

Über die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten

von

Dr. Gustav Jäger.

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

(Mit 1 Textfigur.)

In den drei Abhandlungen:¹

1. Zur Theorie der Dampfspannung,
2. die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln,
3. über die Abhängigkeit des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe vom specifischen Volumen der zugehörigen Flüssigkeiten und der Temperatur

habe ich gezeigt, in welch' vielfacher Beziehung die Capillarität der Flüssigkeiten zu den übrigen Eigenschaften derselben steht. Ich habe mich damals begnügt, die aufgefundenen Resultate nur am Wasser und nur die Beziehung zwischen dem specifischen Volumen der Flüssigkeit und jener des gesättigten Dampfes auch am Äther zu verificiren, hauptsächlich desshalb, weil mir bei anderen Flüssigkeiten das nöthige Beobachtungsmaterial über die Änderung der Capillaritätsconstanten mit der Temperatur nicht in dem Masse zu Gebote stand, wie ich es für meine Zwecke für erwünscht hielt. Es musste mir daher vorerst von grossem Interesse sein, theils zur Controle des bereits vorhandenen Materials, theils zur Erlangung neuer Resultate für eine Reihe von Flüssigkeiten die Änderung der Cohäsion mit der Temperatur

¹ Diese Sitzungsber., Bd. XCIX, S. 679 ff., S. 860 ff., S. 1028 ff.

in systematischer Weise festzustellen. Zu dem Zwecke prüfte ich nun eine Reihe von Methoden, welche man zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten hat, kam aber dabei zur Überzeugung, dass keine die gewünschte Eignung besass. Entweder war von vorneherein an eine genaue Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit gerade an jenen Stellen, welche für die Messung ausschlaggebend sind, nicht zu denken, oder es waren die Untersuchungen derart langwierig, dass es kaum für möglich anzusehen

war, eine Messung in genau derselben Weise mehrmals zu wiederholen.

Durch die von mir angewandte Methode werden die genannten Mängel vollständig umgangen. Mein Apparat war folgendermassen zusammengestellt. Das galgenförmige Stativ *a* trägt an seiner Vorderseite zwei Capillarröhren verschiedenen Calibers *b*. Von denselben sitzt die eine auf einem Schlitten, so dass mit Hilfe einer Schraube der Verticalabstand der unteren

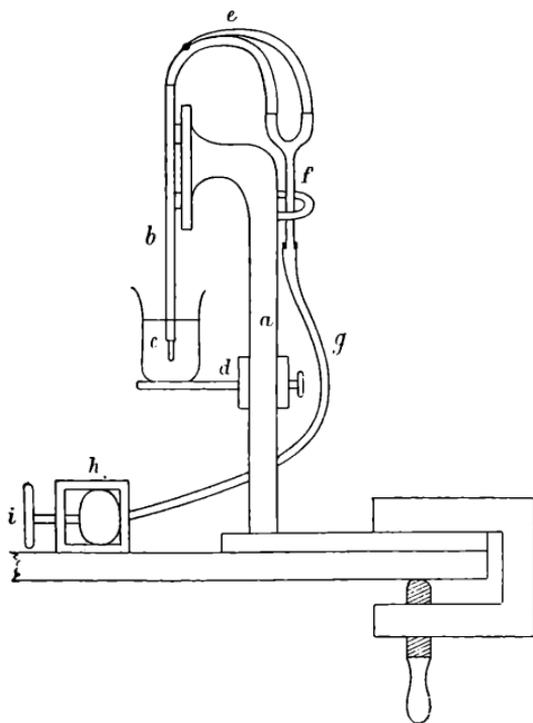


Fig. 1.

Röhrenenden, welche in die Flüssigkeit des Gefässes *c* tauchen, in beliebiger Weise geändert werden kann.

Wie aus dem Späteren ersichtlich werden wird, ist es von grosser Wichtigkeit, dass diese Endflächen der Capillarröhren vollständig eben und glatt sind und genau senkrecht zur Röhrenachse stehen. Um dies zu erreichen, brach ich von einer längeren Glasröhre so lange kleinere Stücke ab, bis der Zufall schliesslich eine Bruchfläche von der gewünschten Art ergab. Der äussere Rand des Rohrendes wurde sodann noch etwas conisch zugeschliffen. Das bloss Abbrechen der Röhre hat den Vortheil, dass der innere

Rand der Bruchfläche haarscharf ist, was durch Abschleifen nicht so gut zu erreichen gewesen wäre.

Das Gefäss *c* lässt sich mittelst der Schiebevorrichtung *d* heben und senken. Die oberen Enden der Capillarröhren sind mit luftdicht schliessenden Kautschukschläuchen *e* versehen, welche durch das Gabelrohr *f* in einen einzigen Schlauch *g* vereinigt werden. Dieser steht mit einem Kautschukballe, welcher sich in einem Gehäuse *h* befindet, in Verbindung. Eine Schraube *i* ermöglicht es, den Ball und damit die in ihm befindliche Luft sehr langsam und stetig zusammenzudrücken. Die Flüssigkeit im Gefässe *c* lässt sich entweder durch eine direct untergehaltene Flamme oder durch ein Sand- oder Wasserbad leicht bis in die Nähe des Siedepunktes auf beliebige Temperaturen erwärmen oder durch eine Kältemischung unter die Temperatur der Umgebung abkühlen. Ein Thermometer, welches an einem besonderen Stativ befestigt ist, gestattet, die jeweilige Temperatur der Flüssigkeit abzulesen.

Wurde mit leicht verdampfenden Flüssigkeiten, wie Äther, Schwefelkohlenstoff etc. gearbeitet, so erhielt das Gefäss *c* einen Papierdeckel, welcher zum Durchlass der Röhren und des Thermometers mit entsprechenden Löchern versehen war. Was die Dimensionen des Apparates anbelangt, so war die Höhe des Stativs *a* etwa 40 *cm*. Alle übrigen Grössen lassen sich darnach leicht aus der Zeichnung beurtheilen.

Durch Compression der Luft im Balle *h* wird erreicht, dass aus dem unteren Ende der einen oder anderen Capillarröhre eine Luftblase austritt. Die hauptsächlichste Anforderung, welche ich an den Apparat stellte, war nun die, dass sich ein genauer Höhenunterschied der Röhrenenden herstellen lasse, bei welchem gleichzeitig aus beiden Röhren Blasen austreten. Obwohl dieses gleichzeitige Austreten nur in den seltensten Fällen, und da gewöhnlich unbeabsichtigt, gelang, so war dadurch obige Anforderung eigentlich nur umso besser erfüllt. Es war nämlich leicht möglich, den Höhenunterschied der beiden Röhren mit Hilfe der Schraube um nicht mehr als 0·01 *mm* zu ändern, und eine derartige Änderung genügte schon vollständig, um die Luftblasen nach Belieben bei der einen oder anderen Röhre austreten zu lassen. Dasselbe konnte man bei empfindlicher Einstellung

durch die geringste Temperaturänderung erreichen. Dabei ist natürlich immer vorausgesetzt, dass die Luft nicht ruckweise, sondern vollkommen continuirlich comprimirt werde. Es war daher auch nothwendig, jener Schraube, mit Hilfe deren der Ball zusammengedrückt wurde, einen sehr grossen Kopf zu geben, um sie leicht und sicher handhaben zu können. Durch stossweises Comprimiren der Luft ist es natürlich ein Leichtes, es zu erreichen, dass gleichzeitig von beiden Röhren Blasen aufsteigen. Ein derartiges Vorgehen wäre jedoch gänzlich verfehlt, indem dadurch die Genauigkeit der Einstellung beträchtlich verringert würde.

