1895. ANNALEN № 8.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 55.

1. *Der Temperatureinfluss auf die innere Reibung von Benzol und Aethyläther oberhalb ihres Siedepunktes;*

von Adolf Heydweiller.

1. Einleitung.

Wenn die äusserst zahlreichen Versuche, durch Erforschung physikalischer Eigenschaften zu einer Kenntniss des Molecularzustandes der Flüssigkeiten zu gelangen, bisher nur verhältnissmässig geringen Erfolg gehabt haben, so liegt das gewiss zum grossen Theil an der unzureichenden Bestimmung des Temperatureinflusses. Die bei weitem meisten Untersuchungen beschränken sich auf gewöhnliche Temperaturen oder ein kleines Temperaturintervall, das sich nur in wenigen Fällen über den Siedepunkt hinaus erstreckt.

Die überraschend einfachen Ergebnisse der schönen Untersuchungen von Eötvös[1]), sowie von Ramsay und Shields[2]) über die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf zwischen Siede- und kritischer Temperatur lassen auch für die analogen Untersuchungen anderer Eigenschaften ähnlichen Erfolg erhoffen.

Eine zweite wichtige Constante, die der inneren Reibung, ist bisher, soviel mir bekannt, nur für zwei Flüssigkeiten in dem erwähnten Temperaturintervall bestimmt worden, erstens für Methylchlorid durch Hrn. Stoel[3]) und Hrn. de Haas[4]),

1) Eötvös, Wied. Ann. **27.** p. 452. 1886.

2) Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. **12.** q. 433. 1893.

3) Stoel, Dissertation. Leyden, 1891; Comm. Lab. of Phys. Nr. 2. Leyden, 1891.

4) de Haas, l. c. Nr. 12. 1894.

zweitens für Kohlensäure durch die Hrn. Warburg und v. Babo[1]), für letztere nur in dem engen der kritischen Temperatur naheliegenden Intervall von 5—29°.

Diese Bestimmungen auf eine Anzahl anderer Flüssigkeiten auszudehnen habe ich unternommen. Im Folgenden soll zunächst die Anordnung der Versuche und ihre Anwendung auf zwei Beispiele, Benzol und Aethyläther, beschrieben werden.

2. Versuchsanordnung.

Bei der Wahl der Methode war weniger die Rücksicht auf Erreichung einer grösstmöglichen Genauigkeit maassgebend, als der Wunsch, eine ausgedehntere Anwendbarkeit durch Vermeidung kostspieliger und umständlicher Apparate zu ermöglichen.

Die Flüssigkeit wurde über Quecksilber zur Erzeugung ausreichenden Ueberdrucks in eine Röhre gebracht, der Raum oberhalb der Flüssigkeit luftleer gepumpt und die Röhre zugeschmolzen.

Die Form der ersten Röhre, in welcher Aethyläther untersucht wurde, zeigt Fig. 1 in $^1/_4$ natürl. Grösse. *a b* ist eine Capillare von 9—10 cm Länge und 0,01 cm innerem Durchmesser, der übrige Theil der Röhre hat 0,45 cm innere Weite. Die Gesammtlänge der Röhre ist ca. 30 cm. Die Flüssigkeit wird durch geeignetes Neigen unter die Capillare gebracht und von dem Ueberdruck des Quecksilbers durch diese hindurchgetrieben; die Aenderungen im Niveauunterschied des letzteren werden in bestimmten Intervallen mit dem Kathetometer zugleich mit den entsprechenden Zeitunterschieden gemessen.

Diese Form hat die Nachtheile, dass erstens leicht winzige Quecksilberkügelchen in die obere Erweiterung der Capillare gelangen und dort Störungen verursachen, und dass zweitens kleine Temperaturunterschiede an den beiden freien Flüssigkeitsoberflächen Unterschiede des Dampfdrucks bewirken, die in höheren Temperaturen eine beträchtliche und störende Grösse erreichen können. Ich bin daher beim Benzol zu der Form der Fig. 2 übergegangen, die sich besser bewährt hat

1) Warburg u. v. Babo, Wied. Ann. 17. p. 390. 1882.

und in Zukunft ausschliesslich benutzt werden soll. Die Dimensionen sind ungefähr dieselben, wie die der ersten Röhre.

Die Röhren wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet mittels Durchsaugen von Luft unter starker Erwärmung, wozu ein nachher zugeschmolzener Rohransatz am unteren Ende diente; dann wurde reines und gleichfalls scharf getrocknetes Quecksilber eingefüllt.

