II. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Viscosität von Flüssigkeiten; von R. Cohen.

(Hierzu Tafel VIII Fig. 3–8.)

Versuche von Röntgen¹⁾ und Warburg und Sachs²⁾ haben übereinstimmend zu dem bemerkenswerthen Resultate geführt, dass die Viscosität des Wassers durch Compression verringert wird, während dieselbe für Aether, Benzol und vermuthlich die meisten anderen Flüssigkeiten zunimmt mit wachsendem Druck. Die angeführten Versuche sind bei Temperaturen zwischen 12° und 40° und bis zu Drucken von 150 Atm. angestellt. Im Folgenden theile ich die Resultate von Versuchen mit über die Abhängigkeit der Viscosität vom Druck im Intervall von 1–600 Atm. bei Temperaturen von 1°, 15° und 23° für Wasser, NaCl-Lösungen von vier verschiedenen Concentrationen und Terpentinöl.

Zur Druckerzeugung diente die von Cailletet zur Verflüssigung der Gase construirte Compressionspumpe; der zur Verfügung stehende Hohlraum des eisernen Compressionscylinders hatte eine Höhe von ca. 62 cm und eine Weite von 3,5 cm. Die Viscosität wurde nach der Methode der Strömung durch Capillaren bestimmt, d. h. es wurde die Zeit gemessen, die ein gegebenes Volumen Flüssigkeit zum Ausfließen aus einer gegebenen Capillare braucht. Der von F. Müller in Bonn aus Glas gefertigte Apparat hatte nach einem Vorschlag von Hrn. Professor Röntgen die in Fig. 3 dargestellte Form und die folgenden ungefähren Dimensionen: äusserer Durchmesser 2 cm, Gesamtlänge 42,5 cm, Länge der Capillare 20 cm, Radius der Capillare 0,012 cm. Es wurden verschiedene Apparate benutzt, die sich in den Dimensionen kaum voneinander unterschieden. Das Volumen Flüssigkeit, dessen Ausflusszeit gemessen wurde, war durch die Enden der bei α und α' eingeschmolzenen, rechtwinklig gebogenen Platindrähte begrenzt, die bis in die Mitte der beiden Einschnürungen des

1) Röntgen, Wied. Ann. 22. p. 510. 1884.

2) Warburg u. Sachs, Wied. Ann. 22. p. 518. 1884.

Apparates reichten. Der ganze Apparat war festgebunden an eine vernickelte Stange, die um eine horizontale Axe drehbar an das Verschlussstück des Compressionscyinders verschraubt war. War der Apparat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, die bei d durch etwas destillirtes Quecksilber abgeschlossen wurde, so wurde er ganz in destillirtes Quecksilber, welches den Compressionscyinder anfüllte, untergetaucht; dann strömte die Flüssigkeit, nachdem das eindringende Quecksilber bei a' angekommen war, bis zu dem Zeitmoment, wo es bei a anlangte, aus unter dem mittleren Ueberdruck einer Quecksilbersäule von $(d' + d)/2$ Höhe gegen eine Wassersäule von der gleichen Höhe, wenn wir mit d und d' die Abstände der Punkte a und a' von dem oberen Ende der Capillare bezeichnen.

Die beiden Zeitmomente, in denen das Quecksilber a und a' erreichte, wurden dadurch bemerkbar gemacht, dass das Quecksilber mit dem betreffenden Platindraht einen electricischen Contact herstellte. Dazu war an die Platindrähte je ein Kupferdraht angelöthet, der isolirt durch das Quecksilber und das Verschlussstück geführt war. An der Stelle, wo die Drähte durch das Verschlussstück gingen, waren sie conisch gefeilt und mit Marineleim überzogen, dann in innen und aussen conisch verlaufende und ebenso mit Marineleim überzogene 0,5 cm dicke Hartgummistücke eingelassen, welche zur Isolirung von dem messingenen Verschlussstück dienten. Letzteres, das durch die oben erwähnte vernickelte Stange, sowie durch die Verschraubung mit dem Compressionscyinder in Verbindung mit dem den Apparat umgebenden Quecksilber stand, diente als Stromzuführung. Die erwähnte Art Drähte aus dem Innern isolirt ins Freie zu führen, erwies sich als vorzüglich und erlaubte Drucke bis zu 600 Atm. anzuwenden, ohne dass Undichtigkeiten zu bemerken gewesen wären. Erst nach hundert von Versuchen, in denen zeitweilig Drucke bis zu 900 Atm. angewandt wurden und die Temperatur um mehr als 20° geändert worden war, zeigte das Verschlussstück von den Durchbohrungen ausgehende, strahlenförmig verlaufende Sprünge und musste durch ein neues ersetzt werden. In den ersten Versuchen mit Wasser bis zur Versuchsnummer 219 befand sich im Stromkreis von drei Daniell'schen Elementen

ausser dem, wie leicht verständlich, eingeschalteten Apparat ein gewöhnliches electricisches Läutewerk, das mit Herstellung des Contactes zu functioniren begann; und zwar wurde das Quecksilber, um seine Oberfläche möglichst sauber zu erhalten, mit dem Zinkpol verbunden. Da bei der Untersuchung von Salzlösungen diese Beobachtungsmethode nicht anwendbar war (es wäre Zersetzung eingetreten), so wurde sie durch die folgende ersetzt. Die secundäre Spirale eines kleinen Inductoriums, wie es zu medicinischen Zwecken verwandt wird, das durch drei Daniell erregt wurde, war durch ein Böttcher'sches Telephon von 145,5 Ohm Widerstand mit Schallbecher geschlossen und der Apparat als Nebenschluss zum Telephon geschaltet. Der auch bei den bestleitenden Salzlösungen kräftige Ton des Telephons setzte momentan aus, wenn das Quecksilber den betreffenden Platindraht im Apparat erreichte. Dabei hat die Methode den Vorthail, dass nur ein Theil des Stromes bis zur Herstellung des Contactes, von wo ab der Strom natürlich unterbrochen wurde, durch den Apparat geht und so die Flüssigkeit erwärmen kann. Bei den Versuchen mit Wasser nach Nr. 219 wurde dieselbe Beobachtungsmethode angewandt.

