

Über die Änderung der Capillaritätsconstanten des Quecksilbers mit der Temperatur

Dr. **Gustav Jäger.**

(Mit 2 Textfiguren.)

(Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien.)

Die mehrfachen Beziehungen, welche ich zwischen der Capillaritätsconstanten bezüglich dem Temperaturcoefficienten derselben und den übrigen Eigenschaften der Flüssigkeiten nachgewiesen habe, führten seinerzeit dazu, die Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen genau zu bestimmen, um Theorie und Beobachtung in einwurfsfreier Weise vergleichen zu können.¹

Der Apparat, welcher damals zu den Messungen benützt wurde, eignet sich jedoch nur für solche Flüssigkeiten, welche die Capillarröhren benetzen. Es musste daher gerade auf die Untersuchung einer der interessantesten Flüssigkeiten, des Quecksilbers, Verzicht geleistet werden.

So umfangreich das Beobachtungsmaterial über die Cohäsion des Quecksilbers bereits ist, so bietet es doch keine Anhaltspunkte für den Gang der Capillaritätsconstanten mit der Temperatur dar. Die im Folgenden wiedergegebenen Untersuchungen beschränken sich daher lediglich darauf, relative Werthe der Capillaritätsconstanten zu bestimmen, da die grosse Zahl der Beobachtungen zur Bestimmung des absoluten Werthes derselben bei mittlerer Temperatur der Umgebung mit genügender Sicherheit über diese Grösse Aufschluss gibt.

¹ Diese Sitzungsber., C, S. 245 ff., S. 493 ff., CI, S. 103 ff.

Der neue, von mir hergestellte Apparat hat äusserlich grosse Ähnlichkeit mit meinem früheren, welcher zur Untersuchung benetzender Flüssigkeiten diente; in Wirklichkeit gründet sich seine Construction jedoch auf vollständig gegentheilige Principien. Während es sich bei dem früheren Apparate darum handelt, aus dem Drucke, welcher nöthig ist, um aus dem unteren Ende einer in die Flüssigkeit getauchten Capillarröhre eine Luftblase austreten zu lassen, die Capillaritätsconstante zu bestimmen, muss bei dem neuen Apparate ein gewisser Druck aufgewendet werden, um das Quecksilber aus dem oberen Ende einer Capillarröhre in Kugelform austreten zu lassen. In beiden Fällen ist dieser Druck eine genau bestimmbare Grösse, da er bis zum Austritte der Luftblase bezüglich des Quecksilbertropfens nicht beständig wächst, sondern früher ein Maximum erreicht, welches scharf bestimmt werden kann. Ist nämlich das Quecksilber so weit aus der Capillarröhre herausgetreten, dass es halbkugelförmig hervorschaut, so ist das Maximum des Druckes erreicht, da in diesem Falle die Meniskusoberfläche den kleinsten Krümmungsradius hat. Bei dieser Stellung genügt dann der geringste Überdruck, um das Quecksilber zum Ausfliessen zu bringen, da mit wachsendem Krümmungsradius der capillare Druck der Quecksilberkuppe rasch abnimmt.

Diese Thatsache führte mich zur Herstellung des im Folgenden beschriebenen Apparates. Am kürzeren Theil eines galgenförmigen Trägers aus Messing (siehe Fig. 1) befindet sich eine verschiebbare Hülse *a*, welche durch die Schraube *b* fixirt werden kann. Das Messingstück *c*, welches an der Vorderseite von *a* angebracht ist, besitzt drei Durchbohrungen. In der einen ist eine Glasröhre fixirt, die zweite enthält ein Schraubengewinde, in dessen durchbohrter Spindel eine zweite Glasröhre befestigt ist, die dritte Durchbohrung dient dazu, ein Thermometer durchzulassen. Die beiden Glasröhren tragen an ihren unteren Enden ein kurzes Stück (etwa 3 mm lang) einer Capillarröhre eingekittet. (Siehe Fig. 2.) Das innere Ende des Capillarröhrenstückes muss einen ebenen, scharfen Rand haben, was man durch wiederholtes Abbrechen kleiner Stücke von einem längeren Rohre erreichen kann. Die Caliber beider Röhrenstücke sind verschieden. Bei unserem Apparate betragen sie 0·90 und

