5. Notiz über den Kapillardruck in Gasblasen; von Erwin Schrödinger.

[Aus dem II. physikalischen Institut der K. K. Universität in Wien.]

Eine Methode zur Bestimmung von Kapillarkonstanten besteht darin, daß man den Überdruck mißt, der eine Luftblase aus dem unteren Ende einer vertikal in die Flüssigkeit tauchenden Kapillare mit Kreisquerschnitt austreten läßt. Besonders in der von Jäger¹⁾ angegebenen Modifikation ist diese Methode großer Genauigkeit fähig, da sie die Bestimmung der spezifischen Kohäsion a^2 ²⁾ auf bloße *Längenmessungen an festen Körpern* zurückführt.

Die Beziehung zwischen „Abreißdruck“, Röhrenradius und spezifischer Kohäsion läßt sich nicht in geschlossener Form angeben, da die Differentialgleichung der „schweren“ kapillaren Rotationsfläche nicht durch bekannte Funktionen integrierbar ist. Man kann aber den Druck auf dem Wege sukzessiver Approximation³⁾ durch eine Reihe darstellen, welche nach Potenzen von r^2/a^2 fortschreitet (r bedeutet den Röhrenradius), vorausgesetzt, daß dieser Quotient klein ist gegen 1. Um a^2 zu finden, ist es bequem, den Gasdruck der Blase in Flüssigkeitshöhe auszudrücken und gegen das Niveau des Röhrendes als Nullniveau zu messen. Diese Druckhöhe h ist in *erster Annäherung* gleich der *Steighöhe* der Flüssigkeit in derselben Kapillare, also annähernd $r/h = a^2$, und daher r/h von

1) G. Jäger, Wien. Ber. 105. p. 425. 1896; C. E. Linebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. 18. p. 514. 1896; J. Hock, Wien. Ber. 108. p. 1516. 1899.

2) Wir verstehen darunter, wie üblich, den Quotienten

$$\frac{2 \times \text{Kapillarkonstante}}{\text{Schwerebeschl.} \times \text{Dichte}};$$

er hat bekanntlich die Dimension einer Fläche.

3) Zuerst verwendet von Fr. Neumann, Vorlesungen über Kapillarität. Kap. III. § 4.

derselben Größenordnung wie r^2/a^2 . Man kann dann a^2 durch Reihenumkehrung nach steigenden Potenzen von $r/\hbar$ entwickeln.

Cantor¹⁾, Feustel²⁾ und Ferguson³⁾ haben die Entwicklung bis zum dritten Reihenglied durchgeführt. In eben diesem Gliede gehen ihre Resultate auseinander. Cantor findet

$$(1) \quad a^2 = r \hbar \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{\hbar} - \frac{1}{3} \frac{r^2}{\hbar^2} \right),$$

Feustel gibt an

$$(2) \quad a^2 = r \hbar \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{\hbar} - \frac{r^2}{\hbar^2} \right),$$

Ferguson endlich

$$(3) \quad a^2 = r \hbar \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{\hbar} + \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{r}{\hbar} \right)^{3/2} \right).$$

Die Ursache der Abweichung zwischen Cantor und Feustel ist ein bloßer Rechenfehler Cantors. Ein zweiter, methodischer, Fehler ist den beiden, übrigens identischen, Rechnungen gemeinsam. Ferguson rechnet etwas anders.⁴⁾ Der *richtige* Wert des fraglichen Gliedes in der Klammer ist, wie im folgenden gezeigt wird,

$$- \frac{1}{6} \frac{r^2}{\hbar^2}.$$

Wir knüpfen an die Resultate der Steighöhenmethode an. Die *Steighöhe* h' für den Randwinkel 0 in einer Röhre vom Radius ϱ ist in *dritter* Näherung

$$(4)^5) \quad h' = \frac{a^2}{\varrho} - \frac{1}{3} \varrho + \frac{1}{3} \frac{\varrho^3}{a^2} (\lg 4 - 1).$$

1) M. Cantor, Ann. d. Phys. 47. p. 413. 1892.

2) R. Feustel, Ann. d. Phys. 16. p. 61. 1905.

3) A. Ferguson, Phil. Mag. 28. p. 135. 1914.

4) Fergusons Resultat ist in (3) nicht wörtlich wiedergegeben. Bei ihm kommt in dem fraglichen Glied die Größe a noch expliziert vor. Sie wurde sinngemäß durch die *erste* Näherung ($a^2 = r \hbar$) ersetzt, da hierdurch nur ein Fehler von der Ordnung $\left(\frac{r}{\hbar} \right)^{5/2}$ verursacht wird.

5) A. Winkelmann, Handbuch der Physik. Bd. I. p. 1144. Gleichung (38''a). 1908.

Die Gleichung des *Meniskenmeridians* lautet, auf den *Scheitel* bezogen, in derselben Annäherung

$$(5)^1) \quad y(r') = \varrho - \sqrt{\varrho^2 - r'^2} + \frac{2}{3} \frac{\varrho^3}{a^2} \lg \frac{\varrho + \sqrt{\varrho^2 - r'^2}}{\varrho},$$

wo r' den *variablen* Radius. (Abszisse), y die Ordinate bedeutet.