Die Druckmessung geschah an dem zur Compressionspumpe gehörigen, in 20 Atm. getheilten Bourdon'schen Manometer.

Der ganze Compressionscylinder stand in einem Fass von 38 cm Radius und 90 cm Höhe, das mit Wasser gefüllt war. Die Temperatur wurde an einem in $\frac{1}{10}$ Grade getheilten Thermometer, das in unmittelbarer Nähe des Compressionscylinders hing, vor und nach jedem Versuche nach kräftigem Umrühren abgelesen. Zu den Versuchen in der Nähe von 0° wurde das Wasser zwischen den einzelnen Versuchen durch Eis abgekühlt, da die Jahreszeit die Anwendung einer grösseren Menge Schnee nicht gestattete; während des Versuches selbst wurden die Eisstücke aus dem Fasse entfernt. Sowohl bei diesen Versuchen, wie bei denen bei Temperaturen in der Nähe von 25° , wurde der ganze Beobachtungsraum nahe auf der gewünschten Temperatur erhalten. Es unterschieden sich die beiden Temperaturbestimmungen zu Anfang und Ende eines Versuches bei niedriger Temperatur um höchstens $\frac{2}{10}^{\circ}$; bei den übrigen Versuchen selten um $\frac{1}{10}^{\circ}$.

Zur Zeitmessung diene ein Chronometer von Lenbach in München, das halbe Secunden schlug.

Ich wende mich zu der Besprechung der Fehlerquellen, soweit sie

I. von der Compression herrühren.

1. Es wird das Volumen zwischen a und a' kleiner.
2. Der Radius der Capillare wird verkleinert.
3. Die Dichte des Wassers und des Quecksilbers wird vergrößert und dadurch die Druckdifferenz, unter welcher das Wasser ausfließt, geändert.
4. Die Temperatur im Compressionscylinder steigt infolge der Compressionswärme.
5. Die Entfernung der beiden Platindrähte kann durch den Druck geändert werden.

II. Von der Unzuverlässigkeit des Manometers.

III. Von der Art der Zeitmessung mit Hülfe des electrischen Contactes.

ad I 1. Um die Volumenverkleinerung zu finden, dürfen wir annehmen, der Apparat bestehe massiv aus Glas. Setzen wir den Elasticitätsmodul $= 6500$, die Constante μ nach Cornu ¹⁾ $= 0,24$, so ergibt sich für den Quotienten aus dem Volumen nach und vor der Compression $V'/V = 0,9985$ für einen Druck von 600 Atm. Die beobachteten Ausflusszeiten liegen für Wasser alle unter 5000 Secunden; corrigiren wir die Ausflusszeit 5000 Secunden durch Multiplication mit V'/V , so ergibt sich 4992,5; d. h. die Grösse des Fehlers liegt jedenfalls unter $- 7,5$ Secunden oder ist $< 0,15$ Proc.

ad I 2. Dieselbe Rechnung ergibt für das Verhältniss der vierten Potenzen der Radien vor und nach der Compression auf 600 Atm. $r^4/r'^4 = 1,002$. Die Grösse des Fehlers für $5000'' + 10''$ oder $< 0,20$ Proc.; der Fehler hat den entgegen-Sinn wie der vorhergehende.

ad I 3. Nehmen wir für die Compressibilität des Quecksilbers den Werth $3 \cdot 10^{-6}$, für Wasser $50 \cdot 10^{-6}$, so würde bei einer Druckdifferenz von ca. 35 cm Quecksilber, wie sie bei den Versuchen statt hatte, durch die Dichteänderung die Ausflusszeit von 5000'' bei einer Compression auf 600 Atm.

1) Compt. rend. 69. p. 333.

grösser werden um $2'',5$, der Fehler ist also positiv und $< 0,05$ Proc.

ad I 4. Um ein Urtheil zu bekommen über die Zeit, in der sich eine Temperaturdifferenz zwischen dem Innern des Compressionscylinders und dem im Fasse enthaltenen Wasser ausgleicht, wurden besondere Versuche angestellt. An die Stelle des Apparates wurde ein dickwandiges, unten geschlossenes Glasrohr gebracht, das zur Hälfte Quecksilber, zur Hälfte Wasser enthielt. In das Wasser tauchte die eine Löthstelle eines Eisen-Neusilberthermoelementes, während die andere Löthstelle da angebracht war, wo sich während der Versuche das zur Temperaturmessung dienende Thermometer befand. Nach einer Compression auf 500 Atm. blieb nach 12 Minuten eine Temperaturerhöhung von $0,05^{\circ}$ zurück. Die Zeit, die zwischen der Compression und dem Eintritt des ersten Contactes bei den definitiven Versuchen verstrich, während die zwischen a und d enthaltene Flüssigkeitsmenge ausfloss, betrug mindestens 15 Minuten, meistens 25 Minuten und mehr. Eine Temperaturerhöhung um $0,05^{\circ}$ würde bei 18° die Ausflusszeit von $5000''$ reduciren auf $4994''$, wenn wir die Formel von Grottrian für die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von der Temperatur zu Grunde legen. Der Fehler wäre also $-6''$ oder $< 0,12$ Proc.