Die Flüssigkeiten waren als chemisch rein von Kahlbaum bezogen. Der über Natrium destillirte Aether wurde längere Zeit mit Quecksilber ausgeschüttelt, wobei sich noch reichlich schwarzer Niederschlag bildete. Sie wurden in die Röhren hineindestillirt, die ganz gefüllten Röhren dann an die Wasserluftpumpe angesetzt und zugeschmolzen, wenn etwa die Hälfte der Flüssigkeit wieder abdestillirt war, sodass den Raum oberhalb der Flüssigkeit wesentlich nur gesättigter Dampf erfüllte. Jedenfalls war der Druck der etwa noch zurückgebliebenen Luft gegen den des Dampfes bei allen angewendeten Temperaturen zu vernachlässigen.

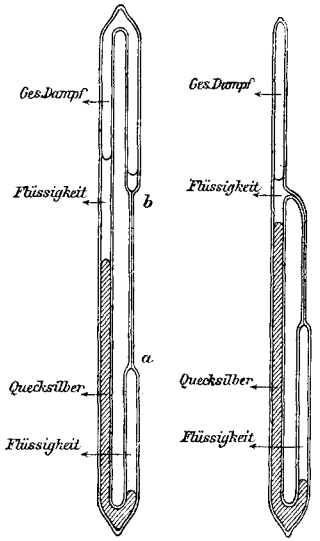

Fig 1. $^1/_4$ natürl. Grösse. Fig. 2. $^1/_4$ natürl. Grösse.

Die Röhren wurden in ein Glycerinbad eingesetzt, das durch Dampf in der von Fürst Galitzin[1]) beschriebenen Weise auf constante höhere Temperaturen erwärmt wurde. Ein in Grade getheiltes, mit Aichschein der Reichsanstalt versehenes Thermometer, dessen Kugel dicht neben dem unteren Ende der Capillaren lag, gab die Temperatur an. In dem Glycerinbad befand sich ein Messingdraht als Rührer.

1) Galitzin, Wied. Ann. **50.** p. 521. 1893; vgl. die Figur auf p. 528 daselbst.

Nachdem die Temperatur längere Zeit constant geblieben war, wurde die Röhre gebrauchsfertig gemacht durch Einbringen des grösseren Theiles der Flüssigkeit zwischen Quecksilber und Capillare.[1]) Bei nicht zu hohen Temperaturen wurde die Röhre sammt Thermometer zu diesem Zwecke auf $^1/_2$—2 Min. aus dem Bade herausgenommen und möglichst schnell wieder eingesetzt. Bis zum Beginn der Beobachtungen vergingen dann noch mehrere Minuten, während welcher das Thermometer sich wieder nahe constant einstellte und dann höchstens noch um einige Zehntel Grade im Verlauf der Beobachtungsreihe stieg. Bei den höheren Temperaturen wurde die Füllung dadurch bewirkt, dass Bad und Dampfmantel in nahezu horizontale Lage gebracht wurden, sodass der Quecksilberdruck die Flüssigkeit durch die Capillare in den unteren Theil der Röhre trieb. Zur Beobachtung wurde das Ganze dann wieder aufgerichtet. Hierbei geschieht es nun leicht, dass sich infolge kleiner Temperaturungleichheiten am unteren Ende der Capillare Dampfblasen bilden, die sich schnell zu vergrössern pflegen und wieder entfernt werden müssen. Hierdurch wird diese Art von Füllung etwas zeitraubend und ermüdend, und die Ausdehnung der Beobachtungen auf Temperaturen, die der kritischen nahe liegen, ist mir nicht gelungen.

Das Kathetometer wurde auf die aufsteigende Quecksilberkuppe im Capillarschenkel der Röhren gerichtet und die Durchgangszeiten des Niveaus durch das Fadenkreuz des Fernrohrs mittels einer $^1/_4$ Sec. schlagenden Uhr in Abständen von 1, $^1/_2$, $^1/_4$ cm je nach der Geschwindigkeit der Bewegung beobachtet. Zu jeder Reihe gehören sechs bis zehn solcher Beobachtungen. Nach hinreichender Verlangsamung der Bewegung wurde durch abwechselndes Einstellen auf die Quecksilbermenisken in beiden Schenkeln der Niveauunterschied für eine bestimmte Stellung des Kathetometers bestimmt; bei der Aetherröhre auch die Höhen der Aethersäulen in beiden Schenkeln. Hier war ausserdem auf eine einseitige Capillardepression des Quecksilbers

1) Man muss dafür sorgen, dass zwischen Quecksilber und Glaswand keine erheblichen Flüssigkeitsmengen hängen bleiben, da diese zu Unregelmässigkeiten Veranlassung geben; man entfernt sie durch mehrmaliges Aufstossen.

Rücksicht zu nehmen, die daher rührt, dass das Quecksilber an der mit Aether benetzten Röhrenwandung nicht unbeträchtlich adhärirt, und hierdurch der aufsteigende Meniscus sich stärker wölbt, der sinkende sich abflacht. In welcher Weise diese Depression durch die Berechnung ausgemerzt wurde, wird im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

Auf die Röhren geritzte feste Marken erlaubten die Unveränderlichkeit der gegenseitigen Lage von Röhre und Kathetometer während einer Beobachtungsreihe zu prüfen.

