2. Die geringste Dicke von Flüssigkeitshäutchen; von Karl T. Fischer.¹⁾

(Aus dem physikalischen Institute der kgl. technischen Hochschule
München.)

1. Es liegen zahlreiche Versuche vor, welche auf experimentellem Wege die geringste Dicke von Flüssigkeitshäutchen zu ermitteln versuchen, wie sie durch Seifenblasen oder Ausbreitung von Oel auf Wasser erhalten werden; besonderes Interesse verdienen alle diese Beobachtungen dadurch, dass einige Experimentatoren aus ihren Messungen Schlüsse auf die Grösse der *molecularen Wirkungssphäre* gezogen haben, d. i. „auf die grösste Entfernung, in welcher zwei Molecüle gerade noch aufeinander eine merkliche Wirkung ausüben“.

Da in den experimentellen Ergebnissen sowohl, wie in der Deutung derselben nicht durchwegs eine befriedigende Uebereinstimmung vorhanden ist, so sollen im Folgenden die einzelnen Versuche kurz besprochen und ferner neue, eigene Experimente beschrieben werden, deren Resultate zur Klärung der Frage einiges beitragen dürften.

Auf die Frage, inwiefern die geringste Dicke, die ein Flüssigkeitshäutchen, ohne zu reissen, erreichen kann, mit der *molecularen Wirkungssphäre* im Zusammenhange steht, soll in diesem Aufsätze nicht näher eingegangen werden. Nach der Annahme verschiedener Physiker²⁾ wäre der *Radius der molecularen Wirkungssphäre* (ρ) einer Flüssigkeit kleiner als die

1) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers, eingereicht am 6. Juni 1896 an der Universität München. p. 66. München 1897.

2) J. A. Plateau, Pogg. Ann. 114. p. 604 ff. 1861; G. Quincke Pogg. Ann. 137. p. 402 f. 1869; L. Sohncke, Sitzungsber. der math.-physikal. Klasse der k. bayer. Akad. der Wiss. 20. Heft 1. 1890. und Wied. Ann. 40. p. 345. 1890; P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 158 ff. 1891, insbes. p. 176.

Hälfte der geringsten Dicke eines aus ihr gebildeten Häutchens, nach Ansicht anderer¹⁾, denen ich mich anschliessen möchte, scheint diese Annahme durch bisherige Versuche noch nicht genügend gestützt zu sein.

2. In meiner Dissertation findet sich ein eingehenderes Referat über die bisher angestellten Versuche; hier möge nur die *Uebersichtstabelle* über die dabei ermittelten Dickenwerthe Platz finden.

Uebersichtstabelle.

	Beob- achter	Substanz	Schicht- oder Lamellen- Dicke $\mu\mu$	Bemerkungen
1	Plateau ²⁾	Seifenlösung	113,5	{ Beabsichtigte nicht die <i>geringste</i> Dicke, sondern jene, welche für den <i>doppelten Molecularwirkungsradius</i> ϱ eine <i>obere</i> Grenze giebt, zu ermitteln.
2	Sohncke ³⁾	{ Rüböl Olivenöl	93,6 111,5	{ Schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Oeltropfens vor seinem Zerfall; die Zahlen sind <i>kleiner</i> als 2ϱ .
3	Rayleigh ⁴⁾	Olivenöl	1,6	{ Dicke eines „oil film“, welches die Bewegung von Kampfer auf reinem Wasser völlig unterdrückt.

1) A. W. Rücker, Journal Chemical Soc. of London **53**, p. 222—262, 1888, insbes. p. 239—241; Lord Rayleigh, Phil. Magazine **30**, p. 475. 1890; A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Wied. Ann. **44**, p. 778 f. 1891; A. Oberbeck, Wied. Ann. **49**, p. 366—381. 1893.

2) J. A. Plateau, Pogg. Ann. **114**, p. 604—608. 1861, insbes. p. 606; Statique des liquides soumis aux seules forces moléculaires **1**, p. 210 f. Paris 1873.

3) L. Sohncke, Wied. Ann. **40**, p. 345 ff. 1890.

4) Lord Rayleigh, Nature **42**, p. 43 f. 1890, abgedruckt in „Populäre Vorträge und Reden“ von Sir William Thomson **1**, p. 58 ff. Berlin 1891.

Uebersichtstabelle (Fortsetzung).

	Beob- achter	Substanz	Schicht- oder Lamellen- Dicke $\mu\mu$	Bemerkungen
4	Röntgen ¹⁾	Klaueuöl	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">1,8</div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">0,5</div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div>Bringt bei der Aetherprobe den „Wellenkreis“ zum Verschwinden.</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div>Durch die Aetherprobe eben noch nachweisbar.</div> </div>
5	Oberbeck ²⁾	{ Verschiedene Oele	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">50</div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">18</div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">2</div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">0,3</div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div>Schützt die Meeresfläche gegen kleine Wellen.</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div>Giebt zu schliesslicher Sternchenbildung Anlass</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div>Schützt eine Wasserfläche gegen mässigen Luftstrom.</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div>Uebt eine im Luftstrom noch merkliche Wirkung aus.</div> </div>
6	Drude ³⁾	Seifenlösung	17	{ Dicke des <i>schwarzen Theiles</i> einer Lamelle (optisch ermittelt).
7	{ Reinold u. Rücker ⁴⁾	{ Seifenlösung mit 3% Sal- peter	12	{ Dicke des <i>schwarzen Theiles</i> einer Lamelle (optisch und elektrisch ermittelt).
	„ ⁵⁾	{ Seifenlösung ohne Salz	22,1	{ Dicke des <i>schwarzen Theiles</i> einer Lamelle (optisch ermittelt).

1) W. Röntgen, Wied. Ann. 41. p. 321—329. 1890.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 49. p. 366—381. 1893.

3) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 158—176. 1891.

4) A. W. Rücker, Nature 16. p. 332—334 1877; Proc. Roy. Soc. London 26. Nr. 182. p. 334—345. 1877; Pogg. Beibl. 1. p. 684 f. 1877; A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Roy. Soc. London 171. (2). p. 447—489. 1881; Referat darüber: Proc. Roy. Soc. London 31. p. 524 f. 1881; Wied. Beibl. 5. p. 526. 1881 und 6. p. 30. 1882; Phil. Trans. Roy. Soc. London (2) 174. p. 645—662. 1883; Referat: Proc. Roy. Soc. London 35. p. 149—151. 1883; Wied. Beibl. 7. p. 749—751. 1883.

5) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Roy. Soc. London 184 A. p. 505—529. 1893; Referate: Proc. Roy. Soc. London 53. p. 394 bis 398. 1893; Rep. Brit. Assoc. Edinb. p. 639. 1892; Wied. Beibl. 18. p. 217. 1894.

3. In der Bestimmung der *Dicke von Seifenlamellen* ist kein *Widerspruch* in den Versuchsergebnissen der einzelnen Autoren vorhanden: Plateau beabsichtigte gar nicht die Dicke des *schwarzen*, also dünnsten Theiles einer Seifenblase festzustellen: infolge dessen ist seine Zahl auch nicht mit jenen von Drude und Reinold und Rücker in Vergleich zu ziehen. Die Zahlen, welche letztere und Drude fanden, weichen nicht erheblicher voneinander ab, als aus dem Einfluss einer Aenderung der Zusammensetzung der Lösung, insbesondere eines verschieden grossen Salzzusatzes, der bei Drude nicht näher¹⁾ angegeben ist, auf Grund der Arbeit von Reinold und Rücker aus dem Jahre 1893 zu erklären ist.

