

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Zwölftes Kapitel: Innere Reibung, Oberflächenspannung und Diffusion

Schlussplatten aufgekittet sind. Das Rohr samt Mantel wird in den Thermostaten gelegt und nur kurz vor der Beobachtung herausgenommen.

Fluorescenz und Opalescenz. Um das Vorhandensein von Fluorescenz in durchsichtigen Medien zu konstatieren, schickt man durch den zu untersuchenden Stoff ein Strahlenbündel von begrenztem (Blenden, Linsen) Querschnitt, und betrachtet den Strahlenweg von der Seite. Wenn der Weg sich hell (gefärbt) vom Hintergrund abhebt, kann Fluorescenz oder Opalescenz (kolloidale Lösungen resp. äusserst feine Inhomogenitäten) vorliegen. Um beide Erscheinungen zu unterscheiden betrachtet man den Strahlenweg mit einem Nicolschen Prisma oder einer Turmalinplatte. Wenn beim Drehen des Polarisators Helligkeitsmaxima und -minima auftreten liegt Opalescenz vor, im andern Fall Fluorescenz. Fluorescenz unterscheidet sich ferner von der Opalescenz dadurch, dass sie deutliche selektive Absorption und Emission zeigt.

Die Versuche sind im verdunkelten Zimmer anzustellen, das zu untersuchende Medium stellt man am besten in einem mit den notwendigen Öffnungen versehenen schwarzen Kasten (Flüssigkeiten in Gefässen mit planparallelen Wänden.) Das Auge ist vor fremdem Licht zu schützen. Vergl. z. B. Tswett, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 450 (1901).

Zwölftes Kapitel.

Innere Reibung, Oberflächenspannung und Diffusion.

Innere Reibung. Das aus einer langen Kapillarröhre ausfliessende Flüssigkeitsvolum v ist gegeben durch

$$v = \frac{\pi p r^4 t}{8 \varrho l}$$

wo $\pi = 3.1416$, p der Druck, r der Radius und l die Länge der Röhre, t die Zeit ist; ϱ ist ein von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängiger Faktor, welcher der Reibungskoeffizient heisst. Dieser bestimmt sich demnach aus der Gleichung

$$\varrho = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$

und ergibt sich in absolutem Masse, wenn man den Druck in $\text{Erg} \times \text{cm}^{-3}$, den Radius und die Länge in cm, das Volum in cm^3 und die Zeit in Sekunden ausdrückt. Seine Dimension ist die eines Druckes, multipliziert mit einer Zeit, oder $[e \text{ } t^{-3} \text{ } t]$.

Strömt die Flüssigkeit unter dem Einfluss ihres eigenen Gewichtes, so ist p durch gdh zu ersetzen; in diesem Ausdruck bedeutet g die Schwerebeschleunigung = 981 ; d die Dichte und h die mittlere Niveaudifferenz.

Da die Flüssigkeit streng genommen nicht mit der Geschwindigkeit = 0 das Rohr verlässt (wie es bei der Ableitung der obigen Formel angenommen wurde), so muss für die kinetische Energie ein Korrektionsglied angefügt werden. Die vollständige Formel lautet¹⁾

$$Q_1 = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l} - \frac{v d}{8 \pi t l} = Q \left(1 - \frac{r^4 p d}{Q^2 64 l^2} \right)$$

Bei der praktischen Bestimmung hat man sich zu bemühen, das Korrektionsglied möglichst klein zu machen. Man wählt also kleine Drucke, lange und enge Kapillaren. Allzu enge Kapillaren darf man andererseits nicht nehmen, weil sich sonst der Einfluss suspendierter fester Partikelchen störend geltend macht. Aus dem gleichen Grunde sind gerade vertikale Kapillaren allen anderen Formen vorzuziehen.

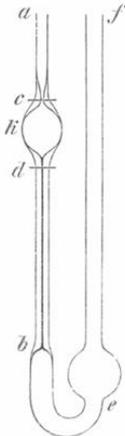


Fig. 168.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung des Korrektionsgliedes zu geben, sei erwähnt, dass die Korrektion bei Wasser, das bei einer Niveaudifferenz von 10 cm durch eine 10 cm lange Kapillare von 0.5 mm Durchmesser strömt, etwa 0.6% beträgt. (Über die Zeitmessung, sowie die Bestimmung der Röhrenweite siehe weiter unten.)

