

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der praktischen Physik

Kohlrausch, Friedrich

Leipzig [u.a.], 1910

Kapillarität. Reibung. Diffusion

Kapillarität. Reibung. Diffusion.

58. Bestimmung einer Kapillarkonstante (Oberflächenspannung).

Zahlentabellen z. B. bei Pockels, Winkelmann Handb. 2. Aufl. 1908, I, 1165. — S. auch Tab. 18.

Die Kapillarkonstante α einer Flüssigkeit ist das Flüssigkeitsgewicht, welches von der Längeneinheit der Berührungslinie der Oberfläche mit einer vertikalen, vollkommen benetzten Wand getragen wird. — In einer Kugeloberfläche vom Halbmesser ϱ bewirkt die Krümmung einen nach der konkaven Seite gerichteten Kohäsionsdruck $\alpha \cdot 2/\varrho$. Bei anderer Gestalt mögen an einem Punkte der Oberfläche ϱ_1 und ϱ_2 den kleinsten und größten Krümmungshalbmesser bedeuten; dann beträgt hier der Krümmungsdruck (Laplace'sches Gesetz) $\alpha(1/\varrho_1 + 1/\varrho_2)$.

Ist die Fläche nach beiden Seiten gekrümmt (Sattelfläche), so ist der Druck nach der Seite des kleineren Hauptkrümmungsradius (ϱ_1) gerichtet und beträgt $\alpha(1/\varrho_1 - 1/\varrho_2)$.

Praktisch drückt man meist die Längen in mm, die Kräfte oder getragenen Gewichte in mg-Gewicht aus, d. h. man mißt α in mg-Gew./mm.

In CGS-Einheiten, also in Dyne/cm ausgedrückt ist die K.-K. $[\alpha]$ eine 9,81 mal größere Zahl; $[\alpha] = 9,81\alpha$. Denn es kommt bei dem Übergange von mm zu cm der Faktor 10, von mg zu gr der Faktor 1/1000, endlich vom Grammgewicht zur Dyne der Faktor $g = 981$.

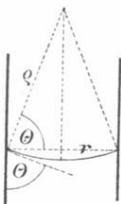
Kapillare Steighöhe H in einem engen kreisylindrischen Rohre. Der Radius r sei so klein, daß die Höhenunterschiede im Meniskus vernachlässigt werden können. Die Benetzung sei vollkommen, d. h. der Randwinkel $= 0$. Dann gilt, wenn s das sp. Gewicht ist,

$$H = 2\alpha/(rs).$$

(Die Proportionalität mit $1/r$ heißt wohl das Gesetz von Jurin; 1718).

Beweis. Innerer Umfang $= 2r\pi$, gehobenes Gewicht $= r^2\pi Hs$; also trägt die Längeneinheit des Umfangs das Gewicht $\frac{1}{2}rHs$, welches $= \alpha$ sein muß. — Oder: Da die Unterschiede des hydrostatischen Druckes in der Oberfläche zu vernachlässigen sind, so muß daselbst der Kohäsionsdruck, also die Oberflächenkrümmung konstant sein, d. h. die Oberfläche muß Kugelgestalt haben. Da ferner der Randwinkel $= 0$ sein soll, so bildet die Oberfläche eine Halbhohlkugel vom Radius r . Folglich ist ihr, nach oben gerichteter Krümmungsdruck $= \alpha \cdot 2/r$. Dieser muß gleich dem (negativen) hydrostatischen Druck Hs sein.

Eine andere Definition nennt, unter der Bezeichnung a^2 , das Produkt rH oder $2\alpha/s$ Kapillarkonstante (Steighöhenkonstante; spez. Kohäsion). Die beiden Definitionen stehen also im Verhältnis $\alpha:a^2=s:2$.



Steighöhe in einem engen, unvollkommen benetzten Rohr mit dem Randwinkel Θ . Der vorige Ausdruck ist mit $\cos \Theta$ zu multiplizieren, also $H = 2\alpha \cdot \cos \Theta / (rs)$. Denn der Krümmungshalbmesser der Oberfläche ist (Fig.) jetzt $\varrho = r / \cos \Theta$, also gilt $\alpha \cdot 2 \cos \Theta / r = Hs$.

Kapillar-Depression (Quecksilber) tritt ein für $\Theta > 90^\circ$, wodurch $\cos \Theta$, also auch H negativ wird.

Ebene, vollkommen benetzte Vertikalwand. Die Theorie ergibt für die Steighöhe h , gerechnet von einem ebenen Teil der Oberfläche, $h = \sqrt{2\alpha/s}$. — Das längs einer Berührungslinie von der Länge L gehobene Flüssigkeitsvolumen V ist, gemäß der Definition von α , $V = \alpha \cdot L/s$. Für die Randerhebung in einem weiten benetzten Gefäß vom Umfang L gelten nahe dieselben Ausdrücke.

I. Aus der Steighöhe in engen Röhren.

Ein kreisylindrisches Rohr wird sorgfältig (mit konzentrierter Schwefelsäure, Chromsäure, Alkalilösung, Alkohol, alles sorgfältig frei von Fett) gereinigt, so daß es vollkommen benetzt, d. h. daß der Randwinkel = Null wird, dann sofort mit der zu untersuchenden Flüssigkeit nachgespült und in diese vertikal eingesetzt. Besonders Wasser und viele wässrige Lösungen sind schwer zu vollkommener Benetzung zu bringen; die Glassorte hat einen Einfluß auf die Schwierigkeit. Vor einer Ablesung der Steighöhe hebt man das Rohr, so daß der Meniskus an einer vorher länger benetzten Stelle liegt, und liest rasch ab. H bedeute die Steighöhe der Flüssigkeit, s ihr sp. Gewicht und r den inneren Halbmesser des Rohres in mm, dann ist nach dem früheren

$$\alpha = \frac{1}{2} r H s \text{ mg-Gew./mm.} \quad 1.$$

Verschwindet r nicht gegen H , so ist $H = H_0 + \frac{1}{3}r$ zu rechnen, H_0 bis zum tiefsten Punkte des Meniskus gemessen.

