2. Es ist eine neue einfache Interferenzerscheinung beschrieben.

3. Die bisherige Ansicht vom Wesen des natürlichen Lichtes im Vergleich zum polarisirten hat sich durch die Versuche über Drehung der natürlichen Lichtstrahlen sowohl ohne als mit Hülfe electromagnetischer Kräfte als durchaus zutreffend erwiesen.

Jena, im December 1885.

VII. *Ueber die Bestimmung der Capillarconstanten von Flüssigkeiten; von G. Quincke.*

1. Mehrere in den letzten Jahren veröffentlichte Aufsätze über Capillarität haben einzelne Methoden und Resultate meiner Untersuchungen auf demselben Gebiete als ungenau bezeichnet.

Da mein Stillschweigen als Zustimmung gedeutet werden könnte, so sehe ich mich veranlasst, Folgendes zu erwidern.

Meine sämmtlichen seit dem Jahre 1858 in Poggendorff's und Wiedemann's Annalen der Physik erschienenen Arbeiten über Capillaritätserscheinungen stehen in enger Beziehung zu einander und müssen als zusammengehörig beurtheilt werden. Die Angriffe richten sich aber meist gegen einzelne Theile derselben und finden ihre Widerlegung an anderen Stellen, die meine Gegner nicht zu kennen scheinen.

Zur Entscheidung einer Frage auf dem schwierigen Gebiet der Capillarität habe ich niemals eine einzige Methode, sondern stets mehrere Methoden benutzt, die im allgemeinen zu denselben Resultaten führten.

Ich habe aus dem verticalen Abstand von Kuppe und Bauch flacher Flüssigkeitstropfen in Luft oder flacher Luftblasen in einer Flüssigkeit die Capillarconstanten der freien Flüssigkeitsoberfläche abgeleitet und zum Theil grössere Zahlenwerthe als andere Beobachter gefunden.

Da die zur Rechnung benutzten Formeln eigentlich nur für unendlich grosse Tropfen oder Blasen gelten, soll ich den Einfluss des Durchmessers der flachen Tropfen oder Blasen vernachlässigt oder unterschätzt haben.

Dabei wird gewöhnlich meine Abhandlung vom Jahre 1870 „über Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten“¹⁾ citirt und übersehen, dass ich schon 1858 an flachen Tropfen von ganz reinem Quecksilber im luftleeren Raum die Capillarconstante α mit Berücksichtigung der Tropfendurchmesser bestimmt und im Mittel gefunden hatte²⁾:

$$\alpha = 2,8 \text{ mm}, \quad \alpha^2 = 7,84 \text{ qmm}, \quad \alpha = 53,1 \text{ mg.}$$

Die dabei benutzte Methode, den Einfluss des Durchmessers zu berücksichtigen, ist der von Hrn. Worthington³⁾ angegebenen in mancher Beziehung ähnlich.

Da man aber erfahrungsmässig oft Tropfen hat, deren Gestalt von einer Rotationsfläche abweicht, so treffen die Voraussetzungen der Correctionsrechnung nicht zu. Ich habe daher auch bei sehr grossen, flachen Quecksilbertropfen von 370 bis 1440 g Gewicht, die auf einer horizontalen Glasplatte in Luft lagen, die ganze Höhe K oder den verticalen Abstand von Kuppe und Bauch $K - k$ gemessen und dabei gefunden⁴⁾:

$$\alpha = 2,659 \text{ mm}, \quad \alpha^2 = 7,07 \text{ qmm}, \quad \alpha = 48 \text{ mg.}$$

Hr. Worthington⁵⁾ berechnet aus meinen (für einen anderen Zweck bestimmten) Beobachtungen vom Jahre 1877 an flachen Quecksilbertropfen in Luft $\alpha = 50,28 \text{ mg}$; Hr. Magie⁶⁾ findet mit Messungen von Depression und Krümmung der Quecksilberoberfläche in Capillarröhren $\alpha = 46 \text{ mg}$.

Ich halte es bei den von mir ausführlich nachgewiese-

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

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 105. p. 1—48. 1858.

3) A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) 20. p. 54. 1885. Beibl. 9. p. 710.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. 105. p. 37. 1858.

5) A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) 20. p. 66. 1885. Beibl. 9. p. 710.

6) W. F. Magie, Wied. Ann. 25, p. 428. 1885.

nen Schwierigkeiten, in freier Luft Metallflächen rein zu erhalten¹⁾, und bei dem Einfluss, den sehr geringe Mengen condensirter fremder Flüssigkeiten auf die Gestalt flacher Quecksilbertropfen ausüben²⁾, für wahrscheinlich, dass die Messungen in freier Luft zu kleine Werthe ergeben haben.

