©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die innere Reibung und elektrische Leitungsfähigkeit von Quecksilber und einigen Amalgamen

Dr. **Egon R. v. Schweidler.**

Aus dem physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien.

Während Poiseuille das nach ihm benannte Gesetz über den Ausfluss von Flüssigkeiten durch capillare Röhren bei Quecksilber nicht bestätigt fand, liegt jetzt eine Reihe von experimentellen Untersuchungen vor, die zwar in Bezug auf den absoluten Werth des inneren Reibungscoëfficienten theilweise nicht übereinstimmen, aber die Giltigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes auch für diese Flüssigkeit ausser Zweifel setzen.

Warburg [Pogg. Ann., 140 (1870)] wies zuerst nach, dass bei Quecksilber keine Gleitung stattfindet, vollkommene Reinheit dieser Substanz, sowie des Capillarrohres vorausgesetzt. Er fand für die Temperatur von 17·0° C. den Coëfficienten der inneren Reibung:

$$\eta_{17} = 0 \cdot 01602 \frac{g}{cm.\sec}.$$

F. Villari (Referat: Beibl., I, S. 57) findet für η nahezu den doppelten Werth, allerdings bei starken Abweichungen unter seinen eigenen Resultaten.

S. Koch [Wied. Ann., 14 (1881)] untersucht die Abhängigkeit des inneren Reibungscoëfficienten des Quecksilbers von

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Temperatur im Intervalle von —20° bis +340° C. und erhält die Formel:

$$\eta_t = \eta_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3),$$

wobei die Constanten folgende Werthe haben:

$$\eta_0 = 0 \cdot 016969 \frac{g}{cm.\sec}$$
$$\alpha = -0 \cdot 0038926$$
$$\beta = +0 \cdot 0000123$$
$$\gamma = -0 \cdot 0000000144$$

Die Werthe von Warburg und Koch stimmen gut überein; ebenso findet Th. Schmidt (Wied. Ann. 16) nach der Methode der schwingenden Scheiben den nicht sehr abweichenden Werth: $\eta_{17} = 0 \cdot 01543$.

Emo (Referat: Beibl., 6, S. 730) erhält durchgängig grössere Werthe ($\eta_0 = 0 \cdot 0224$), aber dieselbe Beziehung zur Temperatur wie Koch.

Da bisher über die innere Reibung von Amalgamen keine Versuche gemacht sind, wandte ich die Methode des Ausflusses durch Capillaren auch auf einige, natürlich nur dünnflüssige Amalgame an.

Während verschiedene Versuchsreihen für reines Quecksilber übereinstimmende Resultate gaben, war die Untersuchung der Amalgame mit vielen Schwierigkeiten verbunden, so dass viele Beobachtungsresultate als zu unsicher ausgeschieden werden mussten. Theils oxydirten die Amalgame und verunreinigten so die Capillare, theils waren sie nicht längere Zeit homogen zu erhalten, so besonders die Zinnamalgame.

Nach verschiedenen Vorversuchen wurde folgende Versuchsanordnung gewählt:

In einem Wasserbade stand eine verticale Capillare, deren unteres Ende in ein wasserdicht verschlossenes Gefäss ragte, welches zur Hälfte mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war und durch einen Schlauch mit der äusseren Luft in Verbindung stand.

Am oberen Ende der Capillare befanden sich übereinander zwei Kugeln, in die das Quecksilber, respective Amalgam,

mittelst einer Wasserstrahlpumpe aufgesogen wurde; die Ausflusszeit für die untere (grössere) Kugel wurde gemessen, und zwar diente hiezu eine Uhr, welche $^1/_4$ Secunden zeigte und eine Arretirvorrichtung besass.

Die Capillare wurde nach jeder Versuchsreihe durch Hindurchsaugen von verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Schwefeläther und trockener Luft gereinigt und getrocknet. Das verwendete »käuflich reine« Quecksilber wurde vor den Versuchen mit Schwefeläther (um eventuelle fettige Beimengungen zu entfernen) und mit verdünnter Salpetersäure geschüttelt, dann ausgewaschen, getrocknet und wiederholt durch Schreibpapier filtrirt.