3·15 *mm*. Durch die genannte Hülse mit Schraubengewinde welche die eine Röhre trägt, ist es nun möglich, den unteren Röhrenenden einen beliebigen Höhenunterschied mit grosser Genauigkeit zu geben. Das Gefäss, in welchem sich das Quecksilber befindet, steht auf dem Träger *d*, welcher mit Hilfe einer Schraube höher und tiefer gestellt werden kann, so dass es ein Leichtes ist, durch eine untergestellte Flamme das Quecksilber auf eine bestimmte Temperatur zu bringen.

Senkt man die Röhren dadurch, dass man die Schraube *b* lüftet, in das Quecksilber ein, so wird man bis zu einer gewissen Tiefe herabgehen können, ohne dass das Quecksilber den oberen Rand des kleinen eingekitteten Capillarrohres verlässt. Über-

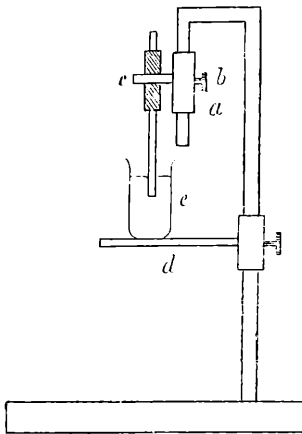


Fig. 1.

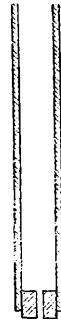


Fig. 2.

schreitet man diese Grenze, so springt das Quecksilber plötzlich aus dem engeren in den weiteren Theil des Rohres über und steigt um ein bestimmtes Stück in die Höhe. Das Haupterforderniss unserer Methode liegt nun darin, einen derartigen Höhenunterschied der beiden Capillarrohren herzustellen, dass gleichzeitig infolge des zunehmenden hydrostatischen Druckes das Quecksilber in beiden Röhren aus dem engeren in den weiteren Theil überspringt. Um diesen Höhenunterschied genau zu ermitteln, ist es nun nöthig, den äusseren hydrostatischen Druck langsam und stetig anwachsen zu lassen. Dies erreicht man auf folgende Weise.

Das Quecksilbergefäss e wird mit einer Korkscheibe versehen, welche vier Durchbohrungen hat. Drei derselben sind zum Durchlass der beiden Glasröhren und des Thermometers bestimmt, die vierte trägt ein etwa 4 *mm* weites Glasrohr, das beinahe den Boden des Gefässes berührt und am oberen Ende mit einem Kautschukschlauch versehen ist. Derselbe führt zu einem Kautschukballe, mit welchem man die in ihm befindliche Luft zusammendrücken und in das Glasrohr treiben kann. Zu Beginn eines jeden Versuches richtet man es nun so ein, dass das Quecksilber im Glasrohre etwa so hoch oder etwas höher steht als im übrigen Gefässe. Drückt man nun den Ball zusammen, so wird das Quecksilber von der Luft aus dem Rohre herausgedrückt und muss daher im Gefässe steigen. Dadurch kann der hydrostatische Druck ganz allmählig gesteigert werden, und es ist damit die an unseren Apparat gestellte Forderung gelöst.

Wie bereits erwähnt, lässt sich die Grenze, bei welcher gleichzeitiges Aufsteigen des Quecksilbers in beiden Röhren stattfindet, scharf bestimmen. Gleichzeitig lässt sich die Temperatur am Thermometer leicht ablesen. Dieselbe gilt auch als die Temperatur, welche den beiden Menisken in den Röhren zukommt. Es ist nämlich bei unserem Apparate ein grosser Vortheil darin zu suchen, dass die Röhren, in welchen die Menisken hergestellt werden, sich vollständig im Quecksilber befinden, mithin die Temperaturen desselben annehmen müssen.