Ein Hauptvortheil unserer Methode ist der einer leichten und genauen Temperaturbestimmung jener Stelle der Flüssigkeit, welche für die Messung ausschlaggebend ist. Während sich nämlich bei vielen Methoden der Meniscus der Flüssigkeit an einer sehr exponirten Stelle befindet, wohin man ein Thermometer nicht bringen kann, liegt er hier mitten in der Flüssigkeit selbst und muss daher, zumal wenn man durch Umrühren nachhilft, genau die Temperatur annehmen, welche die übrigen Stellen der Flüssigkeit besitzen, da ja auch die Luft erst dann mit dem Meniscus in Berührung kommt, nachdem sie in Folge Passirens der Capillarröhre die entsprechende Temperatur angenommen hat.

Bevor ich nun dazu schreite, die Art und Weise des Verlaufes einer jeden Messung und die Verwendung derselben zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten auseinanderzusetzen, will ich erst einigen Einwürfen begegnen, die man meiner Methode machen könnte. Es hat nämlich bereits M. Simon in seiner Abhandlung: „Recherches sur la capillarité“¹ ein Verfahren beschrieben, welches im Principe von dem meinigen wenig verschieden ist. Derselbe bestimmt nämlich den Druck, welcher nothwendig ist, um eine Blase aus dem unteren Ende einer in die Flüssigkeit getauchten Capillarröhre austreten zu lassen, und behauptet nun, dass derselbe gleich ist der Summe aus dem hydrostatischen Drucke, welchen die Flüssigkeit in der Tiefe des Rohrendes ausübt, und einem Drucke, welcher der Steighöhe der Flüssigkeit im Rohre entspricht. Dies wäre nur dann strenge

¹ Ann. de chim. et de phys., s. III, t. 32.

richtig, wenn der Druck bei einer Form der Blase gemessen würde, welche mit jener der Meniscusfläche im Capillarrohre identisch wäre. Insofern dies beim Simon'schen Verfahren nicht verwirklicht ist, sind dessen Resultate durchaus nicht einwurfsfrei. Unrichtig begründet jedoch sind die Bedenken, welche C. Wolf in seiner Abhandlung: „Vom Einfluss der Temperatur auf die Erscheinungen in Haarröhrchen“¹ gegenüber dieser Methode hat. Derselbe behauptet nämlich: „Es setzt die Theorie bei Aufstellung der Gleichgewichtsgleichung der Flüssigkeit immer voraus, dass der Winkel, unter welchem die Oberfläche der Flüssigkeit und die der Röhre zusammenstossen, constant sei, und diese Bedingung ist neben einer scharfen Kante nicht mehr erfüllt. Wenn bei der Simon'schen Beobachtungsweise der Meniscus unten an der Röhre angelangt ist, verändert die flüssige Oberfläche fortschreitend ihre Gestalt, bis die Luftblase entweichen kann. Es ist klar, dass auch der Druck sich fortschreitend ändern muss, ohne dass man bestimmen kann, welcher Werth anzunehmen sei. Ich habe diese Formveränderung des Meniscus direct studirt bei einer Röhre von etwa 1 mm Durchmesser und sehr dicken Wänden. Man sah bei zunehmendem Luftdrucke die Flüssigkeit sich immer mehr aushöhlen und endlich die Gestalt einer abgeplatteten Kugel annehmen, deren horizontaler Radius fast dem äusseren Radius der Röhre gleich war. Dann erst entwich die Blase, und die Flüssigkeit stieg schnell in der Röhre bis zu einer veränderlichen Höhe, die indess zuweilen 3 mm erreichte. Für eine solche Röhre kann daher das Verfahren nichts angeben, weil es während der Depression eine Unendlichkeit von Gleichgewichtslagen gibt, und der Meniscus, nachdem die Luftblase entwichen ist, sich nicht mehr am unteren Ende befindet.“

Indem ich den erwähnten Versuch selbst wiederholte, gelangte ich zur Überzeugung, dass die Beschreibung des Verlaufes, wie sie Wolf gibt, nicht der Wirklichkeit entspricht. Ich stellte nämlich den bereits oben erwähnten Kautschukball durch ein T-förmiges Röhrenstück und Kautschukschläuche einerseits mit einem Capillarrohr, anderseits mit einem Wassermanometer in

¹ Pogg. Ann., CI, S. 567 ff.

Verbindung, dessen einer Schenkel horizontal war, während der andere eine Neigung von etwa 15° gegen den Horizont hatte. Indem nun die Luft im Kautschukball sehr langsam zusammengepresst wurde, konnte man das Wasser im Manometer langsam ansteigen sehen, bis es ein gewisses Maximum erreicht hatte. Das geschieht aber nicht, wie Wolf meint, in dem Zeitpunkte, da die Blase das Rohrende verlässt, sondern bereits viel früher, so lange die Blase noch ihren kleinsten Durchmesser hat und etwa halbkugelförmig aus dem unteren Theile der Röhre hervorschaut. Die Blase befindet sich hier in einer labilen Gleichgewichtslage. Lässt der Druck nach, so tritt die Flüssigkeit wieder in die Röhre zurück, wird er hingegen nur um das Geringste vermehrt, so entsteht eine immer grösser werdende Blase, die sich schliesslich von der Röhre ablöst. Bis aber dies geschieht, wird der Druck mit wachsender Blase im Manometer immer kleiner, so dass nach dem Losreissen der Blase die Flüssigkeit oft um mehrere Millimeter im Rohre zu steigen vermag. Man kann also durchaus nicht behaupten, dass bei diesem Verfahren keine genau definirte Grösse vorkäme, welche man der Messung unterziehen könnte; denn das Maximum des Druckes, welches unmittelbar vor dem Austreten der Blase sich herstellt, lässt sich mit dem Manometer sehr scharf bestimmen und zeigt bei wiederholten Versuchen unter gleichen Bedingungen immer dieselbe Grösse. Experimentelle Bedenken trägt also diese Methode durchaus nicht an sich, sondern die Hauptschwierigkeit dürfte darin liegen, einen genauen mathematischen Ausdruck für die Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche in dem bewussten Momente zu finden, woraus man weiter auf die Cohäsion der Flüssigkeit schliessen könnte. Bei Anwendung von zwei Capillarröhren, wie es bei meinem Apparate geschieht, widerlegen sich Wolf's Behauptungen auf's Allerbeste, indem es sonst ganz unmöglich wäre, bis auf 0.01 mm scharfe Einstellungen zu machen.