3. Theorie und Berechnung der Versuche.

Im Folgenden ist die Theorie ausführlich nur für die Röhre 2 gegeben; für Röhre 1 erfährt dieselbe einige Abänderungen, die indessen nur auf die Grösse und Berechnung der Temperaturcorrection von Einfluss sind. Es sei

R der innere Halbmesser des weiteren Theiles der Röhre,

r derjenige der Capillaren,

$2h$ der Niveauunterschied des Quecksilbers in den beiden Schenkeln zur Zeit t.

s und σ die Dichten von Quecksilber und Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur,

g die Beschleunigung der Schwerkraft.

Das Quecksilber und die Flüssigkeit bewegen sich in der weiten Röhre mit der Geschwindigkeit dh/dt, in der Capillaren mit der mittleren Geschwindigkeit $(R^2/r^2).dh/dt$.

Die Abnahme des Quecksilberdrucks in der Zeit dt ist $2dh$, der entsprechende Verlust des Systems an potentieller Energie:

$$2\pi R^2 g(s-\sigma)h\,dh, \tag{1}$$

da das Quecksilbervolumen $\pi R^2 dh$ um die Höhe $2h$ herabsinkt und das gleiche Flüssigkeitsvolumen um dieselbe Höhe gehoben wird.

In der Zeit dt wird ferner die Flüssigkeitsmasse $\pi R^2 \sigma dh$ durch die Capillare hindurchgetrieben. Hiervon strömt durch eine cylindrische Schicht von der Dicke $d\varrho$ im Abstande ϱ von der Axe der Capillare die Menge

$$\sigma.2\pi\varrho\,d\varrho.v\,dt,$$

wenn v die Geschwindigkeit in dieser Schicht bezeichnet und die kinetische Energie diese Menge ist

$$\tfrac{1}{2}\sigma \,.\, 2\pi\varrho\, d\varrho\, v^3\, dt = \pi\sigma\, dt\, v^3\, \varrho\, d\varrho.$$

Die gesammte in der Zeit dt der Flüssigkeit in der Capillare ertheilte kinetische Energie ist mithin

$$\pi\sigma\, dt \int_0^r v^3\, \varrho\, d\varrho. \tag{2}$$

Nun nimmt die Geschwindigkeitsänderung $-dv/d\varrho$ von der Mitte der Capillaren nach der Wand proportional mit ϱ zu und man kann setzen

$$\frac{dv}{d\varrho} = -2k\varrho, \qquad v = k(r^2 - \varrho^2),$$

wo k eine Constante ist, die sich durch die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ in der Capillare ausdrücken lässt.

Es ist nämlich

$$\bar{v} = \frac{1}{\pi r^2}\int_0^r 2\pi\varrho\, v\, d\varrho$$

$$= \frac{2k}{r^2}\int_0^r (r^2 - \varrho^2)\,\varrho\, d\varrho$$

$$= \frac{k r^2}{2}.$$

Auf der anderen Seite ist auch

$$\bar{v} = \frac{R^2}{r^2}\,\frac{dh}{dt},$$

mithin

$$k = \frac{2R^2}{r^4}\,\frac{dh}{dt}$$

und

$$v = \frac{2R^2}{r^4}\,\frac{dh}{dt}(r^2 - \varrho^2). \tag{3}$$

Dies in Ausdruck (2) eingesetzt, ergiebt für diesen den Werth

$$\pi\sigma\,\frac{R^6}{r^4}\left(\frac{dh}{dt}\right)^2 dh. \tag{2a}$$

Da r klein ist gegen R, so ist die kinetische Energie in der weiten Röhre gegen die in der Capillare zu vernachlässigen und die Differenz der Ausdrücke (1) und (2a) stellt die durch innere Reibung in der Capillare in der Zeit dt in Wärme verwandelte Energie dar; dieselbe ist also:

$$(4) \qquad 2\pi R^2 g(s-\sigma) h\, dh \left\{1 - \frac{1}{2gh} \cdot \frac{\sigma}{s-\sigma} \cdot \frac{R^4}{r^4} \left(\frac{dh}{dt}\right)^2\right\}.$$

Ist ferner

l die Länge der Capillaren,

η der Reibungscoefficient der Flüssigkeit,

so ist die Reibungskraft in der ersteren

$$2\pi r l \eta \left[\frac{dv}{d\varrho}\right]_{\varrho=r} = -8\pi l \eta \frac{R^2}{r^2} \frac{dh}{dt}.$$