Ein zweiter, nicht zu unterschätzender Vortheil ist der, dass man es hier immer mit einer reinen Oberfläche des Meniskus zu thun hat, was gerade für die Bestimmung der Capillaritätsconstanten überaus wichtig ist. Indem nämlich das Quecksilber in der Capillarröhre aufsteigt, legen sich die etwa vorhandenen Staubtheilchen und sonstigen unreinen Substanzen an den Seitenwänden der Röhre an, so dass eine vollständig gereinigte Kuppe aus dem oberen Rohrende austritt.

Bei den einzelnen Untersuchungen wird nun so verfahren, dass man das Quecksilbergefäss auf den Träger d bringt, die Röhren bis zu einer gewissen Grenze einsenkt, sodann das Quecksilber bis zu dem gewünschten Grade durch einen unter-

gestellten Bunsenbrenner erwärmt und nun durch langsames Zusammendrücken des Kautschukballes das Emporsteigen des Quecksilbers bewirkt. Je nachdem es nun in dem einen oder anderen Rohre früher steigt, wird man die bewegliche Röhre mit Hilfe der Schraube, in welcher sie steckt, heben oder senken, bis man den gewünschten Grenzpunkt erreicht hat. Um das einmal emporgestiegene Quecksilber wieder in die Capillarröhren zurückzubringen, ist es nur nöthig, durch Lüften der Schraube *b* das ganze Röhrensystem etwas zu heben.

Ist die genaue Einstellung gelungen, so nimmt man das Quecksilbergefäß weg, entfernt die Hülse *a* sammt den Röhren vom Stativ und bringt die Röhrenden direct unter einen Comparator mit Mikroskopablesung, welcher eine genaue Bestimmung des Höhenunterschiedes der Röhrenden zulässt. Zur Ermittlung der Capillaritätsconstanten ist es nöthig, den Höhenunterschied der inneren Enden der Capillarröhren zu kennen. Da aber das Mikroskop mit viel grösserer Sicherheit auf die äusseren freien Enden einzustellen ist, so misst man immer diesen Höhenunterschied, aus welchem die andere Grösse leicht gefunden werden kann, wenn man die Länge der beiden Capillarröhrchen kennt. Diese Längen kann man aber von vornherein ein für allemal bestimmen.

Um aus den Messungen die Capillaritätsconstante α zu finden, gehen wir folgendermassen vor. Wir nehmen an, dass das Maximum des capillaren Druckes erreicht ist, wenn die Quecksilberkuppe gerade als Halbkugel aus der oberen Öffnung der Capillarröhre hervorschaut. Ist für diesen Fall die Tiefe des entsprechenden Röhrendes unter dem Quecksilberniveau *h*, die der zweiten Röhre *h'*, sind die zugehörigen Röhrenhalbmesser *r* und *r'*, so ist:

$$\left(h\pi r^2 - \frac{2\pi}{3} r^3 \right) \rho g = 2\pi r \alpha$$

und

$$\left(h'\pi r'^2 - \frac{2\pi}{3} r'^3 \right) \rho g = 2\pi r' \alpha,$$

wenn ρ die Dichte des Quecksilbers und *g* die Beschleunigung der Schwere bedeutet. Es ist dann weiter

$$h - \frac{2r}{3} = \frac{2\alpha}{\rho g r}$$

und

$$h' - \frac{2r'}{3} = \frac{2\alpha}{\rho g r'}$$

woraus folgt:

$$h' - h + \frac{2}{3}(r - r') = \frac{2\alpha}{\rho g} \left(\frac{1}{r'} - \frac{1}{r} \right),$$

$$\alpha = \frac{\rho g}{2} \frac{h' - h + \frac{2}{3}(r - r')}{\frac{1}{r'} - \frac{1}{r}}$$

Ich machte eine Reihe von Messungen, welche sich auf die Temperaturen 60°, 100°, 150° und 200° beziehen, die mit Hilfe eines Quecksilberthermometers, das bis gegen 300° reichte, bestimmt wurden. Es muss auffallen, dass die niedrigste Temperatur, für welche meine Messungen ausgeführt sind, 60° beträgt. Es kommt dies daher, dass erst von dieser Temperatur an übereinstimmende Resultate zu gewinnen waren, indem bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber noch zu zähflüssig war, um eine genaue Einstellung der Röhren zu ermöglichen. Die günstigsten Resultate wurden bei 100° erreicht, indem bei den höheren Temperaturen die Handhabung des Apparates sich bedeutend erschwert.

