

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.

Über die Brauchbarkeit des Gleichförmigkeitsprinzips von H. Kamerlingh-Onnes für die Voraussagung von Reibungsgrößen¹⁾

Von Max Trautz

(Eingegangen am 9. Dezember 1942)

Über die Wichtigkeit von Reibungsmessungen oder von Voraussagen über die Größe von Reibungskoeffizienten braucht man heute und hier nicht mehr zu sprechen. Es sind Voraussagen möglich geworden für Flüssigkeitsreibungen, wenn man die Reibung der angrenzenden Gasphase kennt²⁾. Deshalb ist das Gleichförmigkeitsprinzip von H. Kamerlingh-Onnes erneut auch für das Gebiet dieser Zeitschrift wieder von Bedeutung. Denn man kann mit seiner Hilfe sehr einfach und zum Teil mit guter Näherung die Reibung von Gasen voraussagen.

1931 habe ich versucht³⁾ an Hand fremder und eigener Messungszahlen ein Urteil zu ermöglichen über die Leistung des Gleichförmigkeitsprinzips. Die aus ihm folgende Forderung, daß

$$(1) \quad \eta_k \cdot \sqrt[6]{\frac{T_k}{M^3 p_k^4}} = \text{konstant für alle Stoffe}$$

sei, findet sich da (a. a. O. S. 211, Tab. 5, Kolumne *W*) mäßig befriedigend erfüllt. In der Formel bedeutet η_k die Reibung idealen Gases bei T_k , M das Molgewicht, T_k und p_k kritische Temperatur und Druck.

Daß NH_3 , H_2O , HCN und CH_3COOH als assoziierend herausfallen, nimmt nicht wunder. Auch ist He und H_2 wegen der tiefen Temperatur abnorm. Merkwürdig aber sind die hohen

¹⁾ Herrn Prof. Dr. H. von Euler zum 70. Geburtstag gewidmet.

²⁾ M. Trautz, Koll.-Z. **100**, 405 ff. (1942).

³⁾ M. Trautz, Ann. d. Phys. [5] **11**, 190 ff. (1931).

Werte für HBr und HCl, desgleichen der tiefe für C_2H_2 , auch für Propylen.

1939 hat Herr Sophus Weber¹⁾ in einer sehr interessanten Arbeit sich ebenfalls des Gleichförmigkeitsprinzips bedient und für eine Reihe von Gasen den von H. Kamerlingh-Onnes und ihm bereits 1913²⁾ verwendeten reduzierten Molekeldurchmesser bestimmt, den er dann in ein Diagramm gegen $\log T/T_k$ eintrug (seine Abb. 1, S. 567).

Verbindet man die Beziehung (1) mit S. Chapmans Ausdruck für die innere Reibung

$$(2) \quad \eta = \frac{,499 \cdot m \cdot \bar{c}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2},$$

worin ,499 ein Zahlenfaktor, m die Molekelmasse, \bar{c} eine mittlere Molekelgeschwindigkeit und σ der aus der freien Weglänge stammende Molekeldurchmesser ist, so kann man

$$(3) \quad \frac{,499 \cdot 2 \sqrt{R}}{\sqrt{\pi^3} \cdot N} = c^2 = 2,7 \cdot 10^{-21}$$

abkürzen, worin R die Gaskonstante und N die Loschmidtzahl darstellt, und bekommt so Herrn S. Webers Gl. (3) und (4):

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \log \left(\frac{\sigma}{c} \right) = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{\eta}{\sqrt{M T}} \right) \\ \text{und } \log \left(\frac{\sigma}{c} \right)_{\text{red.}} = -\frac{1}{2} \log \left[\frac{\eta}{\sqrt{M T}} \left(\frac{T_k}{p_k} \right)^{2/3} \right]. \end{array} \right.$$

In der unterstrichenen Gl. (4) ist also der Logarithmus des reduzierten Molekeldurchmessers gegeben.