Weitere, vollkommen benetzte Kreisröhren. Solange $(r/H)^3$ gegen 1 verschwindet, gilt $H = H_0 + \frac{1}{3}r - 0,129 r^2 / H_0$ (Volkman).

Für größere Weiten, bis etwa 8 mm bei Wasser, kann man als Meniskusfläche angenähert ein halbes Rotationsellipsoid von der halben Drehaxe $b = 6\alpha r / (6\alpha + r^2 s)$ annehmen und $H = H_0 + \frac{1}{3}b$ setzen (G. Hagen).

(Das Volumen eines solchen Meniskus ist $= \frac{1}{3}\pi r^2 b$, nahe $= r^2 b$ cmm.)

Kapillarkorrektion für manometrische Zwecke (36, 37). Die Druckhöhe einer benetzenden Flüssigkeit wird, selbst unten am Meniskus,

zu hoch abgelesen. Um die äquivalente Einstellung einer ebenen Oberfläche zu erhalten, hat man, wie sich aus dem vorigen ergibt, von der Ablesung abziehen $\frac{2\alpha}{rs} - \frac{1}{3}b$.

Über die Kap.-Korrektion bei Quecksilber s. 36 I u. Tab. 18a.

Bestimmung des Halbmessers r . Ein Quecksilberfaden von der Länge l mm bei der Temperatur t wiege m mg, dann ist in mm (die Rücksichtnahme auf den Meniskus s. in 24)

$$r = \sqrt{\left(\frac{1}{\pi} \frac{m}{l} \frac{1 + 0,000182t}{13,60} \right)}; \text{ z. B. für } 18^\circ \quad r = 0,1532 \sqrt{\frac{m}{l}}.$$

Maßgebend ist der Halbmesser am oberen Ende der gehobenen Säule, so daß man die Länge des Quecksilberfadens zu messen hat, während seine Mitte mit dieser Stelle zusammenfällt. Die kreiszylindrische Gestalt läßt sich am abgebrochenen Ende oder auch mit einiger Annäherung nach S. 103 prüfen.

Über Messung in hoher Temp. s. Ramsay u. Shields, ZS f. phys. Ch. 12, 447. 1893.

II. Mit der Wage (Wilhelmy).

Ein dünnes, etwa 25 mm breites, am unteren Ende platinisiertes Platinblech hängt aufrecht an der Wage und wird, nachdem der untere Rand benetzt worden ist, äquilibriert. Man nähert ihm die Flüssigkeitsoberfläche, bis sie diesen Rand berührt, wenn die Wage einsteht.

Die jetzt nach unten ziehende Oberflächenspannung wird nun allmählich durch Gewichtstücke kompensiert, bis eben ein Abreißen erfolgt. Aus dem Abreißgewicht P mg und der Länge l mm der Kante folgt

$$\alpha = \frac{P}{2l} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}. \quad 2.$$

Zur raschen Messung eignet sich eine Mohr'sche Wage. In der Figur S. 69 hängt man links das Blech, rechts ein dieses äquilibrierendes Gegengewicht. Betragen die Reitergewichte wie gewöhnlich 5 gr, 0,5 gr ..., so kann man mit einem 25 mm breiten Blech, bis auf die Kommastellung, α direkt ablesen.

III. Aus der Gestalt einer freien Oberfläche; Luftblasen oder Flüssigkeitstropfen (Laplace, Quincke).

1. Luftblasen. Die Flüssigkeit befinde sich in einem Troge mit vertikaler Planwand. Man erzeugt unter einer eingetauchten horizontalen Platte eine breite Luftblase (20 mm oder mehr) und mißt die Höhe h

eines Punktes weitester horizontaler Ausbauchung über dem, als eben vorausgesetzten tiefsten Teil der Blase; dann ist

$$\alpha = \frac{1}{2} s h^2. \quad 3.$$

2. Tropfen. Eine Flüssigkeit, welche auf ebener Unterlage einen nicht benetzenden breiten Tropfen bildet, schätzungsweise auch ein geschmolzenes Metall, dessen Tropfen auf einer erwärmten Platte erstarrt sind, läßt sich ebenso untersuchen. h bedeutet die Höhe der Kuppe über der größten horizontalen Ausbauchung.

Man mißt diese Höhen mit einem kleinen Kathetometer.

Über Ausführung und Korrektur auf unendliche Breite der Blasen oder Tropfen vgl. Quincke, Pogg. Ann. 160, 354. 1877; über kleinere Blasen Lohnstein, Wied. Ann. 53, 1062. 1894; Siedentopf, ib. 61, 235. 1897; Heydweiller, ib. 65, 311. 1898.

Randwinkel. Kennt man noch die ganze Höhe h' der Blase oder des Tropfens, so wird der Randwinkel Θ zwischen Flüssigkeit und Platte erhalten aus

$$\cos \frac{1}{2} \Theta = h'/(h\sqrt{2}).$$

3. Aus der Gestalt eines Meniskus (Eötvös). Man mißt die Neigung der Tangenten an zwei in verschiedener Höhe liegenden Punkten durch Lichtreflexion. Über Theorie und Ausführung s. Eötvös, Wied. Ann. 27, 452. 1886; Géza Zemplén, Ann. d. Ph. 20, 783. 1906.

IV. Aus Oberflächenwellen (L. Matthiessen; Rayleigh).

Oberflächenwellen auf Flüssigkeiten werden teils durch die Schwere, teils durch die Oberflächenspannung fortbewegt. Bedeutet λ die Wellenlänge, N die Schwingungszahl, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u oder $N\lambda$ gegeben (W. Thomson) durch

$$u^2 = N^2 \lambda^2 = g \left(\frac{\lambda}{2\pi} + \frac{\alpha}{s} \frac{2\pi}{\lambda} \right). \quad 4.$$

Bei sehr kurzen Wellen von wenigen mm Länge kann man das erste, der Schwere entsprechende Glied vernachlässigen.