Obwohl hier der Randwinkel 0 vorausgesetzt ist, stellt (5), wenn man ϱ variieren läßt, *alle möglichen* „schweren“ kapillaren Rotationsflächen in der Nähe eines Schnittpunktes mit der Achse dar, denn diese bilden in ihrer Gesamtheit nur eine *einparametrische* Schar. Der Parameter ϱ bedeutet die Achsen-*distanz* der (ersten) vertikalen Tangente, h' allgemein den *Kapillardruck im Scheitel* (d. i. den *Über-
schuß* des hydrostatischen Druckes auf der konkaven Seite des Scheitels über den auf der konvexen Seite). Zu achten ist auf das Vorzeichen der Quadratwurzel. Wenn die Fläche, wie im folgenden, nach oben konkav ist, ist die Wurzel im Ursprung positiv (y -Achse nach aufwärts! vgl. Fig. 1). Hat man, längs der Kurve fortschreitend, den Punkt mit vertikaler Tangente ($r' = \varrho$) erreicht, so erhält man die weiteren, indem man das Zeichen der Wurzel wechselt und r' wieder abnehmen läßt.

Fig. 1.

Wenden wir die Gleichungen auf unser Problem an. Während sich die Blase aus dem Rohr herauswölbt (in Fig. 1 sind zwei Stadien gezeichnet), ändert sich der Parameter ϱ und es handelt sich darum, denjenigen Wert von ϱ zu bestimmen, für welchen die Blase unstabil wird und abreißt. Das wird beim Nachpressen von Luft in die Blase *dann* eintreten, wenn der Überdruck als Funktion von ϱ ein Maximum erreicht hat. Dabei muß aber dieser Überdruck gegen ein *konstantes* Niveau gemessen werden, also nicht etwa durch h' , sondern durch

$$(6) \quad h = h' + y(r),$$

wo r den Röhrenradius bedeutet. h ist dann der Überdruck im Innern gegen den hydrostatischen Druck im Niveau des

1) A. Winkelmann, l. c. Gleichung (39').

unteren Röhrenendes (mit „Druck“ sind natürlich immer die entsprechenden Flüssigkeitshöhen gemeint). Nach (6), (4) und (5) ist

$$(7) \quad h = \frac{a^2}{\varrho} + \frac{2}{3} \varrho - \sqrt{\varrho^2 - r^2} + \frac{2}{3} \frac{\varrho^3}{a^2} \left(\lg \frac{\varrho + \sqrt{\varrho^2 - r^2}}{2\varrho} + \lg 2 - \frac{1}{2} \right).$$

Weiter

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dh}{d\varrho} &= -\frac{a^2}{\varrho^2} + \frac{2}{3} - \frac{\varrho}{\sqrt{\varrho^2 - r^2}} + \frac{2\varrho^2}{a^2} \left[\lg \frac{\varrho + \sqrt{\varrho^2 - r^2}}{2\varrho} + \lg 2 - \frac{1}{2} \right] \\ &\quad + \frac{2\varrho^2}{3a^2} \frac{r^2}{(\varrho + \sqrt{\varrho^2 - r^2})\sqrt{\varrho^2 - r^2}}. \end{aligned} \right.$$

Der Verlauf beim Herauswölben der Blase ist folgender. ϱ nimmt zunächst von großen Werten bis auf r ab. $dh/d\varrho$ ist negativ, h wächst also. Für $\varrho = r$ wird $dh/d\varrho$ negativ unendlich. Nun *wechselt die Wurzel das Zeichen*. $dh/d\varrho$ schlägt nach $+\infty$ um und da ϱ jetzt wieder zunimmt, wächst h zunächst noch weiter. Das *dritte* Glied ist in diesem Bereich ausschlaggebend. Und nun muß eine „0“-Stelle von $dh/d\varrho$ kommen und zwar bei einem Wert von ϱ , der nur wenig größer ist als r . Man findet ihn mit der angestrebten Genauigkeit (r^4/a^4), indem man die Summe aus dem *ersten* und *dritten* Glied gleich 0 setzt

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{a^2}{\varrho^2} + \frac{\varrho}{\sqrt{\varrho^2 - r^2}} &= 0. \\ \varrho^2 - r^2 &= \frac{\varrho^6}{a^4} = \frac{r^6}{a^4} \\ \varrho &= r \left(1 + \frac{1}{2} \frac{r^4}{a^4} \right).^1) \end{aligned} \right.$$

Durch Eintragen von (9) in (7) erhält man mit Rücksicht darauf, daß die Wurzel in (7) negativ zu nehmen ist, für das *Druckmaximum* h

