**7. Experimentelle Bestimmung
der Oberflächenspannung flüssiger Luft;
von Leo Grunmach.**

(Aus den Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Berlin,
mitgeteilt vom Verfasser.)¹⁾

In einer früheren Abhandlung, welche der Akademie vorgelegt worden ist²⁾, habe ich gezeigt, in welcher Weise man die Oberflächenspannung condensirter Gase bei Anwendung der Capillarwellenmethode bequem und sicher messen kann, und sie auch bereits für einige condensirte Gase bestimmt. Inzwischen habe ich meine Untersuchungen auf andere condensirte Gase ausgedehnt, insbesondere zahlreiche Messungen an flüssiger Luft ausgeführt, deren Mittheilung den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes bilden soll.³⁾

Die Versuchsanordnung und Beobachtungsmethode war dieselbe wie bei meinen früheren Versuchen.⁴⁾ Die flüssige Luft wurde unmittelbar vor dem Beginn der Messungen aus den zur Aufbewahrung dienenden doppelwandigen versilberten Dewar'schen Sammelgefäßen durch Filter in ebensolche halbkugelförmige Dewar'sche Gefäße hineinfltrirt. Diese ruhten möglichst erschütterungsfrei auf einem Dreifusse, welcher durch einen in der Grundplatte des Stimmgabelstativs befindlichen kreisförmigen Ausschnitt hindurchragend, also *unabhängig vom Stimmgabelstativ*, fest aufgestellt war. Die Gefäße sind ebenso wie die Stimmgabelspitzen auf das Sorgfältigste rein zu halten.

1) L. Grunmach, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Gesamtsitzung vom 25. Juli 1901. p. 914.

2) L. Grunmach, l. c. p. 829. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 367. 1901.

3) Diese Versuche sind von mir ausgeführt worden in der „Centralstelle für wissenschaftliche und technische Untersuchungen“ zu Neubabelsberg. Ich benutze gern die Gelegenheit, dem ersten Director derselben, Hrn. Prof. Dr. Will, für das gefällige Entgegenkommen, mit welchem er mir das Laboratorium dieses Instituts für meine Versuche zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

4) L. Grunmach, l. c. p. 832. 1900; ferner Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. Nr. 1. p. 17. 1899; Ann. d. Phys. 3. p. 660. 1900.

Da die flüssige Luft sich in ihrer chemischen Zusammensetzung bekanntlich mit der Zeit stark ändert und zwar bei offenem Stehen wegen des leichteren und schnelleren Verdampfens des Stickstoffs immer sauerstoffreicher wird, so wurde, um einen etwaigen Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Oberflächenspannung festzustellen, mit flüssiger Luft von verschiedenem Sauerstoffgehalt gearbeitet und letzterer bei jeder Beobachtungsreihe auf gasanalytischem Wege bestimmt. Diese Bestimmungen geschahen nach einer von Hrn. W. Hempel¹⁾ ausgebildeten Absorptionsmethode, welche auf der Thatsache beruht, dass eine rasche und vollständige Sauerstoffabsorption stattfindet, ohne dass nebenbei irgend welche andere Gasentwicklung erfolgt, wenn man das Sauerstoffgas mit metallischem Kupfer (in Form von Drahtbündeln oder kleinen Röllchen von Drahtnetz) und einer Lösung zusammenbringt, welche zu gleichen Teilen aus einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und einer einfach verdünnten Ammoniaklösung vom specifischen Gewicht 0,93 besteht. Eine kleine Probe der zu untersuchenden flüssigen Luft wurde mittels eines Löffelchens möglichst rasch unter eine in einem grossen Wasserbehälter befindliche mit Wasser gefüllte Glasglocke gebracht, wo sie natürlich sofort verdampfte. Nachdem sie die Temperatur der umgebenden Wassermasse angenommen, wurde mittels einer Winkler'schen Gasbürette ein genau abgemessenes Volumen dieser Luft (am bequemsten 100 ccm) in die das Reagens enthaltende Absorptionspipette geleitet, wo sie etwa 5 Minuten verblieb. Nach dieser Zeit ist eine vollständige Absorption des Sauerstoffs erfolgt, und man bestimmt den Sauerstoffgehalt aus dem Volumen des übriggebliebenen in die Gasbürette zurückgeleiteten Stickstoffs.²⁾

Bezüglich der Erregung der Capillarwellen auf flüssiger Luft möchte ich besonders darauf aufmerksam machen, dass man, um stets sicher messbare Capillarwellen zu erhalten, die Stimmgabelspitzen *nicht tief, sondern nur eben in die Flüssigkeit*

1) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, III. Aufl. p. 143. 1900.