Die Amalgame, welche alle geringe Concentration besassen ($^1/_2$—$3^0/_0$), wurden entweder durch directe Lösung des Metalles in Quecksilber oder auf elektrolytischem Wege hergestellt.

Einige derselben mussten, da sie an freier Luft zu rasch oxydirten, mit einer dünnen Schichte angesäuerten Wassers bedeckt werden; durch Versuche an reinem Quecksilber überzeugte ich mich davon, dass hiebei keine Änderung der Ausflusszeit eintrat, also keine Feuchtigkeit in die Capillare gelangte.

Da der Ausfluss unter dem eigenen Drucke der Flüssigkeit erfolgte, war die Druckhöhe variabel; führt man aber in die Rechnung die mittlere Druckhöhe (den Verticalabstand des Mittelpunktes der Ausflusskugel vom unteren Niveau) als constante Grösse ein, so ist der dadurch gemachte Fehler vollkommen zu vernachlässigen, wie folgende Rechnung zeigt:

Es sei ρ die Dichte, η der Reibungscoëfficient der Flüssigkeit, l die Länge, q der Querschnitt der Capillare, V das Volum, R der Radius der Ausflusskugel, τ die Ausflusszeit, h die Druckhöhe, welche von h_0+R bis h_0-R variirt, wenn h_0 die oben erwähnte mittlere Druckhöhe ist.

Nach der Poiseuille'schen Formel ist für ein Zeitelement dt das ausfliessende Volum dV bestimmt durch:

$$dV = \frac{\rho g q^2}{8\pi\eta l} h\, dt,$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

anderseits ist:

$$dV = -r^2\pi\, dh$$
$$= [(h-h_0)^2-R^2]\pi\, dh,$$

wenn $r^2\pi$ der jeweilige Querschnitt am oberen Niveau, $-dh$ die Senkung desselben ist.

Also

$$[(h-h_0)^2-R^2]\frac{dh}{h} = \frac{\rho g q^2}{8\pi^2\eta l}dt = K dt$$

$$\int_{h_0+R}^{h_0-R}[(h-h_0)^2-R^2]\frac{dh}{h} = K\int_0^{\tau} dt = K\tau$$

oder

$$\tau = \frac{1}{K}\left[2h_0R+(h_0^2-R^2)\log\text{nat}\,\frac{h_0-R}{h_0+R}\right].$$

Bei constanter Druckhöhe h_0 hätte die Ausflusszeit den Werth τ' gehabt, wobei

$$\tau' = \frac{1}{K}\cdot\frac{4R^3}{3h_0}.$$

Wenn nun $h_0 = 10R$ ist, so ergibt die Rechnung, dass τ um circa $0\cdot3\,\%$ grösser als τ' ist, also würde auch η um diesen Betrag zu gross gefunden, wenn man die zweite einfachere Formel benützt. Bei meinem Apparate war $h_0 = 40R$ und daher der Fehler kleiner als $0\cdot1\,\%$, also zu vernachlässigen.

Die in Betracht kommenden Grössen seien beispielsweise für die eine der Versuchsreihen angeführt:

$l = 42\cdot25\,cm$, $q = 0\cdot001240\,cm^2$, $V = 4\cdot668\,cm^3$, $h_0 = 41\cdot75\,cm$;

τ variirte bei den Temperaturen von 0° bis 40° C. von $97\cdot5$ bis $86\cdot5$ Sec. Bei den anderen Versuchsreihen waren die Verhältnisse ziemlich die gleichen.