Diesen Logarithmus hat Herr S. Weber gegen $\log T/T_k$ aufgetragen und erhielt so eine bis gegen $T = T_k$ langsam, und etwa linear steigende Kurve; sie krümmt im kritischen Gebiet steiler nach oben, wo sie dann wieder genähert linear weiter steigt. Auf ihr liegen Ne, Ar, Kr, X, N_2 , CO, O_2 mit guter Einheitlichkeit. Die H_2 - und die He-Daten vollends bilden je eine tiefer liegende ähnliche Kurve, deren Hauptkrümmung nach tieferen T , also nach rechts verschoben ist. Hg aber, für dessen kritische Konstante Herr S. Weber keine

¹⁾ S. Weber, *Physica* VI, 551–571 (1939), besonders 565–67.

²⁾ S. Weber, u. H. Kamerlingh-Onnes, *Commun. no. 134 c*; *Proc. kon. Amst.* 15, 1399 (1913).

gemessenen Werte zur Verfügung hatte, fällt ebenfalls unter die allgemeine Kurve, wenn auch ihr leidlich entsprechend; und Herr Weber denkt an die Möglichkeit, daß die kritischen Größen hier an der Abweichung schuld wären.

In der Tat ist das offenbar so. Ich habe mit den von Francis Birch¹⁾ im Einklang mit den Messungen von Georg Meyer und Fr. Bender angegebenen kritischen Daten.

$$(5) \quad T_k = 1733 \pm 20^\circ \text{ K}; \quad p_k = 1640 \pm 50 \text{ at}$$

die $\log\left(\frac{\sigma}{c}\right)_{\text{red.}}$ aus den bekannten Messungen der²⁾ Herren Braune, Basch und Wenzel Neuberechnet und die Ergebnisse in Herrn S. Webers Abbildung eingetragen. Danach liegt jetzt die Hg-Kurve nicht mehr erheblich unter, sondern nur noch wenig über der allgemeinen Kurve, diese allerdings etwas steiler nach tiefen T fortsetzend als das in Herrn S. Webers Abbildung extrapoliert gewesen war. Meine Zahlen sind weiter unten tabelliert.

Man kann dann weiter den Hg-Dampfdruck beiziehen und die Reibungsfrequenz ausrechnen³⁾. Sie gibt, wie schon nachgewiesen, gegen $1/T$ eine ausgezeichnete Gerade.

Diese wieder erlaubt, wenn man ihre Geltung bis zur kritischen Temperatur annehmen dürfte, den $\log \nu_{\eta_p}$ zu 11,36 zu berechnen, so daß mithin das daraus folgende $\eta_k = 0,0072$, das doppelte bis vierfache von $\eta_{k_{\text{ideal}}}$ jedenfalls eine obere Schranke für den Wert der kritischen Reibung von Hg liefert.

Wir wollen aber jetzt einen anderen Gedanken verfolgen:

Die Molekelgeschwindigkeit \bar{c} nämlich ist bekanntlich, um zunächst an Herrn S. Webers Formulierungen anzuschließen:

$$(6) \quad \bar{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1\varrho}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}},$$

worin man die Dichte 1ϱ für 0° C und $1 \mu\text{bar}$ zu $44,07 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ berechnet. Obwohl nun die Abkürzungskonstante c^2 [vgl. Gl. (3)] nicht dimensionslos ist, so führen doch die üblichen Beziehungen von T zur kinetischen Energie und von σ zur Weglänge (welch letztere man auch verwickelter hätte ansetzen können und eventuell müssen) dazu, daß der red. Molekeldurchmesser $\left(\frac{\sigma}{c}\right)_{\text{red.}}$

¹⁾ Fr. Birch, Phys. Rev. 41 (1932).

²⁾ Braune, Basch u. Wenzel Z. phys. Chem. 137, 447 (1928).

³⁾ M. Trautz, Ber. d. dtsh. chem. Ges. (1942). Im Druck.

in Gl. (4) wirklich dessen Betrag und Temperaturgang für verschiedene Stoffe leidlich übereinstimmend ergibt.