Relative Reibung. Weit häufiger wird in unserem Gebiet die „relative Reibung“ gemessen, indem man die Reibung des Wassers bei 0° (oder bei der Versuchstemperatur) als Einheit setzt.

Ein geeigneter Apparat, welcher seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium benutzt wird, findet sich beistehend abgebildet. Die Kapillare ist bd , und die Flüssigkeit fliesst unter ihrem eigenen Druck aus. Man füllt bei f eine genau gemessene Menge

1) Wilberforce, Phil. Mag. (5) 31, 407 (1891).

ein, saugt bei a , bis die Flüssigkeit bis über die Marke c gestiegen ist und lässt ausfließen, bis die Flüssigkeit durch die Marke d tritt. Ist t_0 die Ausflusszeit von c bis d der Normalflüssigkeit, deren spezifisches Gewicht s_0 und deren Reibungskoeffizient η_0 ist, so verhalten sich die entsprechenden Werte t , s und η für irgend eine andere Flüssigkeit wie $\eta : \eta_0 = st : s_0 t_0$, oder es ist

$$\eta = \eta_0 \frac{s t}{s_0 t_0}$$

wo man für η_0 entweder den anderweit bekannten absoluten Wert oder, falls relative Bestimmungen beabsichtigt sind, die Einheit setzt.

Für die Zeitbestimmung dienen sehr bequem „Rennuhren“, d. h. Chronometer mit langem Sekundenzeiger in Taschenuhrform, wie sie für Zeitbestimmungen bei Wettrennen in den Handel kommen¹⁾. Sie sind mit einem Mechanismus versehen, durch welchen auf Drücken oder Schieben eines Knopfes der Sekundenzeiger ausgelöst, und auf ein zweites Drücken oder entgegengesetztes Schieben festgehalten wird. Ein dritter Griff bringt den Zeiger wieder auf Null zurück. Das Zifferblatt ist in fünftel Sekunden geteilt, die ganzen Minuten werden an einem zweiten kleinen Zeiger abgelesen.

Die Kapillare ist etwa 10 bis 12 cm lang zu nehmen, und die Kugel so gross, dass die Ausflusszeit nicht unter 100 Sekunden beträgt. Die Verbindungsstelle d darf keine Einschnürung haben; bei c darf kein Flüssigkeitströpfchen sein. Der Apparat wird durch Parallelstellen zu einem Lot in zwei zu einander senkrechten Richtungen vertikal gestellt. In den meisten Fällen genügt diese grobe Justierung vollkommen.

Staub und suspendierte Teilchen, welche den älteren Forschern auf diesem Gebiete bei den von ihnen angewendeten engen, horizontalen Röhren und hohen Drucken viel zu schaffen machten, üben bei dem angegebenen Apparate nur in groben Fällen einen Einfluss aus.

Die innere Reibung ändert sich sehr schnell mit der Temperatur, durchschnittlich um 2^o/₁₀ für jeden Grad. Es ist dies beiläufig derselbe Wert, welchen der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit hat. Man hat daher für sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur Sorge zu tragen, und wird am zweckmässigsten einen Thermostaten, wozu sich ein grosses Becherglas, oder ein

¹⁾ Preis von 25 Mk. aufwärts.

Akkumulatorengefäß, welches auf einer Metallplatte steht, gut eignet. [Über hermetisch geschlossene Apparate für höhere Temperaturen, Heydweiller, Wied. Ann. **55**, 561 (1895). Vergl. auch Friedländer, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 399 (1901)].

Oberflächenspannung. Die Arbeit e , welche zur Bildung einer Oberfläche vom Betrage ω erforderlich ist, ergibt sich proportional dieser Fläche und einem Faktor γ , welcher von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängt. Aus $e = \omega\gamma$ folgt die Definition der Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{e}{\omega}.$$

Der Koeffizient γ ist von erheblichem Interesse, da er im engsten Zusammenhange mit den sogenannten molekularen Eigenschaften der Stoffe steht. Er nimmt sehr nahe proportional der Temperatur ab, um nahe beim kritischen Punkt gleich Null zu werden. Die Methoden, ihn zu messen, sind noch nicht genügend ausgebildet, so dass entsprechende Bestimmungen zu den schwierigeren und unsichereren gehören. Man benutzt das Verfahren der kapillaren Steighöhen, die Tropfenmethode und die Druckmethode.