Die Arbeit derselben in der Zeit dt, der eine Verschiebung der Flüssigkeit um die Strecke $(R^2/r^2)dh$ entspricht, ist

$$(5) \qquad -8\pi l \eta \frac{R^4}{r^4} \frac{dh}{dt}\, dh.$$

Gleichsetzung der äquivalenten Ausdrücke (4) und (5) ergiebt:

$$(6) \qquad \frac{dh}{dt} = -\frac{g(s-\sigma)}{4 l \eta} \cdot \frac{r^4}{R^2} \cdot h \left\{1 - \frac{1}{2gh} \cdot \frac{\sigma}{s-\sigma} \cdot \frac{R^4}{r^4} \left(\frac{dh}{dt}\right)^2\right\}.$$ [1]

Zur Abkürzung setze ich

$$c = \frac{4 l \eta}{g(s-\sigma)} \cdot \frac{R^2}{r^4}$$

$$c_1 = \frac{1}{2g} \cdot \frac{\sigma}{s-\sigma} \cdot \frac{R^4}{r^4},$$

so wird die Gleichung (6):

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{h}{c} + \frac{c_1}{c}\left(\frac{dh}{dt}\right)^2$$

---

1) Dass der Factor $1/\sqrt[3]{2}$, den nach Hrn. Hagenbach das Correctionsglied in der Klammer noch haben sollte, auf einem Irrthum beruht, ist schon von Hrn. Finkener (vgl. Gartenmeister, Zeitschr. f. phys. Chem. **6.** p. 524. 1890) und Hrn. Wilberforce (Phil. Mag. (5) **31.** p. 407. 1891) bemerkt worden.

und ihr Integral

$$t = -c \log \text{nat} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4 c_1}{c^2} h} \right\} - c \sqrt{1 + \frac{4 c_1}{c^2} h} + \text{const.}$$

Unter Vernachlässigung des Quadrates des gegen 1 kleinen Gliedes $(4 c_1 / c^2) h$ folgt hieraus

$$\frac{t}{c} = -\log \text{nat}\, h - \frac{c_1 h}{c^2} + \text{const.} = -\log \text{nat}\, h \left(1 + \frac{c_1}{c^2} h\right) + \text{const.},$$

oder wenn $h = H$ für $t = 0$

$$h \left(1 + \frac{c_1}{c^2} h\right) = H \left(1 + \frac{c_1}{c^2} H\right) e^{-\frac{t}{c}} \tag{7}$$

und bei Berücksichtigung weiterer Glieder:

$$\left\{ \begin{aligned} & h \left(1 + \frac{c_1}{c^2} h - \frac{7}{2} \left(\frac{c_1}{c^2} h\right)^2 + \frac{25}{6} \left(\frac{c_1}{c^2} h\right)^3\right) \\ & \quad = H \left(1 + \frac{c_1}{c^2} H - \frac{7}{2} \left(\frac{c_1}{c^2} H\right)^2 + \frac{25}{6} \left(\frac{c_1}{c^2} H\right)^3\right) e^{-\frac{t}{c}}. \end{aligned} \right. \tag{7 a}$$

Sind h_1 und t_1, h_2 und t_2 zusammengehörige Werthe von h und t, so erhält man abgekürzt:

$$c = \frac{t_2 - t_1}{\log \text{nat}\, h_1 \left(1 + \frac{c_1}{c^2} h_1\right) - \log \text{nat}\, h_2 \left(1 + \frac{c_1}{c^2} h_2\right)}$$

oder

$$c' = 2{,}303 \,.\, c = \frac{t_2 - t_1}{\log h_1 \left(1 + \frac{c_1}{c^2} h_1\right) - \log h_2 \left(1 + \frac{c_1}{c^2} h_2\right)}.$$

Hat man eine grössere Anzahl zusammenhängender Werthepaare von h und t, so lässt sich durch geeignete Combination derselben, bez. nach der Methode der kleinsten Quadrate c berechnen. Die erstere Berechnungsweise gestattet gleichzeitig das Poiseuille'sche Gesetz, bez. die Richtigkeit der angewandten Correction zu prüfen.

In den Correctionsgliedern genügt natürlich ein Näherungswerth von c; c_1 ist leicht zu berechnen; die Werthe von σ wurden den Tabellen von Ramsay und Shields[1]) entnommen,

1) Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 433. 1893. Die Compressibilität der Flüssigkeiten durch den Quecksilberdruck ist zu vernachlässigen.

r wurde mit dem Mikroskop und R durch Auswägen der Röhren mit Quecksilber bestimmt, wobei zugleich das gute Kaliber der letzteren geprüft wurde.

