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

Über die innere Reibung in nicht wässerigen Lösungen

M. v. Smoluchowski.

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

(Mit 1 Textfigur.)

Bisher wurden fast ausschliesslich wässerige Lösungen in Bezug auf ihre innere Reibung untersucht. Es zeigte sich hiebei, dass durch den Zusatz von Salzen zu Wasser die Reibung meistens erhöht, in einigen Fällen aber auch erniedrigt wird, und zwar sind nach der Theorie von Sv. Arrhenius (Ostwald's Z., 1887) letztere Lösungen als solche zu betrachten, welche eine besonders grosse Anzahl von activen, d. i. in ihre Jonen gespaltenen Molekeln besitzen. Nun war es von Interesse, auch das Verhalten von nicht wässerigen, z. B. alkoholischen Lösungen zu prüfen, bei welchen ein sehr geringes elektrisches Leitungsvermögen zu erwarten war, und eine Dissociation nicht anzunehmen ist. Ich konnte nur eine diesbezügliche Versuchsreihe von D'Arcy (Philos. Mag., 1889, XXXII) auffinden, welcher eine Lösung von Chlorcalcium in Äthyl- und Methylalkohol benützte und in beiden Fällen eine bedeutende Vermehrung der Zähigkeit nachwies. Um einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke zu liefern, unternahm ich die Versuche, die im Folgenden beschrieben sind.

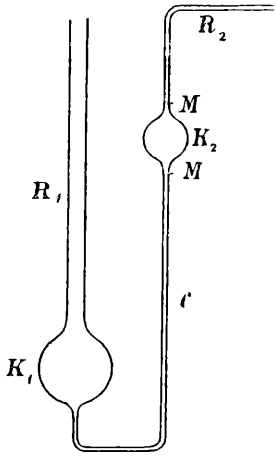
Ich verglich einerseits die Reibung von Schwefelkohlenstoff mit jener einer Lösung von Jod, also eines Metalloids, anderseits Alkohol mit alkoholischen Lösungen von Jodkalium und salpetersaurem Ammon, also Salzen, welche in wässerigen

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

Lösungen von ähnlicher Concentration eine merkliche Verminderung der Zähigkeit hervorrufen.

Eine absolute Messung des Reibungscoëfficienten war hiebei nicht erforderlich; es genügte, wenn Relativzahlen gefunden wurden und die diesen proportionale specifische Zähigkeit (Wasser bei 0° = 100) mittelst eines Versuches mit Wasser bestimmt wurde. Die dadurch ermöglichte Modification des Ausflussapparates ist für die Praxis sehr bequem und mag daher hier kurz beschrieben werden (Fig. 1).

Die Capillarröhre C ist U-förmig gebogen; der eine ganz kurze Schenkel mündet in die als Reservoir dienende Kugel K_1, welche in die weite Röhre R_1 ausgeht, der andere, lange Schenkel geht in die kleinere Kugel K_2 über, an welche sich die rechtwinklig gebogene Röhre R_2 anschliesst. Bei den Versuchen mit Alkohol, welche möglichste Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit erforderten, wurde noch vor R_2 und über R_1 je ein Gefäss angebracht, in welchem die Luft über Schwefelsäure streichend getrocknet wurde. Die Masse waren: Rad. von $C = 0 \cdot 56$ *mm*, Länge = $23 \cdot 9$ *cm*, wirksame Höhe der Flüssigkeitssäule = $14 \cdot 2$ *cm*, Rad. von K_1 = $2 \cdot 5$ *cm*, Rad. von $R_1 = 0 \cdot 4$ *cm*, R_2 = $1 \cdot 5$ *mm*, Volumen von $K_2 = 11 \cdot 792$ cm^3 Der ganze Apparat war in ein Gefäss mit Wasser, dessen Temperatur constant erhalten wurde, eingetaucht. In K_1 wird die Flüssigkeit, deren Temperatur an dem von oben durch R_1 eingesenkten Thermometer abgelesen wird, bis zu einer Marke eingefüllt; mittelst eines Aspirators (Wasserstrahlpumpe), welcher mit R_2 in Verbindung ist, saugt man sie in K_2 und noch zu $^1/_3$ von R_2 hinauf und lässt sie durch Absperren des Hahnes und Öffnen des Luftzutrittes wieder in K_1 zurückströmen. Die Zeit τ zwischen den Momenten des Durchfliessens bei den oberhalb und unterhalb K_2 angebrachten Marken wird durch ein Chronoskop bestimmt. Bezeichnen s_1 und s_2 die specifischen Gewichte zweier Flüssig-



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

keiten, so ist das Verhältniss ihrer Reibungscoëfficienten. $\eta_1 \quad \eta_2 = s_1\tau_1(1-\alpha_1) \quad s_2\tau_2(1-\alpha_2)$, wobei das Correctionsglied $\alpha = \frac{v^2}{2^{1/3}\pi^2 g r^4 h \tau^2}$ Da die Durchflusszeit ziemlich kurz war, wurde eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt, aus denen die Mittel genommen wurden; der wahrscheinliche Fehler des Mittels stieg im Maximum auf $0 \cdot 15^0/_0$.