In folgender Tabelle sind in einem willkürlichen Masse die Höhenunterschiede angegeben, welche verschiedene Messungen für die unteren Enden der Capillarröhren ergeben haben. Will man im selben Masse $h' - h$ haben, so ist noch 240 zu addiren. Zur Umrechnung in gewöhnliches Mass diene zur Kenntniss, dass 100 Einheiten gleich 0·088 *cm* sind. Die Grössen der Durchmesser der Capillarröhren sind bereits oben angegeben.

	60°	100°	150°	200°
	582	582	577	607
	590	589	593	599
	594	590	591	590
	587	586	581	586
	593	588	582	603
Mittel . .	<u>589</u>	<u>587</u>	<u>585</u>	<u>597</u>

Aus dieser Tabelle berechnen sich die Capillaritätsconstanten nach der Formel:

$$\alpha = 30 \cdot 78 \rho (h' - h + 0 \cdot 075),$$

wie folgende Tabelle zeigt.

	60°	100°	150°	200°
ρ	13·45	13·35	13·23	13·11
α	333	330	326	328

Die Dichten ρ sind nach Regnault's Angaben über die Ausdehnung des Quecksilbers, wie sie sich in Wüllner's »Experimentalphysik« finden, berechnet worden.

Ohne die Fehlergrenzen zu überschreiten, lässt sich wie bei allen Flüssigkeiten auch beim Quecksilber die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur durch:

$$\alpha = \alpha_0 (1 - \varepsilon t)$$

darstellen und es ergab sich nach der graphischen Methode:

$$\alpha_0 = 334 \cdot 6, \quad \varepsilon = 0 \cdot 00013.$$

Berechnen wir darnach die Werthe der α für die verschiedenen Temperaturen, so erhalten wir

	60°	100°	150°	200°
α beobachtet.	333	330	326	328
α berechnet.	332	330	328	326

Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung liegen weit innerhalb der Fehlergrenzen. Es ist auffallend, wie klein der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten des Quecksilbers ist. Er ist sogar kleiner als der lineare Ausdehnungscoefficient. Da nun die Depression in einem engen Capillarrohre nahezu

$$h = \frac{2 \alpha}{\rho g r}$$

ist, so folgt daraus, dass mit wachsender Temperatur auch die Capillardepression h des Quecksilbers zunehmen muss. Ist es jedoch diese Zunahme, wie schon aus den Zahlen hervorgeht,

ungemein gering, weshalb wir für die Praxis sagen können die Depression des Quecksilbers in engen Capillarröhren ist von der Temperatur unabhängig. In der That sieht man den Stand des Quecksilbers in einem Capillarrohre sich nicht ändern, selbst wenn man es bis nahe zur Siedetemperatur erhitzt.

In einer früheren Abhandlung¹ hatte ich schon Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten um so kleiner ist, je grösser die Capillaritätsconstante selbst ist. Auch das Quecksilber bildet keine Ausnahme von dieser Regel. Es besitzt die grösste Capillaritätsconstante und den kleinsten Temperaturcoefficienten derselben von allen Flüssigkeiten.

Die Werthe, welche wir für die Capillaritätsconstanten erhalten haben, sind natürlich nur als relative aufzufassen, da ja die Voraussetzung, dass die Quecksilbermenisken in den beiden Röhren Halbkugeln sind, nicht zutrifft. Zumal im weiteren Rohre war die Abplattung des Meniskus sehr deutlich sichtbar, so dass die Werthe, welche wir für die Capillaritätsconstanten erhalten haben, alle viel zu klein sind. Das ergibt ein Vergleich mit dem Resultate, welches *Quinke* aus flachen Quecksilbertropfen erhielt.² Dieser fand $\alpha = 55 \cdot 03 \text{ mg}$, was nach unserer Masse (C. G. S.) 540 ergibt. Wie aber schon oben erwähnt, handelte es sich uns lediglich darum, den Temperaturcoefficienten der Capillaritätsconstanten zu erhalten, und diese Aufgabe haben wir, wie sich besonders im Folgenden zeigen wird, vollständig gelöst.