Dagegen *disharmoniren die Werthe für die Dicke von „Oelhäutchen“ auf Wasser* ganz beträchtlich; unter sich würden die Zahlen von Rayleigh, Röntgen und Oberbeck wohl verträglich sein, allein mit Sohncke's Zahlen scheinen sie unvereinbar. Sohncke erhebt gegen sämtliche Zahlen, welche wesentlich kleiner sind als die von ihm gefundenen, den gewichtigen *Einwand* — die Kenntniss desselben verdanke ich einer persönlichen, mündlichen Mittheilung, — dass ein Oeltropfen ja zerfällt, wenn er eine Scheibe dünner als ca. $100\ \mu\mu$ — in runder Zahl — geworden ist, dass er im weiteren Verlaufe in einzelne winzige Tröpfchen zerschleudert wird und dass somit *keine homogene Oelscheibe von geringerer Dicke als $100\ \mu\mu$ auf Wasser möglich ist*, sodass jene vermeintlichen, nur beiläufig $2\ \mu\mu$ dicken Scheiben nichts anderes als durch Oel modificirte Wasseroberflächen sein können.¹⁾ In der That, überzeugt man sich ohne Mühe beim Ausbreiten eines kleinen Oeltropfens in einer Wasserschale davon, dass *die zunächst blassgrau sich färbende Scheibe in kleine Tröpfchen sich auflöst*, die als Tröpfchen auf der Oberfläche weiterfliegen und sich nicht wieder ausbreiten. Diese Tröpfchen könnten also jedenfalls nicht in der Rechnung von Rayleigh, Röntgen und Oberbeck berücksichtigt sein, selbst dann nicht, wenn wirklich noch dünnere Oelscheiben als die Sohncke'schen auf Wasser existiren können.

1) P. Drude, Wied. Ann. **43**. p. 165. 1891.

4. Wie soll nun eine *Vermittelung* zwischen diesen sich widersprechenden Werthen angebahnt werden? Ich schloss bei Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit so: Sohnecke's Einwand ist augenscheinlich berechtigt und äusserst naheliegend für jeden, der den Vorgang¹⁾ der Ausbreitung von Oel auf Wasser betrachtet; weiter schloss ich, Rayleigh's, Röntgen's und Oberbeck's²⁾ Werthe sind nicht richtig, d. h. sie geben nicht Dicken von „Oelhäutchen“, sie haben ja auch keine scharfen Kriterien angewandt dafür, dass wirklich eine *Haut*, eine aus Oel allein bestehende Haut die Wasserfläche bedecke; man kann sich aber alle von diesen Autoren beobachteten Wirkungen erklären, wenn man annimmt, dass die *Wasseroberfläche*, etwa durch Diffusion oder chemische Vorgänge³⁾ nur eine Veränderung durch das Oel erfahren hätte; ja dass diese sogar erfolgen müsse, war schon daraus ersichtlich, dass die fortgeschleuderten Oeltröpfchen sich nicht wieder ausbreiten, wie wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist.⁴⁾ Die Versuche selbst bestätigten meine Schlüsse nur zum kleinen Theile (vgl. p. 436 u. 437).

Die Abweichung zwischen den Werthen Drude's und Reinold-Rücker's einerseits und jenen Sohnecke's andererseits, die damit noch nicht erledigt war, meinte ich, könnte der Wirklichkeit entsprechen: es wäre eben die geringste Dicke von Seifenwasserlamellen und von Oelhäutchen bez. 100 μ und 12 oder 20 μ .

5. Ich suchte, um diese meine Annahmen zu prüfen, nach *Experimenten*, welche mir in erster Linie gestatteten

1) Vgl. die ausführliche Schilderung Sohnecke's, Wied. Ann. **40**. p. 346 u. 347. 1890.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **49**. 366—381 sieht *nicht alle* von ihm gemessenen Schichten als „Oelschichten“ an, giebt indess nicht genau an, *welche* der von ihm gemessenen Schichten „Oelschichten“ sein sollen und *welche nicht*; vgl. das Citat in § 8 p. 9 und p. 379 und 380 der Originalarbeit.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 75. 1870 und Wied. Ann. **35**. p. 582 f. 1888.

4) Paul du Bois-Reymond „Experimentaluntersuchungen über die Erscheinungen, welche die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten hervorruft“, Pogg. Ann. **104**. p. 207. 1858; C. G. Marangoni, Pogg. Ann. **143**. p. 338. 1871.

den Grenzwert für Lamellendicken nicht bloss aus Seifenwasser, sondern auch aus Oelen und überhaupt mehreren Flüssigkeiten nach ein und derselben Methode zu bestimmen. Von den vorhandenen Methoden zur Bestimmung der Grenzdicke war die für Seifenlamellen angewandte für Oele nicht brauchbar; die Ausbreitungsmethode Sohncke's, welche eine sehr directe ist und für Oele gut verwendbar war, ist für Seifenlösungslamellen nicht tauglich, — falls man Wasser als die Flüssigkeit nimmt, auf welcher die zweite Substanz ausgebreitet wird, wie es in allen bisherigen Versuchen der Fall war.

Ich suchte nach anderen Grundflüssigkeiten und kam bald auf den Gedanken, **Quecksilber** zu benutzen an Stelle von Wasser. Nach Quincke¹⁾ (l. c. p. 27 u. 60) müssen sich auf Quecksilber, das an der Grenze gegen Luft eine ausserordentlich hohe Oberflächenspannung besitzt, wohl alle Flüssigkeiten ausbreiten, und aus diesem Grunde war es für meine Absicht direct vorzüglich geeignet, da es sofort gestattete, *sehr dünne Häutchen* aus allen möglichen Flüssigkeiten zu bilden. Es bringt aber die Verwendung von Quecksilber noch viele andere Vortheile: es ist

a) mit allen Substanzen bedeutend *weniger* mischbar als Wasser (l. c. p. 28) und gewährt bessere Garantie für das Zutreffen von Sohncke's Voraussetzung²⁾, dass das Oel auf der Ausbreitungsflüssigkeit keine chemische oder durch Diffusion verursachte Veränderung erfahren dürfe; man ist mit anderen Worten sicherer, wirkliche Flüssigkeitshäutchen zu beobachten.

b) Muss wegen der vollkommenen *Spiegelung* einer reinen Quecksilberoberfläche eine Trübung der Oberfläche durch ein, wenn auch dünnes Häutchen leicht wahrnehmbar sein und so die Gleichförmigkeit einer Lamelle leichter einer Prüfung unterzogen werden können; als feinstes und sehr einfaches Hilfsmittel, um die Beschaffenheit der Oberfläche zu prüfen, konnte die *Behauchung* angewandt werden, ein Hilfsmittel, das ich mir auch sehr zu Nutze machte.

c) Liess sich auf dem schweren Quecksilber ein etwas *langsamerer Verlauf des Ausbreitungsvorganges* als auf dem leichten Wasser erhoffen und in diesem Falle eine genauere Messung des Scheibendurchmessers erzielen; die Spiegelung der

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 1—89. 1870.

2) L. Sohncke, Wied. Ann. **40**. p. 348. 1890.

Quecksilberfläche musste gleichfalls die Genauigkeit dieser Messung zu erhöhen gestatten.

II. Ausbreitungsversuche auf Quecksilber.

1 a) *Reinigung des Quecksilbers.* Allen Vortheilen, welche die Methode der Ausbreitung von Flüssigkeitstropfen auf Queck-

Fig 1.

silber bot, stand ein recht misslicher Uebelstand gegenüber: es ist sehr schwierig, eine grössere Quecksilberoberfläche in genügender Reinheit herzustellen; zudem durfte, wenn die Versuche nicht gar zu zeitraubend werden sollten — ich beabsichtigte von Anfang an Ausführung einer sehr grossen Anzahl von Versuchen — die Reinigung des Quecksilbers und der Schale nicht zu langsam¹⁾ von statten gehen; ich gelangte nach längeren Bemühungen auf folgende Weise zu genügend reinem Quecksilber, indem ich als Leitgedanken daran festhielt, dass das zu verwendende Quecksilber stets *aus dem Innern* einer grösseren Masse entnommen werden müsse und *niemals einer Oberfläche*. Das etwa zu einem Ausbreitungsversuch bereits verwendete²⁾ und nun für einen neuen Versuch zu reinigende Quecksilber wird (vgl. Fig. 1) in einen in einem Glas-trichter steckenden Filtrirtrichter A

1) Das Verfahren, welches Quincke Pogg. Ann. 139. p. 66. 1870 anwandte, verbot sich natürlich der Umständlichkeit wegen; das Verfahren von Röntgen, Wied. Ann. 46. p. 152—157. 1892 wurde mir erst später aus der (l. c.) Oberbeck'schen Arbeit bekannt, wäre aber auch nicht verwendbar gewesen, da es zunächst nur für Herstellung *kleiner* Quecksilberoberflächen brauchbar ist.