Da ich bei meinen Methoden kürzere Zeit für eine vollständige Messung brauche, als andere Beobachter mit anderen Methoden, so ist die eben frisch gebildete Quecksilberfläche noch nicht so stark verunreinigt, und ich finde α etwas grösser, als jene.

Wenn Hr. Bashforth³⁾ durch sorgfältige Messungen an kleinen Quecksilbertropfen von 0,259 bis 1,556 g Gewicht auf ebenen Glasflächen findet:

$$a = 2,240 \text{ mm}, \quad a^2 = 5,014 \text{ qmm}, \quad \alpha = 34 \text{ mg},$$

so ist dies ein so kleiner Werth der Capillarconstante des Quecksilbers, wie er kaum von anderen Beobachtern gefunden worden ist, und wie ihn ein mit einer sehr dünnen Oelschicht überzogener Quecksilbertropfen zeigen muss. Für diesen Ueberzug mit einer dünnen, fremden Flüssigkeitsschicht spricht auch der Umstand, dass die von Hrn. Bashforth gemessenen Tropfen lange Zeit, einmal 88 Stunden, an freier Luft liegen konnten, ohne ihre Gestalt zu ändern oder andere Werthe von α zu geben, was ich bei reinem Quecksilber niemals beobachtet habe.

2. Für Wasser habe ich an einer verticalen cylindrischen benetzten Glaswand von 50 mm Durchmesser im luftleeren Raum gefunden⁴⁾:

$$a = 4,096 \text{ mm}, \quad a^2 = 16,77 \text{ qmm}, \quad \alpha = 8,365 \text{ mg}$$

und an flachen Luftblasen von 100 mm Durchmesser, für welche eine Correctionsrechnung unnöthig ist⁵⁾:

1) Quincke, Wied. Ann. **2**. p. 161. 1877.

2) Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 33 u. 67. 1870.

3) F. Bashforth, An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. 4^o. Cambridge. p. 73—80. 1883.

4) Quincke, Pogg. Ann. **135**. p. 640. 1868.

5) Quincke, Pogg. Ann. **160**. p. 374. 1877.

bei Wasser	$a = 3,975$ mm,	$a^2 = 15,80$ qmm,	$\alpha = 7,881$ mg,
Alkohol	2,441	5,96	2,354.

Diese Werthe stimmen nahezu mit denen überein, die Hr. Magie¹⁾ kürzlich als Mittelwerthe aus meinen Beobachtungen vom Jahre 1870 an flachen Luftblasen in Wasser und Alkohol mit einer Poisson'schen Formel berechnet hat:

für Wasser	$a^2 = 15,822$ qmm,
für Alkohol	5,920 „

Sie sind aber erheblich grösser als die Zahlen, welche Hr. Magie²⁾ durch Messung der Depression und Krümmung von Flüssigkeitsoberflächen in Capillarröhren gefunden hat:

für Wasser	$a^2 = 14,453$ qmm	$\alpha = 7,226$ mg,
für Alkohol	5,599	2,214.

Die Zahlenwerthe des Hrn. Magie entsprechen etwa denjenigen, die ich und andere Beobachter, wie z. B. Hr. Volkmann aus der Messung capillarer Steighöhen in Glasröhren von bekanntem Durchmesser gefunden haben, wenn man den Randwinkel = 0 annimmt.

3. Nun habe ich schon vor zehn Jahren versucht, diese mangelhafte Uebereinstimmung verschiedener Beobachtungsmethoden aufzuklären.³⁾

Man kann nämlich die Messungen an flachen Luftblasen von 100 mm Durchmesser benutzen, um genaue Bestimmungen der Capillarconstanten von Wasser, Alkohol oder Lösungen von Salzen in diesen Flüssigkeiten zu erhalten, ohne zeitraubende und nicht ganz einwurfsfreie Correctionsrechnungen nöthig zu haben.

An flachen Luftblasen von 20 bis 100 mm Durchmesser wurden in reinem Wasser oder Alkohol K und $K - k$ direct gemessen und das Verhältniss von K und $K - k$ zu densel-

1) W. F. Magie, Wied. Ann. **25**, p. 437. 1885.

2) W. F. Magie l. c. p. 432.

