemein gültige Beziehung zwischen der inneren Reibung und den übrigen physikalischen Konstanten herzustellen. In eine nähere Erörterung dieser Frage einzutreten, erscheint mir jedoch bei dem vorliegenden geringen Material wenig aussichtsvoll. Ich hatte noch das Chloroform in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen, sehe jedoch von einer Veröffentlichung der Beobachtungen ab, da die verwendete Substanz, wie sich nachträglich herausstellte, in Bezug auf ihre Reinheit nicht den zu stellenden Anforderungen entsprach. Immerhin darf ich unter Berücksichtigung der Abweichungen, welche die erhaltenen Werte gegen frühere Beobachtungen bei niedrigerer Temperatur aufwiesen, so viel schliessen, dafs der Wert von $\frac{W^0 \cdot M}{s^0 \sqrt{\eta^0}}$ in der Nähe von 9 liegt. Das Verhältnis von spezifischer Wärme und spezifischem

Gewicht ist hier noch mehr als bei den vorher erwähnten beiden Substanzen von 1 verschieden; es ist $\frac{s^0}{w^0} = \frac{1,4}{0,24}$.

Innere Reibung und chemische Konstitution.

In den grundlegenden Arbeiten von Poiseuille über die innere Reibung findet sich unter anderen eine Untersuchung, welche die Zähigkeit von Gemengen aus Alkohol und Wasser bestimmt. Es hat sich durch dieselbe herausgestellt, dafs für verdünnten Alkohol ein Maximum der Reibung an der Stelle vorhanden ist, wo die stärkste Kontraktion stattfindet, also ein Maximum der Dichtigkeit vorliegt. Durch diese Thatsache ist Graham veranlafst worden, sich mit einer Reihe von Säuren und deren Verdünnungen zu beschäftigen. Er hat hierbei gefunden, dafs ausgezeichnete Punkte der inneren Reibung meist mit bestimmten Hydratbildungen zusammenfallen. Seine Beobachtungen sind später zum Teil bestätigt, zum Teil modifiziert worden. Jedenfalls durfte er mit Recht aussprechen, dafs die Gröfse der inneren Reibung bestimmte Schlüsse auf die chemische Konstitution bei den untersuchten Flüssigkeiten zuläfst. Von den Flüssigkeitsgemengen ging Graham bereits weiter zum Vergleich von einigen reinen Substanzen unter einander über. Er bemerkt, dafs bei drei Alkoholarten die Reibung um so gröfser ist, je

höher die Siedetemperatur liegt. Ferner macht er darauf aufmerksam, daß in homologen Reihen die Vermehrung der inneren Reibung mit dem Anwachsen des Molekulargewichts in Verbindung steht. Eine dem ersten Satze entsprechende Beziehung ist später von Rellstab¹ für eine Reihe von metameren Körpern aufgestellt worden; derselbe findet, daß die Zähigkeiten sich um so mehr nähern, je weniger die Siedepunkte auseinander liegen: immerhin besitzt dieser Satz nur im allgemeinen Gültigkeit. Daß die Zähigkeit in gewisser Weise von dem Molekulargewicht abhängig ist, daß sie gewöhnlich mit dem letzteren wächst, ist gleichfalls durch spätere Forschungen verdeutlicht worden. Graham stellte es als aussichtsvoll hin, dieser Eigentümlichkeit besonders bei Reihen, welche bezüglich der chemischen Konstitution sich nahe stehen, die Aufmerksamkeit zuzuwenden. Dieser Gedanke ist später wiederholt aufgenommen worden; auf ziemlich breiter Basis hat ihn Gartenmeister in der schon öfter citierten Abhandlung durchgeführt. Derselbe untersucht eine zahlreiche Menge von flüssigen Kohlenstoffverbindungen bei derselben Temperatur — 20° — und kommt zu dem Schluss, daß η/M^2 in den einzelnen homologen Reihen sich ziemlich konstant hält, daß also in diesen die Quadratwurzel aus der Reibung dem Molekulargewicht proportional ist. Wir führen aus seiner Arbeit die beiden ersten Tafeln an:

1. Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsprodukte				2. Alkohole			
	<i>s</i>	η	$\frac{\eta \cdot 10^6}{M^2}$		<i>s</i>	η	$\frac{\eta \cdot 10^6}{M^2}$
Dipropyl C_6H_{14}	0,660	0,0315	4,3	Methylalkohol CH_4O .	0,7943	0,0623	61
Diallyl C_6H_{10}	0,6929	0,0280	4,2	Äthylalkohol C_2H_6O . .	0,7901	0,1225	58
Benzol C_6H_6	0,8805	0,0654	11,1	Propylalkohol C_3H_8O .	0,8052	0,2273	63
Äthylbenzol C_8H_{10}	0,8677	0,0686	6,1	Heptylalkohol $C_7H_{16}O$	0,8233	0,715	53
Methylenchlorid CH_2Cl_2	1,2953	0,0439	6,1	Octylalkohol $C_8H_{18}O$.	0,8264	0,912	54
Chloroform $CHCl_3$	1,4823	0,0568	4,0	Isopropylalkohol C_3H_8O	0,7854	0,2479	69
Kohlenstofftetrachlorid				Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	0,8019	0,1112	75
CCl_4	1,5926	0,1019	4,3	Propylenglykol $C_3H_8O_2$	1,0436	4,566	791
Äthyljodid C_2H_5J	1,936	0,0593	2,4				
Methyljodid CH_3J	2,277	0,0500	2,5				
Propyljodid C_3H_7J	1,747	0,0757	2,6				

Als Einheit für η gilt der Druck eines Gramms auf einen Quadratmeter.

Wie man aus den vorstehenden Zahlen ersieht, ist die Konstanz von η/M^2 nicht allzu scharf aufzufassen; Abweichungen bis zu 50 % sind auch in den homologen Reihen nicht selten. Selbst wenn man in der Physik an den Begriff der Konstante nicht so strenge Anforderungen als in der Mathematik stellen will, darf doch eine gröfsere Übereinstimmung, als sie hier vorliegt, wünschenswert erscheinen. Eine Hindeutung auf die mögliche Konstanz von η/M^2 gelangt auch in der von mir gegebenen Formel zum Ausdruck, vorausgesetzt, daß W und s nicht sehr verschieden sind, oder daß die vorhandene Verschiedenheit durch den Abstand der Beobachtungstemperatur von der Siedetemperatur im wesentlichen ausgeglichen wird. Auch der Satz von Rellstab kann unter diesen Bedingungen eine allgemeinere Bedeutung gewinnen.

Im ganzen wird man zugestehen müssen, daß die bisher aufgestellten Beziehungen zwischen der inneren Reibung und anderen physikalischen, beziehungsweise chemischen Konstanten einer Flüssigkeit nur eine stark eingeschränkte Geltung besitzen. Auch da, wo sich die Betrachtung lediglich auf kleinere Gebiete erstreckt, die sich bezüglich ihrer Konstitution ähnlich sind, treten Ausnahmen noch ziemlich häufig hervor. Vielleicht hat diese Unsicherheit ihren

1) Rellstab, I.-D. Bonn 1868.

Grund darin, daß noch nicht alle Konstanten, von welchen die Zähigkeit beeinflusst wird, genügend berücksichtigt worden sind. Und wenn Brühl¹ sagt: „Es ist wahrscheinlich im allgemeinen Regel, daß von isomeren Körpern eine gleiche Anzahl von Molekülen zum Durchfließen einer Capillare um so mehr Zeit brauchen, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex der Verbindung liegen“, so möchte ich, gestützt auf die Darlegung der vorhergehenden Seiten, diese Vermutung dahin erweitern, daß den Bestimmungsstücken der inneren Reibung jedenfalls auch die Verdampfungswärme und die spezifische Wärme hinzuzuzählen sind.

Temperaturkoeffizient.