Man bringe zwei leichte Stäbchen, welche an die Enden einer Stimmgabel von bekanntem N (57; Tonhöhe zwischen c und c_1 etwa) angeklebt sind, mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung und schlage die Stimmgabel an. Dann bilden sich zwischen den Spitzen stehende Wellen, deren λ (das doppelte des Abstandes benachbarter Wellenberge) mit einem Zirkel und Maßstab in mm ausgemessen wird. Es ist dann $u^2 = N^2 \lambda^2 = \alpha \cdot \frac{2\pi g}{s\lambda}$, also, $g = 9810 \text{ mm/sec}^2$ gesetzt,

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} s \frac{\lambda^3 N^2}{g} = \frac{1}{61600} s \lambda^3 N^2 \frac{\text{mg-Gew.}}{\text{mm}}. \quad 5.$$

Matthiessen, Wied. Ann. 38, 118. 1889, wo $T = \alpha/s$ gesetzt ist. — Verflüssigte Gase: Grunmach, Ann. der Ph. u. a. 22, 107. 1907. — Ein Verfahren mit einer Spitze und Blitzbeleuchtung bei Rayleigh, Ph. Mag. 30, 386. 1890.

V. Aus dem Maximaldruck bei der Bildung kleiner Tropfen und Blasen (nach Cantor).

Aus einer in die Flüssigkeit tauchenden vertikalen Kapillare mit kreisförmigem, aus einer scharfen Schneide bestehendem Rande vom Halbmesser r werde eine Luftblase in die Flüssigkeit langsam ausgetrieben. Der dabei zum Überwinden der Oberflächenspannung nötige Überdruck im Endquerschnitt der Kapillare hat für eine bestimmte Blasengröße ein Maximum p , welches bei sehr enger Röhre offenbar für die Halbkugelform erreicht ist, weil bei dieser die Krümmung der Blase den größtmöglichen Betrag erreicht. Und zwar gilt dann $p = \alpha \cdot 2/r$. Vgl. den Eingang.

p wird manometrisch abgelesen, wobei der als Ballast wirkende hydrostatische Druckunterschied zwischen der Kapillaröffnung und der freien Flüssigkeitsoberfläche abgezogen wird.

Für einen sehr kleinen Halbmesser würde nach obigem die Kapillarkonstante merklich $\alpha = \frac{1}{2}rp$ sein. Wegen der Schwere der Flüssigkeit (sp. Gew. = s) kommt nach Cantor der mit wachsendem r sich von Eins entfernende Korrektionsfaktor $1 - \frac{2}{3} \frac{sr}{p} - \left(\frac{sr}{p}\right)^2$ hinzu.

Näheres, auch über die Gestalt der Rohrenden, über verwandte Methoden und Anwendung auf gegenseitige Kap.-Konst. von Flüssigkeiten bei Cantor, Wied. Ann. 47, 399. 1892; Feustel, Ann. d. Ph. 16, 61. 1905.

VI. Durch Abtropfen (Tate, Quincke, Traube, Rayleigh, Lohnstein).

Der Tropfen, welchen eine horizontale kreisförmige Fläche vom Halbmesser r mm tragen kann, wiegt (vgl. den Eingang) höchstens $2\pi r \cdot \alpha$ mg; diese Grenze wird aber nur unter besonderen Umständen erreicht. Abfallende Tropfen sind stets kleiner, und zwar in einem Verhältnis, welches vom Halbmesser r der Tropffläche und von der Kap.-K. abhängt. Die folgende Tabelle gibt den empirisch und theoretisch abgeleiteten Faktor Φ , welcher anstelle von 2π in den schematischen Ausdruck $2\pi r \alpha$ einzusetzen ist.

a^2 bedeutet die spez. Kohäsion der Flüssigkeit (S. 252); $a = \sqrt{2\alpha/s}$.

$\frac{r}{a}$	= 0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
Φ	= 4,45	4,24	4,12	4,03	3,97	3,90	3,84	3,80	3,78	3,80	3,83

Um die Tabelle zu benutzen, berechnet man zunächst mit einem genäherten Wert von Φ (z. B. $\Phi = 4$) a und r/a . Zu letzterem sucht man in der Tabelle Φ . Wenn dies von dem zuerst angenommenen erheblich abweicht, so wiederholt man das Verfahren mit dem jetzt gefundenen Φ .

Bei dem Versuch läßt man die Flüssigkeit aus einer vertikal stehenden, unten eben geschliffenen und daselbst sehr gut benetzten Kapillarröhre mit dicker Wandung sehr langsam austropfen und wägt eine gezählte Menge von Tropfen. Beträgt das Gewicht des einzelnen Tropfens m mg und der äußere Halbmesser der Röhre r mm, so ist $\alpha = m/(r\Phi)$.

Um geschmolzene Metalle genähert so zu untersuchen, schmelzt man

das untere Ende eines Drahtes in einer kleinen Flamme von möglichst niedriger Temperatur, bis der Tropfen abfällt.

Vgl. Rayleigh, Phil. Mag. (5) 48, 321. 1899; Lohnstein, Ann. d. Ph. 20, 237. 1906; 22, 767. 1907; ZS f. ph. Ch. 64, 686. 1908; F. K., Ann. d. Ph. 20, 798; 22, 191. Guye u. Perrot, Arch. sc. phys. (4) 11, 225 u. 345. 1901; (4) 15, 132. 1903; Morgan u. Stevenson od. Higgins, J. Amer. Chem. Soc. 30, 360 u. 1055. 1908; ZS f. phys. Ch. 63, 151; 64, 170. 1908: Tropfflächen zwischen Schneiden. — Bei G. u. P. sowie bei M. u. St. Literaturzusammenstellung.

Eine erhebliche Fehlerquelle ist der Einfluß geringfügiger, aus der Umgebung oder der Flüssigkeit stammender Oberflächenänderungen auf die Kap.-K., vor allem bei Wasser und Quecksilber. Durch beständiges Erneuern der Oberfläche sucht man dem zu begegnen; selbst die besseren Angaben schwanken aber bei Wasser und Quecksilber um reichlich 10 %.

Die beobachteten Oberflächenspannungen beziehen sich meist auf den Fall, daß die Flüssigkeiten von Luft, teilweise darauf, daß sie von ihrem gesättigten Dampf begrenzt werden.

Besondere Untersuchungen betreffen Grenzflächenspannungen zwischen zwei Flüssigkeiten; vgl. z. B. Pockels l. c., S. 1182.