2) Die Mehrzahl der Sauerstoffbestimmungen war Hr. Dr. Helmuth v. Öttingen so gefällig auszuführen. Ich spreche ihm, sowie Hrn. Dr. Knüpfen, für die mir gewährte Unterstützung meinen besten Dank aus.

eintauchen lassen und die Stimmgabel nur durch sanftes Anschlagen erregen darf; dann, aber auch nur dann, treten sie mit einer Schärfe und Constanz auf, wie man sie schöner kaum bei reinem Quecksilber erhält. Bei tieferem Eintauchen dagegen treten, auch ohne besondere Erregung der Stimmgabel, merkwürdige Bewegungen der Flüssigkeitsoberfläche auf, welche die Ausbildung feststehender Interferenzwellen stören, sodass man letztere wohl durch eine photographische Momentaufnahme fixiren, aber nur sehr unsicher mit dem Mikromettermikroskop messend verfolgen kann.

Es sollen die Ergebnisse von acht Beobachtungsreihen, die mit flüssiger Luft von verschiedenem Sauerstoffgehalt angestellt worden sind, mitgeteilt werden. Während einer jeden Messungsreihe wurde eine Probe der jeweilig untersuchten flüssigen Luft entnommen und deren Sauerstoffgehalt gasanalytisch ermittelt. Vor und nach jeder Beobachtungsreihe der Wellenlängen wurde mit dem Mikromettermikroskop die Entfernung der Stimmgabelspitzen ausgemessen und diese andererseits mittels des Horizontalcomparators auf das Genaueste zu 2,0402 cm bestimmt. Die Siedetemperatur der flüssigen Luft wurde mittels des der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gehörigen, von C. Richter in Berlin aus Jenaer Glas 59^{III} verfertigten Petroleumäther-Thermometers Nr. 39 gemessen und im Mittel $-190,3^{\circ}$ C. gefunden. Die Oberflächenspannung α berechnet sich aus der Gleichung

$$\alpha = \frac{n^2 \lambda^3 \sigma}{2 \pi},$$

in welcher λ die Wellenlänge, σ die Dichte und n die Schwingungszahl bedeutet, und zwar in Dynen pro cm, wenn λ in cm gegeben ist. Für die benutzte Stimmgabel P. T. R. II. 38 ist nach der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Prüfung

$$n_t = 253,13 - 0,025 (t - 19,1^{\circ}).$$

Dichtebestimmungen habe ich an drei Proben flüssiger Luft mittels der Mohr'schen Waage ausgeführt und gefunden

1. für frisch hergestellte flüssige Luft vom Sauerstoffgehalt 49,9 Proc. die Dichte 0,984,

2. für flüssige Luft, die einige Stunden offen gestanden, vom Sauerstoffgehalt 60,2 Proc. die Dichte 1,015,

3. für flüssige Luft, durch die 1 Stunde lang Druckluft hindurchgejagt worden war, vom Sauerstoffgehalt 67,6 Proc. die Dichte 1,042.¹⁾

Ich gehe nunmehr zur Mitteilung der Beobachtungen der einzelnen Versuchsreihen I—VIII über (vgl. die Tabelle auf folgender Seite).

Der Barometerstand und die relative Feuchtigkeit waren im Mittel bei den Versuchsreihen

I—IV:	V—VI:	VII—VIII:
763,2 mm und 27 Proc.	763,5 mm und 31 Proc.	762,4 mm und 40 Proc.

Ordnet man die spezifischen Cohäsionen und die Oberflächenspannungen nach dem Sauerstoffgehalt der flüssigen Luft, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Sauerstoff- gehalt	Specifische Cohäsion $\alpha^2 = \frac{n^2 \lambda^3}{\pi}$	Oberflächen- spannung $\alpha = \frac{\alpha^2}{2} \sigma$	Temperatur
49,9 Proc.	23,60	11,61 Dynen/cm	−190,3° C.
63,9	23,12	11,89	−190,3
65,3	23,30	12,05	−190,3
66,8	22,92	11,90	−190,3
67,6	22,86	11,91	−190,3
74,4	22,94	12,23	−190,3
76,45	23,30	12,51	−190,3
76,7	23,50	12,63	−190,3

Demgemäss scheint die spezifische Cohäsion der flüssigen Luft innerhalb der beobachteten Grenzen unabhängig von deren

1) Diese Werte stimmen verhältnismässig gut überein mit Dichtebestimmungen der Herren A. Ladenburg und C. Krügel (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. (I) 32. p. 46. 1899), welche für

flüssige Luft vom Sauerstoffgehalt 53,83 Proc. die Dichte 0,9951

„ „ „ „ 64,2 „ „ „ 1,029

„ „ „ „ 93,6 „ „ „ 1,112

gefunden haben. Für die sauerstoffreichere (mehr als 67,6 Proc. Sauerstoff enthaltende) flüssige Luft habe ich diese Zahlen in Verbindung mit den meinigen zur Berechnung der Dichte verwertet.