Den Tabellen I bis V sind die Temperaturkoeffizienten beigelegt, welche die prozentuale Zunahme der inneren Reibung für einen Grad darstellen. Ergänzen wir dieselben aus den Beobachtungen von Gartenmeister (·) und Wijkander (··), so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	8,8°	15°	22°	25°	28°	35°	45°	60°	70°	90°
Wasser H ₂ O			2,34 %							1,2 %
Methylalkohol CH ₄ O		1,58 %	1,53 %	1,39 %		1,31 %	1,34 %	1,18 %		
Äthylalkohol C ₂ H ₆ O		2,03 %	1,90 %	1,82 %		1,84 %	1,59 %		1,45 %	
Äthyläther C ₄ H ₁₀ O .		0,93 %	0,95 %	1,02 %	0,97 %					
Benzol C ₆ H ₆	1,61 %	1,45 %	1,41 %	1,39 %		1,31 %	1,27 %		1,08 %	

Aus den vorstehenden Zahlen geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient im allgemeinen bei den einzelnen Substanzen mit steigender Temperatur abnimmt; er wird also um so kleiner, je kleiner die Reibung selbst wird. Als Ausnahme ist der Äther zu erwähnen, bei welchem die Änderung des Temperaturkoeffizienten nicht bedeutend ist; immerhin erfährt derselbe, wie übereinstimmend den Beobachtungen von Wijkander und mir zu entnehmen ist, mit erhöhter Temperatur eine Zunahme. Rellstab hat beim Vergleich verschiedener Flüssigkeiten die Regel aufgestellt, daß die Abnahme der Zähigkeit mit steigender Temperatur bei gleichen Intervallen um so bedeutender sei, je größer die Zähigkeit überhaupt ist. Hiergegen haben Pribram und Handl² sowie Gartenmeister mit Recht eingewendet, daß dies zwar im allgemeinen, aber nicht immer der Fall ist. Auch im Vorstehenden liegen einige Beispiele gegen diese Regel vor. Die Reibung des Äthylalkohols ist bei 22° ungefähr 16 % größer als die des Wassers, während der Temperaturkoeffizient nach der entgegengesetzten Seite eine Differenz aufweist. Ein gleiches abweichendes Verhalten zeigen Methylalkohol und Benzol, für welche bei 15°: $\eta = 0,666$ und $\eta = 0,696$ ist.

Der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung ist, selbst wenn man homologe Reihen ins Auge faßt, für die einzelnen Substanzen recht verschieden. Beispielsweise ist er bei 25°: für Methylalkohol 1,39 %, für Äthylalkohol 1,82 %, für Propylalkohol 2,37 %. Diese Tatsache ist nicht neu, doch scheint sie mir bei vergleichenden Betrachtungen über die innere Reibung zur Vorsicht zu raten. Wenn diese Größe für zwei Flüssigkeiten sich mit der Temperatur verschieden ändert, so wird z. B. das Verhältnis der Werte von η/M^2 sich wesentlich anders gestalten, ob ich bei 20° oder 30° den Vergleich anstelle. Gartenmeister hat für eine Alkoholreihe η/M^2 zwischen 10° und 50° bestimmt. Während für die fünf untersuchten Verbindungen

1) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 13, 1530.

2) Pribram und Handl, Wiener Ber. 78, p. 2; 1878.

bei 10° sich Abweichungen bis zu 36 % ergeben, unterscheiden sich die Werte bei 30° nur um höchstens 13 %. Wenn man also die innere Reibung zu Konstanten, die von der Temperatur unabhängig sind, in Beziehung setzen will und zu dem Ende für alle Flüssigkeiten dieselbe Vergleichstemperatur wählt, so liegt darin unbedingt eine gewisse Willkür. Wie derselben abgeholfen werden kann, ist allerdings eine noch zu lösende Frage; jedenfalls wird die Temperatur mit in die betreffende Beziehung eintreten müssen. Im Obigen habe ich den Versuch gemacht, die Siedetemperatur dem Vergleich der einzelnen Substanzen zu Grunde zu legen. Die Auffassung, als korrespondierende Temperaturen die des gleichen Dampfdrucks anzusehen, ist bereits früher ausgesprochen worden; auch erscheint mir die Mutmaßung nicht allzu befremdlich, daß für den Grenzzustand, in welchem die Flüssigkeiten in den gasförmigen Zustand übergehen, eine Reihe gleichartiger Bedingungen in der molekularen Beschaffenheit vorhanden ist. Ein abschließendes Urteil über den unternommenen Versuch läßt der geringe Umfang des zu Gebote stehenden Beobachtungsmaterials noch nicht zu.