Temperatureinfluß. Mit steigender Temperatur sinkt α , bei flüssigen Metallen sehr wenig, bei Wasser um etwa $\frac{1}{5}$ %, bei anderen Körpern bis zu $\frac{1}{2}$ % auf $+1^\circ$. — Ist v das Molekularvolumen (chem. Mol.-Gew./Dichte), so nennt man $\alpha v^{2/3}$ die molekulare Oberflächenenergie. Der Temp.-Koeff. $d(\alpha v^{2/3})/dt$ ist für viele Flüssigkeiten nahe gleich und konstant $= -0,23$ (Eötvös). Die kleineren Werte anderer Flüssigkeiten werden aus einer Assoziation der Moleküle erklärt. Über den Zusammenhang mit der kritischen Temperatur (wo die Oberfl.-Spannung aufhört) vgl. Eötvös, Ramsay u. Shields, van der Waals, Verschaffelt.

Über Beziehungen zwischen Dampfwärme und sp. Kohäsion vgl. Walden, ZS f. ph. Ch. 65, 257. 1908; daselbst auch viele Zahlen.

58a. Bestimmung des Reibungskoeffizienten einer Flüssigkeit durch Kapillarausfluß (Poiseuille, Hagenbach).

Reibungskoeffizient, Zähigkeits- oder Viskositätskonstante (η) heißt die Kraft, welche der Bewegung einer Flüssigkeitsschicht von der Flächeneinheit dadurch entgegenwirkt, daß die Schicht sich mit der stationären Geschwindigkeit 1 im Abstände 1 (eigentlich mit der unendlich kleinen Geschwindigkeit u im Abstände u) vor einer ruhenden Schicht parallel vorbei bewegt. Die Längen pflegen in cm gemessen zu werden, die Kraft entweder im CGS-System, also in Dynen (Anh. 7), oder in gr-Gewicht. In CGS-Einheiten ausgedrückt $[\eta]$ ist der R.-K. demnach $g = 981$ mal größer als das auf gr-Gewicht bezogene η .

Zur Messung wird meistens der Ausfluß durch enge Röhren gebraucht.

Poiseuille'sches Gesetz. Durch ein Kreiskapillarrohr vom Halbmesser r , dem Querschnitt q (24) und der Länge l , an deren Enden die konstante Druckdifferenz p herrscht, fließt in der Zeit τ ein Flüssigkeitsvolumen v

$$v = \frac{1}{\eta} \frac{\pi}{8} \frac{r^4}{l} p \cdot \tau \quad \text{oder} \quad = \frac{1}{\eta} \frac{1}{8\pi} \frac{q^2}{l} p \cdot \tau. \quad 1.$$

Poiseuille, Mém. de l'Inst. 9, 433. 1846; auch Pogg. Ann. 58, 424. 1843; Hagenbach, Pogg. Ann. 109, 385 u. 402. 1860.

In Gl. 1 wird vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit an den Rohrwänden ruht. Gesetzt, es gäbe (bisher nicht sicher nachgewiesene) Ausnahmen hiervon, d. h. die Reibungskonstante ε zwischen Wand und Flüssigkeit sei nicht merklich unendlich groß, so wäre statt r^4 einzusetzen $r^4 + 4r^3\eta/\varepsilon$ (Helmholtz). Vgl. Helmholtz u. Piotrowski, Wiener Ber. 40 (2), 607. 1860 (Helmh. Abhandl. I, 172). Ferner, auch über Lit. (Warburg, Couette, Petrow, W. König, Mützel, Allen), R. Ladenburg, Ann. d. Ph. 27, 157. 1908.

η nimmt mit der Temperatur stark ab. Bei 18° gilt für Wasser $[\eta] = 0,01055 \text{ cm}^{-1} \text{ gr sec}^{-1}$ oder $\eta = 0,00001075 \text{ gr-Gew. sec cm}^{-2}$; auf $+1^\circ$ etwa $-2,5\%$. Siehe Tab. 19; andere Flüssigkeiten 19a. — Man nennt $1/\eta$ wohl Fluidität.

1. Absolute Bestimmung.

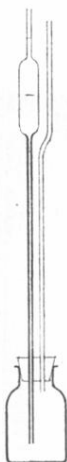
Ein kreiszylindrisches Kapillarrohr ist mit einem Behälter verbunden, der dieselbe Flüssigkeit enthält. Um die Gegenkraft der Oberflächenspannung eines Tropfens zu vermeiden und den durch Bewegungsenergie bedingten Druckverlust (vgl. unten) möglichst zu verringern, erfolgt der Austritt aus dem Rohre am besten in ein weiteres Gefäß. Druckhöhe h ist dann die Höhendifferenz beider freien Oberflächen. Wenn h nicht konstant ist, so gilt das zeitliche Mittel während des Versuchs. Ist s das spez. Gew. der Flüssigkeit, so beträgt der Druck hs ; streng $h(s - \lambda)$, wo λ das sp. Gew. der Luft. Fließt in τ Sekunden das Volumen v aus, so ist nach Gl. 1 in Gewichtsmaß

$$\eta = \frac{1}{8\pi} \frac{q^2 h s \tau}{lv} \quad \text{oder} \quad = \frac{\pi r^4 h s \tau \text{ gr-Gew. sec}}{8 \frac{lv}{\text{cm}^2}}. \quad 2a.$$

In CGS-Einheiten kommt, 981 mal größer,

$$[\eta] = \frac{981}{8\pi} \frac{q^2 h s \tau}{lv} = 39,03 \frac{q^2 h s \tau}{lv} \text{ cm}^{-1} \text{ gr sec}^{-1}. \quad 2b.$$

Die Ausführung kann in verschiedener Form geschehen. Am einfachsten ist ein vertikales Kapillarrohr mit einem oben angeblasenen, oder, wenn man genauer messen will, durch Stöpsel- oder Schlauchverbindung angesetzten Behälter; Fig. f. S. Unten mündet das Rohr in ein Gefäß, welches Flüssigkeit enthält, aus der man durch Aufsaugen den Behälter füllt. Man läßt zwischen zwei Marken ausfließen und beobachtet die Zeit.