Ursprünglich lag es in meiner Absicht, auch die Capillarität der Amalgame zu untersuchen, doch entzogen sich dieselben einer jeden Messung, indem selbst im verdünntesten Zustande, bei welchem noch eine nachweisbare Änderung der Cohäsion durch das gelöste Metall zu erwarten stand, sich auf der Oberfläche eine Metallhaut bildete, welche eine jede Untersuchung vereitelte.

¹ Diese Sitzungsber., C, S. 508.

² Pogg. Ann., CXXXIX.

In der Abhandlung »Zur Theorie der Dampfspannung«¹ leitete ich für die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur die Formel:

$$d = C(1 + \gamma t) \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx \\ k \sqrt{\frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t}}$$

ab. C , γ , k sind Constanten, ε ist der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten, α der Ausdehnungscoefficient der Gase. Zur Integration diene die Formel:

$$\int_x^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{e^{-x^2}}{2x} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1}{x^2 + 1} + \frac{1}{4} \frac{1}{(x^2 + 1)(x^2 + 2)} \right].$$

Um für das Quecksilber die entsprechenden Constanten zu berechnen, beschränkte ich obige Reihe auf das erste Glied und benützte die Werthe der Dampfspannungen bei 100°, 200° und 300° gleich 0·21, 18·25 und 242·15 *mm* Quecksilbersäule. Es ergibt sich daraus:

$$k^2 = 29\cdot4, \quad \gamma = -0\cdot00236, \quad C = 428\cdot10^7$$

In folgender Tabelle sind die beobachteten und berechneten Werthe der Dampfspannungen zusammengestellt.

t	d (beob.)	d (ber.)
100°	0·21	0·21
120	0·779	0·63
140	1·93	1·69
160	4·38	4·07
180	9·23	8·68
200	18·25	18·35
220	34·90	34·84
240	58·82	61·93
260	96·73	103·4
280	155·17	162·7
300	242·15	241·4

¹ Diese Sitzungsber., XCIX, S. 681.

Verglichen mit den Resultaten anderer Flüssigkeiten zeigt sich, dass speciell beim Quecksilber die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung keine sehr günstige ist. Daraus dürfen wir aber weder den Schluss ziehen, dass die Formel nichts taugt, noch dass unser Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten ungenau bestimmt ist, indem mehrere in die Augen springende Ursachen der geringen Übereinstimmung vorhanden sind. Die Werthe für die Dampfspannung haben wir den Angaben Wüllner's in seinem »Lehrbuche der Experimentalphysik« entnommen. Es sind daselbst die Beobachtungen dreier Forscher aneinander gereiht. Die Zahlen von 0° — 100° rühren von E. Hagen,¹ von 100° — 220° von Hertz,² die übrigen von Regnault her. Nun findet für 100° Hagen $0\cdot21$, Hertz $0\cdot28$, Regnault gibt für 200° $19\cdot90$, für 220° $34\cdot70$ an, während Hertz für dieselben Temperaturen $18\cdot25$ und $34\cdot90$ findet. Berechnet man aber aus derartigen unsicheren Werthen die Constanten der Formel, so ist für den ersten Blick gar nicht zu übersehen, zu welcher grossen Abweichungen dies bei der Bestimmung anderer Dampfspannungen aus den bereits gefundenen Constanten führen kann. Dies halte ich für die Hauptursache, warum wir ein ungünstiges Resultat erhalten haben. Man könnte auch noch anführen, dass ja der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten bloss für das Intervall 60° — 200° bestimmt wurde, während er dann auf ein Intervall 100° — 300° angewendet wird. Man kann den Einwand machen, ob er aber stichhältig ist, darüber zu urtheilen, werden wir später mehr Gelegenheit haben, wenn wir an anderen Anwendungen sehen, dass auch für Temperaturen bis 300° unser Temperaturcoefficient gute Werthe liefert. Schliesslich ist vielleicht die Beschränkung auf das erste Glied der Reihe doch eine zu grosse Vernachlässigung bei der Rechnung.