Um dem nachzugehen, habe ich noch für C_2H_4 und für CO_2 dieselbe Größe aus unseren und fremden Messungen¹⁾ zahlenmäßig berechnet. Auch sie liegen ganz befriedigend auf der allgemeinen Kurve in Herrn S. Webers Abbildung.

Soweit scheint also die Leistung des Kamerling-Onneschen Gleichförmigkeitsprinzips durchaus befriedigend zu sein, und alles außer H_2 und He soweit in Ordnung. In der Tat kann man wohl von einem mechanischen Übereinstimmungsprinzip ungefähr das so Geleistete verlangen und muß also insoweit zufrieden sein.

Aber wenn man vor der Aufgabe steht, an genauer Voraussagung von Zahlenwerten wenn möglich das zu leisten, was eine heutige Messung selber leisten würde, dann dürfen die Unstimmigkeiten der Vorausberechnung nicht durch die letztere so stark zugedeckt werden, wie das durch Gl. (4) geschieht.

Das ist so gemeint: In Gl. (4) ist der Logarithmus einer Größe genommen, die man maß. Das verringert ihren Stufungsbereich zahlenmäßig bereits gewaltig. Ferner ist die Größe selbst nicht einmal η/\sqrt{T} , worin bereits eine starke Verkleinerung des T -Einflusses bewirkt ist, sondern die Wurzel daraus. Was die Variationen der Größe abermals halbiert.

Diesem rechnerischen Einwand gegen die Zweckmäßigkeit der Funktion Gl. (4) gesellt sich eine Dimensionsbetrachtung:

Die Dimension des Klammerinhalts, wenn man vor ihr nur den Logarithmus stehen läßt, dagegen $-\frac{1}{2}$ in den Logarithmanden zieht, ist die 12. Wurzel aus Energie: Temperatur. Man kann also deren 12. Potenz als eine spezifische Wärme (oder als eine Entropie) auffassen, wenn man die entsprechenden Prozesse sich ausdenkt. Da der Zahlwert zu der Größenordnung 10^{50} cal/grad führt, so denkt man natürlich eher an die spezifische Wärme, die ja beim kritischen Punkt unendlich wird. Wir kümmern uns einstweilen nicht um die Bedeutung der 12. Potenz, sondern nur um ihre Dimension, nennen die

¹⁾ Sutherland und Maaß, *Canad. Journ. Res.* 6, 428 (1932); M. Trautz u. F. Kurz, *Ann. d. Phys.* [5] 9, 981 ff. (1931) Kohlendioxyd; F. W. Stauf, *Diss. Heidelberg* (1927). Äthylen.

Größe C_η (gewissermaßen spez. Reibungswärme) und suchen ihre Zahlwerte und deren Gang mit Temperatur und Stoffart auf.

Denn es ist klar, daß diese Größe mit Änderung von Temperatur und Stoffart sehr viel stärker variieren muß, als die nicht potenzierte. Und es könnte sein, daß sie selbst oder ihr Logarithmus gegen eine Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen, einfachere Bilder und Funktionen lieferte als die 12. Wurzel, die dimensional kein Durchmesser mehr war.

In der Tat sieht man so viel deutlicher, was das Gleichförmigkeitsprinzip noch, und was es nicht mehr leistet. Systematische Abweichungen treten klar und funktional formulierbar hervor.

Das zeigen die folgenden Tabellen. Man kann nach ihnen die Kurven von $\log C_\eta$ gegen $\log T/T_k$ oder besser noch gegen $\log \log T / \log \log T_k$ zeichnen und bekommt dann bereits zum Abszissenwert 1 einigermaßen drehspiegelsymmetrische Kurven, die bei diesem Abszissenwert sehr nahe durch einen und denselben Punkt gehen; immerhin aber selbst bei CO_2 und C_2H_4 nachweislich nicht genau durch denselben.