Das Volumen zwischen den Marken wird durch Auswägen (23) bestimmt. — Als Druckhöhe gilt die mittlere zeitliche Höhe vom unteren bis zum oberen Niveau der Flüssigkeit während des Versuchs; man markiere am Behälter den Stand der Flüssigkeitsoberfläche bei halber Füllung. Ist die Höhe des Behälters nicht klein gegen die Druckhöhe, so kommt wegen der ungleichen Zeit des Abfließens der oberen und unteren Hälfte eine etwas kleinere, als die bis zu jener Marke gemessene Höhe h in Rechnung. Für einen zylindrischen Behälter von der Länge l , bez. eine Kugel vom Halbmesser r ziehe man von h ab $\frac{1}{12} l^2/h$ bez. $\frac{1}{20} r^2/h$.

Die neben gezeichnete Anordnung läßt sich in ein Bad stellen; durch einen gut schließenden Kautschukstopfen tritt in das Vorratsgefäß das Reibungsrohr und ein Rohr für Luftaustritt.

Die Rohrdimensionen wird man nach der Zähigkeit des Stoffes verschieden wählen. Je enger, desto vorsichtiger muß man gegen feste Teilchen in der Flüssigkeit sein. Weitere und besonders zugleich kürzere Röhren können Fehler geben, weil die Formel ungenau wird; vgl. unten.

Beispiel. Volumen $v = 10,31 \text{ cm}^3$; Rohrlänge $l = 30,14 \text{ cm}$; $26,43 \text{ cm}$ des Rohres faßten $1,092 \text{ gr Hg}$ von 18° ; also Querschnitt

$$q = \frac{1,092}{26,43 \cdot 13,596 (1 - 0,00018 \cdot 18)} = 0,003049 \text{ cm}^2.$$

Wasser von $18,7^\circ$: Druckhöhe $h = 35,26 \text{ cm}$. Ausflußzeit $\tau = 253,5 \text{ sec}$. Also

$$\eta = \frac{1}{8\pi} \frac{0,003049^2 \cdot 35,26 \cdot 0,9985 \cdot 253,5}{30,14 \cdot 10,31} = 0,00001062 \text{ gr-Gew. sec/cm}^2;$$

$$[\eta] = 0,01042 \text{ cm}^{-1} \text{ gr sec}^{-1} \text{ oder Dyne sec/cm}^2.$$

Größere Drucke, wenn z. B. bei zähen Flüssigkeiten die eigene Schwere nicht genügt, erzeugt man mittels einer künstlichen Atmosphäre aus komprimierter Luft.

Fehlerquellen. Die Voraussetzung des P.-schen Gesetzes, daß die von den Druckkräften geleistete Arbeit ganz auf das Überwinden der Reibung paralleler Stromfäden in der zylindrischen Kapillare verwendet werde, kann durch die folgenden Umstände verletzt werden, deren Eintreten den nach der Formel berechneten R.-K. zu hoch ausfallen läßt.

Bewegungsenergie. Fließt die Flüssigkeit unten in einem Strahle in die Luft aus, so nimmt das Volumen v , welches in der Zeit τ austritt, die Bewegungsenergie $sv^3/(q^2\tau^2)$ mit, d. h. von der ganzen Arbeit $ghsv$ den Bruchteil $\delta = \frac{v^2}{ghq^2\tau^2}$; um denselben Bruchteil also ist die Reibungsarbeit zu groß berechnet worden, d. h. das oben berechnete η wäre mit $1 - \delta$ zu multiplizieren. Damit δ kleiner wird als $1/1000$, muß $l > \frac{1000}{8\pi} \frac{s}{[\eta]} \frac{v}{\tau}$ sein; vgl. Gl. 2b. Im obigen Beispiel ist $\delta = 0,0051$.

Beweis. Bedeutet U die mittlere Geschwindigkeit, u die einzelne, für den Halbmesser q geltende (an der Wand verschwindende), so gilt

(Hagenbach, l. c. S. 396) $u = 2U(r^2 - \varrho^2)/r^2$. — Durch den Elementarring vom Halbmesser ϱ und von der Dicke $d\varrho$ geht in der Zeit τ die Masse $dm = su\tau \cdot 2\pi\varrho d\varrho = 4\pi s U\tau(r^2 - \varrho^2)/r^2 \cdot \varrho d\varrho$ mit der lebendigen Kraft $\frac{1}{2} dm \cdot u^2 = 8\pi s U^3 \tau \cdot r^{-6} (r^2 - \varrho^2)^3 \varrho d\varrho$. Da nun $\int_0^r (r^2 - \varrho^2)^3 \varrho d\varrho = \frac{1}{8} r^8$ (Tab. 50a), so wird die gesamte Bewegungsenergie im Querschnitt $= \pi s U^3 \tau r^2$. Hierin $\pi r^2 = q$ und $U = v/q\tau$ eingesetzt, entsteht der gesuchte Wert $sv^3/q^2\tau^2$.

Die Korrektur ist nicht anzuwenden auf den Fall, daß die Austrittsöffnung der Kapillare in eine größere Flüssigkeitsmenge mündet. Verbreitert sich der Strahl hier so, wie er bei dem Eintritt sich verengt hat, ohne Wirbel, so heben die Druckänderungen, die mit dem Entstehen und dem Verschwinden der Energie verbunden sind, sich auf. Die zur Erhaltung etwa auftretender Wirbel verbrauchte Arbeit ist klein und erreicht jedenfalls nicht die eben berechnete Bew.-Energie.

Reibung außerhalb der Röhre. Die Stromfäden am Ein- und Ausgang entsprechen einer, vom Durchmesser (d) und von der Form der Rohrenden, sowie von Geschwindigkeit, Reibung und Dichte der Flüssigkeit abhängigen, also nicht allgemein angebbaren Verlängerung der Kapillare. Aus Poiseuille's Versuchen ($d = \frac{1}{120}$ bis $\frac{1}{15}$ cm), bei denen die Rohrenden sich rasch erweiterten, kann geschlossen werden, daß sein Gesetz auf 1 Promille gültig bleibt, wenn $l/d \geq (2000 Usd[\eta]^{-1})^{1/2,08} + 4,5$. (Hieraus berechnet sich für obiges Beispiel die geforderte Länge = 20 cm.) — Vgl. Poiseuille, l. c.; Grüneisen, Wiss. Abh. P. T. R. IV, 151. 1905.