Stellen wir kurz zusammen, so ergeben die eben besprochenen Umstände Fehler von folgendem Sinn und Grösse im Maximum:

1. $- 0,15$ Proc.
2. $+ 0,20$ „
3. $+ 0,05$ „
4. $- 0,12$ „

Es heben sich also die betreffenden Fehler gerade auf in den betrachteten Fällen; sie wurden nicht weiter berücksichtigt.

ad I 5. Die Uebereinstimmung der mit verschiedenen Apparaten ausgeführten Versuche spricht dafür, dass keine merkliche Verbiegung der Platindrähte durch den hohen Druck stattgefunden hat.

ad II. Das Manometer wurde nicht durch besondere Versuche controlirt.

ad III. Im allgemeinen darf man annehmen, dass in dem

Augenblick, wo das eindringende Quecksilber den Platindraht berührt, auch der electriche Contact stattfindet; dafür spricht wenigstens die Uebereinstimmung der Beobachtungen untereinander und mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werthen. Es verdient jedoch der folgende Umstand einer Erwähnung. Die Flüssigkeit tritt am oberen Ende der Capillare tropfenweise aus. Bei Vorversuchen, bei denen die Platindrähte a und a' an den engsten Stellen des Apparates selbst eingeschmolzen waren und senkrecht in denselben hineinragten, blieb fast regelmässig ein Tropfen Wasser an der Einschmelzstelle hängen, nachdem das Quecksilber schon über den Draht hinausgestiegen war, und es trat nun nur periodisch electriche Contact ein. Der Klöppel des Läutewerkes führte regelmässig etwa alle 7 Secunden einen Schlag auf die Glocke aus. Ich erkläre mir dieses Klopfen durch die Annahme, dass in dem Moment, wo sich am oberen Ende der Capillare ein Tropfen ablöst, unten das nachdringende Quecksilber die am Platindraht hängende dünne Flüssigkeitsschicht durchbricht und Contact herstellt; unmittelbar darauf, während sich oben ein neuer Tropfen bildet, legt sich auch unten der Tropfen wieder um den Draht und verhindert den Contact. Es ist daher bei den Apparaten, die zu den definitiven Versuchen gedient haben, der Draht, wie angegeben, rechtwinklig gebogen, sodass nur die Spitze desselben sich in der Mitte der engsten Stelle befindet. Von sechs in der angegebenen Weise construirten Apparaten zeigte nur einer, bei dem die Verhältnisse zufällig besonders ungünstig ausgefallen sein müssen, die erwähnte Erscheinung; er wurde daher nicht benutzt. Uebrigens mag bemerkt werden, dass aus diesem Grunde auch bei schlecht leitenden Flüssigkeiten die zweite Beobachtungsmethode (Telephon im Nebenschluss) der ersteren (Läutewerk) vorzuziehen ist, da die unvergleichlich grösseren Potentialdifferenzen bei Anwendung eines Inductoriums um so sicherer im richtigen Moment den Contact herstellen werden. Es geht aus dem Mitgetheilten jedenfalls hervor, dass bei der Anwendung von electricen Contacten zu ähnlichen Zwecken wie dem vorliegenden Vorsicht geboten ist.

Weitaus die grösste Fehlerquelle bei allen Versuchen über Strömung durch Capillaren liegt, wie bekannt, in dem

Umstand, dass sich Staubtheilchen in der Capillare absetzen und so den Durchmesser derselben verkleinern können. Wenn auch meine Versuchsanordnung in dieser Beziehung vortheilhaft genannt werden kann, so musste doch eine Reihe von Versuchen, die viel zu grosse Zahlen für die Ausflusszeiten lieferten, aus diesem Grunde verworfen werden.

Zur Controle, dass die Methode bei 1 Atm. Druck mit den älteren Beobachtungen übereinstimmende Resultate liefert, mögen folgende Angaben dienen. Aus den Dimensionen eines Apparates, die durch Ausmessen mit Quecksilber bestimmt wurden, und der Druckdifferenz ergab sich berechnet für $15,25^{\circ}$ der Reibungscoefficient des Wassers 0,00001182, nach Poiseuille ist er 0,00001164, nach Grotrian¹⁾ 0,00001158. Da die Berechnung des Reibungscoefficienten aus den Dimensionen des Apparats nur eine ungenaue sein kann, so erachte ich die Uebereinstimmung der absoluten Coefficienten als genügend.

Eine bessere Uebereinstimmung mit den von anderen Beobachtern erhaltenen Resultaten darf in der Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur für Wasser bei 1 Atm. Druck erwartet werden.

Es fanden für das Verhältniss der Viscosität des Wassers bei 10° zu der bei 20° : Poiseuille²⁾ 1,296, Graham³⁾ 1,315 und 1,302, Rellstab⁴⁾ 1,324, Sprung⁵⁾ 1,301.

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich der Werth 1,307.

Berechnet man ferner z. B. aus der von mir für 15° bestimmten Ausflusszeit nach der Grotrian'schen Formel⁶⁾ die Ausflusszeit für 23° , so ergibt sich 2601,8'', gefunden wurde 2604''.

Die von Sprung⁷⁾ für Na Cl-Lösungen erhaltenen Curven, welche die Abhängigkeit der Viscosität vom Procentgehalt darstellen, dürften nicht genau genug festgelegt sein, um durch

1) Grotrian, Pogg. Ann. **160**. p. 238. 1877.

2) Poiseuille, Compt. rend. **15**. p. 1167.

3) Graham, Phil. Mag. (4) **24**.

4) Rellstab, Transpir. homol. Flüssigk. Diss., Bonn 1868.

5) Sprung, Pogg. Ann. **159**. p. 1. 1876.

6) Grotrian, Pogg. Ann. **160**. p. 238. 1877.

7) Sprung, Pogg. Ann. **159**. p. 13. 1876.

Extrapolation mit meinen Beobachtungen streng vergleichbare Werthe zu erhalten. Angenähert erhalte ich aus den Sprung'schen Curven für 10^0 für das Verhältniss der Ausflusszeit einer 25,7 procent. und einer 8 procent. NaCl-Lösung den Werth 1,69, während meine Beobachtungen den Werth 1,77 ergeben würden.

