6. Über die
*Anomalie des Reibungskoeffizienten bei anisotropen
 Flüssigkeiten;*
 von R. Schachenmeier.

Trägt man den Reibungskoeffizienten einer anisotropen Flüssigkeit als Ordinate, die Temperatur als Abszisse eines Koordinatensystems auf, so zeigt die entstehende Kurve eine charakteristische Spitze derart, daß der Reibungskoeffizient bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur von beiden Seiten her rasch ansteigt.¹⁾

Eine exakte Theorie dieser Erscheinung läßt sich aufbauen auf der O. Lehmannschen Annahme, daß der isotropen Modifikation sowohl als der anisotropen je eine besondere Molekülart zugehöre, und daß in der Nähe der Umwandlungstemperatur schon Moleküle der anderen Modifikation zugegen seien.²⁾ Die chemische Analyse unterscheidet nicht zwischen den beiden Molekülarten. Das Mengenverhältnis der chemischen Elemente ist also in beiden dasselbe. Ferner gelingt es nicht, die beiden Molekülarten voneinander zu trennen (bei Temperaturen unterhalb oder oberhalb des Umwandlungspunktes). Die Substanz kann nicht in zwei mechanisch voneinander trennbare Bestandteile zerlegt werden, so daß jeder derselben nur eine Molekülart enthielte. Mit dem Auftreten der einen ist

1) Dieselbe Anomalie tritt bei Emulsionen auf in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur. Die im folgenden entwickelten Methoden führen ohne weiteres auch zur Theorie dieser Erscheinung, wobei das System als zwei Komponenten in zwei Phasen zu behandeln ist. Die Zeitumstände gestatten mir nicht, den hierüber geplanten Teil der Abhandlung druckfertig zu machen.

2) Es kann sich beispielsweise um sehr lockere physikalische Bindungen handeln, die nach chemischen Methoden nicht nachweisbar sind. Spezielle Annahmen hierüber sind belanglos. Wesentlich für das Folgende ist bloß, daß das vorliegende System eine Komponente in einer Phase vorstellt.

vielmehr auch das Vorhandensein der anderen notwendig verknüpft. Daraus folgt, daß das betrachtete System im Sinne der Gibbsschen Phasenlehre eine aus nur einer unabhängigen Komponente gebildete Phase darstellt.

Bei den Reibungsversuchen strömt die anisotrope Flüssigkeit durch eine Kapillare. Die fragliche Anomalie ist im Poisseuilleschen Strömungszustand am auffallendsten. Wir beschränken uns daher auf diesen allein. Fällt die x -Achse des Koordinatensystems x, y, z mit der Längsachse der Kapillare zusammen, sind ferner u, v, w die Geschwindigkeitskomponenten der Strömung, so ist

$$(1) \quad u \neq 0, \quad v = 0, \quad w = 0.$$

Hat die Kapillare kreisförmigen Querschnitt, so ist der Strömungszustand auf konaxialen Zylindern derselbe. Wir brauchen also nur den Vorgang in der x, y -Ebene zu berechnen (woraus der gesamte Vorgang durch Rotieren um die x -Achse erhalten wird). Für die sechs Komponenten der an irgend einem Volumelement (dessen eine Begrenzungsfläche in die x, y -Ebene fällt) angreifenden Spannungstensors gilt:

$$(2) \quad X_x = p, \quad Y_y = Z_z = 0, \quad Y_z = Z_x = 0, \quad X_y \neq 0,$$

wo p der in der Längsrichtung wirkende Druck ist, ebenso für die Deformationsgrößen

$$(3) \quad x_x = y_y = z_z = 0, \quad y_z = z_x = 0, \quad x_y \neq 0.$$

Wir führen nun die für das Folgende wesentliche Hypothese ein, daß der thermodynamische Zustand des Volumelementes beeinflusst wird durch die Schubspannung X_y . Diese Annahme erscheint auch aus molekulartheoretischen Gründen plausibel. Denn wenn die Schubspannung X_y variiert, z. B. vergrößert wird, so wird der Wärmebewegung der Moleküle eine Zusatzkomponente in der Richtung der Strömung erteilt. Die empfangene Bewegungsenergie der Moleküle wird alsdann beim Zusammenstoß mit derjenigen der anisotropen Modifikation zu deren Zerlegung in Moleküle der isotropen Modifikation verbraucht.¹⁾

1) Da es sich wohl um einen Dissoziationsvorgang handelt.