Indem ich von vorneherein darauf verzichtete, absolute Messungen zu machen, sondern mich lediglich nur die relativen Werthe interessirten, da es mir ja hauptsächlich um den Temperaturcoefficienten der Capillaritätsconstanten zu thun war, so war es auch nicht schwierig, aus den gemachten Messungen die Capillaritätsconstante zu berechnen. Unter der Capillaritätsconstanten

sei dabei immer die Arbeit verstanden, welche nothwendig ist, um die freie Oberfläche der Flüssigkeit um die Flächeneinheit zu vergrößern.

Das Maximum des Druckes, welches beim Austritte einer Blase erreicht wird, ist abhängig von der Capillaritätskonstanten, der Dichte der Flüssigkeit, ferner von der Tiefe des Röhrenendes unter dem Niveau der Flüssigkeit und von der Weite der Röhre, wobei deren Querschnitt immer als Kreis gedacht wird. Ich untersuchte nun, ob sich dieser Druck durch eine Gleichung von der Form

$$p = \alpha f(r)F(s) + Hs$$

darstellen lasse, wobei α die Capillaritätskonstante, s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, r der Radius der Röhre und H der Verticalabstand des unteren Röhrenendes vom Niveau der Flüssigkeit ist. Das erste Glied der Summe rührt vom capillaren, das zweite vom hydrostatischen Drucke her. Für eine zweite Röhre vom Radius r' gilt unter sonst gleichen Bedingungen

$$p' = \alpha f(r')F(s) + H's.$$

Bei meinem Apparate wurden die Röhren nun so eingestellt, dass $p = p'$ also

$$\alpha f(r)F(s) + Hs = \alpha f(r')F(s) + H's,$$

oder

$$\alpha F(s)\varphi(r, r') = hs, \quad (1)$$

wenn wir $f(r) - f(r') = \varphi(r, r')$ und $H' - H = h$ setzen. h ist also der Höhenunterschied der beiden Röhrenenden. Für zwei andere Röhren vom Radius r_1 und r'_1 erhalten wir

$$\alpha F(s)\varphi(r_1, r'_1) = h_1s. \quad (2)$$

Dividiren wir die Gleichung 1) durch 2), so

$$\frac{\varphi(r, r')}{\varphi(r_1, r'_1)} = \frac{h}{h_1}$$

Wenden wir diese Gleichung auf eine zweite Flüssigkeit an, so erhalten wir ganz analog

$$\frac{\varphi(r, r')}{\varphi(r_1, r'_1)} = \frac{h'}{h'_1}$$

Mithin muss

$$\frac{h}{h_1} = \frac{h'}{h'_1} \quad 3)$$

sein.

Ich prüfte diese Gleichung in mehrfacher Weise, indem ich aus einer Reihe von Capillarröhren von etwa 0·3 bis 1·5 *mm* Durchmesser verschiedene Paare auswählte und sowohl für Wasser, als Flüssigkeit von verhältnissmässig grossem α und s , als für Äther, welcher das kleinste α und s von allen untersuchten Flüssigkeiten besass, die Werthe der h bestimmte. Dabei war der Verlauf einer jeden Untersuchung etwa folgender. Das Stativ mit den beiden Capillarröhren (siehe die Figur) wurde vertical aufgestellt und an der Tischplatte festgeschraubt; das Gefäss mit der Flüssigkeit so hoch gehoben, dass beide Röhrenden eintauchten, sodann wurde das gabelförmige Röhrenstück f mit dem Kautschukschlauch g in Verbindung gebracht und die Luft im Balle h langsam zusammengedrückt. Je nachdem nun aus dem tiefer oder aus dem höher gelegenen Röhrende die Blasen austraten, hatte man den Höhenunterschied h zu klein oder zu gross gewählt. Dadurch war es möglich, durch Verschieben der Röhren in dem entsprechenden Sinne sehr rasch das richtige h zu erreichen. War dies geschehen, so wurde das Gefäss mit der Flüssigkeit und der Schlauch g wieder fortgenommen, das Stativ abgeschraubt und direct unter einen Comparator mit Mikroskopablesung gebracht. Derselbe gestattete noch Bruchtheile von 0·01 *mm* abzulesen. Auf diese Weise konnte h mit grosser Genauigkeit und Leichtigkeit bestimmt werden. Eine jede Messung wurde stets dreimal wiederholt und sodann das Mittel in Rechnung gezogen. Besser als ich von vorneherein erwartet hatte, hat sich dabei die Gleichung 3) als richtig bewährt. In keinem Falle überstiegen die Abweichungen der verschiedenen Resultate untereinander 0·5% ihres Werthes, ein Ergebniss, mit dem ich mich vollständig zufrieden gab. Eine Probe will ich als Beleg des Gesagten anführen. Drei Röhren von den ungefähren Durchmessern von 1·5, 1 und 0·5 *mm*, die ich kurz mit 1, 2 und 3 bezeichnen will, gaben folgende Zahlen. Für Wasser von der Temperatur 15·0° erhielt ich

Röhren				Mittel
1 und 3	48·85	48·77	48·81	48·81
1 und 2	19·85	19·84	19·90	90·86 ,

für Äther von $16\cdot4^{\circ}$

Röhren				Mittel
1 und 3	16·56	16·34	16·28	16·39
1 und 2	6·59	6·66	6·70	6·65.

Es ergibt sich weiter

$$\frac{h}{h_1} = \frac{48\cdot81}{19\cdot86} = 2\cdot458, \quad \frac{h'}{h'_1} = \frac{16\cdot39}{6\cdot65} = 2\cdot465.$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine sehr gute zu nennen. Die Abweichungen, welche die einzelnen Werthe vom Mittelwerth in dem vorgeführten Beispiele zeigen, sind sehr beträchtlich im Vergleich zu den später zur directen Bestimmung der Capillaritätsconstanten gemachten Messungen, welche in Folge der bereits erlangten Übung viel günstiger ausfielen. Bei diesen späteren Untersuchungen wichen die gefundenen Werthe selten um mehr als $0\cdot3\%$ von einander ab. Die Zahlen sind hier nach einem willkürlichen Massstabe angegeben, dessen Einheit um etwa 15% kleiner als 1 mm ist.