2) Die ganze Quecksilbermenge, ca. 20 kg., welche für die Versuche verwendet wurde, war ursprünglich mit Kalilauge und Salpetersäure gereinigt und im L. Weber'schen Apparat im Vacuum destillirt worden. (Kohlrausch, praktische Physik, p. 69. 1892 oder p. 27 f. 8. Aufl., 1896).

geleert und läuft durch ein paar feine in diesen gestochene Löcher — viele Unreinigkeit bereits im Filtrirtrichter zurücklassend — in ganz dünnem Strahle in eine Glasröhre *U*, welche die übliche Form einer Quecksilberreinigungsröhre hat (Kohlrausch l. c.), und von *B* bis *C* mit Kalilauge während der Versuche mit Oel, während der Versuche mit Glycerin und Schwefelsäure mit reinem Wasser gefüllt ist und von *C* bis *D* voll Quecksilber steht; das dann in *D* herauströpfelnde, von dem anhaftenden Oel bereits befreite Quecksilber fällt in eine Flasche *E*, welche zum Theil mit reinem Quecksilber, zum Theil mit destillirtem Wasser gefüllt ist, und wird hier von der anhaftenden Kalilauge befreit; Schlauch *S* mit Hahn *T* dient dazu, die Glasröhre *U* zu entleeren; das in der Flasche *E* sich ansammelnde Quecksilber wird durch eine Glasröhre *FG* — besser ersichtlich ist die entsprechende Röhre *L* an Flasche *K* — entleert in einen Filtrirtrichter *H*, um durch diesen getrocknet zu werden. Die Glasröhre *F* ist mittels eines Gummistopfens, in welchem sie mit genügender Reibung (wie *L* an der Flasche *K*) drehbar

Fig. 2.

ist, in einem nahe am Boden befindlichen Tubus befestigt und reicht mit ihrem einen Ende bis mitten in das Quecksilber in *E*. Filtrirtrichter *H* besteht aus mehreren (3—4) durch einfaches Zusammenrollen des Filtrirpapiers gewonnenen Trichtern, die nach Figur 2 ineinander gesteckt sind. Das durch *H* getrocknete Quecksilber sammelt sich in einer Flasche *K*, die ganz analog wie *E*, mit einem Glasrohr *L* versehen ist. Mittels des Glasrohres *L* kann dann mitten aus der in *K* befindlichen Quecksilbermasse heraus das für den weiteren Versuch nöthige Quecksilber entnommen werden. Die Flasche *K* wird zu diesem Zweck auf den Arbeitstisch transportirt. Die Tafel zeigt den Apparat in Thätigkeit. Die Schnur *M* hält das Glasrohr *FG* in einer solchen Stellung, dass das Quecksilber aus *E* selbstthätig dann auszufließen beginnt, wenn *E* genügend gefüllt ist, und dass es von selbst wieder zu fließen aufhört, bevor die Flasche *E* zu weit entleert ist; vermöge der Biegung *G*

der Röhre ist eine derartige Regulierung mit der Schnur *M* ermöglicht.

Das aus *L* entnehmbare Quecksilber ist vollkommen rein genug, um die Ausbreitungsversuche zu ermöglichen.

b) *Schalenreinigung*. Um die bereits für einen Versuch benützte Glasschale zu reinigen, könnte, wie es zur erstmaligen Reinigung schon geschah, Seife und eine kräftige Wasserbrause angewandt werden; um aber die zum Trocknen nöthige *Zeit zu ersparen*, wird die Schale mit *trockenem aus Flasche K* entnommenen *Quecksilber gespült*; das hierzu nöthige, natürlich nicht *auf einmal* in die Schale eingegossene, sondern in ca. 4—8 Partien vertheilte Quantum variirt zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Liter.

c) *Verwendete Schalen*. Ich benutzte zwei verschiedene Schalen: anfänglich eine Krystallisirschale von 23,5 cm Durchmesser und ca. 5 cm Höhe, später fast ausschliesslich eine Tortenschale aus blauem Glase, welche 31 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe besass. Der Axenschnitt der Schale mit Zubehör hatte annähernd die Form der nachstehenden Figur 3.

Fig. 3.

Um den Durchmesser einer in dieser Schale hergestellten Oelscheibe zu messen, ätzte ich auf Spiegelglas eine ca. 4 cm breite Doppelmillimeterscala *S* mit weisser Strichfüllung, welche in der *Lage AB* in die Schale passte. In der Mitte *M* war die Scala 5 mm weit durchbohrt; die centrische Lage dieses Loches, durch welches der Ausbreitungstropfen auf die Quecksilberfläche gebracht wurde, war durch Marken, die in *A* und *B* in Gestalt von Feilstrichen an der Schale angebracht waren, gewährleistet.

Für die 23 cm weite Glasschale theilte ich eine knapp in die Schale passende, ganz ähnliche Scala, welche mittels dreier mit Siegelack angekitteter Eisenstiftchen von 1 cm Höhe auf dem Boden ruhte und ebenfalls centrisch durchbohrt war.

d) Um den Oeltropfen zu wiegen, benutzte ich ein 0,033 g schweres Glasfädchen, dessen Ende zu einem Kügelchen verschmolzen war.

2. Im wesentlichen wurden die Ausbreitungsversuche nach Sohnecke's¹⁾ Vorgang durchgeführt: die Ermittlung der Scheibendicke geschah dadurch, dass mittels Differenzwägung die Masse m eines für die Ausbreitung benutzten Oeltropfens bestimmt wurde; da man die Dichte μ des Tropfens kennt — es wird dafür die der ganzen Flüssigkeit gesetzt —, so lässt sich das Volumen des ausgebreiteten Oeltropfens berechnen $v = m/\mu$; dieses Volumen wird gleichgesetzt²⁾ dem Volumen der aus dem Tropfen entstandenen Oelscheibe, die man sich als sehr niedrigen Cylinder vom Radius r und der Höhe d = Dicke der Schicht denkt; es muss also

$$v = \frac{m}{\mu} = r^2 \pi d \quad \text{sein oder} \quad d = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{1}{r^2 \pi}.$$

3. *Zweck der Versuche.* Erheblich anders als bei Sohnecke's Untersuchung war der *Verlauf der Ausbreitung*: es war der Verlauf *ganz bedeutend langsamer* — je nach der angewandten Substanz verschieden rasch, aber bisweilen über 15 sec lang dauernd — und zweitens wurde *niemals ein Zerreißen einer Scheibe in radial auseinander gehende* Tröpfchen beobachtet, solange die Scheibe sichtbar war, obgleich sie dabei schon bedeutend dünner war als 100 μ . Diese Thatsache ergab sich bereits nach wenigen Versuchen. Wenn die Scheibe sich ausgebildet hatte, blieb sie eine Zeit lang constant stehen und zerriss erst nach kürzerer oder längerer Zeit (1 sec bis fast 1 St.). Infolge dessen konnte es *nicht Zweck der Arbeit bleiben*,

1) L. Sohnecke, Wied. Ann. 40. p. 348 f. 1890.

2) Es enthält dieses Verfahren die Hypothese, dass keine wesentliche Verdichtung des Oeles bei Berührung mit Quecksilber eintritt, allein es ist nach den Versuchen von Röntgen (Wied. Ann. 3. p. 323 und 324. 1878) eine nennenswerthe Verdichtung kaum vorhanden und selbst nach den ganz neuen Versuchen von Virgilio Monti (Referat in der naturwissenschaftlichen Rundschau Nr. 21, p. 267. 1896 und Wied. Beiblätter 20. p. 344. 1896) nicht so klar erwiesen, dass man die Hypothese als unrichtig bezeichnen müsste; übrigens würde, selbst wenn die Dichte des Oeles in Berührung mit Quecksilber grösser würde, die Behauptung noch viel mehr zu Recht bestehen, dass auf Quecksilber noch dünnere Häutchen existiren als die im Folgenden gemessenen.

eine *bestimmte Zerreissungsdicke zu messen*, wie es bei Sohncke geschieht, sondern es musste möglichst sorgfältig studirt werden, *wie dick die dünnsten, noch deutlich feststellbaren Scheiben von Flüssigkeiten auf Quecksilber* sind und inwiefern sich verschieden dicke Scheiben voneinander unterscheiden, insbesondere musste für sehr dünne Schichten geprüft werden:

a) ob mit Sicherheit auf das Vorhandensein von „Scheiben“ oder „Häutchen“ geschlossen werden durfte,

b) ob diese „Scheiben“, *gleichförmig dick* angenommen werden dürfen,

c) ob sicher die *ganze Scheibe* zusammenhängend und ob ausgeschlossen war, dass sie etwa bereits den Endzustand einer schon vorher zerrissenen „Sohncke'schen Scheibe“ darstellte.