Unter Hinweglassung der unsicheren Resultate führe ich folgende Messungen an:

I. Reines Quecksilber.

$$\eta_0 = 0\cdot01684\,\frac{g}{cm.\sec}\quad(\text{Koch: } 0\cdot01697)$$

$$\eta_{13\cdot5} = 0\cdot01609$$

$$\eta_{20\cdot0} = \left\{\begin{matrix}0\cdot01579\\ 1597\end{matrix}\right\}\text{ in zwei verschiedenen Capillaren}$$

$$\eta_{40\cdot0} = 0\cdot001483.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Drückt man die Beziehung zur Temperatur durch eine Gleichung zweiten Grades aus:

$$\eta_t = \eta_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

so erhält man für

$$\alpha = -0 \cdot 00325$$
$$\beta = +0 \cdot 0000066$$

Die absoluten Werthe von η stimmen mit denen Koch's bei circa 13° vollkommen überein, bei höheren Temperaturen tritt eine Abweichung ein, so dass nach meinen Messungen α um circa 20% kleiner ist als bei Koch. Möglicherweise beruht diese Nichtübereinstimmung darauf, dass Koch gerade im Intervall von 18° bis 99° C. keine directen Beobachtungen anstellte.

II. Cadmiumamalgam *A* (98 Hg + 2 Cd).

$$\eta_{14 \cdot 5} = 0 \cdot 01679$$
$$\eta_{20 \cdot 0} = 0 \cdot 01652$$
$$\eta_{40 \cdot 0} = 0 \cdot 01551$$
$$\alpha = -0 \cdot 00364, \qquad \beta = +0 \cdot 0000131$$

III. Cadmiumamalgam *B* (97·2 Hg + 2·8 Cd).

$$\eta_{12} = 0 \cdot 01736$$
$$\eta_{20} = 0 \cdot 01691$$
$$\eta_{40} = 0 \cdot 01594$$
$$\alpha = -0 \cdot 00360, \qquad \beta = +0 \cdot 0000153$$

IV Bleiamalgam *A* (99 Hg + 1 Pb).

$$\eta_{13} = 0 \cdot 01664$$
$$\eta_{20} = 0 \cdot 01627$$
$$\eta_{30} = 0 \cdot 01586$$
$$\eta_{48} = 0 \cdot 01511$$
$$\alpha = -0 \cdot 00365, \qquad \beta = +0 \cdot 0000187$$

V Bleiamalgam *B* (98·5 Hg + 1·5 Pb).

$$\eta_{20} = 0 \cdot 01656$$
$$\eta_{40} = 0 \cdot 01539$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

VI. Bleiamalgam *C* (99·5 Hg+0·5 Pb).

$$\eta_{12\cdot5} = 0\cdot01650$$
$$\eta_{20} = 0\cdot01605$$

VII. Bei Zinnamalgamen trat der bereits erwähnte Übelstand ein, dass sie nicht homogen blieben; nach einiger Zeit schied sich immer ein Amalgam grösserer Concentration als breiartige Masse aus, so dass die Ausflusszeiten sehr ungleichmässig waren, je nachdem diese dickflüssige Masse oder der dünnflüssige Rest die Capillare durchströmten. Für ein 1% Zinnamalgam (99 Hg + 1 Sn) ist annähernd

$$\eta_{20} = 0\cdot01643,$$

nach einer anderen Messung = 0·01658.

VIII. Zinkamalgam (99·4 Hg+0·6 Zn).

$$\eta_{13} = 0\cdot01672$$
$$\eta_{20} = 0\cdot01639$$
$$\eta_{40} = 0\cdot01547 \text{ (unsicher)}$$
$$\alpha = -0\cdot00300, \qquad \beta = +0\cdot0000059.$$

Der Coëfficient α wäre hier im Gegensatz zu den andern Amalgamen kleiner als bei reinem Quecksilber. Dasselbe zeigt sich beim folgenden Amalgam.