Wie sich unsere Annahme für die Formulirung des Einflusses, welchen die Röhrenweite auf den bewussten capillaren Druck hat, als richtig erwies, so zeigt sich, wie wir später sehen werden, auch weiters, dass es vollständig genügt, wenn wir

$$\alpha F(s) = \alpha(1 + \beta s)$$

setzen, wobei β eine Constante bedeutet, die sich ebenfalls leicht ermitteln lässt, wenn zwei Flüssigkeiten, deren α und s bekannt sind, zu Gebote stehen. Verwenden wir nämlich zu unseren Messungen stets dieselben beiden Capillarröhren, so wird für die eine Flüssigkeit die Gleichung 1)

$$\alpha(1 + \beta s)\varphi(r, r') = hs,$$

für die zweite

$$\alpha'(1 + \beta s')\varphi(r, r') = h's',$$

somit

$$\frac{\alpha(1 + \beta s)}{\alpha'(1 + \beta s')} = \frac{hs}{h's'} \quad 4)$$

Aus dieser Gleichung kann der Werth von β ermittelt werden, da alle übrigen in ihr vorkommenden Grössen bekannt sind.

Zur Berechnung des β benützte ich die Messungen von Brunner,¹ die mir ungemein vertrauenswürdig erscheinen, zumal C. Wolf,² welcher bedeutend später dieselben Untersuchungen an Wasser wiederholte, Werthe erhielt, die mit den Brunner'schen Messungen ausserordentlich gut übereinstimmen. Jener findet für die Steighöhe in einer Röhre von 1 mm Radius

Wasser $15 \cdot 33215 - 0 \cdot 0286396 u$

Äther $5 \cdot 3536 - 0 \cdot 028102 u$,

worin u die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet. Dabei wurde Wasser von 0° bis 82° , Äther von 0° bis 35° untersucht.

Nehmen wir an, die Steighöhe η sei durch die Gleichung

$$\eta + \frac{r}{3} = \frac{2\alpha}{sg^r}$$

bestimmt, wenn g die Beschleunigung der Schwere bedeutet, so erhalten wir für Wasser bei $+20^\circ$

$$\eta = 1 \cdot 476, \quad s = 0 \cdot 9983, \quad g = 981, \quad \alpha = 73 \cdot 9,$$

wenn wir alles in (c. g. s.)-Einheiten ausdrücken. Gleicherweise ist für Äther bei derselben Temperatur

$$\eta' = 0 \cdot 4792, \quad s' = 0 \cdot 7143, \quad \alpha' = 17 \cdot 96.$$

Die Messungen, welche nach der erwähnten Methode mit unserem Apparate vorgenommen wurden, ergaben für Wasser $h = 49 \cdot 48$, für Äther $h' = 16 \cdot 05$ in den bereits erwähnten willkürlichen Längeneinheiten. Setzen wir die erlangten Zahlen in die Gleichung 4) ein, so finden wir

$$\beta = 0 \cdot 1882.$$

¹ Pogg. Ann., Bd. 70, S. 515.

² Ebenda, S. 575 ff.

Die Gleichung 4) lässt sich auch schreiben

$$\alpha = \frac{\alpha' h s (1 + \beta s')}{h' s' (1 + \beta s)} = c \frac{h s}{1 + \beta s},$$

worin wir $\frac{\alpha'(1 + \beta s')}{h' s'} = c$, einer Constanten, setzen. Führen wir für das specifische Gewicht s das specifische Volumen v ein, so ist $s = \frac{1}{v}$ und

$$\alpha = c \frac{h}{v + \beta} \quad 5)$$

Für das erwähnte Röhrenpaar, mit welchem die eben angeführten und alle folgenden Messungen ausgeführt wurden, ergab sich $c = 1.777$

Die Änderungen der Röhrenweite mit der Temperatur wurden nicht in Rechnung gezogen, theils weil dieselben thatsächlich sehr gering sind, hauptsächlich aber desshalb, weil sie bei beiden Röhren im selben Sinne auftreten, mithin sich fast vollständig in ihren Wirkungen aufheben.

Nach diesen Voruntersuchungen konnte ich schliesslich darangehen, die Capillaritätsconstanten verschiedener Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, was nun eine sehr leichte und schnell zu erledigende Aufgabe war. Meine Untersuchungen erstreckten sich auf Wasser, Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. In denselben bedeutet t die Temperatur, v das specifische Volumen, h ist der aus drei Messungen gefundene Mittelwerth, welcher dann zur Berechnung der Capillaritätsconstanten α nach Gleichung 5) benützt wurde.

Wasser.

t	v	h	
10.0°	1.000	50.49	75.50
20.0	1.002	49.48	73.90
30.0	1.004	48.30	71.98
40.0	1.008	47.10	69.99
50.0	1.012	46.15	68.33
60.0	1.017	45.28	66.77
70.0	1.023	44.27	64.98
81.0	1.030	42.88	62.58
89.0	1.035	41.52	60.32

Ather.

t	v	h	α
-23·0°	1·303	19·48	23·22*
10·0	1·327	18·47	21·67*
+ 1·0	1·349	18·14	20·97
10·5	1·368	17·37	19·84
20·0	1·388	16·05	18·10
30·0	1·411	15·25	16·95

Äthylalkohol.

t	v	h	α
-19·0°	1·210	21·06	26·77*
11·0	1·220	20·39	25·74*
+ 1·0	1·235	19·78	24·70
10·5	1·247	19·29	23·89
20·0	1·260	18·82	23·10
30·0	1·273	18·26	22·21
39·5	1·287	17·89	21·55
50·0	1·303	17·15	20·44
60·0	1·319	16·51	19·47
70·0	1·335	16·03	18·70

Methylalkohol.

t	v	h	α
-10·0°	1·217	20·79	26·30
+ 0·9	1·232	20·36	25·48
9·8	1·244	19·83	24·61
20·3	1·260	19·17	23·53
30·0	1·274	18·64	22·66
40·0	1·290	18·08	21·74
50·0	1·306	17·43	20·73
60·0	1·323	16·93	19·91

Schwefelkohlenstoff.

t	v	h	α
-10·0°	0·7614	18·83	35·24*
+ 0·9	0·7710	18·20	33·72
10·7	0·7795	17·63	32·38
20·5	0·7887	17·08	31·07
30·0	0·7977	16·53	29·80
40·0	0·8078	16·00	28·55

Chloroform.

t	v	h	α
— 9·0°	0·6507	13·53	28·66
+ 0·5	0·6574	13·19	27·72
10·0	0·6647	12·77	26·61
30·0	0·6818	11·81	24·12
40·0	0·6917	11·32	22·86
50·0	0·7024	10·81	21·57

Aceton.

t	v	h	α
0·0°	1·206	21·44	27·33
12·5	1·226	20·74	26·07
21·0	1·242	20·04	24·90
30·0	1·258	19·39	23·83
40·0	1·277	18·51	22·45
50·0	1·296	17·69	21·18

Die mit einem * versehenen Angaben sind nicht Mittelwerthe aus drei vollständig analogen Messungen, sondern sie wurden bei drei einander ziemlich nahe liegenden Temperaturen erlangt, indem sie mit Hilfe des Temperaturcoefficienten auf die gemeinsame Mitteltemperatur reducirt wurden.