Der thermodynamische Zustand des Volumelementes hängt also ab von den Parametern¹⁾

$$(4) \quad X_y, x_y, T, \mu,$$

wobei $\mu = n_2/n_1$ das Verhältnis der Molekülzahlen n_1, n_2 der beiden vorhandenen Arten von Molekülen ist.²⁾ Wir setzen zur Abkürzung

$$(5) \quad X_y = \xi, \quad x_y = \eta,$$

also statt (4):

$$(6) \quad \xi, \eta, T, \mu.$$

Da das vorliegende System eine Komponente in einer Phase vorstellt, so sind nach der Phasenregel zwei von den Parametern (6) willkürlich. Sind ihre Werte beliebig vorge-schrieben, so ist der ganze thermodynamische Zustand ein-deutig festgelegt.

Seien also x, y irgend zwei derselben. Da das vorge-legte System zweiparametrig ist, so besteht die Formel³⁾

$$7) \quad X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} = T \left\{ \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right)_x \right\},$$

wenn die bei irgend einer Zustandsänderung aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge

$$(8) \quad dQ = X dx + Y dy$$

ist. Setzen wir

$$(9) \quad x = T, \quad y = \xi,$$

so folgt aus (7) und (8), wenn $dQ = 0$:

$$(10) \quad dT = - \frac{T \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_\xi}{X} d\xi.$$

1) Das Volumen des Elementes wird bei der Strömung überhaupt nicht geändert. Der hydrostatische Druck ist ebenfalls bei allen Volum-elementen unveränderlich. Also kommen Druck und Volumen als thermo-dynamische Parameter nicht in Betracht.

2) n_1 ist sehr groß gegen n_2 , so daß

$$d\mu = \frac{dn_2}{n_1} - \frac{n_2}{n_1^2} dn_1 = \frac{dn_2}{n_1}.$$

3) Vgl. z. B. Chwolson's Lehrb. d. Phys. 2.

Dabei ist X die spezifische Wärme der Substanz bei konstanter Schubspannung $X_y = \xi$. Nun ist ferner $(\partial \eta / \partial T)_\xi = 0$, da bei einer Temperaturänderung in Flüssigkeiten keine Winkeländerungen am Volumelement auftreten. Also ist $dT = 0$. $dQ = 0$ heißt ferner, daß der Vorgang adiabatish ist. Somit verläuft eine adiabatishche Änderung der Schubkraft $\xi = X_y$ auch isotherm. Dagegen bewirkt sie eine Änderung des „Dissoziationsgrades“ μ , wie sich aus dem thermodynamischen Potential Φ ergibt.

Wir definieren¹⁾

$$(11) \quad \Phi = S - \frac{U + \xi \eta}{T},$$

worin S Entropie und U innere Energie des Systems bedeuten. Das Zeichen δ soll irgend eine virtuelle Variation des Dissoziationsgrades μ bei konstanter Temperatur T und Schubspannung ξ bedeuten, dagegen des Zeichen d eine wirklich vorgenommene Veränderung, die zu einem dem ersten unendlich benachbarten Gleichgewichtszustand führt. Dann muß

$$(12) \quad \delta d\Phi = 0$$

sein²⁾, und diese Bedingung läßt sich umrechnen³⁾ in

$$(13) \quad \frac{\delta Q}{T^2} dT - \frac{\delta \eta}{T} d\xi + d\mu \cdot 2 \delta \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = 0,$$

wobei δQ die bei der virtuellen Zustandsänderung δ dem System zugeführte Wärme und $\delta \eta$, $\delta(\partial \Phi / \partial \mu)$ die dabei auftretenden Änderungen der Größe $\eta = x_y$ (d. h. Winkeländerung) bzw. $\partial \Phi / \partial \mu$ sind. Da der Vorgang adiabatish, also auch isotherm verlaufen soll, so ist $dT = 0$ und⁴⁾

1) Im Anschluß an die Plancksche Darstellung, M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 2. Aufl.

2) M. Planck, l. c., p. 189.