Ich gehe über zu der Mittheilung der Resultate, zunächst der für Wasser.

Das benutzte Wasser war destillirt und nicht von Luft befreit. Das letztere erwähne ich besonders, weil Warburg und Sachs aus einigen Versuchen geschlossen haben, dass lufthaltiges Wasser durch eine einmalige Compression eine dauernde Aenderung seiner Viscosität erfährt, während luftfreies Wasser dieses Verhalten nicht zeigt. Ich habe einige Versuche angestellt, in denen das Wasser sofort nach dem Einsetzen des Apparates 10 Min. auf 600 Atm. comprimirt wurde; es wurde dann der Druck nachgelassen und nun die Ausflusszeit bei 1 Atm. beobachtet. In den Grenzen der Versuchsfehler ergab sich dieselbe Ausflusszeit, wie ohne vorherige Compression. Da es ohne eine wesentliche Complication des Apparates nicht thunlich war, das Wasser im Apparat auszukochen und ich die erwähnte Erscheinung selbst nicht habe constatiren können, so habe ich lufthaltiges Wasser verwenden zu dürfen geglaubt.

In den im Folgenden mitgetheilten Tabellen ist in der ersten Columnne die Nummer des Versuchs angegeben, τ bedeutet die Temperatur in Celsiusgraden, p den Druck in Atmosphären, t die beobachtete Ausflusszeit. Nach den Beobachtungen wurde in grossem Maassstabe für 1 Atm. 300 Atm. und 600 Atm. die Abhängigkeit der Ausflusszeit von der Temperatur graphisch dargestellt, und aus den so erhaltenen Curven durch Abstecken und Interpoliren für die zwischenliegenden Drucke die Ausflusszeiten auf Temperaturen τ' reducirt. Die so erhaltenen Werthe sind unter t' aufgeführt; die Columnne T' enthält die Mittelwerthe der t' und die letzte Columnne die procentischen Aenderungen der Ausflusszeit: $[(T'_1 - T'_p) / T'_1] 100$, wenn wir den Druck durch den Index bezeichnen.

Nr.	τ	p	t	t'	T''	$\frac{T_1 - T_p}{T_1} 100$
114	15,4	1	2804	2842	2836,25	
115	15,4	1	2800	2838		
116	15,4	1	2800	2838		
117	15,4	1	2800	2838		
119	15,4	1	2797,5	2835,5		
120	15,4	1	2800	2838		
121	15,4	1	2797,5	2835,5		
122	15,4	1	2792,5	2830,5		
123	15,4	1	2795	2833	2816,0	0,71
162	15,4	1	2796	2834		
124	15,4	100	2780	2817,5		
125	15,4	100	2775,5	2813		
126	15,4	100	2778	2815,5		
127	15,4	100	2778,5	2816		
128	15,4	100	2777,5	2815		
151	15,4	100	2781,5	2819		
109	15,4	200	2760	2797	2800,58	1,26
110	15,4	200	2772	2809		
111	15,4	200	2756	2798		
112	15,4	200	2759	2796		
113	15,35	200	2772	2809		
150	15,4	200	2762,5	2799,5		
129	15,4	300	2752,5	2788,5		
130	15,4	300	2756,5	2792,5	2794,42	1,47
131	15,4	300	2755,5	2791,5		
132	15,4	300	2764,5	2800,5		
133	15,4	300	2767,5	2803,5		
149	15,4	300	2754	2790		
104	15,4	400	2736	2771,5		
105	15,4	400	2745	2780,5		
106	15,4	400	2737	2772,5	2775,5	2,14
107	15,4	400	2734	2769,5		
108	15,4	400	2741	2776,5		
153	15,4	400	2747	2782,5		
134	15,4	500	2739	2774		
135	15,45	500	2736	2775,5		
136	15,50	500	2739,5	2783,5	2778,5	2,03
137	15,45	500	2743	2782,5		
138	15,45	500	2745	2784,5		
152	15,4	500	2736	2771		
163	15,4	700	2733	2767,5		
164	15,4	700	2743	2777,5	2772,5	2,24
165	15,5	900	2722	2765		
166	15,45	900	2720	2758,5	2761,75	2,63

Apparat II.

Nr.	τ	p		t'	T''	$\frac{T'_1 - T'_p}{T''} 100$	
175	14	1	2702	2607	2600,62	0,51	
176	13,9	1	2704	2599,5			
182	13,9	1	2701,5	2597			
189	14	1	2694	2599			
178	13,9	100	2680,5	2577,5	2587,5		0,51
186	14	100	2681	2587,5			
191	14,05	100	2686,5	2597,5	2568,25		1,25
180	13,9	200	2669,0	2558			
188	13,95	200	2665	2568,5	2559,5		1,60
181	13,9	300	2658,5	2559			
184	13,9	300	2654,5	2555	2544,17		2,17
193	14,05	300	2650,5	2564,5			
179	13,9	400	2634	2536	2535,5		2,50
187	13,9	400	2636,5	2538,5			
196	14,25	400	2625	2558	2538,5		2,40
177	13,9	500	2631	2534,5			
185	13,95	500	2619,5	2527,5	2538,5		2,40
195	14,20	500	2614,5	2544,5			
183	13,9	700	2631,5	2537	2538,5		2,40
190	14	700	2626	2540			

Apparat III.

Die mit einem * bezeichneten Versuche sind im Mittelwerth nicht berücksichtigt.