Temperatur der flüssigen Luft: $-190,8^{\circ}\text{C}$.

Nr. der Versuchsreihe	Sauerstoffgehalt in Procenten der flüssigen Luft	Dichte σ	Spitzenentfernung in Mikroparties	Mittlere halbe Wellenlänge $\lambda/2$ in Mikroparties	Mittlere Temperatur t der Stimmgabel in $^{\circ}\text{C}$.	Schwingungszahl n , der Stimmgabel bei der Temperatur t	Spec. Cohäsion der flüssigen Luft $a^2 = \frac{n^2 \lambda^3}{\pi}$	Oberflächenspannung der flüssigen Luft $\alpha = \frac{a^2 \sigma}{2}$ in Dynen/cm	Bemerkungen über die Herstellung der flüssigen Luft
I.	69,9	1,028	1470,9	37,6	24	253,01	23,12	11,89	Die Luft war Tags vorher verflüssigt und in einer Dewar'schen Flasche aufbewahrt worden.
II.	66,8	1,039	1467,45	37,4	23	253,03	22,92	11,90	Die Luft war Tags vorher verflüssigt und in einer Dewar'schen Flasche aufbewahrt worden.
III.	74,4	1,066	1471,1	37,5	22	253,06	22,94	12,23	Die Luft war Tags vorher verflüssigt und in einer Dewar'schen Flasche aufbewahrt worden.
IV.	76,7	1,075	1465,0	37,65	23,05	253,04	23,50	12,63	Die Luft war Tags vorher verflüssigt und in einer Dewar'schen Flasche aufbewahrt worden.
V.	65,3	1,034	1463,5	37,5	20,8	253,09	23,30	12,05	Die Luft war 2 Tage vor den Beobachtungen verflüssigt und in einer Dewar'schen Flasche mit einem Hals aufbewahrt worden.
VI.	76,45	1,074	1461,7	37,45	20,6	253,09	23,30	12,51	Wie vorher; nur wurde die flüssige Luft vor den Messungen in eine weite Porzellanschale gegossen und blieb in derselben, um den Stickstoff schneller fortzuschaffen, etwa eine halbe Stunde offen stehen. Vor der Messung wurde sie natürlich, wie immer, filtrirt.
VII.	49,9	0,984	1445,5	37,2	21,7	253,06	23,60	11,61	Die flüssige Luft war unmittelbar vor Beginn der Messungen hergestellt worden.
VIII.	67,6	1,042	1449,1	36,9	22,7	253,04	22,86	11,91	Die flüssige Luft war einige Stunden vor Beginn der Messungen hergestellt worden. Um sie schneller vom Stickstoff zu befreien, wurde Druckluft etwa eine Stunde lang durch die flüssige Luft hindurchgejagt.

Sauerstoffgehalt zu sein und im Mittel den Wert 23,2 zu besitzen, welcher sich als Mittel aus den vorstehenden Werten ergibt; naturgemäss muss dann die Oberflächenspannung der flüssigen Luft mit wachsendem Sauerstoffgehalt zunehmen, wie auch aus der Zusammenstellung ersichtlich ist.¹⁾

1) Während der Drucklegung dieses Aufsatzes finde ich in der Literatur, dass Hr. James Dewar aus Messungen capillarer Steighöhen (Nature Nr. 1653. p. 243. 1901) für das Verhältnis der Oberflächenspannungen des Wassers und der flüssigen Luft den Wert 15,2 : 2 ermittelt, ferner dass Hr. Carl Forsch (Physikal. Zeitschr. Nr. 15. p. 177. 1900) als vorläufigen Wert der Oberflächenspannung flüssiger Luft von der Dichte 1,1 (ebenefalls nach Messungen capillarer Steighöhen) 1,2 bis 1,3 mg/mm mitteilt.

(Eingegangen 24. August 1901.)