In den Abhandlungen »Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln«³ und »Über die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die

¹ Wied. Ann., XVI.

Wied. Ann., XVII.

³ Diese Sitzungsber., XCIX, S. 867 ff.

Theorie der Flüssigkeiten«¹ habe ich gezeigt, dass der innere Druck der Flüssigkeit:

$$P = \frac{a\rho}{2m},$$

der Durchmesser einer Molekel:

$$\delta = \frac{3m\alpha}{a\rho}$$

ist. Hier bedeutet a die Arbeit, welche eine Molekel von der Masse m beim Übergang aus der Flüssigkeit in den Dampf zur Überwindung der Capillarkräfte zu leisten hat, ρ die Dichte der Flüssigkeit, α deren Capillaritätsconstante. Kennt man also die Werthe von δ und α , so ist damit der innere Druck der Flüssigkeit bestimmt.

Nimmt man an, dass im flüssigen Zustande die Molekeln sehr nahe an einander liegen, so lassen sich die relativen Werthe der Molekeldurchmesser leicht finden. Sind nämlich v und v' die Volumina gleicher Molekelzahlen, μ und μ' die zugehörigen Moleculargewichte, s und s' die entsprechenden specifischen Gewichte, so

$$\frac{v}{v'} = \frac{\mu \cdot s'}{\mu' \cdot s}$$

oder, da die Durchmesser der Molekeln sich wie die Cubikwurzeln der Volumina verhalten

$$\delta = \delta' \sqrt[3]{\frac{\mu \cdot s'}{\mu' \cdot s}}$$

Ist nun für eine Substanz der absolute Werth des Molekeldurchmessers bekannt, so kann man aus dieser Formel leicht den entsprechenden Werth für einen anderen Körper finden. Indem ich für Wasser $\delta' = 50 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$, $\mu' = 18$, $s = 1$, für Quecksilber $\mu = 200$, $s = 13 \cdot 6$ setze, erhalte ich

$$\delta = 47 \cdot 10^{-9} \text{ cm}.$$

Mit Benützung dieses Werthes ergibt sich sodann für den inneren Druck des Quecksilbers

$$P_0 = 172 \cdot 10^8 \text{ (C. G. S.)} = 17000 \text{ Atm.}$$

In der Abhandlung »Zur Theorie der Flüssigkeiten«¹ wies ich nach, dass bis zu einem gewissen Grade der Genauigkeit die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten durch die Gleichung

$$v = b + \frac{R_1}{P_0} \frac{1 + \alpha t}{1 - \varepsilon t} \quad (1)$$

und die Dampfspannung durch

$$d = \frac{P_0 R'_1}{R_1} (1 - \varepsilon t) e^{-k^2 \frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t}} \quad (2)$$

dargestellt werden kann. Hier ist b das Volumen, welches die Molekeln wirklich einnehmen, R_1 und R'_1 stehen in der Beziehung

$$\frac{R_1}{R'_1} = \frac{c^2}{c'^2}, \quad (3)$$

wenn c^2 und c'^2 die mittleren Quadrate der Geschwindigkeiten der Molekeln im flüssigen beziehungsweise dampfförmigen Zustande sind. R'_1 ist gegeben durch das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz

$$pv = R'_1 (1 + \alpha t). \quad (4)$$

P_0 ist der innere Druck der Flüssigkeiten bei O^0 ,

$$k^2 = \frac{a_0}{m R_1} - \frac{b P_0}{R_1} = \frac{b P_0}{R_1} + 2,$$

da, wie wir bereits früher gesehen haben der innere Druck

$$P_0 = \frac{a_0 \rho_0}{2m}$$

ist. Wir können ferner

$$\frac{a_0}{m R_1} = \frac{2 P_0}{\rho_0 R_1}$$

¹ Diese Sitzungsber., Cl.

setzen. Da nun

$$\frac{1}{\rho_0} = v_0 = b + \frac{R_1}{P_0},$$

so ergibt sich mit Leichtigkeit der oben angeführte Werth für k^2 . Hiebei ist zu bemerken, dass sich R_1 und b einmal auf eine Grammmolekel, das andere Mal auf die Masseneinheit der Flüssigkeit beziehen. Das hat für unsere Rechnung jedoch nichts zu sagen, da es sich hier nur um das Verhältniss $\frac{b}{R_1}$ handelt, dessen Werth von der Masseinheit ganz unabhängig ist.