Eliminierung der Rohrenden (Couette). Man schaltet zwei Kapillaren verschiedener Länge l_1 und l_2 , aber von gleicher Endbeschaffenheit und den möglichst gleichen Querschnitten q_1 und q_2 zwischen drei Behälter hintereinander. In der Zeit τ fließe durch jede das Volumen v , während die konstanten Druckdifferenzen p_1 und p_2 sind; dann kommt $\eta = \frac{1}{8\pi v} \frac{\tau q_1^2 p_1 - q_2^2 p_2}{l_1 - l_2}$. — Couette, Ann. chim. phys. (6) 21, 469. 1890.

Kritische Geschwindigkeit; Reynolds 1883. Für den Strömungszustand in einem Rohr ist charakteristisch die Größe $Usd/[\eta]$. Wenn diese, alle Teile in CGS gemessen, den empirisch gefundenen kritischen Wert von nahe 2000 (Reynolds) überschreitet, so wird die, dem P. Gesetze zu Grunde liegende Strömung in parallelen Fäden (Laminarströmung) labil und geht dann aus irgend einem Anlaß in wirbelnde (turbulente) Strömung über. Man kann dies erkennen, wenn man zu der Flüssigkeit dicht vor ihrem Eintritt in das Rohr etwas Farbstoff aus einem Kapillarröhrchen zufließen läßt; auch äußert der Wechsel sich darin, daß der aus dem Rohr frei austretende, bei Laminarbewegung glatte Strahl trüb wird und sich verlangsamt.

Die Druckdifferenz p zwischen zwei um l auseinanderliegenden Querschnitten eines längeren kreiszylindrischen, d cm weiten Rohres läßt sich nach Reynolds in allgemeiner Form ausdrücken durch

$$p = 32 \frac{Ul[\eta]}{d^2} f\left(\frac{Usd}{[\eta]}\right).$$

Im Gültigkeitsbereich des P. Gesetzes ist die Funktion $f=1$. Wird die mittlere Geschw. U größer als 1,325 mal die kritische (d. h. $U s d / [\eta] > 2650$), so hat nach Reynolds f wieder eine einfache Form, nämlich $f = \text{const.} (U s d / [\eta])^n$, wo n zwischen 0,72 für glatte und 1,0 für sehr raue Wände (mit Sinterabsatz) liegt. Für $n=1$ wird p proportional U^2 und von η unabhängig.

Vgl. O. Reynolds, Phil. Tr. (A) 174, 935. 1883; 186, 123. 1895. Ferner Couette l. c.; Lorentz, Versl. Akad. Amst. 6, 28. 1897; auch Barnes u. Coker, Proc. R. S. 74, 341. 1905; Grüneisen, Wiss. Abh. d. P. T. R. IV, 153. 1905.

Plastische (sehr zähe) Körper. Hier sind, wie aus obigem hervorgeht, weite Rohre zulässig; sehr enge dagegen bedingen Fehlerquellen. Vgl., auch über Lit., z. B. Reiger, Ann. d. Ph. 19, 985. 1906; Glaser, ib. 22, 694. 1907; auch Ladenburg, ib. 22, 287. — Die Temp. äußert meist einen ungeheueren Einfluß.

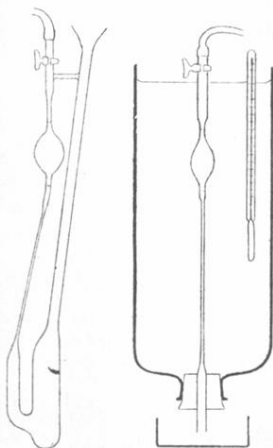
2. Relative Bestimmung.

Man benutzt die Anordnung S. 258 oder eine der nachfolgenden; aber anstatt sie auszumessen, vergleicht man die Ausflußzeit mit derjenigen einer bekannten Flüssigkeit (Wasser; vgl. Tab. 19). Sind τ und τ' die Zeiten, s und s' die spezifischen Gewichte, so verhalten sich die Reibungskoeffizienten

$$\eta : \eta' = s \tau : s' \tau'.$$

Unterscheidet sich s von s' erheblich, so ist der Auftrieb in der Luft (sp. Gew. = λ) zu berücksichtigen, indem man $\eta : \eta' = (s - \lambda) \tau : (s' - \lambda) \tau'$ setzt.

Über die zur genauen Gültigkeit des Gesetzes geforderten Dimensionen vgl. S. 258. — Korrekturen fallen weg, weil die Geschwindigkeiten in den freien Oberflächen klein sind, und falls die Erweiterungen der Rohrenden schlank verlaufen, so daß keine Wirbel entstehen.



1.

2.

Gewundene Kapillaren gestatten bei geringer Ausdehnung größere Querschnitte; das Poiseuille'sche Gesetz gilt indessen nur für sehr kleine Geschwindigkeiten. Vgl., auch über ein Korrekturenverfahren, Grüneisen l. c.

Die vorausgesetzte konstante Höhenstellung der oberen Birne zum unteren Anfangsniveau ist am leichtesten bei gegenseitiger Vertikalstellung zu verbürgen. Das konstante Anfangsniveau kann nach einer unten angebrachten Marke oder eingeschmolzenen Spitze (Fig. 1) beurteilt werden, am genauesten durch Einfüllen je eines mit $s - \lambda$ proportionalen (vgl. oben) Gewichtes. — Am leichtesten her-

stellbar ist die Anordnung 2 mit einem unten etwas erweiterten, durch einen Kautschukstopfen gedichteten Rohr. — Nr. 1 wird in ein Bad mit Thermometer gebracht.

Die Zeitbestimmungen werden genauer, wenn das Rohr um die Marken herum nicht zu eng ist, so daß der Meniskus mehr als 1 sec braucht, um diese gleichförmige Strecke zu durchlaufen. — Je enger das Rohr, um so mehr ist zu beachten, daß nicht feste Teilchen in die Kapillare kommen.

