

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 dafs 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, dafs 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, dafs 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, dafs die eine in Beziehung auf die andere um die Entfernung zweier Moleküle vorrückt.“ Zugleich hat Hagenbach gezeigt, dafs die obige Formel nur dann strenge Gültigkeit besitzt, wenn die Ausflugschwindigkeit unterhalb einer gewissen Grenze bleibt. Für den Fall, dafs die

1) Die Formel setzt absolutes Mafs voraus.

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