Setzen wir mit Wüllner¹ das Volumen des Quecksilbers bei 0° gleich 1·0000 bei 200° gleich 1·0369, und benützen wir diese Werthe zur Bestimmung der Constanten der Gleichung (1), so erhalten wir

$$b = 0\cdot95262, \frac{R_1}{P_0} = 0\cdot04738.$$

Aus diesen Zahlen ergeben sich die Volumina des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen, wie sie die folgende Tabelle unter » v ber.« zeigt.

t	v beob.	v ber.
0°	1·0000	1·0000
20	1·0036	1·0036
40	1·0073	1·0072
60	1·0109	1·0109
80	1·0146	1·0146
100	1·0183	1·0182
140	1·0256	1·0256
180	1·0331	1·0331
200	1·0369	1·0369

Wir haben hier eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, welche selbst die kühnsten Erwartungen noch in den Schatten stellen muss. Es ist diese Bestätigung unserer Theorie durch das Experiment um so werthvoller, als

wir es hier mit Werthen der Beobachtung zu thun haben, welche über jeden Zweifel erhaben sind.

Beziehen wir die Werthe unserer Constanten auf eine Grammmolekel, so wird

$$b = 14 \cdot 01, \quad \frac{R_1}{P_0} = 0 \cdot 6968.$$

Da nach obigem

$$P_0 = 172 \cdot 10^8,$$

so

$$R_1 = 1198 \cdot 10^7.$$

Für R'_1 erhält man nach Gleichung (4) den Werth $2268 \cdot 10^7$. Nimmt man noch für die mittlere Geschwindigkeit einer Quecksilbermolekel im dampfförmigen Zustande bei 0° 18400 cm an, so folgt daraus nach Gleichung (3) für die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln im flüssigen Quecksilber

$$c = 13400 \text{ cm}.$$

Also auch für das Quecksilber ergibt sich übereinstimmend mit allen übrigen Flüssigkeiten, dass die Geschwindigkeit der Molekeln im flüssigen Zustande kleiner ist als im gasförmigen.

Gehen wir nun zur Verification der Gleichung (2) über. Ich halte es hier nicht für unwichtig, den Einfluss zu zeigen, welche geringe Fehler in den zur Bestimmung der Constanten dienenden Werthen auf das Resultat der daraus berechneten Dampfspannungen nehmen. Nehmen wir den von Hertz für 200° gefundenen Werth der Dampfspannung $18 \cdot 25$, für 300° den Regnault'schen Werth $242 \cdot 15 \text{ mm}$ Quecksilbersäule, so ergibt sich

$$\frac{P_0 R'_1}{R_1} = 22546000, \quad k^2 = 24 \cdot 06.$$

Folgende Tabelle stellt Beobachtung und Rechnung zusammen.

t	d beob.	d ber.
200°	18·25	18 32
220	34·90	33·41
240	58·82	58·12
260	96·73	96·96
280	155·17	155·9
300	242·15	242·4

Die Übereinstimmung beider Reihen ist wiederum sehr gut. Nun wollen wir auch für 200° den Regnault'schen Werth, nämlich 19·90 zur Berechnung der Constanten benützen und erhalten sodann

$$\frac{P_0 R'_1}{R_1} = 15418000, \quad k^2 = 24·89.$$

Wie ich schon in früheren Abhandlungen zu bemerken Gelegenheit hatte, sehen wir auch hier wiederum, dass die Gleichung (2) zur genauen Bestimmung von $\frac{P_0 R'_1}{R_1}$ nicht geeignet ist, wohl aber zur Berechnung der Grösse k^2 , indem eine kleine Änderung der letzteren eine grosse der ersteren bedingt. Mit Hilfe der neuen Constanten erhalten wir folgende Tabelle.