Aus

$$c = \frac{4\,l\,\eta}{g\,(s-\sigma)} \cdot \frac{R^2}{r^4}$$

folgt, wenn man die Grössen ohne Index auf die Temperatur ϑ^0, mit Index 0 auf eine gewisse Normaltemperatur, etwa 0^0, bezieht und mit α die linearen Ausdehnungscoefficienten des Glases bezeichnet:

$$(8) \qquad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{c}{c_0} \cdot \frac{s-\sigma}{s_0-\sigma_0} \cdot \frac{1}{1+\alpha\,\vartheta} = \frac{c'}{c'_0} \cdot \frac{s-\sigma}{s_0-\sigma_0} \cdot \frac{1}{1+\alpha\,\vartheta}.$$

Die Methode gibt die relativen Werthe der Reibungscoefficienten bei verschiedenen Temperaturen; die Kenntniss des absoluten Werthes für *eine* Temperatur genügt dann zur Bestimmung der übrigen.

Da, wie schon bemerkt, in der Aetherröhre die genaue Bestimmung von h selbst auf Schwierigkeiten stiess, während die Unterschiede $H-h$ sehr scharf zu messen waren, wurde hier eine andere Berechnungsweise vorgezogen.

Aus (7) folgt:

$$(9) \qquad (H-h)\left(1+\frac{c_1}{c^2}\,h\right) = H\left(1-e^{-\frac{t}{c}}\right).$$

Mit Hülfe dieser Gleichung wurden aus den beobachteten Werthen von $H-h$ und t die Constanten H und c, für die Näherungswerthe leicht zu erhalten waren, nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet.

Es wird in diesem Falle

$$(8\,\text{a}) \qquad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{c}{c_0}\,\frac{s}{s_0}\,\frac{1}{1+\alpha\,\vartheta}.$$

4. Beobachtungen.

Als Beispiel seien zunächst zwei Beobachtungsreihen mit Benzol bei den Temperaturen 47^0 (Schwefelkohlenstoffdampf) und 185^0 (Anilindampf) angeführt.

In den Tabellen 1 und 2 bezeichnen:

ϑ die abgelesene Temperatur (ohne Thermometercorrection),

t die Zeit der Durchgänge der Quecksilberkuppe durch

den Faden des Kathetometerfernrohres von dem ersten ab gerechnet,

$2h$ den beobachteten Niveauunterschied des Quecksilbers in den beiden Schenkeln zur Zeit t,

$2h'$ die wegen der Ausflussgeschwindigkeit corrigirte, d. h. mit $1 + (c_1/c^2)h$ multiplicirten Werthe von $2h$,

$a = \frac{\lg h_1 - \lg h_2}{t_2 - t_1}$, bez. gleich den entsprechenden Werthen, berechnet aus der 2. und 6., 3. und 7., 4. und 8. Beobachtung,

a' dieselbe Grösse berechnet mit h' statt h, endlich ist

$k\eta = \frac{a'}{1 + \alpha\vartheta} \cdot \frac{s - \sigma}{s - \sigma_0} \cdot 10^{-3}$, wobei k eine nur von den Dimensionen des Gefässes abhängige Constante bezeichnet.

Tabelle 1.

Beobachtungen vom 3. April 1895.

	ϑ	t	$2h$	$2h'$	a	a'
		sec	mm	mm		
1		0	153,8	155,4	2423	2402
2	46,9°	70,0	143,8	145,2	2434	2414
3	46,9	147,3	133,8	135,0	2417	2402
4	47,0	229,1	123,8	124,8	2420	2405
5	46,95	317,2	113,8	114,6		
6	46,9	414,7	103,8	104,5		
7	46,95	521,0	93,8	94,4		
8	46,9	639,4	83,8	84,2		

$k\eta = 2{,}391.$

Tabelle 2.

Beobachtungen vom 8. Mai 1895.

	ϑ	t	$2h$	$2h'$	a	a'
		sec	mm	mm		
1		0	57,2	59,09	707,3	691,7
2	185,4°	59,2	47,2	48,49	704,2	691,5
3	185,4	93,9	42,2	43,27	702,3	690,0
4	185,3	132,2	37,2	38,05	698,3	687,5
5	185,4	176,5	32,2	32,83		
6	185,35	227,7	27,2	27,68		
7	185,4	289,7	22,2	22,52		
8	185,5	366,2	17,2	17,38		

$k\eta = 0{,}6760.$

Namentlich die zweite Reihe lässt deutlich erkennen, wie gut durch die angebrachte Correction der von der Ausströmungsgeschwindigkeit herrührenden Abweichung vom Poiseuille'schen Gesetze Rechnung getragen wird. Diese Correction erreicht hier ziemlich den grössten Betrag unter allen Beobachtungen und ändert den schliesslichen Werth von $k\eta$ um etwa 2 Proc.

Die folgenden Tabellen enthalten die Zusammenstellung der Ergebnisse sämmtlicher Beobachtungen, das Beobachtungsdatum, die mittlere corrigirte Temperatur ϑ und die erhaltenen Mittelwerthe von $k\eta$.