3) Quincke, Pogg. Ann. **160**, p. 337–374. 560–588. 1877.

ben Grössen bei einer Luftblase von 100 mm oder unendlich grossem Durchmesser empirisch bestimmt. Da die wässrigen oder alkoholischen Salzlösungen nahezu dieselbe specifische Cohäsion wie Wasser oder Alkohol haben, so ist die Gestalt der Luftblasen und das Verhältniss der Grössen K und $K - k$ auch nahezu dasselbe, wie bei diesen reinen Flüssigkeiten. Aus den Messungen von K und $K - k$ an Luftblasen von bekanntem, endlichem Durchmesser konnte daher der Werth derselben Grösse für unendlich grosse Luftblasen durch einfache Interpolation gefunden werden.

Ich halte diese Methode, den Einfluss des Durchmessers von flachen Luftblasen bei der Bestimmung der Capillarconstanten zu berücksichtigen, noch heute für ebenso genau, als die mir bekannten Correctionsrechnungen. Man findet aber meist α grösser, als mit capillaren Steighöhen in Glasröhren, und ich habe daraus den Schluss gezogen, dass der Randwinkel der freien Flüssigkeitsoberfläche gegen Glas nicht 0° ist, wie die Rechnung voraussetzt.

Die Messungen an flachen Luftblasen erlauben nämlich auch den Randwinkel θ an der oberen Basis der Luftblasen zu berechnen. Wenn man die mittlere Steighöhe h derselben Flüssigkeiten vom specifischen Gewicht σ in Capillarröhren vom Radius r misst, so ist der Werth:

$$(\alpha) = rh \cdot \frac{\sigma}{2}$$

nahezu $= \alpha \cos \theta$, wenn dies Product aus den Messungen an flachen Luftblasen (mit Berücksichtigung des Durchmessers) berechnet wird.

Dies Resultat lässt sich auch so aussprechen: bei flachen Luftblasen unter einer Glasplatte und bei Flüssigkeitsoberflächen in Glasröhren ist der Randwinkel nahezu derselbe, wie es die Theorie verlangt.

Bei Glas und Wasser oder wässrigen Salzlösungen fand sich¹⁾ der Randwinkel θ etwa zwischen 20 und 30° , aber nicht 0° , wie es gewöhnlich angenommen wird, und wie es auch die

1) Quineke, l. c. p. 371.

Herren Worthington¹⁾, Magie²⁾, Traube³⁾, Schiff⁴⁾, Volkmann⁵⁾ annehmen.

Mit der blossen Behauptung, dass bei den betreffenden Versuchen der Randwinkel 0 gewesen sei, ist nichts bewiesen, um so weniger, als ich diesen Randwinkel ausserdem direct mit dem Goniometer gemessen und gezeigt habe, dass seine Grösse von sehr dünnen Flüssigkeitsschichten abhängt⁶⁾, die auf der Glaswand sich ausbreiten und das sogenannte Kriechen der Salze oder die electriche Leitung an der scheinbar trockenen Glasfläche bewirken.⁷⁾

Wenn so verschiedene Methoden mit langen Versuchsreihen zu demselben Resultat führen, scheint es mir doch gewagt, aus ein Paar Messungen den entgegengesetzten Schluss zu ziehen.

Warum Hr. Magie⁸⁾ mit den ihm von Hrn. v. Helmholtz angegebenen Methoden, die keine Voraussetzung über den Randwinkel machen, kleinere Werthe findet, als ich mit flachen Luftblasen oder capillaren Steighöhen (wenn man die Grösse des direct gemessenen Randwinkels berücksichtigt) vermag ich nicht zu sagen. Ich selbst habe zufälligerweise schon vor beinahe 30 Jahren und in neuerer Zeit wiederholt dieselben Methoden benutzt und auch den Krümmungsradius der capillaren Oberflächen durch Spiegelung eines Objectes von bekannter Grösse in bekannter Entfernung gemessen. Leider habe ich aber dabei nicht dieselbe Genauigkeit, wie bei den von mir veröffentlichten Methoden erreichen können. Wie Hr. Magie die Schwierigkeiten der Beleuchtung des Objectes und der Reflexion des Lichtes an den Wänden der Capillarröhre vermieden hat, konnte ich aus seiner Mitthei-

1) Worthington, Phil. Mag. (5) **20**. p. 65. 1885. Beibl. **9**. p. 710.

2) Magie, Wied. Ann. **25**. p. 429. 1885.

3) Traube, Journ. f. prakt. Chem. **31**. p. 192. 1885. Beibl. **9**. p. 613.

4) Schiff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**. p. 2965. 1882. Lieb. Ann. **223**. p. 63. 1884. Beibl. **7**. p. 228; **8**. p. 457.

5) Volkmann, Wied. Ann. **17**. p. 355. 1882.

6) Quincke, Wied. Ann. **2**. p. 157. 1877.