Eine graphische Darstellung der Änderung der Capillaritätsconstanten mit der Temperatur zeigt einen fast vollständig linearen Verlauf der Curven, so dass sich innerhalb jener Temperaturen, bei welchen ich meine Messungen ausführte, die Capillaritätsconstanten vollständig genügend durch eine Gleichung von der Form

$$\alpha = \alpha_0(1 - \varepsilon t), \quad (6)$$

wenn ε der Temperaturcoefficient ist, darstellen lassen. Ich will jedoch nicht zu erwähnen unterlassen, dass die geringen Abweichungen der Gleichung 6) bei allen Flüssigkeiten fast immer im selben Sinne vorkommen, so dass man sie nicht etwa als blosse Beobachtungsfehler auffassen darf. Betrachtet man die Temperaturen als Abscissen, die Capillaritätsconstanten als Ordinaten, so erweisen sich sämtliche Curven mit Ausnahme derjenigen des Chloroforms und Acetons als ganz schwach convex gegen die Abscissenaxe. Ich erwähne dies nur deshalb, weil es

nicht selten vorkommt, dass man mit Gleichungen, die nur für ein bestimmtes Intervall als gültig nachgewiesen sind, ganz ungerechtfertigte Extrapolationen vornimmt. So könnte man z. B. leicht versucht sein, aus Gleichung 6) die kritische Temperatur ermitteln zu wollen, indem man $\alpha = 0$ setzt, was aber sicherlich zu unrichtigen Resultaten führen würde.

Die Constanten α_0 und der Gleichung 6) ergaben sich wie folgt:

	α_0	
Wasser	77·09	0·00232
Äther.....	20 65	0·00607
Äthylalkohol	24·79	0·00351
Methylalkohol	25·39	0·00360
Schwefelkohlenstoff	33·84	0·00391
Chloroform.....	27·58	0·00436
Aceton	27·33	0·00450

Die folgenden Tabellen, in denen ich eine Zusammenstellung der Capillaritätsconstanten anführe, wie sie direct aus den Messungen folgen, und wie sie sich aus Gleichung 6) ergeben, dürften am besten zeigen, inwieweit Messung und Rechnung mit einander übereinstimmen.

Wasser.

t	α gemessen	α berechnet	t	α gemessen	α berechnet
10°	75·50	75·30	55°	67·55	67·25
15	74·40	74·41	60	66·77	66·36
20	73·90	37·51	65	65·88	65·47
25	72·94	72·62	70	64·98	64·57
30	71·98	71·73	75	63·89	63·68
35	70·99	70·83	80	62·80	62·78
40	69·99	69·94	85	61·45	61·89
45	69·16	69·04	90	60·04	60·99
50	68·33	68·15			

Äther.

t	α gemessen	α berechnet	t	α gemessen	α berechnet
-25°	23·46	23·79	+ 5°	20·49	20·02
20	22·86	23·16	10	19·90	19·40
15	22·27	22·53	15	19·02	18·77
10	21·67	21·90	20	18·10	18·14
5	21·35	21·28	25	17·53	17·52
0	21·03	20·65	30	16·95	16·89

Äthylalkohol.

t	α gemessen	α berechnet	t	α gemessen	α berechnet
-20°	26·96	26·52	30	22·21	22·18
15	26·26	26·09	35	21·86	21·75
10	25·65	25·65	40	21·50	21·31
5	25·22	25·22	45	20·97	20·88
0	24·79	24·79	50	20·44	20·44
+ 5	24·36	24·36	55	19·96	20·00
10	23·98	23·92	60	19·47	19·57
15	23·52	23·49	65	19·09	19·14
20	23·10	23·05	70	18·70	18·70
25	22·66	22·62			

Methylalkohol.

t	α gemessen	α berechnet	t	α gemessen	α berechnet
-10°	26·30	26·30	30°	22·66	22·65
5	25·92	25·84	35	22·20	22·19
0	25·41	25·39	40	21·74	21·73
+ 5	25·08	24·93	45	21·24	21·28
10	24·59	24·48	50	20·73	20·82
15	24·07	24·02	55	20·32	20·36
20	23·56	23·56	60	19·91	19·91
25	23·11	23·10			

Schwefelkohlenstoff.

t	α gemessen	α berechnet	t	α gemessen	α berechnet
-10°	35·24	35·15	20°	31·14	31·19
5	34·54	34·50	25	30·47	30·53
0	33·85	33·84	30	29·80	29·87
+ 5	33·16	33·18	35	29·18	29·21
10	32·48	32·52	40	28·55	28·55
15	31·81	31·86			

Chloroform.

t	α gemessen	α berechnet	t	α gemessen	α berechnet
-10°	28·76	28·77	25°	24·75	24·57
5	28·26	28·18	30	24·12	23·97
0	27·77	27·58	35	23·49	23·37
+ 5	27·19	26·98	40	22·86	22·77
10	26·61	26·38	45	22·22	22·17
15	25·99	25·78	50	21·57	21·57
20	25·37	25·18			

Aceton.

t	α gemessen	α berechnet	t	α gemessen	α berechnet
0°	27·33	27·33	30	23·83	23·64
5	26·83	26·72	35	23·14	23·03
10	26·32	26·10	40	22·45	22·41
15	25·73	25·49	45	21·82	21·80
20	25·04	24·87	50	21·18	21·18
25	24·42	24·26			

Vergleichen wir unsere Resultate mit jenen anderer Physiker, so gelangen wir zu sehr befriedigenden Übereinstimmungen. So gibt Ostwald¹ als Mittelwerth der Messungen verschiedener Autoren für Wasser $\epsilon = 0\cdot00230$ an. Mit diesem Werthe deckt sich der unserige beinahe vollständig. In neuerer Zeit hat Timberg eingehendere „Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätsconstanten einiger Flüssigkeiten“² gemacht. Derselbe wendet drei Methoden an, und zwar 1. die Bestimmung der Form flacher Luftblasen in einer Flüssigkeit unter einem horizontalen Deckel, 2. die Messung der Tragkraft flüssiger Lamellen und 3. die Wägung abfallender Tropfen. Auch er gelangte zu dem Resultate, dass sich die Beziehung zwischen Cohäsion und Temperatur durch die Gleichung 6) ausdrücken lässt, und gibt für die entsprechenden Constanten folgende Werthe an:

	Methoden	spec. Gew.	α_0	$\epsilon \cdot 10^6$
Alkohol.....	1	0·8166	24·28	3642
„	2	0·8166	26·45	3212
Äther.....	1	0·7592	19·34	5944
Wasser	1	0·9998	80·48	2208
	2	0·9998	80·80	2732
	3	0·9998	—	2536

Auch diese Ergebnisse stehen mit den unserigen in guter Übereinstimmung.