Um zu beurteilen, in welcher Weise eine bestimmte Wärmemenge die innere Reibung beeinflusst, bilde ich den Quotienten $\frac{\Delta\eta}{w}$, wobei ich bemerke, daß die spezifische Wärme w den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen worden ist. $\Delta\eta$ bedeutet die prozentuale Abnahme von η , wenn z. B. 1 g Flüssigkeit seine Temperatur um 1° erhöht; $\frac{\Delta\eta}{w}$ wird also die Änderung ausdrücken, welche eintritt, falls dem Gramm eine Wärmemenge von 1 Gramm-Calorie zugeführt wird.

	22°			30°			70°			90°		
	$\Delta\eta$	w	$\frac{\Delta\eta}{w}$	$\Delta\eta$	w	$\frac{\Delta\eta}{w}$	$\Delta\eta$	w	$\frac{\Delta\eta}{w}$	$\Delta\eta$	w	$\frac{\Delta\eta}{w}$
Wasser	2,34 %	0,98	2,4 %	2,19 %	0,97	2,2 %				1,2 %	0,97	1,2 %
Methylalkohol .	1,53 %	0,62	2,5 %	1,35 %	0,64	2,1 %						
Äthylalkohol . .	1,90 %	0,53	3,6 %				1,45 %	0,72	2,0 %			
Äther	0,95 %	0,54	1,8 %	0,98 %	0,55	1,8 %						
Benzol	1,41 %	0,37	3,8 %				1,08 %	0,50	2,2 %			

Die Änderung, welche bei gleicher Wärmezufuhr die innere Reibung erfährt, ist für die einzelnen Flüssigkeiten verschieden. Eine Regelmäßigkeit ist insofern zu konstatieren, als bei jeder einzelnen Substanz mit erhöhter Temperatur dieselbe Wärmemenge eine geringere Änderung der Zähigkeit bewirkt, oder umgekehrt: soll bei höherer Temperatur die Reibung um gleich viel Prozente verringert werden, so ist hierzu mehr Wärme erforderlich als bei niedriger Temperatur.

Wenn man nach Gründen für die Abnahme der inneren Reibung mit der Zunahme der Temperatur sucht, so liegt es nahe, die Änderung der Dichte ins Auge zu fassen. Denn setzen wir zunächst voraus, daß die kleinsten Flüssigkeitsteilchen, Moleküle oder Molekularkomplexe, dieselbe Masse bei Temperaturänderungen beibehalten, so wird, da stärkere Formveränderungen dann kaum anzunehmen sind, die innere Reibung wesentlich durch den Abstand der Moleküle voneinander bedingt sein. Je größer derselbe wird, desto geringer wird die Reibung sein. Es wird also in diesem Falle die Dichte für die Änderung der Zähigkeit geradezu bestimmend sein. Entnehmen wir den Tabellen I—V die Temperaturkoeffizienten für das spezifische Gewicht — für höhere Temperaturen ist aus bereits angegebenen Gründen die Genauigkeit derselben eine

beschränkte —, und stellen wir dieselbe mit den Temperaturkoeffizienten der Reibung zusammen, so ergibt sich Folgendes:

	22°		28°		60°		70°	
	$\Delta\eta$	Δs	$\Delta\eta$	Δs	$\Delta\eta$	Δs	$\Delta\eta$	Δs
Wasser	2,34 %	0,02 %					1,2	0,07
Methylalkohol	1,53	0,10			1,18	0,09		
Äthylalkohol .	1,90	0,11					1,45	0,09
Äther	0,95	0,14	0,97	1,4				
Benzol							1,08	0,12

Bei den drei mittleren Substanzen ändern sich mit zunehmender Temperatur die Temperaturkoeffizienten der Reibung und der Dichte in demselben Sinne. Einer verhältnismäßig geringen Änderung von Δs entspricht allerdings teilweise eine beträchtliche Abnahme von $\Delta\eta$. Bei Wasser liegt das Verhältnis anders; während der Temperaturkoeffizient der Dichte mit der Erhöhung der Temperatur zunimmt, zeigt der Temperaturkoeffizient der Reibung das entgegengesetzte Verhalten. Vergleichen wir weiter bei 22° die vier ersten Verbindungen, so fällt es auf, daß Wasser neben dem größten Werte von $\Delta\eta$ den kleinsten Wert von Δs besitzt, während Äther das kleinste $\Delta\eta$ und zugleich das größte Δs aufweist. Die innere Reibung des Wassers ist von der des Äthylalkohols bei 22° wenig verschieden, auch die Temperaturkoeffizienten derselben stehen sich nahe; dagegen besitzt Δs bei beiden durchaus andere Werte.