Nr.	τ	p	t	τ'	t'	T'	$\frac{T_1 - T'_p}{T_1} 100$
306	0,60	1	4924,5	1 ⁰	4869,0	4814,33	
305	0,70	1	4890,5	1 ⁰	4849		
301	1,20	1	4818	1 ⁰	4846		
311	1,80	1	4671	1 ⁰	4782		
292	1,50	1	4713,5	1 ⁰	4783		
286	2,05	1	4648,5	1 ⁰	4794,5		
290	2,3	1	4590	1 ⁰	4770,5		
283	5,65	1	4174	1 ⁰	4820,5		
285	5,70	1	4161	1 ⁰	4814,5	3147,40	
197	14,35	1	3205	15 ⁰	3143		
200	14,4	1	3208	15 ⁰	3151		
201	14,4	1	3203	15 ⁰	3146		
208	14,4	1	3208	15 ⁰	3151	2603,12	
202	14,45	1	3203	15 ⁰	3146		
258	23,25	1	2588	23 ⁰	2603,5		
253	22,95	1	2604	23 ⁰	2601		
266	23,30	1	2579	23 ⁰	2597,5	2603,12	
261	23,25	1	2595	23 ⁰	2610,5		

Nr.	τ	p	t	τ'	t'	T	$\frac{T_1 - T_p}{T_1} 100$
297	0,8	100	4742	1°	4715	4713	2,10
298	1,0	100	4740	1°	4740		
313	2,3	100	4508,5	1°	4684		
214	14,4	100	3184,5	15°	3128	3132,5	0,47
215	14,4	100	3190	15°	3134		
216	14,4	100	3191	15°	3135		
256	23,25	100	2578	23°	2593,5	2591	0,465
264	23,30	100	2572,5	23°	2591		
265	23,30	100	2570	23°	2588,5		
307	0,3	300	4695,5	1°	4617,5	4630,4	3,82
309	0,5	300	4684	1°	4621		
303	0,6	300	4707	1°	4659,5		
299	1,10	300	4616,5	1°	4629	4630,4	3,82
300	1,2	300	4609,5	1°	4634,5		
293	1,5	300	4636,5*	1°	4699,5*		
295	1,65	300	4643,5*	1°	4725,5*	4695,5*	3,82
296	1,75	300	4601*	1°	4695,5*		
312	1,9	300	4507,5	1°	4621		
209	14,4	300	3161	15°	3106,5	3100,3	1,49
210	14,4	300	3153,5	15°	3099		
211	14,4	300	3152,5	15°	3098		
212	14,4	300	3149	15°	3094,5	3103,5	0,76
213	14,4	300	3158	15°	3103,5		
255	23,25	300	2567,5	23°	2583		
259	23,3	300	2569,5	23°	2588	2583,33	0,76
263	23,25	300	2563,5	23°	2579		
308	0,45	600	4575,5	1°	4510,5	4512,0	6,28
302	0,55	600	4594,5	1°	4541		
294	1,6	600	4440,5	1°	4511,5		
288	1,95	600	4382,5	1°	4495	4488,5	2,33
289	2,15	600	4352	1°	4488,5		
282	5,55	600	3977	1°	4516		
284	5,6	600	3976,5	1°	4521,5	3073,83	2,33
198	14,35	600	3127,5	15°	3070,5		
199	14,35	600	3128,5	15°	3071,5		
203	14,45	600	3127	15°	3079,5	2577	1,01
254	23,15	600	2570,5	23°	2579,5		
257	23,25	600	2555,5	23°	2570,5		
260	23,30	600	2563	23°	2581	3060,5	2,76
204	14,50	900	3103	15°	3060,5		

Im allgemeinen ist die Uebereinstimmung eine gute zu nennen; nur bei den Beobachtungen bei tiefer Temperatur kommen Differenzen der auf 1° reducirten Werthe bis zu 2 Proc. vor, der Grund liegt in der Schwierigkeit, die Temperatur über eine Stunde lang constant zu halten. Bei den übrigen Beobachtungen sind Differenzen von 1 Proc. selten, sodass die Mittelwerthe auf 0,5 Proc. genau sein dürften.

Ich habe darauf verzichten müssen, die Curven, welche die Abhängigkeit der Ausflusszeit von der Temperatur darstellen, wieder zu geben, da ein zu grosser Maassstab erforderlich gewesen wäre. Dagegen sind in Fig. 4 die Curven gezeichnet, welche für die Temperaturen 1° , 15° und 23° die Abhängigkeit der procentischen Aenderung $[(T'_1 - T'_2)/T'_1] 100$ (Ordinate) vom Druck (Abscisse) darstellen. Der Einfluss des Druckes zeigt sich in hohem Maasse von der Temperatur abhängig; bei 1° ist der Einfluss einer Compression auf 600 Atm. in Procenten ausgedrückt, mehr als sechsmal so gross als bei 23° .

Betrachten wir die Curven in ihrer Gesamtheit, so ist bei keiner derselben ein Minimum der Viscosität zu beobachten; bis zu 500 Atm. verursacht die Compression noch immer eine zunehmende Verminderung der Viscosität; aber die Abnahme der Viscosität wird mit zunehmendem Druck beständig kleiner, sodass z. B. bei 23° eine Druckzunahme von 1 auf 100 Atm. ungefähr dieselbe procentische Aenderung der Viscosität hervorbringt, wie die Zunahme des Druckes von 100 auf 600 Atm.

Durch die weitaus grösste Zahl von Versuchen ist die Curve für 15° festgelegt. Dass trotz der guten Uebereinstimmung der Beobachtungen untereinander bei dem Zeichnen der Curve einige Willkür bleibt, kann nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, wie stark sich kleine Aenderungen in den beobachteten Werthen bei der Berechnung der procentischen Aenderungen geltend machen.

In Fig. 5 sind als Abscissen Temperaturen, als Ordinaten die aus Fig. 4 entnommenen procentischen Aenderungen der Viscosität für 600 Atm., 300 Atm. und 100 Atm. gewählt. Die drei Curven schliessen in der Nähe von 23° eng zusammen, und lassen, nach ihrem Verlauf zu urtheilen, die Möglichkeit offen, dass sie bei wesentlich höherer Temperatur die Abscissenaxe schneiden werden, d. h. dass von da ab die Viscosität des Wassers mit zunehmendem Druck zunehmen wird. Nach den Versuchen von Warburg und Sachs muss diese Temperatur dann jedenfalls über 40° liegen.