Hähne müssen so weit sein, daß die Luftreibung nicht in Betracht kommt. Die angesaugte Flüssigkeit soll den Hahn nicht berühren. — Erhebliche Fehler können aus Tröpfchen entstehen, die sich bei ungleichmäßiger Benetzung zeitweilig an den Verjüngungsstellen bilden.

Das seitliche Einfüllrohr an Nr. 1 (durch einen Glassteg mit dem anderen Teil verbunden) soll so gestaltet sein, daß man ev. ein langes Trichterrohr durchschieben kann, mit dem man das Gefäß bis an die Marke füllt. In die Birne wird die Flüssigkeit vor jedem Versuch angesaugt, wozu oft die Wasserluftpumpe oder eine improvisierte ähnliche Vorrichtung bequem sein wird.

Über Messungen in hoher Temperatur s. Thorpe u. Rodger, Phil. Trans. (A) 185 II, 397. 1895; Heydweiller, Wied. Ann. 55, 561. 1895; 59, 193. 1896; Goodwin u. Mailey, Phys. Rev. 26, 28. 1908. — Arndt, ZS f. Elektroch. 1907, 578: geschmolzene Salze.

Andere Methoden. 1) Energieverbrauch einer in der Flüss. langsam bewegten, meist schwingenden, Masse; Scheibe, Kugel oder Cylinder (Coulomb 1802). Das log. Dekrement (27) ist prop. η . S. u. a. die Arbeiten von O. E. Meyer, Grotrian, W. König, Margules. Auch Couette, l. c.

2) Dämpfung eines mit Flüssigkeit gefüllten schwingenden Gefäßes. Vgl. O. E. Meyer, Wied. Ann. 43, 1. 1891; Mützel, ib. S. 15; Ladenburg, Ann. d. Ph. 27, 157. 1908.

3) Langsam absinkende Kugel (Durchm. = D cm, Vol. = V ccm, Masse = M gr, Geschw. = U cm/sec); nur für stark viskose Flüssigkeiten (Reib.-Koeff. = $[\eta]$ CGS, Dichte = s). Vorausgesetzt, daß $UsD/[\eta]$ klein gegen 1 ist, bewirkt die Reibung in einer ∞ ausgedehnten Flüssigkeit eine hemmende Kraft gleich $3\pi D[\eta]U$ Dyne (G. Stokes; Kirchhoff). Diese Kraft ist gleich der abwärts gerichteten Schwerkraft in Dynen, d. i. = $g(M - sV)$; somit $[\eta] = g(M - sV)/3\pi DU$. Cet. par. würde $[\eta]$ prop. $1/U$ sein. Man benutzt z. B. Stahlkugeln von Fahrradaxen.

Literatur, Kritik der Methode, besonders auch über die bei absoluten Bestimmungen sehr hohen Ansprüche an die Gefäßgröße, bei Ladenburg, Ann. d. Ph. 22, 287; 23, 447. 1907.

Gasreibung. Man bestimmt sie durch Kapillarausfluß oder durch die Dämpfung von Scheiben, die zwischen festen Scheiben schwingen; auch wohl von einer Kugel innerhalb einer Hohlkugel (s. Zemplan l. c. folg. S.).

Die Reibung eines Gases ist von der Dichte wesentlich unabhängig (Maxwell 1860). Sie wächst mit der Temp., nach Sutherland prop. $\frac{T^{\frac{1}{2}}}{1 + c/T}$, wo c eine individuelle Konstante, T die abs. Temp. bedeutet.

Vgl. u. a. die Arbeiten von O. E. Meyer, Maxwell, Kundt u. Warburg, Warburg u. v. Babo, Puluj, von Obermaier, Schumann, Barus, 1866—1889. — Zusammenstellung bei O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. 1899, S. 171 ff. — Ferner u. A.: Rayleigh, Proc. R. S. 66, 68; 67, 137. 1900; H. Schultze, Ann. der Ph. 5, 140. 1901; Bestelmeyer, ib. 13, 944. 1904; Zemplén, ib. 19, 783. 1906; Hogg, Proc. Am. Ac. 40, 611. 1905; Fisher, Phys. Review 24, 385. 1907. Knudsen, Ann. d. Ph. 28, 75. 1909.

Über die krit. Geschw. bei Gasen s. Ruckes, Ann. d. Ph. 25, 983. 1908; über größere Geschwindigkeiten (Lit.) Fritzsche, Forsch. Arb. d. Ver. deut. Ing. Heft 60, 1908.

Zahlenmaterial und ausgedehnte Lit. über innere Reibung in Landolt-Börnst.-Meyerh. Tab. 3. Aufl., 68—101. 1905.

58b. Diffusion (Graham; Fick).

Gesetz von Ad. Fick; 1855. Unterschiede der Konzentration einer Lösung gleichen sich nach demselben Gesetz aus, wie Temperaturunterschiede in einem leitenden Körper. Bestehen also in zwei um dx auseinanderliegenden Querschnitten von der Größe q die Konzentrationen ϱ und $\varrho + d\varrho$, so wandert in der Richtung des Gefälles durch jeden Querschnitt in der Zeit dt die Menge dm des gelösten Stoffes $dm = kq \cdot (\partial\varrho/\partial x) dt$. Der Diffusionskoeffizient k hat die Dimensionen (Anh. 13c) $[l^2 t^{-1}]$ und wird z. B. in $\text{cm}^2/\text{Stunde}$ ausgedrückt. Sein Wert ist nach Lösungsmittel und gelöstem Stoff sehr verschieden, ändert sich aber auch mit der Konzentration und der Temperatur.

Aus obigem Gesetz (vgl. Fick, Pogg. Ann. 94, 59. 1855) folgt, wenn die Änderung nur nach der x -Axe besteht, die Gleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}. \quad 1.$$

Die lange dauernden Versuche verlangen gegen die aus Strömungen entspringenden Fehler ein Zimmer oder großes Wasserbad von ausreichender Temperaturkonstanz. Thermostaten sind im allgemeinen bedenklich.

Bei der Messung wird in übereinander geschichteten Konzentrationen deren Änderung entweder während des Vorganges aus einer physikalischen Eigenschaft der Lösung (Lichtbrechung, elektromotorische Kraft) oder nachher durch chemische Analyse ermittelt.