Ich unterlasse es, weitere Beispiele anzuführen, da sie alle in derselben Weise zeigen, dass unsere Methode vollständig geeignet ist, richtige Resultate zu ergeben. Fasst man noch die

¹ Allg. Chemie, I, S. 486.

² Wied. Ann., XXX, S. 545 ff.

leichte, sichere und wenig Zeit beanspruchende Handhabung, welche unser Apparat erfordert, ins Auge, so wird man wohl leicht zur Überzeugung gelangen, dass unter den gegenwärtigen Methoden für den praktischen Gebrauch kaum eine bessere zu finden sein dürfte.

Im Folgenden will ich nun zeigen, dass sich die bereits eingangs erwähnten Beziehungen, welche ich zwischen der Capillaritätsconstanten und den übrigen Eigenschaften der Flüssigkeiten aufstellte, in allen Fällen als richtig erweisen.

Für die Dampfspannung ergab sich die Formel

$$d = C(1 + \gamma t) \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \cdot k \sqrt{\frac{1 - \alpha t}{1 + \alpha t}}$$

Hier ist $k = \sqrt{\frac{3a_0}{mc_0^2}}$, wenn a_0 die Arbeit bedeutet, welche eine Molekel von der Masse m und der mittleren Geschwindigkeit c_0 , bei der Temperatur 0° , beim Übergang aus der flüssigen in die Dampfform zur Überwindung der Capillarkräfte leisten muss. C ist eine Constante, und durch γ soll der Einfluss, welchen die Wärmeausdehnung der Flüssigkeit, als auch die Geschwindigkeitsänderung der Molekeln mit der Temperatur bewirkt, in Rechnung gezogen werden. γ ist der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten, α der Ausdehnungscoefficient der Gase. Zur Berechnung der Integrals wurde die Formel

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{e^{-x^2}}{2x} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1}{x^2 + 1} + \frac{1}{4} \frac{1}{(x^2 + 1)(x^2 + 2)} - \dots \right]$$

benützt, und zwar mit Beschränkung auf die beiden ersten Glieder der unendlichen Reihe.

Die folgende Tabelle enthält die Constanten für die verschiedenen Flüssigkeiten, wie ich sie erhielt, wenn ich sie aus den Dampfspannungen bei den drei Temperaturen, welche in der letzten Spalte angeführt sind, berechnete. Dabei sind wie

¹ Diese Sitzungsber., XCIX, S. 681.

auch in allen folgenden Rechnungen die Dampfspannungen den Angaben Regnault's entnommen:¹

	<i>C</i>	γ	<i>k</i> ²	<i>t</i>
Wasser	6874000	-0.00385	12.24	0°, 50°, 100°
Äther.....	101250	-0.00410	4.750	-20 10 30
Äthylalkohol	820100	-0.00216	9.212	0 40 70
Methylalkohol.....	1929200	-0.00600	9.334	-10 30 60
Schwefelkohlenstoff	355300	-0.00497	6.232	-10 20 40
Chloroform.....	207430	-0.00370	6.425	20 40 60
Aceton.....	594900	-0.00778	7.375	20 40 50

Nachstehende Zusammenstellung zeigt, wie weit Messung und Rechnung übereinstimmen. Es ergibt sich daraus die Berechtigung unserer Formel aufs deutlichste.

Äther.

<i>t</i>	<i>d</i> gemessen	<i>d</i> berechnet	<i>t</i>	<i>d</i> gemessen	<i>d</i> berechnet
-20°	67.49	67.51	15°	353.62	353.5
10	113.35	113.5	20	433.26	433.1
0	183.34	183.5	25	526.93	526.8
+ 5	230.11	230.3	30	636.33	636.5
10	286.40	286.4			

Äthylalkohol.

<i>t</i>	<i>d</i> gemessen	<i>d</i> berechnet	<i>t</i>	<i>d</i> gemessen	<i>d</i> berechnet
-20°	3.34	3.014	35°	102.87	103.1
10	6.58	6.392	40	133.64	133.6
0	12.83	12.83	45	172.14	171.9
+ 5	17.73	17.84	50	219.88	219.2
10	24.30	24.52	55	278.61	277.8
15	33.02	33.35	60	350.26	349.3
20	44.48	44.84	65	436.99	436.5
25	59.35	59.73	70	541.21	541.4
30	78.49	78.80			

Methylalkohol.

<i>t</i>	<i>d</i> gemessen	<i>d</i> berechnet	<i>t</i>	<i>d</i> gemessen	<i>d</i> berechnet
-20°	6.27	7.162	30°	149.99	150.0
10	13.47	13.48	35	192.01	192.6
0	26.82	26.55	40	243.51	244.7

¹ Pogg. Ann., CXI, S. 407 ff.

t	d gemessen	d berechnet	t	d gemessen	d berechnet
+ 5°	36·89	36·52	45°	306·13	307·9
10	50·13	49·59	50	381·68	383·8
15	67·11	66·53	55	472·20	474·0
20	88·67	88·20	60	579·93	580·0
25	115·99	115·6			

Schwefelkohlenstoff.

t	d gemessen	d berechnet	t	d gemessen	d berechnet
-10°	81·01	81·03	20°	301·78	301·7
0	131·98	130·2	25	364·24	364·7
+ 5	164·53	162·8	30	436·97	437·7
10	203·00	201·6	35	521·36	521·5
15	248·40	-47·7	40	616·99	617·0

Chloroform.

t	d gemessen	d berechnet	t	d gemessen	d berechnet
20°	160·47	160·5	45°	442·37	442·3
25	199·40	199·5	50	530·96	530·8
30	245·91	246·0	55	633·36	633·2
35	301·13	301·2	60	751·01	751·0
40	366·20	366·2			

Aceton.

t	d gemessen	d berechnet	t	d gemessen	d berechnet
20°	179·89	179·9	40°	420·15	420·1
25	226·27	226·0	45	507·52	505·9
30	281·00	280·8	50	602·86	602·9
35	345·15	345·3			

In der Abhandlung: „Über die Abhängigkeit des spezifischen Volumens gesättigter Dämpfe vom spezifischen Volumen der zugehörigen Flüssigkeiten und der Temperatur“¹ wies ich das Vorhandensein folgender Gleichung nach:

$$\frac{\gamma}{v_2 - b} + \frac{\gamma}{b} l \frac{v_2}{v_2 - b} + l \frac{v_1}{v_2} = \delta \frac{1 - \varepsilon t}{1 + \alpha t}.$$

b , γ und δ sind Constanten, v_1 ist das spezifische Volumen des Dampfes, v_2 jenes der Flüssigkeit; die übrigen Buchstaben

¹ Diese Sitzungsber., XCIX, S. 1031.