Wenn nun auch die vorhandenen Unregelmäßigkeiten gewisse Schwierigkeiten darbieten, falls es sich darum handelt, die Änderung der Zähigkeit durch die Abnahme der Dichte zu erklären, so kann andererseits aus ihnen nicht mit Bestimmtheit gefolgert werden, daß die letztere überhaupt für den bezeichneten Zweck unzureichend ist. Zu diesem Schlufs werden wir jedoch genötigt, wenn wir die Änderung der Reibung bei dem Wasser in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums einer Betrachtung unterwerfen. Das Wasser zieht sich bekanntlich bis zu einer Temperatur, die ein wenig unter 4° liegt, zusammen, um dann bei einem weiteren Fall der Temperatur sich wieder auszudehnen. Aus dieser Thatsache würde zu folgern sein, daß unterhalb 4° die Reibung abnimmt, oder daß hier der Temperaturkoeffizient derselben negativ wird. Dies ist aber durchaus nicht der Fall; der Temperaturkoeffizient bleibt immer positiv und ist sogar beträchtlich größer als beispielsweise bei 22°. Es ist also hier mit der Abnahme der Dichte eine Zunahme der Zähigkeit verbunden. Durch diese Thatsache wird die Schlufsfolgerung notwendig, daß unter der Voraussetzung, daß die Flüssigkeitsmoleküle in ihrem Bestande unverändert bleiben, allgemein die Dichte nicht ausreicht, die Änderung der inneren Reibung mit wechselnder Temperatur zu erklären.

Zu einem ähnlichen Urteil ist Sprung bei seinen Untersuchungen über die Zähigkeit von Salzlösungen gelangt. Er bezeichnet mit ds und dw die Dichtigkeiten der Salzlösung und des Wassers, mit xs und xw die entsprechenden Zähigkeiten und verfolgt die Quotienten

$$q = \frac{ds}{dw} \quad \text{und} \quad q_1 = \frac{xs}{xw}$$

bei verschiedenen Chlorlithiumlösungen durch bestimmte Temperaturintervalle. Hierbei findet er, daß einer Zunahme des Quotienten q_1 eine Abnahme des Quotienten q parallel läuft, und schließt daraus, daß „die Ausdehnung durch die Wärme zur Erklärung der mit steigender Temperatur so bedeutend abnehmenden Zähigkeit ganz unzureichend ist“.

Röntgens Theorie über die molekulare Konstitution der Flüssigkeiten.