4. Um über diese Punkte Aufklärung zu erhalten, hielt ich es für das werthvollste Mittel, mit Verwendung verschieden grosser Oeltropfen eine sehr grosse Anzahl verschieden dicker Schichten herzustellen und jede einzelne derselben nach weiter unten angegebenen Gesichtspunkten mit einer massiven, d. i. sicher aus Oel bestehenden dicken Scheibe zu vergleichen.

Sichtbarmachung sehr dünner Schichten. Um das Resultat der Oeltropfenausbreitung festzustellen, *genügte* in vielen Fällen der *blosse Blick* auf die Quecksilberoberfläche, selbst wenn man in günstiger Richtung sah, *nicht*, auch nicht einmal, um nur den *Rand* der vermutheten „Scheibe“ zu erkennen. *Ich behauchte* in diesen Fällen die Quecksilberoberfläche und erkannte hierin ein äusserst empfindliches Mittel, um Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit des Quecksilbers an verschiedenen Stellen wahrzunehmen. Ich behauchte zuerst vorsichtig und nur ganz kleine Flecke, wenn ich nur den *Rand* der Schicht sehen wollte, weil ein *starkes* Behauchen ein *merkliches Verschieben* des Randes (ca. 2—5 mm manchmal) verursachen konnte, während schwaches Behauchen nur eine ganz kleine Verschiebung hervorrief, wie man aus der nicht momentan, sondern erst allmählich eintretenden Verzerrung des Randes mit Sicherheit constatiren konnte. War der Durchmesser festgestellt, so wurde, falls die Veränderung des Schichtbildes nicht mit blossem Auge verfolgbar war, die *ganze Scheibe* an

vielen Stellen nach Thunlichkeit gleichmässig stark behaucht: es trat dann dem Beobachter in der Regel zuerst *der Anblick* entgegen, *wie* ihn auch eine *massive Oelscheibe*, etwa eine Oeloberfläche oder ein dicker auf Quecksilber schwimmender Tropfen darbietet; nach einiger Zeit aber zerriss die „Scheibe“ in verschiedene Figuren¹⁾; meistens treten hier *nacheinander*, ohne dass der Scheibenrand sich dabei im mindesten verschiebt, die verschiedenen Bilder auf, wie sie in der Oberbeck'schen Arbeit (siehe oben) angedeutet sind, und zwar speciell die Bilder *c*, *d*, *e* und *f*.

Zur Prüfung des Punktes brachte ich öfters während der Versuche ganz dicke Oelscheiben und Oeltropfen auf die Quecksilberfläche und prägte deren Aussehen, dessen Merkmal vollständige Glätte und reiner Glanz ist — selbst nach Behauchen —, während an den ölfreien Quecksilberstellen sich nach Behauchen ein Dunstbeschlag mit grieslichem, mattem Aussehen — wie bei schwitzenden Fenstern — bildet, meinem Gedächtnisse ein und urtheilte dann, ob eine gerade zu prüfende *sehr dünne Oelscheibe* auch den *vollständig gleichen Anblick*, wie eine *massive* bot. Ferner achtete ich stets darauf, ob *dünnere Scheiben* in derselben Weise *zerfielen* wie dickere, d. h. ob die auftretenden Zerreißfiguren ähnliche Umgestaltungen zeigten.

Darauf dass die Scheiben als *gleichmässig dick* — Punkt b) — angesehen werden dürfen, schloss ich, solange sie mit blossem Auge sichtbar waren, aus der bei bereits erfolgter genügender Verdünnung auftretenden Gleichmässigkeit der Farbe der ganzen Scheibe, aus der Gleichartigkeit der Reflexion an verschiedenen Stellen und ferner, nachdem die Scheibe zerfallen war, was nach längerem Stehen der ausgebildeten Scheibe eintrat, aus dem gleichmässigen Zerfall und dem Auftreten genau gleicher Zerreißfiguren an den verschiedensten Stellen. War die Scheibe nicht mit blossem Auge mehr sichtbar, so blieb nichts anderes zu thun, als zu prüfen, ob möglichst gleichmässiges *Behauchen* an allen Stellen die gleiche Veränderung hervorrief.

Dafür, dass die Scheiben nicht das Endbild einer *vorher zerrissenen* — Punkt c) — boten, glaubte ich vollständige Sicher-

1) C. G. Marangoni, Pogg. Ann. 143. p. 353. 1871; O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 260. Fig. 113, c. z. Leipzig 1888.

heit, abgesehen von der Beweiskraft, der Kriterien für Punkt a) und b) dann zu haben, wenn *der Rand* der Scheibe *vollständig scharf, deutlich und zusammenhängend war*, und wenn ausserdem das Innengebiet einer Scheibe und der ausserhalb liegende Theil der Quecksilberoberfläche in unzweideutiger Weise ein durchaus *verschiedenes Aussehen* boten; in fast allen Fällen blieb dieser Unterschied auch nach dem Behauchen und nach dem Zerfall der Scheibe unzweideutig bestehen: im Aussengebiet verschwand der Hauchbeschlag wieder so vollständig, dass die Quecksilberoberfläche gut spiegelte und rein erschien, während im Innengebiet die Zerreisfiguren „Fleckchen“ und „Tröpfchen“ blieben.

Man sieht, die Kriterien sind etwas subjectiv; allein es ist das subjective Urtheil in allen Fällen ein durchaus bestimmtes, unmittelbar sich aufdrängendes gewesen, und die Zahl der Versuche ist beträchtlich.

5. *Verlauf eines ganzen Versuches.* Nach sorgfältiger Reinigung der Ausbreitungsschale und Einlegung der Ablesescala lässt man aus der Flasche *K* eine den Boden vollständig bedeckende Schicht Quecksilber einlaufen. Währenddessen wird das *Glasfädchen* durch Eintauchen in die Ausbreitungsflüssigkeit mit einem kleinen Tröpfchen versehen und an eine Bunge'sche Waage gehängt. Während der Ausführung der ersten Wägung — Dauer ca. 4—10 Min. — bleibt die mit Quecksilber beschickte und für den Ausbreitungsversuch vorbereitete Schale, mit einem in der Mitte durchbohrten Glasdeckel *G* und einem Schutzgläschen *H* (vgl. Fig.) bedeckt, ruhig stehen, damit die Quecksilberoberfläche zur Ruhe kommt, was für das Gelingen einer *gut kreisförmigen* Ausbreitung unerlässlich ist. Nach Beendigung der ersten Wägung wird durch das Loch im Glasdeckel und *M* in der Scala *S* hindurch der auszubreitende Flüssigkeitstropfen auf die Quecksilberoberfläche aufgetupft; in verschiedenen Fällen wurde behufs leichterer Verfolgbarkeit des Ausbreitungsvorganges der Glasdeckel ganz weggenommen. Vom Momente der beginnenden Ausbreitung an wird die ganze Aufmerksamkeit — das Glasfädchen halte ich dabei mit Pincette in der Hand, genügend fern vom Körper, um es gegen Behauchen zu schützen — auf die Entstehung der Scheibe gerichtet. Bei späteren Versuchen wurden mit Hülfe des Marey'schen

Tambours¹⁾ die Entstehungszeiten der einzelnen Kreise genauer gemessen, indem auf einer rotirenden berussten Trommel in den Momenten Beobachtungsmarken aufgerissen wurden, wo die Ausbreitungsscheibe den Radius 20, 40, 60, 80 . . . mm erreichte; diese Radien sind auf der Glasscala *S* dadurch ausgezeichnet, dass die ihnen entsprechenden Scalentheile mit *rother* Tinte ausgefüllt sind.