Wird ein cylindrische Röhre vom Radius r in eine Flüssigkeit gebracht, von der sie benetzt wird, so steigt diese zu einer Höhe h , welche durch die Gleichung

$$h = \frac{2\gamma}{rs}, \quad \gamma = \frac{1}{2} hrs$$

gegeben ist, wo s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist; benetzt die Flüssigkeit die Röhre nicht, so findet eine ebenso grosse Depression statt. Man hat also die Steighöhe h , den Röhrenradius r und das spezifische Gewicht s zu messen, um die Oberflächenspannung γ zu bestimmen. Über das spezifische Gewicht ist S. 141 u. ff. nachzusehen. Den Röhrenradius ermittelt man durch Messung eines Querschnitts an der Teilmaschine oder durch Auswägen mit Quecksilber, wobei eine Kalibrierung vorauszugehen hat. Ob das Röhrenlumen cylindrisch ist, kann derart ermittelt werden, dass man an einem oder besser an mehreren Querschnitten je zwei auf einander senkrechte Durchmesser misst. Man schneidet zu diesem Zwecke die möglichst kalibrische Kapillare mit dem Glasmesser eben ab, und misst mittelst des Mikroskops und der Teilmaschine den in der Schnittebene erscheinenden Querschnitt des Lumens aus. Etwaige kleine Unebenheiten des Durchschnittees bedingen keinen

besonderen Fehler, wenn man dafür sorgt, die Röhre sorgfältig parallel der optischen Achse des Mikroskops zu stellen. Man kann auch die kalibrierte beiderseits zugeschmolzene Kapillare in eine Flüssigkeit von demselben Brechungskoeffizienten wie das Glas legt (Cedernholzöl) und die verschiedenen Radien mittelst Mikroskop oder Teilmaschine vergleichen.

Die Steighöhe h wird am einfachsten an einer auf der Röhre angebrachten Teilung oder an einer angedrückten Glasskala abgelesen. Da die obere Begrenzung nicht eben ist, so muss man dafür eine Korrektur anbringen. Ist die Röhre eng, so kann man die Grenze als Halbkugel ansehen, die Höhe bis zum untersten Punkte des Meniskus messen und zur Höhe h den Betrag $\frac{1}{3}r$ hinzufügen. Genauere Korrekturen sind wegen der übrigen Fehler nicht von Nöthen.

Die Einrichtung des Apparates hängt von den Umständen der Arbeit ab. Für gewöhnlich wird man sich am besten an die Anordnung von Röntgen und Schneider¹⁾ halten. Die geteilte Kapillare wird unten durch den Stopfen eines Fläschchens geführt, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und zweckmässig mit einer ebenen Seite (durch Abschleifen oder Ankitten einer Spiegelglasplatte mit Canadabalsam) versehen ist. Durch ein zweites Loch im Stopfen geht ein kurzes Glasrohr, welches sich in einen Gummischlauch fortsetzt. Durch diesen kann die Luft im Fläschchen zusammengedrückt und ausgedehnt werden, wodurch die Flüssigkeit in der Kapillare in die erforderliche Bewegung versetzt wird.

Der obere Teil der Kapillare, in welchen der Meniskus zu liegen kommt, wird mit einem Wasserbade in Form eines kurzen Liebigschen Kühlers versehen, durch welchen man Wasser von bestimmter Temperatur fließen lässt. Da die Steighöhe wesentlich von der Temperatur im Meniskus abhängt, und von der im übrigen Teile nur insofern geändert wird, als das spezifische Gewicht sich ändert, so kann man auf diese Weise kleine Verschiedenheiten der Zimmertemperatur unschädlich machen.

Der wichtigste Punkt ist die Sorge um die Reinheit der Oberfläche im Meniskus. Besonders Wasser und wässrige Lösungen sind gegen die geringsten Spuren einiger Stoffe (fette Säuren, Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe etc.) ausserordentlich empfindlich. In derartigen Fällen muss die Kapillare, wie überhaupt sämtliche Glasoberflächen, die mit der Lösung in Berührung

¹⁾ Wied. Ann. 29, 202 (1886).

kommen, sehr sorgfältig gereinigt werden, was am besten durch Erwärmen mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure geschieht. Das Oxydationsgemisch wird entweder durch längeres Durchspülen mit fettfreiem Wasser¹⁾ (Leitungswasser) oder mittelst durchströmenden Wasserdampfes entfernt. Hat man grössere Flüssigkeitsmengen, so wäscht man das Bichromatgemenge mit der zu untersuchenden Lösung fort. Alkohol und Äther dürfen nicht angewandt werden. Auch während der Messung muss man für häufige Erneuerung der Oberfläche sorgen, indem man durch Zusammen-