Zu dem Schlufs, dafs die Dichte allgemein nicht ausreicht, die Änderung der inneren Reibung mit wechselnder Temperatur zu begründen, gelangten wir unter der Annahme, dafs die kleinsten Flüssigkeitsteilchen ihre Masse und Form unverändert beibehalten. Würden wir diese Voraussetzung fallen lassen, so dürften verschiedene Möglichkeiten offen sein, für die beobachteten Erscheinungen eine ausreichende Erklärung zu finden. Es könnte beispielsweise angenommen werden, dafs die kleinsten Bestandteile der Flüssigkeiten Molekülaggregate sind, welche sich mit Zunahme der Temperatur teilen, so dafs kleinere Komplexe entstehen, die eine geringere Reibung bedingen. Ehe wir jedoch einer solchen neuen Anschauung über die molekulare Beschaffenheit Raum geben, wollen wir versuchen, auf Grund einer Theorie von W. C. Röntgen,¹ die gleichfalls eine Änderung in der molekularen Zusammensetzung mit wechselnder Temperatur annimmt, das Verhalten der Zähigkeit in den oben besprochenen Punkten zu erklären. Nach der Ansicht des Genannten besteht das flüssige Wasser aus einem Aggregat von zwei Arten verschieden konstituierter Moleküle. Die Moleküle erster Art, von ihm auch als Eismoleküle bezeichnet, gehen durch Wärmezufuhr in Moleküle zweiter Art über; dieser Vorgang hat eine Volumenverminderung der Mischung zur Folge. Das nicht unterkältete Wasser hält er für eine bei jeder Temperatur gesättigte Lösung von Eismolekülen und nimmt an, dafs durch Druck deren Lösungsfähigkeit vermindert wird, was eine Rückbildung von Eismolekülen in Moleküle zweiter Art nach sich zieht. Diese Auffassung, welche zwei verschieden konstituierte Moleküle voraussetzt, dehnt dann Röntgen auf die Konstitution der anderen Flüssigkeiten aus und zwar mit der Modifikation, dafs die Einwirkung des Drucks auf die Zahl der Moleküle der einen oder anderen Art von dem Verhalten abhängig ist, welches die betreffende Substanz bei dem Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand aufweist. Findet bei diesem Vorgange eine Kontraktion statt, so soll durch Druck — wie bei dem Wasser — eine Verminderung der Eismoleküle bewirkt werden; ist andererseits das Schmelzen mit einer Ausdehnung der Substanz verbunden, so soll sich der Einfluß des Druckes in entgegengesetztem Sinne geltend machen.

Gerechtfertigt wird diese Hypothese über die molekulare Konstitution durch den Umstand, dafs es mit ihrer Hilfe gelingt, folgende Anomalien bei dem Wasser zu erklären:

1. die Existenz des Dichtemaximums bei 4°,
2. die Abnahme der Kompressibilität in dem Temperaturintervall von 0° bis 50° mit zunehmender Temperatur,
3. die Zunahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 50° mit dem Druck,
4. die Verminderung der Viscosität bei 18° durch verstärkten Druck.

Bezüglich der Viscosität stützt Röntgen seine Erörterungen auf die Thatsache, dafs wässrige Lösungen in den meisten Fällen eine gröfsere Reibung als reines Wasser besitzen, und dafs die Zähigkeit mit der Konzentration der Lösungen bis zu einem gewissen Grade zunimmt. Das Wasser ist als eine um so gesättigtere Lösung anzusehen, je mehr Eismoleküle es enthält; eine Vermehrung der letzteren wird also die Reibung vergrößern. Damit erklärt sich die Verminderung der Viscosität des Wassers bei 18° durch verstärkten Druck, da der letztere die Zahl der Eismoleküle verringert.

1) Wied. Ann. 45, p. 91; 1892.

Weiter wird eine Abnahme der Temperatur bei allen Flüssigkeiten von einer Vermehrung der Eismoleküle begleitet sein und somit eine Zunahme der inneren Reibung veranlassen. Speziell beim Wasser wird ein Durchgang der Temperatur durch 4° hieran nichts ändern; die Zähigkeit wird mit dem Fall der Temperatur stetig wachsen. Daneben bleibt die Thatsache des Dichtigkeitsmaximums bei 4° verständlich, wenn man beachtet, daß die Bildung von Eismolekülen eine Dilatation der Flüssigkeit zur Folge hat, welche oberhalb 4° kleiner ist als die allgemeine durch Wärmeabgabe bewirkte Kontraktion, dagegen unterhalb 4° die letztere überwiegt.

Wenden wir uns zu der Tafel zurück, in welcher der Temperaturkoeffizient der Zähigkeit mit dem der Dichte zusammengestellt ist, so haben wir daselbst konstatiert, daß der kleinste Wert von $\Delta\eta$ mit dem größten Werte von Δs sich zusammenfindet. Diese Thatsache paßt gleichfalls gut in den Rahmen der vorstehenden Auffassung. Der kleine Temperaturkoeffizient der inneren Reibung weist auf eine geringere Abnahme von Eismolekülen und demnach auf eine weniger starke Kontraktion hin; die allgemeine durch die Wärme bewirkte Dilatation wird also hier in geringerem Maße kompensiert.