Ist die Scheibe fertig, d. h. hat sie ihren grössten Durchmesser erreicht, der dann weiter constant bestehen bleibt, so wird das Glasfädchen in die Waage zurückgebracht. Vor Ausführung der zweiten Wägung wird ein kurzes *Protocoll über die Scheibe* aufgenommen — cf. oben b) d), — und dann zum Schluss die zweite Wägung und Bestimmung der Quecksilbertemperatur, welche in der Regel der Zimmertemperatur gleich war, und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft mittels controlirten Haarhygrometers vorgenommen. Die Dauer eines Versuches (excl. Reinigung) war — theils absichtlich, theils unabsichtlich — verschieden und schwankte zwischen 20 Minuten und zwei Stunden.

6. *Genauigkeit der Bestimmungen.* Die *Dichten* μ wurden mittels der Mohr'schen Waage für verschiedene Temperaturen auf die dritte Decimale genau bestimmt und auf Wasser von 4° C. umgerechnet.

Die *Wägungen* erfolgten auf einer Bunge'schen Waage mit mikroskopischer Ablesung²⁾, welche es ermöglichte noch 0,02 Scalentheile, deren jeder einem Gewichte von 0,25 mg entsprach, zu schätzen. Die Wägungsergebnisse dürfen indess nur auf $\pm 0,01$ mg genau angesehen werden, da Abnahme des mit Oeltropfen versehenen Glasfädchens von der Waage, Transport zur Ausbreitungsschale und Zurückbringung in die Waage Aenderungen im Gewicht bis zu $\pm 0,01$ mg hervorrufen konnten, wie ein Versuch zeigte.

Dass das verwendete Olivenöl und Rüböl nicht flüchtig

1) Prager medic. Wochenschrift 1879. unter dem Namen „*Verbesserter Rothe'scher Polygraph*“ genau beschrieben von Prof. Knoll; eine zugänglichere Literaturnotiz konnte ich trotz längerer Bemühung nicht finden; in physiologischen Zeitschriften ist der *sehr bequeme* kleine Apparat wohl bekannt, in physikalischen jedoch fand ich ihn nirgends beschrieben.

2) Paul Bunge, Zeitschr. für Instrumentenk. 14. p. 131—132. 1894.

und nicht leicht oxydirbar war, wurde wie bei Sohncke (l. c.) constatirt. Für *Glycerin* und *Schwefelsäure* (siehe später) konnten *solche Lösungen* in Wasser ermittelt werden, welche *keine Gewichtsveränderung* in Luft von *bestimmtem Temperatur- und Feuchtigkeitszustand* erlitten.

Die *Ermittlung des Scheibenhaltmessers* konnte mit Leichtigkeit mit *1 mm Fehler* erfolgen, indem jede der gemessenen Scheiben längere Zeit sich constant erhielt und indem für die Ablesung die Spiegelung der Quecksilberfläche nutzbar gemacht werden konnte.

Der Fehler in den für die *Dicke d* der Häutchen erhältlichen Zahlen ergibt sich daher aus:

$$d = \frac{m}{\mu \cdot r^2 \pi}$$

zu

$$\Delta d = \pm \Delta m \frac{1}{\mu r^2 \pi} \mp 2 \Delta r \frac{m}{\mu r^3 \pi} \mp \Delta \mu \frac{m}{r^2 \pi \mu^2}$$

das ist $\pm 0,6 \mu\mu$, falls man

$$r = 100 \text{ mm}$$

$$\mu = 0,900 \left[\frac{\text{mg}}{\text{mm}^3} \right]$$

$$m = 0,30 \text{ mgr}$$

nimmt, wie es den durchschnittlichen Verhältnissen entspricht, und falls man den ungünstigsten Fall wählt. Eine genauere Kenntniss des Fehlers hat keine Bedeutung für den Zweck der vorliegenden Arbeit.

7. Ich habe im ganzen nahe 180 Versuche ausgeführt und zwar mit Rüböl, Olivenöl, Glycerin-Wasserlösung und verdünnter Schwefelsäure. In meiner Dissertation habe ich alle einzelnen Versuche tabellarisch zusammengestellt. Hier sollen wenigstens einige typische Fälle mitgetheilt werden. Die beobachteten Dicken variirten für

Rüböl	von 0,5—	70 $\mu\mu$	(60 Versuche)
Olivenöl	„ 1,9—	278	(60 „)
Glycerin-Wasserlösung	„ 2,5—	420	(20 „)
Verdünnte Schwefelsäure	„ 0,2—	11	(10 „)

Ein * bei *d* in den folgenden Tabellen bedeutet, dass der betreffende Durchmesser mit Zuhülfenahme des *Hauches* festgestellt ist, fester Druck der Zahl, dass die Ausbreitung in der kleinen Schale vorgenommen wurde.

a) Rüböl.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t°	r mm	m mg	d $\mu\mu$	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall	Bemerkungen
1	35	17,0	80	0,036	1,9*	—	—	{ Ausbreitung nicht verfolgbar; behaucht: scharfer Rand; scharfer Unterschied zwischen innen und aussen; nicht sehr gleichförmig, aber sicher keine centrifugale, radiale Beschleunigung; nach Behauchen keine deutlichen Fleckchen.
2	57	15,5	117	0,18	4,6*	65 ^s	—	{ Ausbreitung nicht genauer verfolgbar; behaucht: Kreis gut, massiv, gleichförmig, scharf begrenzt; später Zerfall in winzige Tröpfchen.
3	54	15,4	117	0,22	5,6	50	—	{ Ausbreitung nicht genauer verfolgbar; Rand sichtbar u. scharf: Kreis gut, stabil; nach Behauchen Zerfall in winzige Fleckchen und Tröpfchen. Radiales Zerstreuen ausgeschlossen.
4	50	15	92	0,16	6,7	$\begin{cases} r = 0 & 0^s \\ r = 26 & 4 \\ r = 80 & 8 \\ r = 92 & 23 \end{cases}$	—	{ Ausbreitung zeitlich verfolgt; Kreis gut, farblos, scharf begrenzt; zerreisst von selbst in Fetzen.
5	8	20	58	0,07	7,3*	—	—	{ Langsame Ausbreitung der Scheibe an zurückweichenden Papierfäserchen erkannt; behaucht: schöner gleichmässiger Zerfall.
6	37	17	95	0,26	10,1*	90 ^s	—	{ Kein Zerreißen bemerkt; nach Behauchen sieht man deutlich den Kreis, später im Lumengebiet die einzelnen Tröpfchen und Fetzen sichtbar, aber dünn.
7	27	17,5	78	0,201	10,6	225	—	{ Kein Zerreißen bemerkt; nach Behauchen hat man den Eindruck, die Scheibe sei sehr gleichförmig und an sehr viel Stellen zerrissen.
8	49	14	86,5	0,323	15,08	$\begin{cases} r = 0 & 0^s \\ r = 18 & 2 \\ r = 78 & 16 \\ r = 86 & 43 \\ r = 86,5 & 81 \end{cases}$	—	{ Wie zu 3, aber nicht behaucht.
9	25	16,3	96	0,43	16,4	—	{ Rand 45 ^s zerr. Inn. 60 „ }	{ Wie zu 3.
10	48	14	85	0,59	28,5	$\begin{cases} r = 0 & 0 \\ r = 20 & 4 \\ r = 85 & 52 \end{cases}$	—	{ Farblos, Kreis gut, zu dick; grössere Tröpfchenreste.
11	10	18,5	41	0,83	68,9	—	—	{ Scheibe sehr langsam entstanden; am Schlusse noch farbig, bräunlich violett; Kreisform sehr gut.

b) Olivenöl.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t°	r zur angegebenen Zeit (sec) Zeitanfang: Moment $r = 0$					Zeitpunkt des deutlichen Zerfalles (Zeitanfang $r = 0$)	r mm	m mg	d $\mu\mu$	Bemerkungen	
			$r = 20$	40	60	80	100						120 III
1	104	15	1 ^s	2 ^s	—	—	—	—	{ 10 Min. wartet }	135	0,12	2,3*	{ Mit blossen Auge nichts constatarbar; an ein paar Stellen behautet: Rand sehr deutlich; Unterschied zwischen Innen- und Aussengebiet sehr deutlich; auch nach öfterem Behauchen an einer kleinen Stelle keine deutlichen Reste; aber das Hauchbild giebt stets deutlichen Unterschied zwischen innen und aussen. Nach 30 Min. noch keine deutlichen Zerreissfiguren.
2	122	17,2	—	—	—	—	—	—	{ Nicht verfolgbar }	147	0,19	3,0	{ Auf der reinen Quecksilberfläche tanzt Kampfer; auf der bedeckten nicht mehr, weder ausserhalb noch innerhalb der Scheibe; an der „Schmutzgrenze“ ist der Rand erkenntlich und ohne Behauchen der Durchmesser feststellbar. Nur einige ganz kleine Stellen behautet; Eindruck einer homogenen, massiven Oelscheibe. Innen- und Aussengebiet scharf verschieden.
3	106	15	1	2	—	—	—	—	{ vgl. Be- merkungen }	132	0,37	7,4	{ Nach 6 Min. Rand sichtbar; nach 8 Min. zerreisst eine Partie. Nach 9 Min. 6 sec Oelfeldchen deutlich, ganz winzig und flaumig; sie bilden ein ganz dichtes Netz; nach 14 Min. grössere Netzmaschen; die Maschenfädchen sind farbige Oelfüchsen. Später einzelne Pünktchen.