7) Quincke, l. c. p. 176 u. 182.

8) Magie, Wied. Ann. **25**. p. 432. 1885.

lung nicht ersehen. Vielleicht waren die von ihm verwendeten Flüssigkeiten auch nicht ganz rein. Die von Hrn. Magie benutzte Methode, Quecksilber im Vacuum zu destilliren, um es rein zu erhalten, ist unvollkommen, da die fremden Metalle theilweise von den Quecksilberdämpfen mitgeführt werden. Ich hatte daher für meine Messungen das Quecksilber aus reinem Quecksilberoxyd durch Destillation in einer Porzellanretorte hergestellt.

Dass man trotz der entgegengesetzten Ansicht der Herren Bashforth¹⁾ und Volkmann²⁾ bei einiger Uebung sehr wohl im Stande ist, die Höhen von Blasen und Tropfen genau zu messen, beweist die Uebereinstimmung der Resultate verschiedener Beobachter, die in den von mir geleiteten Laboratorien seit Jahren ähnliche Messungen angestellt haben. Freilich muss man die Objecte passend beleuchten durch ein nahezu horizontales Lichtbündel von wenig grösserem Querschnitt, als das Object selbst.

Wenn mir weiter vorgeworfen wird⁴⁾, dass ich bei Bestimmung der capillaren Steighöhe den Einfluss des Meniscus nicht berücksichtigt hätte, so ist das ein Irrthum. Ich ziehe nur vor, das Volumen des Meniscus nach dem Augenmaass zu schätzen, statt es zu berechnen, weil dies schneller geht und ganz genügende Genauigkeit gewährt.

In der Tabelle XI oder bei den Rechnungen über Capillarconstanten der Salzlösungen verschiedener Concentration³⁾ habe ich für reines Wasser, das direct für diesen Zweck aus der Mineralwasserfabrik von Struve und Soltmann (Dr. Th. von Fritzsche) in Frankfurt a. M. bezogen war, $\alpha = 8,415$ oder $8,3$ mg angegeben — also grösser, als nach den directen Messungen an den grössten Luftblasen in einer anderen Sorte destillirten Wassers. Dabei hat mich die Ueberlegung geleitet, dass in dem mit Siegelack gekitteten grossen Glastrog das Wasser nicht so rein sein konnte, als in dem aus geschliffenen Glasplatten bestehenden Stein-

1) Bashforth, An attempt. etc. 4^o. Cambridge. p. 10. 1883.

2) Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 378. 1882.

3) R. Schiff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15. p. 2966. 1882.

4) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 371. 1877.

heil'schen Troge, der nur Luftblasen bis zu 50 mm Durchmesser zu messen gestattet.

Quecksilber und Wasser oder wässrige Salzlösungen sind aber gerade die Flüssigkeiten, bei denen α verhältnissmässig gross und also schwer zu bestimmen ist, weil hier fremde Substanzen am leichtesten einen störenden Einfluss haben können.

Uebrigens gibt auch für andere Flüssigkeiten die Methode der capillaren Steighöhen leicht zu kleine Werthe der Capillarconstante, wenn der Randwinkel nicht 0° ist.

4. Dagegen geben die Methoden, welche mit Wägungen die Capillarconstanten bestimmen, dieselben Resultate, wie die mit flachen Luftblasen.

So hat Sondhauss¹⁾, welcher horizontale Ringe aus dünnem Draht an einer Wage aufhing, die Ringe dann die freie Oberfläche von Wasser oder Quecksilber berühren liess und die Gewichte bestimmt, welche ein Abreissen der Ringe herbeiführten, gefunden:

für Wasser $\alpha = 8$ bis 9,5 mg

für Quecksilber $\alpha = 50$ bis 55 mg,

also Zahlen, welche den von mir an flachen Tropfen oder Blasen bestimmten nahezu gleich sind.

Ebenso fand Wilhelmy²⁾ durch Wägung verticaler, theilweise eingetauchter Glasplatten:

für Wasser $\alpha = 7,945$ mg für Alkohol $\alpha = 2,325$ mg.

Hr. Röntgen³⁾ hat zwar die Richtigkeit dieser Wilhelmy'schen Versuche in Zweifel gezogen. Ich kann aber diesem Urtheil über die Versuche um so weniger zustimmen, als ich persönlich Zeuge von der grossen Gewissenhaftigkeit gewesen bin, mit der sie angestellt worden sind. Die damit bestimmten, zu jener Zeit theilweise noch unbekannten, Capillarconstanten sind auch mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten in Uebereinstimmung.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei diesen

1) Sondhauss, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 289 u. 296. 1878.

2) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119. p. 186 u. 211. 1863.

3) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 3. p. 323. 1878.

Versuchen das Gewicht der an der eingetauchten Platte durch Capillarkräfte gehobenen oder aufgestiegenen Flüssigkeit um so grösser gefunden wurde, je tiefer die Platte in die Flüssigkeit eintauchte und dass der richtige Werth der Capillarconstante einer möglichst wenig eingetauchten Platte entspricht. Schon damals hat Wilhelmy die Erklärung dieser Thatsache durch eine Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche der festen Platte als nicht unbedenklich angesehen¹⁾ und ist nur durch den Tod verhindert worden, die Untersuchung weiter fortzusetzen. Nach unseren jetzigen Kenntnissen ist eine Erklärung durch Oberflächenverdichtung der Flüssigkeit wohl nicht wahrscheinlich. Es erscheint mir nicht unmöglich, dass Wirbelbewegungen, die beim Loslassen der Wage und plötzlichem Senken des Wagebalkens und der eingetauchten festen Platte in der Flüssigkeit entstanden, die Erscheinung hervorgerufen haben können.

5. In bestimmten Fällen kann es vortheilhaft sein, flache Tropfen oder Blasen zu untersuchen, bei denen K und $K-k$ möglichst gross sind, bei denen der Durchmesser nahezu $7,5a$ mm beträgt.²⁾ Bei solchen Tropfen oder Blasen hat eine Aenderung des Durchmessers den geringsten Einfluss auf die Gestalt, und jede durch elastische Nachwirkung oder fremde Substanzen bewirkte Abnahme von K oder $K-k$ lässt mit Sicherheit, ohne Rücksicht auf den Durchmesser, auf eine Aenderung der Capillarconstante α schliessen.

Häufig wird es ja, wenn der Randwinkel 0 ist, wie z. B. bei ätherischen Oelen und Glas, bequemer sein, mit Capillarröhren statt mit flachen Tropfen und Blasen oder mit Wägungen die Capillarconstanten zu bestimmen.

6. Endlich hätte ich noch die Capillarconstante oder Oberflächenspannung α_{12} an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten 1 und 2 zu besprechen. Hr. Worthington³⁾ wirft mir vor, dass ich auch hier die Methode flacher Tropfen und Blasen benutzt hätte, ohne den Einfluss des Durchmessers genügend zu berücksichtigen. In § 5 meiner

1) Wilhelmy, l. c. p. 211.

2) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 356 u. 570. 1877.

3) Worthington, Phil. Mag. 20. p. 52. 1885.

Abhandlung sei zwar ganz richtig angegeben, warum meine Zahlen zu gross wären, ich hätte aber die Grösse der Correction unterschätzt und die Berechnung der genauen Werthe unterlassen.

Das erstere ist wohl wenig wahrscheinlich, da ich oben den Nachweis geführt habe, dass ich für freie Flüssigkeitsoberflächen den Einfluss auch der Grösse nach gekannt habe. Das letztere unterblieb, weil die Constante α_{12} allmählich abnimmt, wenn die zusammengebrachten Flüssigkeiten 1 und 2 längere Zeit in Berührung sind und sich gegenseitig auflösen.¹⁾ Meine Messungen haben aber als erste Versuche auf diesem Gebiete längere Zeit in Anspruch genommen, und die auf unendlich grossen Durchmesser reducirten Werthe von α_{12} , welche Hr. Worthington in seiner neuen Tabelle²⁾ aufführt, sind daher zu klein.

Uebrigens sind in jener Abhandlung noch vier andere Methoden angegeben, α_{12} zu bestimmen, darunter zwei Methoden mit Capillarröhren. Bei dem Gewicht, das sonst auf Versuche mit Capillarröhren gelegt wird, hätte ich wohl erwarten dürfen, diese Versuche mit Bezug auf die gemeinschaftliche Grenze zweier Flüssigkeiten auch erwähnt zu sehen.

Indem für freie Flüssigkeitsoberflächen, ebenso wie für gemeinschaftliche Grenzflächen zweier Flüssigkeiten, die Correctur auf unendlich grossen Durchmesser der Tropfen und Blasen unterblieb, waren die Versuche so angeordnet, dass ich sie vergleichen und die uncorrigirten Zahlen sehr wohl für meine Schlussfolgerungen benutzen konnte, ohne einen merklichen Fehler zu begehen — was auch Hr. Worthington selbst zugibt.³⁾

Heidelberg, den 7. December 1885.

1) Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 18. 1870.

2) Worthington, l. c. p. 66.

3) Worthington, l. c. 66.