t	d beob.	d ber.
200°	19·90	19·97
220	34·70	35·70
240	58·82	60·97
260	96·73	99·97
280	155·17	158·2
300	242·15	242·4

Hier zeigt es sich auffallend, wie ein geringer Beobachtungsfehler bei jenen Grössen, welche wir zur Bestimmung der Constanten benützen, genügt, um Beobachtung und Rechnung sehr auseinander zu bringen. Ich führte diese Rechnung lediglich in dem Interesse durch, zu zeigen, dass die geringe Übereinstimmung, welche unsere erste Tabelle zwischen Theorie und Beobachtung zeigt, lediglich in dem letztgenannten Um-

stande ihre Erklärung findet, mithin gar nicht geeignet ist, etwa einen Schatten auf den Werth unserer theoretischen Untersuchungen zu werfen.

Während wir nach Gleichung (2) $k^2 = 24 \cdot 06$ fanden, berechnet er sich aus den Constanten der Gleichung (1) zu

$$k^2 = \frac{b P_0}{R_1} + 2 = 22 \cdot 01.$$

Die Übereinstimmung beider k^2 ist wiederum den Verhältnissen entsprechend vollkommen befriedigend.

Ich habe nun in der bereits erwähnten Abhandlung weiter gezeigt, dass sich der Compressionscoëfficient einer Flüssigkeit darstellen lässt durch

$$\alpha = \frac{R_1 (1 + \alpha t)}{v_0 P^2}.$$

v_0 ist das Volumen, welches die Flüssigkeit unter dem Drucke Null bei der entsprechenden Temperatur t annehmen würde. Für die Temperatur 0° erhalten wir daraus

$$\frac{R_1}{P_0^2} = \alpha v_0.$$

Da wir die Grösse $\frac{R_1}{P_0}$ kennen, so ist hier ein Mittel gegeben, unmittelbar den inneren Druck P_0 zu finden. Die bisher untersuchten Flüssigkeiten zeigten jedoch insoferne einen scheinbaren Widerspruch mit dieser Folgerung, als danach der innere Druck viel grösser herauskam als nach anderen Methoden. Die Erklärung des Widerspruches fand sich jedoch darin, dass wir es bei den damals untersuchten Flüssigkeiten mit Molekeln zu thun hatten, welche aus mehreren Atomen bestanden, für welche unsere Ableitungen in dieser Einfachheit nicht mehr bestehen können. Jedoch muss die erwähnte Formel für den Compressionscoëfficienten ihre Giltigkeit haben, sobald wir es nur mit einatomigen Molekeln zu thun haben. Berechnen wir für Quecksilber aus den Werthen $\frac{R_1}{P_0} = 0 \cdot 6968$, $k = 0 \cdot 00000295$ (auf

Atm. bezogen), $v_0 = 14 \cdot 71$ die Grösse P_0 , so finden wir

$$P_0 = 16000 \text{ Atm.}$$

Auf dem früheren Wege fanden wir $P_0 = 17000$ Atm. In Anbetracht der nur angenäherten Genauigkeit beider Methoden haben wir auch hier eine glänzende Übereinstimmung zu constatiren. Gleichzeitig erblicken wir darin eine starke Stütze für die Annahme, dass auch das flüssige Quecksilber ebenso wie das dampfförmige aus einatomigen Molekeln besteht.

So hätten wir also im Quecksilber das beste Beispiel zur Verification unserer theoretischen Untersuchungen des flüssigen Zustandes gefunden. Die Hauptursache dieser herrlichen Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung haben wir dabei in dem Umstande zu suchen, dass wir es hier mit einer Flüssigkeit von sehr kleinem Compressionscoëfficienten zu thun haben, indem ja viele unserer Ableitungen nur dadurch so einfach wurden, dass wir die Flüssigkeiten als unzusammendrückbar annahmen. Je mehr sich demnach eine Flüssigkeit dieser Anforderung nähert, um so mehr muss sie sich in ihren Eigenschaften unseren Formeln anfügen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [101_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Über die Änderung der Capillaritätsconstanten des Quecksilbers mit der Temperatur. 954-970](#)