4	70	18	—	—	—	—	—	—	3 s	—	144	0,85	14,3	{ Ausbreitung geht rasch vor sich; eine Schicht eilt voraus; 2 Min. nach Behauchen zerrissen; zu dick.
5	123	?	1	1,5	2,6 s	5,4 s	—	—	—	—	97	0,39	14,4	{ Auf der Fläche einer Scheibe von 3,0 μ entstanden; in der Zwischenzeit war die Fläche mit Glasdeckel geschützt; Rand ohne Behauchen nicht ganz deutlich; nach Behauchen scharf; Scheibe nur ganz wenig am Rande behaucht; massiv.
6	117	16,8	1	1,7	3,0	$\left\{ \begin{matrix} r=90 \\ 7,2 \\ 4,5 s \end{matrix} \right\}$	11,7 s	21,7	42 s bemerkt	113	0,56	15,2	{ Nach 42 sec Zerfall in flaumige Fetzen; 3 Min. 52 sec Netzwerk und noch etwas Flaum.	
7	95	14	1	2,5	3,5	5,5	9,5	—	40—50 s	111	0,64	18,1	{ Scheibe gut, gleichförmig kreisrund, scharf begrenzt wie alle.	
8	115	16,5	1,5	2	3	4,5	6,5	—	27 s	115	1,28	33,7	{ Wie zu Nr. 7, etwas bräunlich gefärbt; Zerfall: erst Löcklein, dann Netz, dann Punkte.	
9	84	15	1	2	3	3,5	8	20	—	108	1,35	40,2	{ Wie zu Nr. 7, schwach bräunlich-bläulich.	
10	127	17,3	1,7	2,7	3,7	—	—	6,7	7 s	76	1,39	83,6	{ Auf einer Scheibe von 48 μ entstanden; Scheibe gefärbt, bläulich, gleichförmig.	
11	119	16	3	4,5	$\left\{ \begin{matrix} r=58 \\ 7,5 s \end{matrix} \right\}$	—	—	10,5	10,5 s	61	1,23	115,0	{ Auf einer Scheibe von 23,8 μ entstanden; Scheibe entwickelt sich langsam, schiesst dann etwas rascher vor, wird wieder langsam und reißt. Nach dem Zerreißen noch ein klein wenig Ausdehnung.	

c) Glycerin-Wasserlösung.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	l^0	Feucht. f. %	r zur angegebenen Zeit. Zeitanfang $r = 0$ 0 sec.					Zeitpunkt des Zerfalles	r mm	m mg	d μ	Bemerkungen
				$r = 20$	40	60	80	schl.					
1	142	19°	42°/o	1,5 s	3 s	4,5 s	—	—	—	145	0,43	5,4*	Scheibe gelungen; Rand äusserst scharf; Scheibe <i>behaucht</i> ; massiv. Matte Scheibchen vorhanden. <i>Kampfer</i> tanzt auf der reinen Fläche, <i>auch auf der belegten</i> , im Innern nicht viel anders als im Aussengebiet.
2	145	20	45	1	2	—	—	—	—	137	0,46	6,3*	Scheibe gut; ein <i>Theil</i> wird <i>be- haucht</i> und <i>worfallt</i> , ein anderer Theil lässt auch nach 10 Min. nichts erkennen. <i>Matte</i> Kreischen vorhanden.
3	138	22	40	1,5	3	4	—	—	1 m 17 s	120	1,23	22,2	Zerreißen in <i>kleine Löchlein</i> , welche später matte Kreischen werden. Scheibe gelungen.
4	140	20	40	—	—	—	—	2 s	—	41	0,79	178	Ausbreitung erfolgt rasch; Scheibe reißt von selbst, Ausbreitung nicht ganz homogen, trotzdem die Quecksilberfläche rein ge- wesen zu sein scheint.

d) Verdünnte Schwefelsäure.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t°	Feucht. f. %	r mm	m mg	d μ	Bemerkungen
1	160	14,4	45%	156	0,02	0,2*	<p>Ausbreitung mit bloßem Auge nicht verfolgbar, nach 7 Min. <i>behaucht</i>: Innerhalb des scharfen, zusammenhängenden Randes ist die Scheibe blank und gleichförmig, ganz ähnliches Bild wie bei einer Oelscheibe. Nach öfterem Behauchen Fleckchen im Innengebiet. Der Tropfen hing über Nacht an der Waage.</p>
2	161	17	64	156	$\left\{ \begin{array}{l} m > 0,25 \\ \Delta m < 0,02 \end{array} \right\}$	2,3*	<p>Wie zu Nr. 1. <i>Kampfer tanzt</i> auf der <i>unbedeckten</i> Quecksilberfläche lebhaft, auf der bedeckten <i>nicht mehr</i>. Nach Behauchen zunächst sehr viele nadelstichfeine Löcherlein, die ein mattes Bild bei Behauchen geben.</p>
3	162	17	64	156	$\left\{ \begin{array}{l} m > 0,25 \\ \Delta m < 0,02 \end{array} \right\}$	2,3*	<p>Nur am Rand ganz wenig behaucht; Bild, soweit es hierbei konstatirbar ist, wie bei Nr. 2; auf dieser Fläche breitet sich ein <i>weiterer</i> Tropfen <i>nicht mehr</i> aus.</p>
4	165	17	65	156	$\left\{ \begin{array}{l} m > 0,30 \\ \Delta m < 0,02 \end{array} \right\}$	2,9*	<p>Ausbreitung langsam, wie bei Olivenöltropfen; wie zu Nr. 3; auf der Fläche breitet sich ein weiterer Tropfen an <i>nicht behauchten</i> Stellen nur mehr ganz <i>wenig</i>, an <i>behauchten</i> Stellen <i>mehr</i> aus.</p>
5	166	17	65	150	$m > 0,49$	4,9*	<p>Scheibe gut beim Entstehen verfolgbar bis zu einem <i>Kreisradius</i> von 130 mm (farbloser Kreis); ganze Ausbreitungsdauer sicher 8 sec.; sonst wie zu Nr. 3.</p>
6	159	15,4	48	156	$\left\{ \begin{array}{l} m > 1,15 \\ \Delta m < 0,05 \end{array} \right\}$	11	<p>Bild wie immer nach Behauchen; gute <i>Scheibe</i>; Hauchbild der Scheibe sieht genau so aus wie das eines linsenförmigen Tropfens. Zerfall in Tröpfchen.</p>

b) Olivenöl (vgl. Tabelle p. 430 u. 431).

Die Ausbreitungsversuche mit *Olivenöl* wurden später ausgeführt als jene mit *Rüböl*; ein wesentlicher Unterschied im Ausbreitungsverlauf zwischen beiden ist nicht bemerkbar gewesen; ich stellte letzteren für Olivenöl zahlenmässig fest, indem ich mit dem Marey'schen Tambour¹⁾ auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ sec genau die Zeit bestimmte, welche der Oeltropfen braucht, um zu einem Kreis von 20, 40, 60, 80 . . mm Radius sich auszubilden; ferner breitete ich öfters *Olivenöltröpfen auf bereits einmal durch einen Ausbreitungsversuch benutzter Fläche* oder auf bereits *mehrmals* benutzter Fläche aus, um zu sehen²⁾, ob hier noch eine Ausbreitung stattfinden könne, und zweitens erhielt ich dabei *dickere* Häute, deren *Zerfall* ich genauer sehen wollte; dieser Zerfall³⁾ ging stets so vor sich, dass zuerst kleine runde Löchlein entstanden, dann die Zerreißfiguren (l. c. Lehmann) sich ausbildeten und schliesslich diese wieder zu Tröpfchen sich umformten. Beim Zerfall *dünnere* Scheiben war das erste, was ich wahrnahm, die Zerreißfiguren, allein ich glaube, dass die von mir beobachteten *dünnen* Scheiben genau so zerfielen wie die dickeren; das erste Stadium des Zerfalles, das Eintreten von winzigen Löchern, war nur noch nicht sichtbar.