3) M. Planck, l. c., p. 190. Man hat zu berücksichtigen, daß $dn_1 + dn_2 = 0$, also

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dn_2 = 2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dn_1,$$

und ferner, daß nach p. 3, Anm. 2)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_2 = \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} d\mu \text{ ist.}$$

4) Das Zeichen $(\partial \Phi / \partial \mu)_{\xi, T}$ bedeutet, daß bei der Differentiation nach μ die Parameter ξ , T konstant gehalten werden. Analog sind in Formel (15) usw. die Zeichen $(\partial \Phi / \partial T)_{\eta, \mu}$, $\dots$ $(\partial \xi / \partial \eta)_{T, \mu}$, $\dots$ definiert.

$$(14) \quad d\xi = T \frac{2\delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{\xi, T}}{\delta \eta} d\mu = 2T \cdot a \cdot d\mu.$$

Es möge jetzt δ' eine Variation bei konstanter Temperatur T und Deformationsgröße $\eta = x_y$ bedeuten; ferner mögen bei der Variation d als äußere Parameter nicht mehr T, ξ sondern T, η gewählt werden. Dann ist

$$(15) \quad d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{\eta, \mu} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right)_{T, \mu} d\eta + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, \eta} d\mu.$$

Da ferner nach (11), weil $dU = T dS - \xi d\eta$,

$$(16) \quad d\Phi = -\frac{\eta}{T} d\xi + \frac{U + \xi \eta}{T^2} dT,$$

so ist

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right)_{T, \mu} = -\frac{\eta}{T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right)_{T, \mu}, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{\eta, \mu} = \frac{U + \xi \eta}{T^2} - \frac{\eta}{T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\eta, \mu}.$$

Also gilt

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} d\Phi &= \left\{ \frac{U + \xi \eta}{T^2} - \frac{\eta}{T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\eta, \mu} \right\} dT \\ &\quad - \frac{\eta}{T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right)_{T, \mu} d\eta + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, \eta} d\mu. \end{aligned} \right.$$

Die Bedingung $\delta' d\Phi = 0$ ergibt hieraus (weil bei unserem isothermem Vorgang $dT = 0$):

$$(19) \quad -\frac{\eta}{T} \delta' \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right)_{T, \mu} \cdot d\eta + 2 \delta' \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, \eta} d\mu = 0,$$

also

$$(20) \quad d\eta = T \frac{2\delta' \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{\eta, T}}{\eta \delta' \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right)_{T, \mu}} d\mu = 2Tb \cdot d\mu.$$

Aus (20) und (14) zusammen folgt

$$(21) \quad d\xi = \frac{b}{a} d\eta = \lambda d\eta.$$

Wird infolge der Strömung die Schubkraft $X_y = \xi$ geändert, so ändert sich also nach (14) auch das Zahlenverhältnis der beiden Molekülarten. Diese Änderung bewirkt ihrerseits nach (20) wieder eine Änderung der Deformation

$x_y = \eta$. Nehmen wir nun an, es sei auf irgend eine Art bewirkt, daß bei der Strömung keinerlei Änderung des Dissoziationsgrades eintrete. Dann ist die Schubkraft ohne thermodynamische Bedeutung und rein nach den Regeln der Hydrodynamik zu berechnen. Lassen wir andererseits auch molekulare Veränderungen zu, so ist die Schubkraft auch thermodynamischer Parameter. Die wirklich eintretende Strömung ist somit eine Superposition aus zwei Bewegungen. Bei der einen finden keinerlei thermodynamische Vorgänge statt, wohl aber bei der anderen.

Seien die Spannungskomponenten der ersten Art bezeichnet mit

$$(22) \quad X'_x, X'_y, X'_z, Y'_y, Y'_z, Z'_z,$$

die der zweiten mit

$$(23) \quad X''_x, X''_y, X''_z, Y''_y, Y''_z, Z''_z,$$

dann sind

$$(24) \quad \begin{cases} X_x = X'_x + X''_x, & X_y = X'_y + X''_y, & X_z = X'_z + X''_z, \\ Y_y = Y'_y + Y''_y, & Y_z = Y'_z + Y''_z, & Z_z = Z'_z + Z''_z, \end{cases}$$

die Spannungen bei der wirklich stattfindenden Strömung. Es sei p der in der Längsrichtung der Kapillare wirkende Druck und ν der Reibungskoeffizient, wie er in der Hydrodynamik zäher Flüssigkeiten definiert wird. Dann folgt aus den hydrodynamischen Formeln

$$(25) \quad X'_x = p, \quad X'_y = \nu x_y, \quad X'_z = 0, \quad Y'_y = 0, \quad Y'_z = 0, \quad Z'_z = 0.$$