Die mit einem * bezeichneten Versuche bei Aether sind mit einer anderen Röhre, die leider zerbrach, beobachtet und auf gleichen Werth der Constanten k mit Hülfe eines mittleren Factors reducirt. Bei 130° zersprang durch einen unglücklichen Zufall auch die zweite Röhre, ohne dass eine Beobachtung bei dieser Temperatur gelungen war.

Tabelle 3.
Aethyläther.

	ϑ	$k\eta$
11./2.*	7,36°	1,455
27./3.	7,62	1,448
27./3.	8,37	1,409
16./3.	15,84	1,363
22./2.	16,84	1,328
18./3.	16,84	1,309
8./2.*	18,40	1,295
13./2.*	29,16	1,181
18./3.	30.56	1,163
16./3.	31,26	1,163
18./3.	47,08	1,003
19./2.*	47,10	1,006
18./3.	47,15	1,020
19./3.	63,52	0,886
19./3.	63,82	0,878
20./3.	78,47	0,779
20./3.	78,52	0,770
20./3.	78,72	0,770
19./3.	99,20	0,644
19./3.	100,40	0,642

Tabelle 4.
Benzol.

	ϑ	$k\eta$
5./4.	14,78°	3,799
2./4.	14,80	3,809
2./4.	14,83	3,780
2./4.	30,76	2,982
2./4.	30,83	2,966
3./4.	46,85	2,427
3./4.	46,85	2,391
3./4.	46,90	2,391
26./4.	78.45	1,708
26./4.	78,85	1,707
30./4.	99,77	1,410
30./4.	100,50	1,395
29./4.	131,50	1,054
29./4.	131,80	1,052
29./4.	131,92	1,050
9./5.	161,41	0,811
8./5.	185,23	0,676
8./5.	185,65	0,670

Bei Benzol stimmen die auf gleiche Temperatur reducirten Beobachtungen derselben Gruppe durchweg auf etwa 1 Proc. miteinander überein. Bei Aether sind aus schon erwähnten Gründen die Abweichungen etwas grösser und steigen bis auf 3 Proc.; doch dürften auch hier die Mittelwerthe auf etwa 1 Proc. genau sein.

5. Vergleichung mit anderen Beobachtungen.

Zur Zurückführung meiner Beobachtungen auf absolutes Maass benutze ich zunächst (später gedenke ich auch diese Bestimmungen selbst auszuführen) Messungen von Wijkander[1]), die sich sowohl auf Aether, wie auf Benzol erstrecken und bei ersterem das Temperaturintervall von 12° bis 30°, bei letzterem von 12° bis 60° umfassen. Für Benzol habe ich die Mittelwerthe aus zwei gut übereinstimmenden Reihen von Wijkander genommen, zwei andere zeigen erhebliche Abweichungen. Tabellen 5 und 6 enthalten die Werthe von $10^3\eta$ und $\lg 10^3\eta$ nach Wijkander, sowie die aus meinen Versuchen für die gleichen Temperaturen interpolirten Werthe von $\lg k\eta$, endlich in der letzten Spalte die Differenzen der beiden vorhergehenden, die constant sein sollen; die Abweichungen liegen in der That innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; die Mittelwerthe dienen zur Reduction meiner Beobachtungen auf absolutes Maass (C. G. S. Einheiten).

Tabelle 5.
Aethyläther.

ϑ	Wijkander		Heydweiller	Differenz
	$10^3 . \eta$	$\lg 10^3 . \eta$	$\lg k\eta$	
12°	2,78 [2])	0,4440	0,1424	0,3016
20	2,58	0,4116	0,1094	0,3022
25	2,45	0,3892	0,0893	0,2999
30	2,33	0,3674	0,0691	0,2983
			Mittel	0,3005

1) Wijkander, Beibl. 3. p. 8. 1879.

2) Zusatz bei der Correctur: Eigene Messungen haben inzwischen ergeben, dass diese Werthe im Verhältniss von 1,11 : 1 zu gross sind; danach sind die Zahlen in Tab. 7 zu corrigiren.

Tabelle 6.

Benzol.

ϑ	Wykander		Heydweiller	Differenz
	$10^3 . \eta$	$\lg 10^3 . \eta$	$\lg k \eta$	
12°	7,385	0,8684	0,5978	0,2706
20	6,495	0,8125	0,5449	0,2676
30	5,650	0,7520	0,4787	0,2733
40	4,945	0,6940	0,4242	0,2698
50	4,340	0,6375	0,3663	0,2712
90	3,890	0,5899	0,3196	0,2703
			Mittel	0,2705

Die Vergleichung mit den Beobachtungen von Pribram und Handl[1]) über den Temperatureinfluss ergiebt grössere Abweichungen, die aber wohl nicht in meinen Versuchen begründet sind, denn die graphische Darstellung der Zahlen von Pribram und Handl weist erhebliche Unregelmässigkeiten auf. Die Versuche von Rellstab[2]) ergeben den Temperatureinfluss bei Aether viel kleiner und können nicht richtig sein; wahrscheinlich war der Aether nicht rein.