Für die Zähigkeits-Erscheinungen, bei denen die Änderung der Dichte zur Erklärung nicht ausreichte, giebt sonach die Hypothese von Röntgen einen befriedigenden Aufschluß.

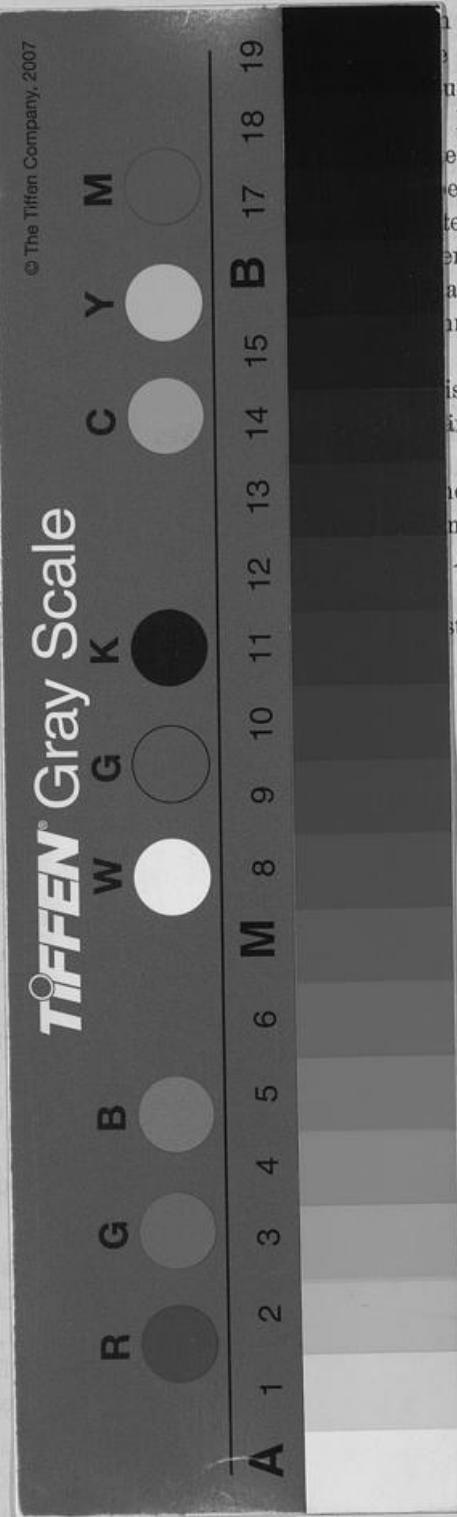
Die experimentellen Untersuchungen der vorstehenden Arbeit sind in dem physikalischen Laboratorium der hiesigen Universität ausgeführt worden. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Dorn für die mir gütigst gewährte Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Weiter wird ein
 rung der Eismoleküle
 Speziell beim Wasser w
 Zähigkeit wird mit dem
 Dichtigkeitsmaximums
 kühlen eine Dilatation de
 meine durch Wärmeabg

Wenden wir un
 keit mit dem der Dichte
 Wert von $\Delta\eta$ mit den
 gleichfalls gut in den I
 der inneren Reibung we
 weniger starke Kontrakt
 hier in geringerem Maß

Für die Zähigk
 nicht ausreichte, giebt se

Die experimente
 Laboratorium der hiesig
 Herrn Professor Dr. Dor
 auszusprechen.



Flüssigkeiten von einer Vermeh
 der inneren Reibung veranlassen.
 durch 4° hieran nichts ändern; die

Daneben bleibt die Thatsache des
 et, daß die Bildung von Eismole
 erhalb 4° kleiner ist als die allge
 terhalb 4° die letztere überwiegt.

er Temperaturkoeffizient der Zähig
 selbst konstatiert, daß der kleinste
 amenfindet. Diese Thatsache paßt

Der kleine Temperaturkoeffizient
 ismolekülen und demnach auf eine
 ärme bewirkte Dilatation wird also

nderung der Dichte zur Erklärung
 nen befriedigenden Aufschlufs.

Arbeit sind in dem physikalischen
 sei mir an dieser Stelle gestattet,
 stützung meinen ergebensten Dank