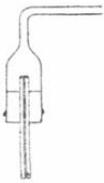


Fig. 169.

drücken der Luft im Fläschchen die Flüssigkeit aus der oberen Öffnung treten lässt und dort mit einem Stückchen reinen Filtrierpapiers (welches aus der Mitte eines grösseren unbenutzten Stückes entnommen wird) entfernt; die Finger, welche immer etwas fettig sind, dürfen mit der Flüssigkeit und dem oberen Teil der Röhre nie unmittelbar in Berührung kommen. Man kann auch an dem oberen Ende der Kapillare die in Fig. 169 gezeichnete Vorrichtung anbringen, mittelst derer die Oberfläche auch ohne Filtrierpapier erneuert werden kann.

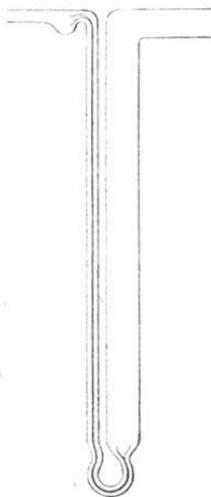


Fig. 170.

Die Einstellung erfolgt, indem man die untere Flüssigkeitsoberfläche durch Verschieben des Fläschchens gegen die Röhre mit einem ganzen Teilstrich zusammenbringt, und den Meniskus seine Ruhelage einmal ansteigend, das andere Mal fallend erreichen lässt. Röntgen und Schneider erhielten so bei einer Gesamthöhe von etwa 100 mm die Einstellungen auf 0.1 mm übereinstimmend.

Für Messungen bei höheren Temperaturen sind Apparate von Frankenheim angegeben worden, welche die Gestalt von U-Röhren mit ungleich weiten Schenkeln, oder einfach eines engen Rohres in der Achse eines weiten haben. Bei der Berechnung ist auf den Radius des weiteren Rohres Rücksicht zu nehmen, wenn man es nicht so weit nehmen kann, dass ein Teil der Oberfläche als eben angesehen werden kann. In neuerer Zeit hat R. Schiff²⁾ sich mit solchen Bestimmungen beschäftigt. Von den von ihm benutzten Apparaten zeigt Fig. 170 die einfache Form, wie sie zu Bestim-

¹⁾ Röntgen, Wied. Ann. **46**, 152 (1892).

²⁾ L. A. **223**, 47 (1884). Gazz. chim. ital. **14** (1884).

mungen beim Siedepunkt der Flüssigkeit dient. Die Erweiterung am oberen Ende der Kapillare ist wesentlich, um die Verstopfung der Röhrenöffnung durch abgesetzte Tropfen zu hindern. Man hängt das Ganze, nachdem man eine geeignete Flüssigkeitsmenge hinein gebracht hat, in einen Cylinder, in welchem die gleiche Flüssigkeit siedet, und liest nach 10 bis 15 Minuten den Höhenunterschied ab. Die Ablesung erfolgt an einer Teilung, die sich auf den Röhren befindet, oder in Gestalt eines geteilten Glasstreifens an den Röhren befestigt wird, nicht mit einem Kathetometer.

Kompliziertere Apparate mit Hähnen, wie sie Schiff später benutzt hat, sind wegen der Schwierigkeit der Reinigung nicht unbedenklich.

Der Apparat von Frankenheim mit ineinander liegenden Röhren kann, wie Fig. 171 zeigt, gestaltet werden. Durch Blasen und Saugen am seitlichen Tubus kann der Meniskus erneuert und bewegt werden. Die Teilung ist am besten auf der Kapillare selbst angebracht.

Was die Berechnung anlangt, so gilt für zwei ungleich weite Schenkel des U-Rohres, deren Radien r_1 und r_2 seien

$$h_1 = \frac{2\gamma}{r_1 s} \quad \text{und} \quad h_2 = \frac{2\gamma}{r_2 s},$$

$$\text{somit } h_1 - h_2 = \frac{2\gamma}{s} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\text{und } \gamma = \frac{1}{2} s (h_1 - h_2) \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right).$$

Bei zwei ineinander gelegten Röhren ist die Erhebung im äusseren Rohr so, als wäre dessen Radius dem Unterschiede zwischen dem inneren Radius des äusseren, und dem äusseren Radius des inneren Rohres gleich. Die Höhe in der Kapillare wird wegen des Meniskus korrigiert; bei dem weiteren Rohre wird eine solche Korrektur besser unterlassen, und es ist daher recht weit zu wählen.