Die *Ausbreitungsschale* war für alle Versuche dieselbe und hatte 310 mm Durchmesser.

c) Glycerin-Wasserlösung (vgl. Tabelle p. 432).

Unter Zugrundelegung der Gewichtszunahme, welche ein kleiner, ca. 1 mgr schwerer Tropfen reinen Glycerins (Dichte = 1,252 bei 16° C.) in *Luft von 20° C. und 40°/o Proc. Feuchtigkeitsgehalt* im Laufe eines Tages erfuhr, wurde eine Mischung aus 100 g genannten Glycerins und 10 g destillierten Wassers hergestellt, welche die Eigenschaft besass, dass ein aus ihr entnommener Tropfen für den genannten Luftzustand mehrere Stunden lang sein Gewicht nicht änderte.

1) Vgl. p. 427.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 72. 1870.

3) C. G. Marangoni, Pogg. Ann. 143. p. 353. 1871.

Mit dieser Glycerinflüssigkeit gelang die Ausbreitung ausserordentlich schwer und nur dann, wenn die Quecksilberfläche so rein war, dass Kampfer auf ihr die allerlebhaftesten Bewegungen zeigte.¹⁾ Brachte man auf die bereits mit einer Scheibe bedeckte Quecksilberfläche einen zweiten Tropfen, so breitete sich dieser *nicht* mehr aus, sondern nahm nur linsenförmige Gestalt an.

Dünne, aus dieser Glycerinlösung hergestellte *Scheiben* zeigten eine *merkwürdige* Eigenschaft: es treten nämlich innerhalb der scharf begrenzten und massiv zu sein scheinenden Scheiben bei Behauchung ganz kleine *matte Kreischen* von 1—2 mm Durchmesser auf, welche mit Löchern, die beim Zerfall einer Scheibe auftreten, sicher nicht zu vergleichen sind und in unserem Falle eine Nebenerscheinung bilden.²⁾

Ich konnte nicht alle Glycerinausbreitungen in Luft von 20° C. und 40 Proc. Feuchtigkeit ausführen und deswegen sind diese Versuche weniger genau als die unter a) und b) aufgeführten.

Ich suchte durch *rasches* Arbeiten gegen diese *Fehlerquelle* anzukämpfen und zog die Gewichtsänderung des *Tropfens* in Luft, wo nöthig, in Rechnung; sie betrug nie mehr als 0,02 mg während 10 Minuten; wie die Fehlerquelle während der Ausbreitung mitspielt, bleibt eine offene Frage.

Verdünnte Schwefelsäure (vgl. Tabelle p. 433).

Eine weitere, chemisch einfache Ausbreitungssubstanz bildete eine Mischung von 100 g reiner Schwefelsäure (Dichte = 1,837 bei 17° C.) und 42,5 g destillirten Wassers.

Die *Dichte dieser Mischung* betrug:

$$\begin{array}{l} \text{Für } t = 16^{\circ} \quad \mu = 1,407 \\ \quad \quad \quad t = 20^{\circ} \quad \mu = 1,403 \end{array}$$

In die Rechnung wurde $\mu = 1,4$ eingeführt.

Ein Tropfen der Mischung zeigte wiederum in Luft von 20° C. und 40 Proc. Feuchtigkeit längere Zeit hindurch keine Veränderung. Die Schwefelsäuretropfen sind noch empfindlicher in der Wasseraufnahme oder Wasserabgabe an die Um-

1) W. Röntgen, Wied. Ann. **46**. p. 157. 1892.

2) Bei Ausbreitung *reinen* Glycerins konnte ich solche Scheibchen *nicht* sehen, nur bei wässerigen Lösungen.

gebung, und gerade für sie war der Feuchtigkeitsgehalt der Luft sehr oft zu gross. (In der Tabelle ist der Feuchtigkeitsgehalt jeweils in der vierten Columne angegeben.) Die für *d* mitgetheilten Zahlen sind also noch etwas ungenauer als die für Glycerinwasserlösung. Die mit Schwefelsäure hergestellten Scheiben hatten ganz zweifellos ein solches Aussehen, dass man auf das Vorhandensein von „Häutchen“ schliessen durfte. Alle Tropfen breiteten sich ziemlich rasch aus und zwar alle bis an den Rand der Schale.

Die Quecksilberfläche musste wieder so rein sein, dass Kampfer lebhaft tanzte, wenn die Ausbreitung gelingen sollte. Auf der bedeckten Fläche tanzte Kampfer nicht mehr. Die *Ausbreitung eines zweiten Tropfens, auf bereits bedeckter unbehauchter Fläche* glang so wenig, wie bei Glycerin.

Die Ausbreitungsschale hatte stets einen Durchmesser von 310 mm.

Mit *Seifenlösung* habe ich zwar ein paar Versuche angestellt, allein ich theile sie hier nicht mit, weil die von allen Beobachtern benutzte Plateau'sche Liquide glycerique eine viel zu starke Verdunstung zeigt, als dass auf sie die vorliegende Methode ohne besondere Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf Feuchtigkeits- und Temperaturzustand der umgebenden Luft angewandt werden könnte. Die Terquem'sche Lösung war noch weniger verwendbar.

Resultate der Versuche.

Die angeführten Versuche berechtigen zu behaupten:

a) Breitet man *Rüböl, Olivenöl, verdünnte Schwefelsäure und Glycerin-Wasserlösung* auf reinem *Quecksilber* aus, so tritt *niemals* während der Ausbreitung ein solcher Zerfall des Flüssigkeits-häutchens ein, wie er von Sohncke bei *Ausbreitung von Rüböl und Olivenöl auf reinem Wasser* für eine Oelschichtdicke von *ca. 100 $\mu\mu$* beobachtet wurde.

b) Es können durch Ausbreitung *auf Quecksilber* aus den genannten Substanzen *gleichmässige zusammenhängende Häutchen* gebildet werden, deren

Dicke sicher kleiner ist als $5 \cdot 10^{-6}$ mm,
wahrscheinlich sogar

für Rüböl	noch kleiner ist als	3 $\mu\mu$
„ Glycerinwasserlösung	„ „ „	2 $\mu\mu$
„ verdünnte Schwefelsäure	„ „ „	1 $\mu\mu$

c) Die auf Quecksilber erhaltenen Häutchen *zerfallen alle* früher oder später *nach vollendeter Ausbildung* und zwar in ganz *ähnlicher* Weise, gleichviel, ob die Häutchen nur 2 $\mu\mu$ dick sind oder Dickenwerthe besitzen, welche zwischen 2 $\mu\mu$ und 200 $\mu\mu$ liegen; nur ist das Zeitintervall verschieden, das zwischen dem Moment der vollendeten Ausbildung und dem des beginnenden Zerfalles liegt.