Meine Beobachtungen sind mit den Resultaten von Röntgen und Warburg und Sachs nicht direct vergleichbar, da die

Versuchstemperaturen etwas andere sind. Ein angenäherter Werth für die procentische Aenderung der Viscosität mit dem Druck lässt sich für jede Temperatur aus Fig. 5 entnehmen. Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der Werthe von $\alpha = (T'_p - T'_1)/T'_1 \cdot 1/p$, wo p den Druck in Atm. bezeichnet, wie sie sich aus den Versuchen von Röntgen (R)¹⁾, Warburg und Sachs (W. u. S.)²⁾ und den meinigen (C) berechnen. Dazu reducirte ich die Beobachtungen von Röntgen zunächst auf gemeinsame Temperatur nach der in der Arbeit selbst benutzten Formel von Slotte³⁾, berechnete für jeden Druck, der zwischen 19 und 27 Atm. variirte, das zugehörige α und nahm aus den so für 6,5° und 11,6° gefundenen Werthen das Mittel. Bei Warburg und Sachs ist ohnehin das α , wie es sich aus Versuchen bei 50, 100 und 150 kg/qcm Druck ergibt, berechnet; es war nur durch Multiplication mit 1,03 auf Atm. umzurechnen, und aus den bei benachbarten Temperaturen angestellten Versuchsreihen das Mittel zu nehmen. Endlich erhalte ich nach meinen Versuchen aus der procentischen Aenderung der Viscosität für die betreffenden Temperaturen nach der in Fig. 5 für 100 Atm. gezeichneten Curve α durch Division mit 100 $p = 10000$.

$\alpha \cdot 10^6$.

Temperatur	R.	W. u. S.	C.
6,5	334	—	140
11,6	154	226	90
20°—21,4°	—	144	40
30°—40°	—	90	—

Es ergibt sich also auch aus den Beobachtungen von Röntgen einer- und Warburg und Sachs andererseits eine deutliche Abnahme des Einflusses, welchen der Druck ausübt, mit steigender Temperatur. Eine Uebereinstimmung der Werthe von α dem absoluten Betrage ist kaum zu erwarten, da es nur angenähert berechnet werden konnte aus Versuchen, die untereinander, namentlich bei Warburg und Sachs, bedeutende Differenzen aufweisen.

1) l. c. p. 514.

2) Sachs, Dissert. Freiburg i. Br. 1883. p. 31.

3) Slotte, Wied. Ann. 14. p. 21.

Salzlösungen.

Nach den erhaltenen Resultaten war es offenbar von Interesse, das Verhalten von Salzlösungen bei verschiedener Concentration zu untersuchen. Da die ausströmende Flüssigkeit, ohne den Apparat wesentlich complicirter zu machen, nicht leicht aufgefangen werden konnte, so war ich in der Wahl der Substanzen, die ohne Schaden für die Compressionspumpe untersucht werden konnten, beschränkt. Die folgenden Tabellen geben die Resultate für wässrige NaCl-Lösungen von vier verschiedenen Concentrationen wieder. Davon wurden zwei bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht. Der über den Tabellen angegebene Procentgehalt wurde bei Herstellung der Lösung aus der mit dem Pyknometer bestimmten Dichte berechnet, am Schluss der Versuche durch Eindampfen direct bestimmt. Eine Aenderung in der Concentration der Lösungen während der Dauer der Versuche war nicht zu constatiren.

Tabelle II.
NaCl-Lösung 25,7 Proc.

Nr.	τ	p	t	τ'	t'	T'	$\frac{T'_p - T'_1}{T'_1} 100$
314 _{III}	1,6	1	9330	2°	9223	9286	
316 _{III}	2,7	1	9162	2°	9349		
227 _{IV}	14,40	1	6369,5	14,5°	6350	6357,38	
229 _{IV}	14,5	1	6357,5	14,5°	6357,5		
346 _{III}	14,5	1	6360	14,5°	6360		
347 _{III}	14,5	1	6362	14,5°	6362		
267 _{III}	22,5	1	5178,5	22,5°	5178,5	5174	
268 _{III}	22,5	1	5173	22,5°	5173		
274 _{III}	22,5	1	5170,5	22,5°	5170,5		
234 _{IV}	14,3	300	6544	14,5°	6504	6508	2,37
226 _{IV}	14,35	300	6546	14,5°	6516		
228 _{IV}	14,5	300	6504	14,5°	6504		
232 _{IV}	14,5	300	6508	14,5°	6508		
315 _{III}	2,2	600	9623	2°	9676,5	9676,5	4,2
230 _{IV}	14,5	600	6636,5	14,5°	6636,5		
231 _{IV}	14,5	600	6663,5	14,5°	6663,5	6644	4,5
233 _{IV}	14,5	600	6632	14,5°	6632		

Nr.	τ	p	t	τ'	t'	T	$\frac{T'_p - T'_1}{T'_1} 100$
269 _{III}	22,5	600	5407	22,5°	5407	5412	4,59
276 _{III}	22,5	600	5419	22,5°	5419		
275 _{III}	22,55	600	5403,5	22,5°	5410		

NaCl-Lösung 13,8 Proc.