haben die bekannte Bedeutung. Der Ausdruck $\frac{\gamma}{v_2 - b} + \frac{\gamma}{b} l \frac{v_2}{v_2 - b}$ ändert sich wegen der geringen Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten mit der Temperatur wenig und kann daher durch $\eta + \zeta t$ ersetzt werden, wenn η und ζ zwei neue Constanten sind. Dadurch erhält unsere Gleichung die Form

$$\eta + \zeta t + l \frac{v_1}{v_2} = \delta \frac{1 - \alpha t}{1 + \alpha t} \quad 7)$$

Diese Gleichung, deren Richtigkeit ich bereits an Wasser und Äther nachgewiesen habe, verificirte ich nun auch noch an Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton. Zur Berechnung der v_2 wurde eine Gleichung von der Form

$$v_t = v_0(1 + at + bt^2 + ct^3)$$

benützt; und zwar sind die Constanten¹ für

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Schwefelkohlenstoff	0·00114	0·00000137	0·0000000191
Chloroform	0·00111	0·00000466	0·0000000174
Aceton	0·00135	0·00000261	0·0000000116

Für die auf 0° und den Druck einer Atmosphäre reducirte Dampfdichte gesättigter Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen findet Winkelmann:²

Schwefelkohlenstoff		Chloroform		Aceton	
<i>t</i>	<i>d_n</i>	<i>t</i>	<i>d_n</i>	<i>t</i>	<i>d_n</i>
— 6·37°	2·631	23·79°	4·138	21·17°	2·008
+ 8·90	2·631	40·67	4·138	37·32	2·0465
26·38	2·6424	60·18	4·1460	56·32	2·0542
46·25	2·7045			78·03	2·0923
69·25	2·7821				

Daraus lassen sich durch lineare Interpolation die Dampfdichten für beliebige Temperaturen finden und sich sodann mit Zuhilfenahme der Dampfspannungen nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze die entsprechenden specifischen Volumina der Dämpfe berechnen.

¹ Wüllner, Experimentalphysik, III. (1885), S. 83 u. f.

² Wied. Ann., IX, S. 366, 369, 374.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate, welche ich für die Constanten der Gleichung 7) erhielt. Dabei benützte ich zur Rechnung die specifischen Volumina jener Temperaturen, welche in der letzten Spalte angeführt sind.

	δ	ζ		t
Schwefelkohlenstoff ...	5·083	0·00329	—2·614	0°, 20°, 40°
Chloroform.....	6·474	—0·00281	—1·691	20 40 60
Aceton	8·868	—0·0172	0·611	20 40 60

Dass sich auch hier unsere Gleichung aufs Beste bewährt, zeigen die folgenden Zusammenstellungen, in welchen d_n die Dampfdichte, $\lg v_1(\text{I})$ den Logarithmus des specifischen Dampfvolumens, wie es sich direct aus der Dampfdichte berechnet, während $\lg v_1(\text{II})$ der nach unserer Gleichung gefundene Werth ist.

Schwefelkohlenstoff.

t		d_n	$\lg v_1(\text{I})$	$\lg v_1(\text{II})$
0°	0·7709	2·631	3·229	3·229
5	0·7746	2·631	3·141	3·142
10	0·7794	2·632	3·057	3·059
15	0·7835	2·635	2·976	2·977
20	0·7887	2·638	2·899	2·899
25	0·7932	2·642	2·824	2·823
30	0·7977	2·653	2·750	2·750
35	0·8027	2·669	2·678	2·679
40	0·8078	2·685	2·609	2·609

Chloroform.

t		d_n	$\lg v_1(\text{I})$	$\lg v_1(\text{II})$
20°	0·6732	4·138	2·978	2·977
25	0·6774	4·138	2·891	2·890
30	0·6816	4·138	2·807	2·807
35	0·6866	4·138	2·726	2·725
40	0·6917	4·138	2·648	2·647
45	0·6969	4·140	2·573	2·572
50	0·7024	4·142	2·500	2·501
55	0·7079	4·144	2·430	2·431
60	0·7134	4·146	2·362	2·363

Aceton.

t		d_n	$\lg v_1$ (I)	$\lg v_1$ (II)
20°	1·240	2·008	3·242	3·242
25	1·249	2·019	3·147	3·149
30	1·258	2·030	3·058	3·060
35	1·267	2·041	2·974	2·975
40	1·277	2·048	2·894	2·894
45	1·286	2·050	2·818	2·816
50	1·296	2·052	2·750	2·744
55	1·306	2·054	2·675	2·674
60	1·316	2·060	2·607	2·607

Wie man sieht, decken sich hier Messung und Rechnung vollständig. Ja, es ist die Übereinstimmung so gut, dass sich dadurch sogar ein Fehler in den Werthen für die Dampfspannung, wie sie Regnault angibt, finden liess. Es ist dies die Dampfspannung des Acetons bei 50°. Für diese Temperatur weichen nämlich die $\lg v_1$ in der letzten Stelle um sechs Einheiten von einander ab, während die übrigen vorkommenden Abweichungen höchstens 2 Einheiten betragen. Man kann sich leicht überzeugen, dass dies nur von der fehlerhaften Angabe der Dampfspannung herrührt. Wenn man nämlich die Differenzen der Dampfspannungen von 5 zu 5° bildet, so erhält man eine steigende Reihe, die jedoch an der bewussten Stelle eine auffallende Unstetigkeit zeigt, was bei einer anderen Flüssigkeit nicht vorkommt.

Ich halte es nicht für unwichtig, dass der Verlauf des spezifischen Volumens gesättigter Dämpfe mit der Temperatur wesentlich durch das Glied $e^{\frac{\delta(1-\epsilon t)}{1+\alpha t}}$ charakterisirt wird. Das hat natürlich zur Folge, dass auch bei der Beziehung zwischen Dampfspannung und Temperatur dieses Glied die Hauptrolle spielen muss, nur ist dann δ negativ zu nehmen, da ja nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze Druck und Volumen im Verhältnisse der Reciprocität stehen. Es ist dies ein Ergebniss, welches wir aus den Principien der Hydrostatik, wie sie die Auffassung der Materie als Continuum ergibt, erhalten haben. In gleicher Weise erhielten wir jedoch auch aus den Anschauungen der kinetischen Theorie der Gase und Flüssigkeiten, welche die Materie aus discreten

setzen, wenn $\alpha = -5 \cdot 08$, $\beta = 8 \cdot 52$, $\gamma = -4 \cdot 07$, $\delta = 0 \cdot 628$ ist. Führen wir diese Grösse ein, so wird

$$\int_{k \sqrt{\frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}}}^{\infty} \sqrt{x^2 - k^2 \frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}} e^{-x^2} dx =$$