IX. Kupferamalgam (99·5 Hg+0·5 Cu).

$$\eta_{10} = 0\cdot01671$$
$$\eta_{20} = 0\cdot01620$$
$$\eta_{40} = 0\cdot01520$$
$$\alpha = -0\cdot00302, \qquad \beta = +0\cdot0000025$$

Eine Zusammenstellung von η_{20}, α, β gibt folgende Tabelle:

Substanz	η_{20}	α	β
Hg	0·01579	—0·00325	+0·0000066
Cd (2%)	0·01652	—0·00364	+0·0000131
Cd (2·8%)	0·01691	—0·00360	+0·0000153
Pb (1%)	0·01627	—0·00365	+0·0000187
Zn (0·6%)	0·01639	—0·00300	+0·0000059
Cu (0·5%)	0·01620	—0·00302	+0·0000025

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammenfassend kann man sagen, dass der Coëfficient der inneren Reibung bei Amalgamen durchwegs grösser ist als bei reinem Quecksilber, wie es ja auch von vornherein zu erwarten ist.

Die Beziehung zur Temperatur ist wie bei allen Flüssigkeiten derart, dass η mit wachsender Temperatur erst rascher, dann langsamer abnimmt.

Dass der Coëfficient α bei Amalgamen im Allgemeinen grösser ist wie bei Quecksilber, stimmt mit der Thatsache überein, dass auch bei anderen Flüssigkeiten α umso grösser ist, je näher das untersuchte Temperaturintervall dem Erstarrungspunkte der Flüssigkeit liegt.

Blos bei sehr verdünnten Amalgamen (VIII. und IX.) scheint eine Ausnahme stattzufinden, indem hier α kleiner ist als bei Quecksilber.

Im Anschlusse an diese Untersuchung nahm ich bei einigen Amalgamen eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit, sowie deren Veränderung mit der Temperatur vor.

Eine in einem Wasserbade befindliche, mit Amalgam gefüllte Capillare wurde mit einer Smee'schen Batterie von sechs Elementen, einem Siemens'schen Universalwiderstandskasten und einem empfindlichen Galvanometer nach dem Schema der Wheatstone'schen Brücke verbunden und so der Widerstand der Amalgamsäule bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Um die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur darzustellen, genügt für das untersuchte Intervall (circa 8° bis 45° C.) eine lineare Formel:

$$w_t = w_0(1 + \alpha t).$$

α wurde aus den extremsten Werthen berechnet, dann für die mittleren Temperaturen der daraus abgeleitete Werth mit dem wirklich beobachteten verglichen; die Abweichung derselben betrug im Maximum $0{\cdot}15\%$, w_0 ist im Folgenden auf reines Quecksilber als Einheit bezogen.

Reines Quecksilber:

$$w_0 = 1$$
$$\alpha = +0{\cdot}000928$$

Die von anderen Beobachtern gefundenen Werthe für α schwanken zwischen 0·00087 und 0·00095 je nach der Grösse und Lage des Temperaturintervalles und je nachdem eine lineare oder quadratische Formel zu Grunde gelegt war.

Cadmiumamalgam (2·8%, v. III).

$$w_0 = 0 \cdot 8294 \qquad \alpha = 0 \cdot 000873$$

Zinkamalgam (0·6%, v. VIII).

$$w_0 = 0 \cdot 9308 \qquad \alpha = 0 \cdot 000950$$

Zinnamalgam (1%, v. VII).

$$w_0 = 0 \cdot 9559 \qquad \alpha = 0 \cdot 000901$$

Bleiamalgam (1%, v. IV).

$$w_0 = 0 \cdot 9666 \qquad \alpha = 0 \cdot 000854.$$

Es zeigt sich auf den ersten Blick, dass bei den verdünnten Amalgamen die bei vielen Lösungen beobachtete Übereinstimmung des Temperaturcoëfficienten der inneren Reibung und der elektrischen Leitfähigkeit nicht besteht, ja dass diese beiden Coëfficienten von verschiedener Grössenordnung sind.

Zum Schlusse spreche ich noch Herrn Prof. F. Exner meinen besten Dank dafür aus, dass er mich so oft mit seinem bewährten Rath unterstützte.

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: 1895

Band/Volume: 104_2a

Autor(en)/Author(s): Schweidler Egon Ritter von

Artikel/Article: Über die innere Reibung und elektrische Leitungsfähigkeit von Quecksilber und einigen Amalgamen. 273-280