238 _{IV}	13,8	1	4234	14,5°	4144,5	4160,5	0,74
243 _{IV}	14,05	1	4217	14,5°	4159,5		
237 _{IV}	14,2	1	4212	14,5°	4173,5		
239 _{IV}	14,25	1	4196,5	14,5°	4164,5	4191,38	0,74
247 _{IV}	13,8	300	4283	14,5°	4192,5		
246 _{IV}	13,9	300	4277	14,5°	4199,5		
244 _{IV}	14,05	300	4242,5	14,5°	4184,5	4230,33	1,68
245 _{IV}	14,1	300	4241	14,5°	4189		
242 _{IV}	14,1	600	4281	14,5°	4228,5		
241 _{IV}	14,15	600	4268	14,5°	4222	4230,33	1,68
236 _{IV}	14,2	600	4280	14,5°	4240,5		

NaCl-Lösung 8 Proc.

317 _{III}	3,85	1	4826	2°	5071,5	5077,17	- 1,69
319 _{III}	4,35	1	4767	2°	5079		
321 _{III}	4,6	1	4735,5	2°	5081		
249 _{III}	13,9	1	3686,5	14,5°	3629,5	3639,5	+ 0,42
250 _{III}	13,9	1	3685	14,5°	3628		
344 _{III}	14,5	1	3653	14,5°	3653		
345 _{III}	14,6	1	3638	14,5°	3647,5	3029,75	+ 0,69
279 _{III}	22,5	1	3034	22,5°	3034		
277 _{III}	22,6	1	3018	22,5°	3025,5		
318 _{III}	4,0	600	4755	2°	4991	4991,5	- 1,69
320 _{III}	4,55	600	4691	2°	4992		
341 _{III}	14,3	600	3669	14,5°	3650		
342 _{III}	14,4	600	3671,5	14,5°	3662	3655	+ 0,69
343 _{III}	14,4	600	3662,5	14,5°	3653		
280 _{III}	22,5	600	3054	22,5°	3054		
281 _{III}	22,5	600	3043	22,5°	3043	3050,67	+ 0,69
278 _{III}	22,6	600	3048	22,5°	3055		

NaCl-Lösung 4 Proc.

346 _{III}	2,5	1	4712	2°	4780	4787	- 2,69
366 _{III}	3,45	1	4597	2°	4794		
365 _{III}	3,0	600	4552,5	2°	4670,5	4658	- 2,69
368 _{III}	3,15	600	4510	2°	4645,5		

In Fig. 6 sind in derselben Weise wie in Fig. 4 für Wasser, die Curven gezeichnet, welche die Abhängigkeit der procentischen Aenderung der Viscosität vom Druck darstellen; die gestrichelten beziehen sich auf die Temperatur 2° , die ausgezogenen auf $14,5^{\circ}$; der Procentgehalt der Lösung ist bei jeder Curve angegeben; die Curven für reines Wasser sind mit 0 Proc. bezeichnet. Mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Procentgehalt breiten sich also die Curven, indem sie sich mehr und mehr zu geraden Linien strecken, fächerförmig über die beiden, positiven Abscissen entsprechenden, Quadranten aus. Die gesättigte Lösung ($25,7$ procent.) verhält sich dem reinen Wasser gerade entgegengesetzt (die Viscosität nimmt zu mit dem Druck und zwar nahezu dem Druck proportional), während eine verdünnte NaCl-Lösung (z. B. von 4 Proc. bei 2°) in ihrem Verhalten ganz dem reinen Wassers bei einer etwas höheren Temperatur (im gewählten Beispiel etwa bei 13°) entspricht. Wir erhalten also dieselbe Abhängigkeit der Viscosität vom Druck einmal, wenn wir Wasser bei einer bestimmten Temperatur, und zweitens, wenn wir eine NaCl-Lösung von passender Concentration bei einer etwas tieferen Temperatur betrachten. Je concentrirter die Lösung wird, desto mehr streckt sich die Curve, welche die Abhängigkeit der Aenderung der Viscosität vom Druck darstellt, bis sie bei der gesättigten Lösung nahezu geradlinig wird.

Die zweite Schlussfolgerung, die wir der Figur entnehmen, ist die folgende: Mit steigender Concentration nimmt der Einfluss der Temperatur ab. Während bei einer 8procent. Lösung eine Temperatursteigerung von 2° auf $14,5^{\circ}$ den Sinn der Aenderung der Viscosität mit dem Druck umkehrt (bei 2° vermindert der Druck die Viscosität, bei $14,5^{\circ}$ vermehrt er sie), schliessen bei der gesättigten Lösung die Curven für 2° und $14,5^{\circ}$ dicht zusammen; die Temperatur äussert nur einen sehr geringen Einfluss.

In etwas anderer Weise stellen Fig. 7 und Fig. 8 das Verhalten dar. In Fig. 7 sind die procentischen Aenderungen der Viscosität für 600 Atm. als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen gewählt. Danach wäre z. B. für eine 8procent. Lösung bei 11° der Einfluss eines Druckes von 600 Atm. Null; bei tieferer Temperatur nimmt die Viscosität mit zu-

nehmender Dichte ab, bei Temperaturen über 11° zu. Je grösser die Concentration wird, desto mehr strecken sich die Curven. Es macht sich also das anomale Verhalten des Wassers, sowohl was die starke Abhängigkeit von der Temperatur, als auch was die besondere Art der Abhängigkeit vom Druck betrifft, am meisten geltend bei Lösungen von geringer Concentration und tiefer Temperatur.

Die Curve Fig. 8 stellt die Abhängigkeit der procentischen Aenderung der Viscosität für 600 Atm. vom Procentgehalt (Abscissen) für 2° und $22,5^{\circ}$ dar. Während bei $22,5^{\circ}$ eine Aenderung des Procentgehaltes um gleichviel auch eine immer gleiche Aenderung in der procentischen Aenderung der Viscosität bedingt, ist bei 2° eine kleine Aenderung des Procentgehaltes bei Lösungen bis zu etwa 10 Proc. von unverhältnissmässig grösserem Einfluss als bei grösserer Concentration. Mit anderen Worten: die beiden Erscheinungen, das Verhalten des Wassers und das einer gesättigten Lösung addiren sich zu einander bei Lösungen mittlerer Concentration. Des weiteren lässt sich aus der Fig. 8 entnehmen, dass es für jeden Procentgehalt zwischen 5 und 12 Proc. eine bestimmte Temperatur zwischen 2° und $22,5^{\circ}$ geben muss, bei welcher der Einfluss eines Druckes von 600 Atm. Null ist.