Soll die Oberflächenspannung bei Temperaturen untersucht werden, die oberhalb des Siedepunktes liegen, so benutzt man zugeschmolzene Apparate, in denen die Kapillare durch eine Führung aus Platindraht in der richtigen Lage gehalten wird¹⁾.

Von den übrigen Methoden zur Bestimmung der Oberflächen-



Fig. 171.

¹⁾ Schenk, Zeitschr. physik. Chem. 25, 347 (1898).

spannung kommen für unsere Zwecke nur noch die Tropfenmethode und die Druckmethode in Frage.

Die Tropfenmethode beruht auf der Thatsache, dass ein an einer horizontalen Kreisfläche gebildeter Tropfen abreisst, wenn sein Gewicht gleich dem Produkt aus der Oberflächenspannung und dem Umfang der Tropfenbasis geworden ist. Benutzt man stets dieselbe Abreissfläche, so ist das Gewicht des Tropfens der Oberflächenspannung proportional.

Das Verfahren hat den Vorzug grosser Bequemlichkeit, leidet aber an dem wesentlichen Mangel, dass niemals der ganze Tropfen abfällt, sondern stets eine Flüssigkeitsmenge an der Abtropffläche hängen bleibt, deren Betrag von der Flächengrösse und der Oberflächenspannung abhängig ist. Wenn man also das Tropfengewicht durch Auffangen und Wägen der abgefallenen Tropfen bestimmen will, so erhält man stets zu kleine Werte, und da der hängenbleibende Anteil dem Gesamtgewicht nicht proportional ist, so sind die Werte auch kein relatives Mass der Oberflächenspannung. Um zu richtigen Werten zu gelangen, muss man nicht das Gewicht des abgefallenen, sondern das des hängenden Tropfens bestimmen, was beispielsweise auf folgende Art geschehen kann.

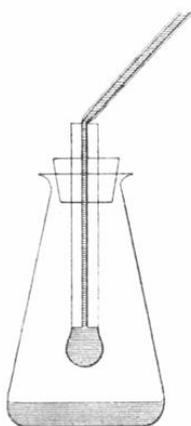


Fig. 172.

In einem kleinen Stehkölbchen ist ein Kapillarrohr mittelst eines nicht luftdicht schliessenden Stopfens befestigt. Man tariert das Kölbchen, nachdem man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit hineingebracht, und die Kapillare völlig mit derselben angefüllt hat. Dann lässt man die Flüssigkeit aus einem fein ausgezogenen Rohr langsam am oberen Ende der Kapillare zufließen, wobei das Kölbchen erschütterungsfrei stehen muss, und entfernt das Zuflussrohr in dem Augenblicke, wo der Tropfen abfällt, worauf man wieder wägt. Der Gewichtsunterschied giebt das Gewicht des hängenden Tropfens. Um den nächsten Versuch auszuführen, saugt man am oberen Ende der Kapillare mit Fliesspapier so viel von der Flüssigkeit ab, bis der Tropfenrest am unteren Ende völlig entfernt ist und sich eben die Flüssigkeit in die Kapillare zurückziehen will, und tariert von neuem.

Die von Jäger angegebene Druckmethode beruht auf folgenden Überlegungen. Lässt man aus dem eben abgeschnittenen Ende einer in die Flüssigkeit tauchenden Röhre sich eine Blase bilden,

so nimmt die Krümmung der Grenzfläche erst zu, bis diese halbkugelförmig geworden ist, und darauf wieder ab. Nun ist der kapillare Druck p in einer kugelförmigen Blase gegeben durch $p = \frac{2\gamma}{r}$, wo r der Radius der Kugel ist. Es wird demnach bei

langsam zunehmendem Druck zuerst die Blase sich vergrössern, der Krümmungsradius aber abnehmen. Bis sie halbkugelförmig geworden ist, sind die Zustände stabil, sowie aber der Druck weiter gesteigert und die Blase etwas grösser geworden ist, nimmt der Radius wieder zu, der kapillare Gegendruck wird kleiner, und die Vergrösserung schreitet bei demselben Luftdruck unauthaltsam weiter, bis sich die Blase ablöst und eine neue sich bildet. Bestimmt man diesen Grenzdruck, bei welchem die Blase instabil wird (wobei man den hydrostatischen Gegendruck, welcher der Tiefe des Eintauchens der Röhre entspricht, in Rechnung zu bringen hat), so ergibt sich die Oberflächenspannung gleich

$$\gamma = \frac{1}{2} p r,$$

wo für r der Radius der (möglichst scharfrandigen) Öffnung zu setzen ist.