Esgibt eben das Gleichförmigkeitsprinzip eine erste Näherung, höchst allgemein — das ist schon sehr viel wert und ein Beweis für die Genialität der Gedanken von van der Waals und von Kamerlingh-Onnes —; aber wie man vorgehen muß, um eine zweite Näherung ebenso großer Allgemeinheit zu gewinnen, ist eine offene Frage. Immerhin wird man vermuten dürfen, daß nicht eine Spezialisierung eines Modells weiterhelfen wird, sondern vermutlich Gedankengänge ähnlich allgemeiner Natur, wie sie Kamerlingh-Onnes an van der Waals Grundlegung angeschlossen hat.

Zum Schluß dieser Ausführungen folgen die Zahlentabellen:

Tabelle 1
Quecksilberdampf

| T | $\eta \cdot 10^7$ | Q_{at} | $\log C_\eta$ | T | $\eta \cdot 10^7$ | Q_{at} | $\log C_\eta$ |
|-------|-------------------|-----------------|---------------|-------|-------------------|-----------------|---------------|
| 491 | 4709 | 2,904 | 51,248 | 722,5 | 7029 | 2,859 | 50,708 |
| 492,5 | 4672 | 2,906 | ,273 | 769 | 7610 | 2,848 | ,582 |
| 496,5 | 4689 | 2,906 | ,274 | 838 | 8343 | 2,838 | ,454 |
| 554 | 5310 | 2,891 | ,093 | 861 | 8632 | 2,833 | ,402 |
| 573 | 5501 | 2,887 | ,046 | 880 | 8766 | 2,832 | ,389 |
| 603 | 5831 | 2,880 | 50,959 | 883 | 8802 | 2,832 | ,383 |
| 694 | 6856 | 2,860 | ,720 | | | | |

Die Q sind hier, um mit denen von Herrn S. Weber vergleichbar zu sein, so berechnet, daß p_k in at, aber η in cgs-Einheiten (Poisen) gemessen sind wie dort; desgl. in folgender:

Tabelle 2

| Äthylen | | | | Kohlendioxyd | | | |
|---------|-------------------|----------|---------------|--------------|-------------------|----------|---------------|
| T | $\eta \cdot 10^7$ | Q_{at} | $\log C_\eta$ | T | $\eta \cdot 10^7$ | Q_{at} | $\log C_\eta$ |
| 195 | 718 | 2,758 | 49,494 | 175,4 | 896 | 2,788 | 49,860 |
| 233 | 818 | 2,749 | ,386 | 195 | 972 | 2,782 | ,786 |
| 272 | 943 | 2,735 | ,217 | 213,2 | 1061 | 2,773 | ,674 |
| 293 | 1012 | 2,727 | ,130 | 233 | 1155 | 2,764 | ,569 |
| 300 | 1033 | 2,725 | ,107 | 253,8 | 1260 | 2,754 | ,453 |
| 323 | 1107 | 2,718 | ,023 | 274,5 | 1361 | 2,746 | ,354 |
| 328 | 1122 | 2,717 | ,010 | 295 | 1471 | 2,737 | ,246 |
| 373 | 1264 | 2,705 | 48,865 | 300 | 1493 | 2,736 | ,229 |
| 400 | 1348 | 2,699 | ,789 | 350 | 1725 | 2,721 | ,053 |
| 423 | 1400 | 2,697 | ,763 | 400 | 1944 | 2,709 | 48,916 |
| 473 | 1547 | 2,687 | ,648 | 450 | 2160 | 2,700 | ,808 |
| 500 | 1622 | 2,683 | ,597 | 500 | 2354 | 2,692 | ,707 |
| 523 | 1681 | 2,680 | ,563 | 550 | 2556 | 2,685 | ,618 |
| 550 | 1753 | 2,676 | ,519 | 1060 | 4068 | 2,655 | ,263 |
| 580 | 1808 | 2,675 | ,508 | | | | |
| 1165 | 2917 | 2,647 | ,170 | | | | |
| 1270 | 3060 | 2,646 | ,157 | | | | |

$\log C_\eta$ kr. = 49,16—49,17 für Äthylen
 = 49,21—49,22 f. Kohlendioxyd