1) Setzt man diesen Wert in (5) ein und macht $r' = r$, so erhält man die *Höhe der Blase beim Druckmaximum*. Der Fergusonsche Wert (l. c. die Größe η !) ist falsch. Dagegen ist die *Neigung der Randtangente* bei Cantor und Feustel richtig. Man erhält sie durch Eintragen von (9) in $\left[\frac{dy(r')}{dr'} \right]_{r'=r}$. Ferguson hält, trotzdem er die früheren Arbeiten kennt, die Randtangente für vertikal! Vgl. u. p. 418.

$$(10) \quad \bar{h} = \frac{a^2}{r} + \frac{2}{3} r + \frac{1}{6} \frac{r^3}{a^2}$$

und durch Reihenumkehrung

$$(11) \quad a^2 = r \bar{h} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{\bar{h}} - \frac{1}{6} \frac{r^2}{\bar{h}^2} \right).$$

Dies ist die Endformel. Zeichenbedeutung:

a^2 . . . spezifische Kohäsion = $\frac{2 \times \text{Kapillaritätskonstante}}{\text{Schwerebeschleunigung} \times \text{Dichte}}$,

r . . . Röhrenradius,

$\bar{h}$. . . Überdruck in der Blase gegen den hydrostatischen Druck im Niveau des Röhrenendes, gemessen im Augenblick des Abreißen und ausgedrückt in Flüssigkeitshöhe.

Bei der *Jägerschen Differentialmethode*¹⁾ wird die Höhen-differenz von zwei Röhren mit verschiedenen Radien, die in dasselbe Gefäß tauchen, so einreguliert, daß die Blasen bei gleichem Innendruck aus beiden Röhren austreten. Gemessen wird nach Entfernung der Flüssigkeit der vertikale Abstand der unteren Rohrenden ($\Delta \bar{h}$). Für ihn ergibt sich aus zwei Gleichungen wie (10)

$$(12) \quad \bar{h}_1 - \bar{h}_2 = \Delta \bar{h} = a^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) + \frac{2}{3} (r_1 - r_2) + \frac{1}{6} \frac{r_1^3 - r_2^3}{a^2}$$

oder, wenn man a^2 im letzten Glied durch die erste Näherung ersetzt und nach a^2 auflöst,

$$(13) \quad a^2 = \frac{r_1 r_2 \Delta \bar{h}}{r_2 - r_1} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{r_2 - r_1}{\Delta \bar{h}} + \frac{1}{6} \frac{(r_2^3 - r_1^3)(r_2 - r_1)}{r_1 r_2 \Delta \bar{h}^2} \right).$$

Bis zum zweiten Gliede richtig wurde diese Formel kürzlich von Martin²⁾ angegeben. Im dritten Glied übernimmt Martin den Fehler Feustels. Doch hat dieses Glied bei seinen Versuchen, deren Resultate untereinander und mit denen früherer Beobachter sehr gute Übereinstimmung zeigen, nur geringen Einfluß, da er ziemlich enge Kapillaren verwendete.

Um die Richtigkeit auch des letzten Gliedes experimentell zu prüfen, stellte ich einige Versuche mit extrem weiten Kapillaren an (bis zu 5 mm Durchmesser!). Das allmähliche Anwachsen so großer Blasen läßt sich Schritt für Schritt bis zum

1) G. Jäger, l. c.

2) Erscheint demnächst in den Sitzungsber. d. Wien. Akad.

Augenblick des Abreißens verfolgen. Man erkennt deutlich, daß die Blase nicht genau kugelförmig ist, sondern in den tiefergelegenen Teilen schwächer gekrümmt („abgeplattet“), wie es die Theorie (Gleichung (5)) verlangt. Ferner wird die Frage, *welche Neigung die Randtangente im Augenblick des Abreißens besitzt* (vgl. p. 416, Anm. 1), auch durch die Anschauung dahin entschieden, daß sie die Vertikale bereits erheblich überschritten hat.

Auch die quantitativen Resultate, die mit Formel (13) erhalten wurden, waren durchaus befriedigend. Der Einfluß des fraglichen Gliedes betrug bis zu 3 Proz. Die Einstellung ist ungemein präzise, bei wiederholter Bestimmung von Δh betrugen die Abweichungen nie mehr als einige Hundertstel Millimeter. Es scheint mir sogar, als ob durch die Verwendung weiterer Röhren (so weit, daß man mit der Entwicklung (13) eben noch sein Auslangen findet) für die Genauigkeit günstig wäre, da sich die Fehler gleichmäßiger auf die Bestimmung der Röhrenradien und der Höhendifferenz verteilen.

Ich beabsichtige die Versuche, die Ende Juli unterbrochen werden mußten, später fortzuführen, um ein umfangreicheres Material zur Prüfung der Formel zu gewinnen.

Zusammenfassung.

In der Näherungsformel für den Druck, bei dem eine Luftblase aus einer vertikalen Kapillare vom Radius r in eine Flüssigkeit austritt, wird das zweite Näherungsglied berechnet, das bisher dreimal falsch angegeben wurde. Einige Konsequenzen der Theorie werden experimentell bestätigt.

Raibl, 27. Oktober 1914.

(Eingegangen 31. Oktober 1914.)