Ferner ist nach (21), wenn die Schubspannungen genügend klein sind,

$$(26) \quad X''_y = \lambda x_y.$$

Andere thermodynamische Parameter kommen bei der fraglichen Strömung nicht in Betracht, es ist

$$(27) \quad X''_x = X''_z = Y''_y = Y''_z = Z''_z = 0.$$

Nach (24) ist nunmehr

$$(28) \quad X_x = p, \quad X = (\nu + \lambda) x_y, \quad X_z = Y_y = Y = Z_z = 0.$$

Beim Poisseuilleschen Strömungszustand wirken keine äußeren Kräfte, außerdem ist die Strömung stationär. Daher folgt die Bewegungsgleichung aus der Bedingung

$$(29) \quad \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = 0.$$

Sind u, v, w die Geschwindigkeitskomponenten der Strömung, dann ist (da $v = w = 0$)

$$(30) \quad x_y = \frac{\partial u}{\partial y},$$

also wegen (29) (28)

$$(31) \quad \frac{\partial p}{\partial x} + (v + \lambda) \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0,$$

oder, wenn

$$(32) \quad v + \lambda = \zeta,$$

$$(33) \quad \frac{\partial p}{\partial x} + \zeta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0.$$

Die Größe ζ wird demnach bei den Reibungsversuchen als Reibungskoeffizient gemessen. Weicht die Temperatur so weit von der Umwandlungstemperatur ab, daß nur noch eine Molekulart vorhanden ist, so sind auch keine thermodynamischen Umsetzungen mehr möglich. Nach p. 574 wird alsdann der Reibungskoeffizient ν gefunden. In der Nähe der Umwandlungstemperatur erfährt die innere Reibung also das Zusatzglied λ : Der Reibungskoeffizient wächst an, wenn man sich von höheren oder tieferen Temperaturen her dem Umwandlungspunkt nähert. Dies ist der eingangs besprochene experimentelle Befund.

Es mögen zu den in der Nähe des Umwandlungspunktes gelegenen Temperaturen

$$(34) \quad T_1, T_2, T_3$$

die Werte

$$(35) \quad \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3,$$

von λ ferner ξ_1, ξ_2, ξ_3 ,

von $\xi = X_y$ und

$$(36) \quad \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$$

von ζ gehören. Ferner sei

$$(37) \quad \begin{cases} A_1 \lambda = \lambda_2 - \lambda_1, & A_2 \lambda = \lambda_3 - \lambda_2, & A_1 \zeta = \zeta_2 - \zeta_1, & A_2 \zeta = \zeta_3 - \zeta_2, \\ & & A_1 \xi = \xi_2 - \xi_1, & A_1 \xi = \xi_3 - \xi_2. \end{cases}$$

Soll bei diesen verschiedenen Temperaturen ein und derselbe Strömungszustand herrschen, so muß wegen (28):

$$(38) \quad \xi_1 = (\nu + \lambda_1) x_y, \quad \xi_2 = (\nu + \lambda_2) x_y, \quad \xi_3 = (\nu + \lambda_3) x_y,$$

also

$$(39) \quad A_2 \xi : A_1 \xi = A_2 \zeta : A_1 \zeta$$

sein.

Ist das Intervall $T_3 - T_1$ genügend klein, so folgt ferner aus (14):

$$(40) \quad A_2 \xi : A_1 \xi = (T_3 \mu_3 - T_2 \mu_2) : (T_2 \mu_2 - T_1 \mu_1).$$

Wegen (40) und (39) ist somit

$$(41) \quad A_2 \zeta : A_1 \zeta = (T_3 \mu_3 - T_2 \mu_2) : (T_2 \mu_2 - T_1 \mu_1).$$

Ist die Abhängigkeit zwischen innerer Reibung ζ und Temperatur experimentell bestimmt, so läßt sich mit Hilfe dieser Proportion punktweise die Kurve konstruieren¹⁾, welche den „Dissoziationsgrad“ μ als Funktion der Temperatur darstellt. Es ist also ein Prinzip gegeben, um aus Reibungsmessungen Aufschluß über den molekularen Zustand der kristallinen Flüssigkeit zu gewinnen.

1) Falls zwei Punkte derselben gegeben sind, z. B. bei großer Entfernung von der Umwandlungstemperatur.

(Eingegangen 23. November 1914.)