$$= \left[\frac{1 \cdot 13}{k^2 \frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}} - \frac{2 \cdot 19}{k^4 \left(\frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}\right)^2} + \frac{1 \cdot 88}{k^6 \left(\frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}\right)^3} \right] e^{-k^2 \frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}},$$

und für die Dampfspannung ergibt sich

$$d = C(1-\beta t)(1+\alpha t) \left[\frac{1 \cdot 13}{k^2 \frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}} - \frac{2 \cdot 19}{k^4 \left(\frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}\right)^2} + \frac{1 \cdot 88}{k^6 \left(\frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}\right)^3} \right] e^{-k^2 \frac{1-\varepsilon t}{1+\alpha t}}, \quad 8)$$

wenn wir $\frac{2}{3} \rho_0 c_0 c'_0 = C$, einer neuen Constanten, setzen. C und k lassen sich nun aus bekannten Dampfspannungen berechnen, dergleichen können wir c'_0 aus der Formel für den Dampfdruck, welche die kinetische Theorie liefert,

$$d = \frac{Nmc'^2}{3},$$

finden. Indem so alle Grössen der Gleichung 8) bekannt sind, können wir sie zur Berechnung von c_0 , d. i. der mittleren Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln benützen. In der folgenden Tabelle habe ich die auf diese Weise gefundenen Zahlen zusammengestellt. Dabei sind für C jene Werthe angegeben, welche man erhält, wenn man den Dampfdruck in Millimetern Quecksilbersäule angibt, während alles Übrige in (c. g. s.)-Einheiten ausgedrückt ist.

	k^2	C	ρ_0	c'_0	c_0
Äther . .	4·5	98000	0·736	30300	8750
Äthylalkohol .	8·2	420000	0·810	38200	27600
Methylalkohol	7·5	430000	0·814	45800	23100
Schwefelkohlenstoff	4·9	112000	1·293	29800	5810
Chloroform . . .	5·6	109100	1·525	23600	6060
Aceton	5·4	102500	0·814	34400	7330

In allen Fällen zeigt sich, dass c_0 kleiner als c'_0 , dass mithin die Wärmebewegung im Flüssigkeitszustande eine andere als im gasförmigen sein muss. Doch dürften die Werthe, welche wir für c_0 erhielten, wenn wir von den Alkoholen absehen, wohl zu klein ausgefallen sein. Dies kommt eben daher, weil die Art unserer Integration nur eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit bietet. So können wir die Werthe für C und k^2 beträchtlich ändern, ohne dass wir im Gange der Dampfspannung mit der Temperatur zwischen Rechnung und Messung grössere Abweichungen erhielten als bei den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Werthen. In Folge dessen lassen auch die Angaben für c_0 einen grossen Spielraum zu.

Wie ich in der bereits erwähnten Abhandlung: „Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln“, weiter zeigte, ist es uns auch möglich, aus $k^2 = \frac{3a_0}{mc_0^2}$ und c_0 die Grösse $\frac{a_0}{m}$ zu finden, d. i. die Arbeit, welche beim Transport der Masseneinheit Flüssigkeit aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand zur Überwindung der Cohäsion geleistet werden muss. Weiters ergibt sich dann, wenn wir Alles auf die Temperatur 0° beziehen, für den inneren Druck der Flüssigkeit $A = \frac{a_0 \rho_0}{2m}$ und für den Durchmesser einer Molekel $\delta = \frac{3m\alpha_0}{a_0 \rho_0}$, wobei α_0 die Capillaritätsconstante ist. Wegen der grossen Unsicherheit der Werthe, welche wir für c_0 fanden, halte ich es für werthlos, die daraus berechneten Zahlen für A und δ anzuführen, sondern es dünkt mir ein viel sichereres Verfahren zu sein, den umgekehrten Weg einzuschlagen. Indem uns nämlich die kinetische Gastheorie mit ziemlicher Sicherheit die Grösse δ bestimmen lehrt, so können wir diesen Werth benützen, um $\frac{a_0}{m} = \frac{3\alpha_0}{\rho_0 \delta}$ und $c_0 = \sqrt{\frac{3a_0}{mk^2}}$ zu finden.

Nach O. E. Meyer¹ ist für Wasser $\delta = 44 \cdot 10^{-9}$ cm. Setzen wir das specifische Gewicht des Wassers gleich 1, das Moleculargewicht gleich 18, so ergibt sich für die übrigen Flüssigkeiten $\delta = 44 \cdot 10^{-9} \sqrt[3]{\frac{\mu}{18s}}$, wenn μ das Moleculargewicht, s das speci-

¹ Theorie der Gase, S. 231.

fische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit ist. In folgender Tabelle sind die auf diese Weise gefundenen Zahlen zusammengestellt. In derselben ist unter A (c. g. s.) der innere Druck in absolutem Masse, unter A (Atm.) derselbe in Atmosphären angeführt. Zur Berechnung von c_0 wurden jene Werthe von k^2 benützt, welche wir aus der zuerst angegebenen Gleichung für die Dampfspannung fanden.

	$\delta \cdot 10^9$	$\frac{a_0 \rho_0}{m} \cdot 10^{-7}$	A (c. g. s.) $\cdot 10^{-7}$	A (Atm.)	c_0
Wasser	.44	525	263	2600	35900
Äther	.78	79	40	395	26000
Äthylalkohol	.65	114	57	563	21400
Methylalkohol	.57	134	67	661	23100
Schwefelkohlenstoff	.65	156	78	770	24100
Chloroform	.72	115	58	573	18800
Aceton	.70	117	59	582	24200

Auch auf diesem Wege ergibt sich c_0 in allen Fällen kleiner als c'_0 .

In seiner Abhandlung: „Über den Druck im Innern der Flüssigkeiten“¹ versucht Fick einen Ausdruck für den inneren Druck der Flüssigkeiten dadurch zu gewinnen, dass er die Gesetze des osmotischen Druckes auch auf das Lösungsmittel anwendet. Das heisst aber nichts Anderes, als das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz $pv = RT$ auch für den flüssigen Zustand gebrauchen, nur mit dem Unterschiede, dass man für R nicht jenen Werth, welcher den Gasen zukommt, sondern den etwa um $\frac{1}{2}\%$ kleineren des osmotischen Druckes einsetzt. Dass dieses Vorgehen nicht gerechtfertigt ist, erhellt einerseits daraus, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz nicht einmal mehr von Gasen unter hohem Drucke, geschweige denn von Flüssigkeiten befolgt wird, anderseits daraus, dass auch die Gesetze des osmotischen Druckes nur für verdünnte Lösungen Geltung haben. Ich habe es daher unterlassen, den inneren Druck der Flüssigkeiten nach dieser Methode zu berechnen, da ja hier doch keine Vergleichspunkte mit den durch mein Verfahren gewonnenen Zahlen vorhanden wären.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., V, S. 526 u. f.

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: 1891

Band/Volume: [100_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Über die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten. 245-270](#)