Dies Verfahren scheint sich vor allem ausgezeichnet für relative Bestimmungen zu eignen; man bestimmt den Druck p , welcher in verschiedenen Flüssigkeiten mit derselben Kapillare Blasenbildung erzwingt. Man wählt sehr enge Mündungen und dementsprechend grosse Drucke, so dass die Druckdifferenzen leicht ablesbar sind. Vergl. Whatmough, Zeitschr. physik. Chem. **39**, 129 (1901).

Molekulare Oberflächenenergie. Assoziationsfaktor.

Stöchiometrisch vergleichbare Zahlen erhält man, wenn man die Oberflächenenergien von Kugeln vergleicht, die aus einem Mol der betreffenden Stoffe gebildet sind. Ist v das Molekularvolum $\left(\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}\right)$ und γ die Oberflächenspannung, so bezeichnet man das Produkt $v^{2/3}\gamma$ mit dem Namen molekulare Oberflächenenergie.

Die molekulare Oberflächenenergie nimmt proportional der Temperatur ab, um beim kritischen Punkt Null zu werden. Der Temperaturkoeffizient dieser Abnahme ist für die meisten homogenen Flüssigkeiten gleich (Eötvös) und hat den Zahlenwert 2.12 (wenn γ in $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$ gemessen wird). Häufig muss das Molekulargewicht mit

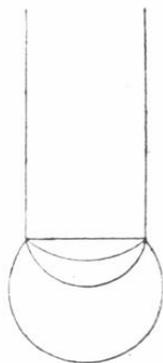


Fig. 173.

einem Faktor n multipliziert werden, damit die obige Beziehung stimmt; n wird der Assoziationsfaktor genannt. Flüssigkeiten bei denen n grösser als 1 ist, zeigen auch in manchen anderen Hinsichten anomales Verhalten.

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten muss man die Dichte und die Oberflächenspannung bei zwei möglichst verschiedenen Temperaturen bestimmen. Ersteres wird mittelst Pyknometer resp. Dilatometer (eventuell zugeschmolzen) ausgeführt. Für letztere Bestimmungen wird man häufig den Versuch im zugeschmolzenen Rohr ausführen müssen. Vergl. Ramsay und Shields, Zeitschr. physik. Chem. **12**, 447 (1893). Schenk, l. c.

Diffusionskoeffizienten. Derartige Bestimmungen kommen vorläufig nur selten vor und sollen daher nur kurz besprochen werden. Die häufigst angewandte Methode ist die von Graham,



Fig. 174.

deren rechnerische Behandlung von Stefan¹⁾ entwickelt worden ist. Es wird die konzentrierte Lösung des zu untersuchenden Stoffes in einen senkrechten Cylinder unter das reine Lösungsmittel geschichtet und nach einiger Zeit (einige Tage) die Zusammensetzung der verschiedenen Schichten ermittelt. Die Schwierigkeit liegt im sauberen Einfüllen der verschiedenen Flüssigkeiten, ohne dass die Trennungsebene sich verwischt und ebenso im Entfernen der verschiedenen Schichten. Ein bequemer Apparat scheint hierzu der in Fig. 174 abgebildete zu sein. Eine andere Schwierigkeit liegt im Konstanthalten der Temperatur. Gewöhnlich lässt man die Versuche in einem

Kellerraum, oder einer grossen Wassertonne vor sich gehen, und nicht in einem selbstregulierenden Thermostaten, da die langsamen Schwankungen im ersten Falle viel weniger vermischungsfördernd sind, als die relativ raschen Temperaturschwankungen der Thermostaten. Durch die Seite 85 angegebenen Mittel kann man indes diese Gefahr wesentlich verringern. Über Ausführung der Versuche vergl. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **10**, 51 (1892), Voigtländer, daselbst **3**, 316 (1889), Schuhmeister Ber. Wien. Akad. **79**, II, 603.

¹⁾ Ber. Wien. Akad. **77**, II, 371; **79**, II, 161.