III. Folgerungen.

Unsere ursprüngliche Meinung hat sich also *nicht* bestätigt. Ich habe vielmehr im Laufe der Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen, dass die Zahlen Sohncke's einerseits und jene von Rayleigh, Oberbeck und Röntgen andererseits *beide zu Recht bestehen und nur eine vollständig verschiedene Bedeutung* haben, wie ich im Folgenden auseinandersetzen will:

1. Die Thatsache, dass Sohncke'sche Scheiben sich beim Zerfall in *Tröpfchen* auflösen, *welche sich nicht mehr ausbreiten*, ist ein Beweis dafür, dass diese Tröpfchen nicht mehr auf *reiner Wasserfläche* fortschiessen, dass somit also die Sohncke'schen Scheiben *nicht an reines Wasser* grenzen, sondern an Wasser, welches mit einer Oelschicht oder öligen Wasserschicht bedeckt ist. Diese Oberflächenschicht kann nur entstanden sein, indem von dem *Ausbreitungströpfchen* in *nicht sichtbarer* Weise Oel ins Wasser geräth, und zwar muss dieses Oel *bereits früher* an eine bestimmte Stelle der Wasseroberfläche gelangt sein, als der *Rand* der Sohncke'schen Scheibe, d. h. es muss eine sehr dünne, unsichtbare Schicht Oel-Wasser der sichtbaren Scheibe vorausseilen¹⁾; eine solche *vorausseilende Schicht* ist gar nicht so überraschend, wenn man sich den *Ausbreitungsvorgang* genau überlegt: in dem Moment nämlich, wo ein Oeltropfen auf die Wasseroberfläche auftrifft, beginnt die anstossende *reine Wasseroberfläche* sich mit rapider Geschwindigkeit zurückzuziehen

1) Dem Wesen nach ist eine solche „vorausseilende Schicht“ schon von G. Quincke beschrieben: Pogg. Ann. **139**. p. 76. 1870; Wied. Ann. **2**. p. 177 f. 1877; Wied. Ann. **35**. p. 598. 1888. Vgl. ferner hierzu und für das Folgende A. Oberbeck, Wied. Ann. **49**. p. 371. 1893.

und reisst dabei natürlich von dem Oel zunächst die stark am Wasser *adhärirende Schicht* mit sich fort, welche die „*voraus-eilende Schicht*“ bildet; das über der an Wasser adhärirenden Schicht liegende Oel wird nur durch die geringere *Cohäsionskraft* des Oeles veranlasst, der voraus-eilenden Schicht zu folgen, und bildet die „Sohncke'sche Scheibe“. Die *Zer-reissungsdicke* der Sohncke'schen Scheibe entspricht irgend einem — vielleicht ist es gar kein sehr eng bestimmter Werth¹⁾ — *jener Dickenwerthe*, welche analog bei Seifenblasen die sprunghafte Vermittelung zwischen dem schwarzen Theil und den direct anstossenden gefärbten Partien (vgl. oben) bilden und welche nach A. W. Rücker²⁾ wirklich *mit der molecularen Wirkungssphäre der Cohäsionskräfte* in directem Zusammenhange stehen. Denkt man sich nach Oberbeck (l. c. p. 372) eine Art Gleichgewichtszustand zwischen dünnen — ich will hier sagen „der voraus-eilenden“ — und *dicken* Schichten — der Sohncke'schen, so steht man damit in *voll-ständiger Analogie* mit den *Verhältnissen* bei *Seifenblasen* für welche von Reinold und Rücker ein solcher Gleichgewichts-zustand bereits experimentell bewiesen ist.³⁾

Der Einfluss der *Schalengrösse* auf die Raschheit des Ausbreitungsverlaufes bei Sohncke ist durch die Annahme unserer „voraus-eilenden Schicht“ ebenfalls sofort erklärlich, indem die Oeltropfenmasse von dem Momente an, wo die voraus-eilende Schicht den Rand der Schale erreicht hat, bloss noch in der bereits begonnenen Bewegung beharrend, und nicht mehr unter

1) Es würde *hierfür* die grosse Abweichung der Einzelwerthe in Sohncke's Versuchen sprechen.

2) A. W. Rücker (l. c.) On the Range of Molecular Forces p. 239. 240 und Tabelle p. 262: „96—45 $\mu\mu$ range of unstable thickness begins“.

3) Dasselbst: „it is a result of ordinary observation, that in a thinning film there is a range of *unstable* thickness, which is always missing between the black and coloured parts.“ p. 239 und weiter oben: „Equilibrium is possible between two parts“... nämlich eben zwischen diesen schwarzen und gefärbten Theilen. Nature (l. c.) p. 332 ist der Querschnitt eines Häutchens (vgl. hier Fig. 4) direct so gezeichnet:

Unstetigkeitsstelle.

Fig. 4.

dem Einfluss der Zugkraft der vorausseilenden Schicht sich weiter verbreitet.

2. Ist die Wasseroberfläche genügend gross, so wird der ganze Oeltropfen dazu verbraucht, eine „vorausseilende Schicht“ zu bilden; die Ausbreitungsbeschleunigung ist dabei so gross zu denken, dass die Sohncke'sche Scheibe gar nicht Zeit hat, sich zu einiger Grösse auszubilden, sondern bereits in statu nascendi wieder aufgezehrt wird.

3. Rayleigh, Oberbeck und Röntgen messen nun in ihren Versuchen die *Dicke einer solchen „vorausseilenden Schicht“*, sodass der oben gegen dieselben erhobene Einwand nicht aufrecht erhalten werden kann¹⁾; nur messen sie nicht *genau* die *Dicke der hier definirten vorausseilenden Schicht* — definirt als Dicke der durch Adhäsion am Wasser haftenden Oelschicht — sondern Dicken von Schichten, welche aus der hier definirten entstanden sind und welche *in dieser oder jener*, bei den einzelnen Autoren verschiedenen Weise Oberflächeneigenschaften des Wassers ändern.

4. Sohncke misst jene Dicke einer Oelscheibe, für welche Instabilitäten *in den Oberflächen- oder Cohäsionskräften* des Oeles auftreten²⁾; in Sohncke's Zahlen ist — nach meiner Ansicht — nicht berücksichtigt, dass zur Bildung der vorausseilenden Schicht eine bestimmte Menge Oel verbraucht ist, so

1) Oberbeck's Versuch der Oelausbreitung auf dem Meere ist hierbei nicht mit gemeint.

2) Vgl. das Diagramm (hier Fig. 5) in A. W. Reinold u. A. W. Rücker's Arbeit Phil. Trans. Roy. Soc. London (2) 177. p. 627—684. 1886.

Fig. 5.

dass also die von ihm bestimmten Zerreisssdicken etwas zu gross wären; indess ist diese Menge doch wohl *so klein*, dass sie gegenüber der grossen Abweichung der einzelnen Werthe untereinander gar nicht ins Gewicht fällt.

Ob die von Rayleigh und Röntgen gemessenen Oelschichten wirkliche „*Oelhäutchen*“ bildeten oder bloss die Wasseroberfläche ölig machten, bleibe dahingestellt; Oberbeck wendet mit ausgesprochener Absicht den Begriff „*Häutchen*“ *nicht* an; nach meinen Versuchen möchte ich wohl den Namen „*Häutchen*“ für *zulässig* halten, wenn Oel und Wasser so wenig mischbar wären, wie Oel und Quecksilber.

5. *Dass bei meinen Ausbreitungsversuchen* „Sohncke'sche Scheiben“ *nicht* auftraten, erkläre ich mir daraus, dass auf Quecksilber der Ausbreitungsvorgang sehr viel ruhiger und langsamer — vgl. p. 423 und Tab. p. 429 ff. — erfolgt als auf Wasser; die in der Scheibe befindlichen Theilchen gerathen deshalb bei der Ausbreitung auf Quecksilber nicht in die grosse Unordnung, wie bei der stürmischen Ausbreitung auf Wasser, und die Scheibe *überlebt daher die Unregelmässigkeitsstelle, ähnlich wie langsam gebildete Seifenlamellen die schwarzen, scharf geränderten Flecke lange Zeit hindurch aufweisen können, während rasch gebildete bereits sehr bald, nachdem sie den „stabilen“ nöthigen Verdünnungsgrad erreicht haben, zerplatzen.*¹⁾

Auf *Quecksilber* muss man eine „*vorausseilende Schicht*“ ebenso annehmen, wie auf Wasser, nur ist das Verhältniss der Geschwindigkeit derselben zu der Raschheit der Bewegung der ihr nachfolgenden Oelschicht wesentlich anders als bei Wasser. Constatiren habe ich sie nicht können: entweder sie ist so dünn, dass ich sie nicht sehen konnte, oder sie war in meinen Versuchen zum Schlusse mit dickeren Oelschichten überlagert.

Die Anregung zur vorliegenden Untersuchung habe ich meinem verstorbenen hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Sohncke, zu verdanken, in dessen Laboratorium ich die Arbeit noch zu seinen Lebzeiten durchgeführt habe.

München, im Juni 1896.

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Philos. Trans. Roy. Soc. London (2) 177. p. 679. 1886.

(Eingegangen 2. Mai 1899.)