Die absoluten Werthe für „schweres Benzol" wären nach W. König[4]) um 1,8 Proc. grösser, die für Aether nach W. König um 2,8 Proc., nach Sachs[4]) um 1,5 Proc., nach Gartenmeister[5]) um 6,5 Proc. kleiner. Die Unsicherheit ist also noch erheblich. Der ausführliche Bericht über die Versuche von Thorpe und Rodger ist mir noch nicht zugänglich, der Auszug[6]) enthält keine Beobachtungen.

6. Zusammenfassung und Ergebnisse.

Hr. Stoel hat in der Eingangs erwähnten Arbeit darauf aufmerksam gemacht, dass der Reibungscoefficient des Methylchlorids zwischen Siede- und kritischer Temperatur sich mit

1) Pribram und Handl, Wien. Ber. II. **78.** p. 113. 1878; **80.** p. 17. 1879.

2) Rellstab, vgl. Landolt und Börnstein, Tabellen p. 289. 1894.

3) W. König, Wied. Ann. **25.** p. 618. 1885.

4) Sachs, vgl. Landolt und Börnstein, l. c. p. 284.

5) Gartenmeister, Zfschr. f. physik. Chem. **6.** p. 524. 1890.

6) Thorpe und Rodger, Proc. Roy. Soc. London **55.** p. 148. 1894.

grosser Annäherung als Exponentialfunction der Temperatur darstellen lässt, also in der Form

$$\eta = Ce^{-\gamma\vartheta}, \tag{10}$$

wo C und γ zwei Constanten.

Indessen zeigen die beobachteten Werthe systematische Abweichungen von der Exponentialcurve; trägt man $\lg \eta$ als Function von ϑ auf, so erhält man eine Linie, die bei niederen Temperaturen convex, bei hohen concav gegen die Abscissenaxe gekrümmt ist; in dem breiten Gebiet des dazwischen liegenden Wendepunktes verläuft die Curve nahe geradlinig, sodass die Abweichungen der beobachteten Werthe von η von den nach Formel (10) berechneten 1 Proc. nicht übersteigen. Dieses Gebiet liegt etwa zwischen -14^0 und $+90^0$ oder zwischen den reducirten Temperaturen (nach van der Waals) 0,62 und 0,87.

Die convexe Krümmung der erwähnten Curve wird, wie zahlreiche Beobachtungen zeigen, für fast alle Flüssigkeiten unterhalb des Siedepunktes beträchtlich; die concave Krümmung in der Nähe der kritischen Temperatur findet sich auch bei Kohlensäure nach den Versuchen von Warburg und v. Babo. Endlich lassen meine Beobachtungen für Benzol und Aether den geradlinigen Verlauf in der Nähe des Wendepunktes erkennen, und zwar liegt derselbe hier zwischen nahe denselben Grenzen der reducirten Temperatur, wie beim Methylchlorid, nämlich etwa zwischen den Temperaturen $+78^0$ und $+186^0$ für Benzol und $+17^0$ und 100^0 für Aether, entsprechend den reducirten Temperaturen 0,62 und 0,82 bez. 0,62 und 0,80; wahrscheinlich liegt die obere Grenze noch höher, indessen reichen die Beobachtungen nicht weiter.

Die Tabellen 7 und 8 erläutern dieses Verhalten; sie geben die aus nahe zusammenliegenden Beobachtungen der Tabellen 3 und 4 erhaltenen Mittelwerthe von ϑ und $k\eta$, ferner die nach p. 372 und 373 berechneten Werthe von $10^3\eta$ und $\log 10^3\eta$ in C. G. S. Einheiten, endlich die nach der linearen Formel berechneten Werthe von $\log 10^3\eta$, sowie ihre Differenzen gegen die Werthe der vorhergehenden Spalte.

Tabelle 7.

Aethyläther.

$\lg 10^3 \eta = 0{,}4200 - 0{,}003760\,(\vartheta - 17^0)$ zwischen $+ 17^0$ und $+ 100^0$

ϑ	$k\,\eta$	$10^3 . \eta$	$\lg 10^3 . \eta$		Differenz
			beobachtet	berechnet	beob.-ber.
7,8°	1,437	2,871	0,4580	(0,4545)	0,00
17,0	1,323	2,643	0,4221	0,4200	+ 21
30,3	1,169	2,335	0,3683	0,3700	− 17
47,1	1,010	2,017	0,3048	0,3068	− 20
63,7	0,882	1,762	0,2460	0,2444	+ 16
78,6	0,773	1,544	0,1887	0,1885	+ 2
99,8	0,643	1,284	0,1087	0,1086	± 0

Tabelle 8.