Die Versuchsresultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Spalte *A* gibt die Anzahl der Versuche an, *B* die Temperatur, *C* die beobachtete Zeit, *D* die sich hieraus durch Subtraction des Correctionsgliedes und Multiplication mit *s* ergebenden, der specifischen Zähigkeit proportionalen Werthe η', aus welchen nach der Methode der kleinsten Quadrate eine die Abhängigkeit von der Temperatur darstellende Formel mit drei Constanten berechnet wurde. Der Übersichtlichkeit wegen sind noch unter *E* die aus letzterer folgenden Werthe von η für 10° 30° und 50° angeführt.

Schwefelkohlenstoff						9·26 proc. Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff					
A	*B*	*C*	*D*	*E*		*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	
22	1·0 °	24·58	27·55	10°	27·56	25	0·9	24·52	29·06	10°	28·81
20	18·64	23·18	24·96	30	24 83	18	14·07	23·10	26·73	30	25·97
14	30·5	22·43	23·52			20	18·87	22·70	25·97		
						17	29 78	22·10	24·65		
$\eta' = 27 \cdot 71 - 0 \cdot 1638\vartheta + 0 \cdot 00086\vartheta^2$						$\eta' = 29 \cdot 103 - 0 \cdot 1913\vartheta + 0 \cdot 00142\vartheta^2$					
$\eta = 29 \cdot 19 - 0 \cdot 1726\vartheta + 0 \cdot 000906\vartheta^2$						$\eta = 30 \cdot 67 - 0 \cdot 2016\vartheta + 0 \cdot 00150\vartheta^2$					

Die Zunahme der Reibung beträgt also bei mittlerer Temperatur über $4^0/_0$.

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

Äthylalkohol						1·72 proc. Lösung von Jodkalium in Alkohol					
A	*B*	*C*	*D*	*E*		*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	
12	0·9°	114·85	91·95	10°	80·71	10	0·72	121·22	99·10	10°	86·27
11	11·94	92 70	73·08	30	54·24	11	11·46	97·91	78·91	30	57·80
15	21·75	77·50	60·25	50	40·73	12	20·86	82·22	65·38	50	43·01
20	29·89	67·76	51·99			15	30·1	69·80	54·69		
16	39·97	58·52	44·15			11	40·15	60·55	46·66		
13	50·0	51·43	38·09			15	49·75	53·30	40·37		

$\eta' = 93·76 - 1·8713\,\vartheta + 0·01538\,\vartheta^2$
$\eta = 98·81 - 1·9721\,\vartheta + 0·01621\,\vartheta^2$

$\eta' = 100·24 - 1·9998\,\vartheta + 0·01623\,\vartheta^2$
$\eta = 105·64 - 2·108\,\vartheta + 0·0171\,\vartheta^2$

4·1 proc. Lösung von salpetersaurem Ammon					
A	*B*	*C*	*D*	*E*	
14	20·03	97·67	78·73	[10°	99·01][1]
14	30·02	81·12	64·45	30	68 31
11	39·68	69·20	54·14	50	48·18
12	49·80	59·78	45·99		

$\eta' = 112·266 - 1·9576\,\vartheta + 0·01253\,\vartheta^2$
$\eta = 118·32 - 2·063\,\vartheta + 0·0132\,\vartheta^2$

Es ergibt sich also auch bei diesen Lösungen eine Vermehrung der Reibung, welche bis zu 25% steigt.

Der bei obigen Berechnungen verwendete Reductionscoëfficient $\frac{\eta}{\eta'} = 1·0538$ folgte aus dem Werthe der specifischen Zähig-

[1] Bei Temperaturen von 10° und darunter konnten keine Versuche gemacht werden, da sich hiebei das Salz in krystallinischen Flocken ausschied.

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

keit des Wassers bei 20° = 56·15 (Mittelwerth der von Porseuille, Graham, Rellstab, Sprung, Slotte und Wagner ermittelten Zahlen) und dem beobachteten Werthe = 53·284.

Schliesslich wurden die gebrauchten Lösungen in Bezug auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit untersucht; der specifische Widerstand (Quecksilber = 1) war bei der Jodlösung = 62.10^{11}, Jodkalium 10^8, Ammoniumnitrat 6 10^7, also ist die Leitungsfähigkeit verschwindend klein gegenüber jener der wässerigen Lösungen.

Das Resultat der Versuche lässt sich also kurz in Folgendem zusammenfassen: Insoweit sich die gewonnenen Ergebnisse verallgemeinern lassen, zeigt sich, dass die innere Reibung von nicht wässerigen Lösungsmitteln nicht nur durch Zusatz von Salzen erhöht wird, welche die Zähigkeit des Wassers bei ähnlicher Concentration vermehren, z. B. $CaCl_2$, sondern auch von solchen, welche sie vermindern, z. B. KJ, NH_4NO_3; ebenso bei Jod. In Gemässheit mit den Anschauungen von Arrhenius hätte man in diesen Lösungen eine sehr geringe Zahl von dissociirten Molekeln anzunehmen, was auch mit dem geringen Leitungsvermögen übereinstimmt. Umfangreichere Untersuchungen müssten feststellen, ob dieses Verhalten auch Ausnahmen aufweist.

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: 1893

Band/Volume: 102_2a

Autor(en)/Author(s): Smoluchowski M. v.

Artikel/Article: Über die innere Reibung in nicht wässerigen Lösungen. 1136-1140