NaCl löst sich im Wasser unter Volumenzunahme, die Löslichkeit nimmt also zu mit wachsendem Druck. Es erschien nicht ausgeschlossen, dass ein Salz, das sich mit Volumenverminderung löst, dessen Löslichkeit also durch wachsenden Druck verringert wird, auch in bezug auf den Einfluss des Druckes auf die Viscosität sich wesentlich anders verhalten würde. Indessen zeigten einige orientirende Versuche mit einer 26procent. NH_4Cl -Lösung dem Sinne und der Grössenordnung nach ein den NaCl-Lösungen analoges Verhalten. Ich sah deshalb von einer genaueren Untersuchung ab.

Dagegen erschien es mir wünschenswerth, irgend einen anderen Körper zu untersuchen, der keine Lösung und kein Leiter der Electricität sei. Dazu wählte ich aus Gründen, die lediglich durch die Einzelheiten der Versuchsanordnung bedingt wurden, französisches Terpentinöl. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle III.
Terpentinöl. Dichte 0,866 bei 18°.

Nr.	τ	p	t	τ'	t'	T'	$\frac{T'_p - T'_1}{T'} 100$
325	6,65	1	5804,5	7°	5774,5	5737,5	
328	6,95	1	5770	7°	5762,5		
329	7,1	1	5664	7°	5679		
336	8,3	1	5541,5	7°	5734,5		
354	12,55	1	5200	15°	4983	5022,5	
349	14,7	1	5161	15°	5134,5		
353	15,3	1	4923,5	15°	4950		
332	7,25	100	6622,5	7°	6649,5		
331	7,35	100	6558,5	7°	6596,5	6623	15,4
326	6,75	300	8863,5	7°	8826,5	8636,5	50,5
330	7,4	300	8387	7°	8446,5		
350	14,85	300	7461,5	15°	7439		
333	7,65	600	11551	7°	11679,5	7439	48,10
334	8,15	600	11110,5	7°	11337,5	11508,5	100,6
351	14,95	600	9928	15°	9918	9918	97,5

Der Einfluss der Compression ist hier unvergleichlich grösser; während sich die Viscosität der gesättigten NaCl-Lösung bei einer Compression auf 600 Atm. um höchstens 4,6 Proc. ändert, haben wir es beim Terpentinöl mit Aenderungen bis über 100 Proc. zu thun. Dass nicht etwa das Terpentinöl durch den hohen Druck dauernd chemisch verändert wurde, bewiesen Versuche, in denen die Ausflusszeit bei 1 Atm. nach vorheriger Compression bestimmt und derselbe Werth wie ohne Compression erhalten wurde. Wie bei der gesättigten NaCl-Lösung ist die Aenderung der Viscosität nahezu dem angewandten Druck proportional; der Einfluss der Temperatur ist auch hier gering, aber er macht sich in entgegengesetztem Sinne geltend. Während bei der NaCl-Lösung der Einfluss des Druckes bei tiefer Temperatur geringer war als bei höherer, ist es hier umgekehrt; die Aenderung der Viscosität für 600 Atm. beträgt bei 15° 97,5 Proc., bei 7° 100,6 Proc. Nach den Versuchen von Warburg und Sachs scheint sich Aether in dieser Beziehung wie Terpentinöl zu verhalten, Benzol dagegen wie die NaCl-Lösung. Wir haben es hier also nicht etwa mit einer charakteristischen Eigenschaft der einfachen Flüssigkeiten im Gegensatz zu Lösungen zu thun.

Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich:

1. Wie schon Röntgen und Warburg und Sachs fanden, wird die Viscosität des Wassers bis zu Temperaturen von 40° durch Druck vermindert.

2. Bis zu 900 Atm. und Temperaturen von 25° ist ein Minimum der Viscosität nicht zu beobachten, die Aenderung der Viscosität ist aber nicht dem Druck proportional, sondern wächst langsamer.

3. Der Einfluss des Druckes auf die Viscosität ist beim Wasser stark veränderlich mit der Temperatur und ist im Temperaturintervall $0-23^{\circ}$ in der Nähe von 0° am grössten. Ob bei Temperaturen über 40° die Viscosität des Wassers durch Druck wächst, ist nicht entschieden.

4. Bei concentrirten wässerigen NaCl- und NH_4Cl -Lösungen nimmt die Viscosität der Lösung durch Druck zu und es ist die procentische Aenderung nahe dem Druck proportional. Der Einfluss der Temperatur ist gering.

5. Je verdünnter eine NaCl-Lösung ist, desto mehr macht sich das anomale Verhalten des Wassers geltend, sowohl was den Einfluss der Temperatur, als auch den Einfluss weiterer Drucksteigerung betrifft. Von einer 5procent. Lösung an aufwärts bis zu einer 10procent. gibt es für jede Concentration eine bestimmte Temperatur zwischen 2° und $22,5^{\circ}$, bei welcher der Einfluss eines Druckes von 600 Atm. auf die Viscosität Null ist (cf. Fig. 6).

6. Bei Terpentinöl ist die Aenderung der Viscosität mit dem Druck über 20 mal so gross als bei der gesättigten NaCl-Lösung und nahe dem Druck proportional. Der Sinn der Aenderung ist der gleiche. Der Einfluss der Temperatur ist gering und macht sich im entgegengesetzten Sinne geltend, wie bei einer NaCl-Lösung.

Würzburg, Physikal. Institut. Febr. 1892.