Benzol.

$\lg 10^3 \eta = 0{,}5016 - 0{,}003813\,(\vartheta - 78^0)$ zwischen $+ 78^0$ und $+ 186^0$.

ϑ	$k\,\eta$	$10^3 . \eta$	$\lg 10^3 \eta$		Differenz
			beobachtet	berechnet	beob.-ber.
14,8	3,796	7,080	0,8500		0,00
30,8	2,974	5,544	0,7439		
46,9	2,403	4,479	0,6512		
78,6	1,707	3,182	0,5027	0,4993	+ 34
100,1	1,402	2,614	0,4172	0,4173	− 1
131,7	1,052	1,961	0,2925	0,2968	− 43
161,4	0,811	1,512	0,1797	0,1836	− 39
185,4	0,670	1,250	0,0968	0,0921	+ 47

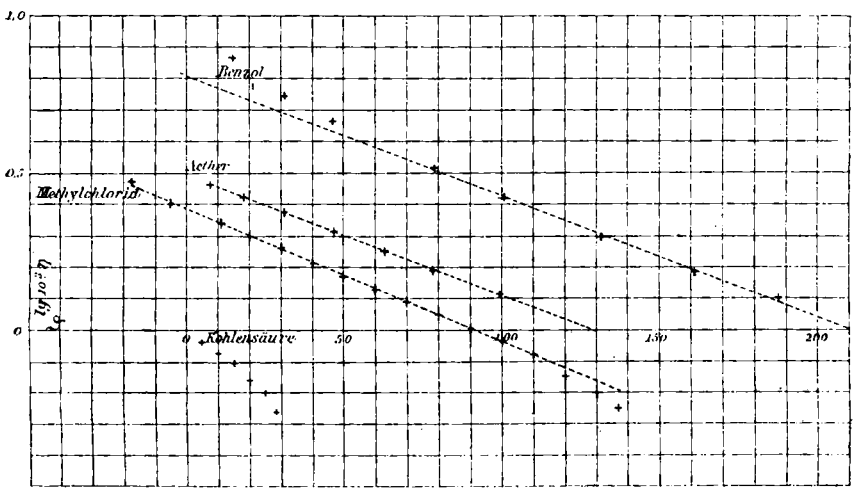

Fig. 3.

Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung der Resultate, und zwar $\log 10^3 \eta$ als Function von ϑ; die berechneten Geraden sind punktirt eingezeichnet und die Beobachtungen von Stoel und de Haas über Methylchlorid, von Warburg und v. Babo über Kohlensäure beigefügt.

Es ist bemerkenswerth, dass erstens die Neigung des geradlinigen Theiles der Curve gegen die Abscissenaxe für alle drei untersuchten Stoffe nahe gleich ist, und dass zweitens an der oberen Grenze des erwähnten Intervalles, nämlich für die reducirte Temperatur 0,865 der Reibungscoefficient für alle drei einen ungefähr gleichen, nahe bei 10^{-3} liegenden Werth erhält.

Man kann nämlich setzen:

$$10^3 \eta = e^{\gamma \tau}, \tag{11}$$

worin

für Methylchlorid $\gamma = 2{,}303 \,.\, 0{,}003895 = 0{,}00897$; $\tau = 0{,}868\, T_k - T$
„ Aethyläther $\gamma = 2{,}303 \,.\, 0{,}003760 = 0{,}00866$; $\tau = 0{,}861\, T_k - T$
„ Benzol $\gamma = 2{,}303 \,.\, 0{,}003813 = 0{,}00878$; $\tau = 0{,}859\, T_k - T$
(T die absolute, T_k die kritische Temperatur).

Die Gleichung stellt die Reibungscoefficienten mit einer Annäherung von ± 1 Proc. innerhalb des Intervalles von $\tau = 0$ bis etwa $\tau = 0{,}24\, T_k$ dar.

Dabei ist zu bemerken, dass die absoluten Werthe von η noch um mehrere Procente und ebenso die Temperatur $\tau = 0$ um mehrere Grade unsicher sind.

Die Constante γ hat eine einfache Bedeutung, sie ist gleich dem relativen Temperaturcoefficienten

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{d\vartheta}$$

in dem betreffenden Intervalle.

Es wird die Aufgabe weiterer Versuche sein zu entscheiden, ob diese Uebereinstimmung in dem Verhalten der drei untersuchten Körper zufällig, oder eine allgemeinere Eigenschaft der Flüssigkeiten ist, und ob die nach Ramsay und Shields „associirenden" Körper (die Alkohole, Säuren, Wasser) vielleicht auch hier eine Ausnahme bilden.

Strassburg, Physik. Institut, Mai 1895.