1. Chemische Methode (Graham, Stefan).

In einem Cylinder mit horizontal ebenem (am einfachsten durch Quecksilber hergestelltem) Boden werden zwei abgemessene Mengen der in einander diffundierenden Flüssigkeiten, z. B. Lösung und Lösungsmittel, über einander geschichtet, wobei man unter

der leichteren, zuvor eingefüllten, die schwere mittels einer Pipette sich ganz langsam ausbreiten läßt. Nach einer gemessenen Versuchsdauer — zwischen mehreren Stunden und mehreren Tagen — wird der Inhalt schichtenweise in gleiche Volumina gesondert und analysiert. Für die auf der Integration der Gleichung 1 beruhende Ableitung des Diff.-K. hat Stefan Tabellen berechnet.

Stefan, Wien. Ber. 79, 184. 1879. Über Anordnung des Versuchs s. z. B. Arrhenius, ZS f. phys. Ch. 10, 51. 1892; Öholm, ib. 50, 309. 1904. — Für Gase: Loschmidt, Wien. Ber. 61 (2), 367; 62 (2), 468. 1870.

2. Elektrische Methode (H. F. Weber).

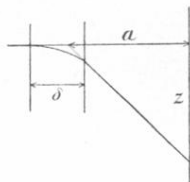
Anwendbar auf Salzlösungen mit umkehrbaren Elektroden aus dem Metall des Salzes.

Zwischen zwei horizontalen Elektroden befinden sich die in einander diffundierenden Schichten; man beobachtet den zeitlichen Verlauf der durch die Konzentrationsdifferenz an den Elektroden bewirkten elektrischen Spannung (99; 104). Die Berechnung gründet sich auf Gl. 1. — Die Schichtung ist entweder mechanisch wie in Nr. 1, oder besser dadurch bewirkt worden, daß man zwischen nahe benachbarten Elektroden kurze Zeit einen elektrischen Strom übergehen ließ.

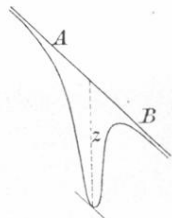
H. F. Weber, Wied. Ann. 7, 469 u. 536. 1879; Seitz, ib. 64, 759. 1898.

3. Optische Methode (Wiener).

Ein Lichtstrahl, der in ein geschichtetes Mittel parallel der Schichtung eintritt, krümmt sich nach der stärker brechenden Seite hin. Die Größe der Krümmung, d. h. der reziproke Krümmungshalbmesser, ist gleich dem relativen Gefälle $\frac{1}{n} \frac{dn}{dx}$ des Brechungsindex n ; vgl. z. B. Wiener l. c., S. 106. Beim Durchsetzen eines Diffusionsgebietes von der Dicke δ erfährt ein Strahl hierdurch, wie leicht zu sehen ist, eine Richtungsänderung $= (\delta/n) \cdot dn/dx$, die bei dem Wiederaustritt aus der Flüssigkeit auf $\delta \cdot dn/dx$ steigt. Auf einen Schirm im optischen Abstand a von der Gefäßmitte (d. i. äußerer Abstand $+\frac{1}{2} \delta/n$; vgl. S. 106) auffallend ist der Strahl dann abgelenkt um die Höhe $z = a \delta \cdot dn/dx$.



Diese Höhe z wird am einfachsten so gemessen: Ein um 45° gegen die Horizontale geneigter Spalt empfängt von einer starken Lichtquelle (Bogenlampe) paralleles, durch ein Strahlenfilter (59) homogen gemachtes Licht, welches vom Spalt auf eine Sammellinse und von da auf einen parallelwandigen Diffusionstrog (lichte Dicke $\delta = 2$ bis 3 cm) fällt. Im Abstände a ($1\frac{1}{2}$ bis 2 m) hinter



dem Trome befindet sich der Schirm; die obige Linse entwerfe auf diesem ein deutliches Bild AB des Spaltes. Nach dem Übereinanderschichten der beiden Flüssigkeiten verwandelt dieses Bild sich in eine Kurve von der Gestalt der Figur. z ist die obige Höhe, die sich nun durch den Diffusionsvorgang allmählich vermindert.

Über Messung mittels einer Fadenkreuzlupe vgl. unten Heimbrodts.

t bedeute die seit dem Beginne der Diffusion, d. h. seit dem Bestehen einer unstetigen Berührungsfläche verflossene Zeit und z die jetzt bestehende maximale Senkung der Kurve. Die Konzentrationsunterschiede seien nicht zu groß, so daß man zwischen der Änderung der Konzentration und des Brechungsverhältnisses Proportionalität annehmen kann. n_1 und n_2 seien die Brechungsindices der beiden Originalflüssigkeiten, z. B. des Lösungsmittels und der Lösung; δ und a bedeuten wie oben die Schichtdicke und den Schirmabstand.

Wir bezeichnen $(n_2 - n_1)^2 a^2 \delta^2 / 4\pi = C$; dann folgt aus der Integration der Gl. 1 der Diffusionskoeffizient $k = C/(z^2 t)$. Insofern aber der Nullpunkt der Zeitrechnung nicht genau festzustellen ist, beobachtet man zu zwei Zeiten t_1 und t_2 die Höhen z_1 und z_2 und rechnet

$$k = C \frac{1/z_2^2 - 1/z_1^2}{t_2 - t_1} \quad \text{oder} \quad = C \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{z_1^2 - z_2^2}{z_1^2 z_2^2}.$$

Eine seitliche Verschiebung der Kurve während der Diffusion zeigt an, daß der Ort des maximalen Konzentrationsgefälles wandert, und bedeutet eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration.

O. Wiener, Wied. Ann. 49, 105. 1893; Heimbrodts, Diss. Leipzig, 1903.

Theorie bei Boltzmann, Wied. Ann. 53, 959. 1894; Thoevert, C. R. 133, 1197. 1901.

Wegen ausführlicher Darstellung, auch der Methoden für Gasdiffusion s. Waitz, Winkelm. Hdb., 2. Aufl. I, 1415. 1908.