17. Neue, nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten; von Leo Grunmach.

[Aus den „Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Aichungs-Commission zu Berlin“ auszugsweise mitgeteilt vom Verfasser.¹⁾]

1. Bei den Capillaritätsuntersuchungen, welche in den letzten beiden Decennien von der Normal-Aichungs-Commission im Anschluss an ihre aräometrischen Fundamentalversuche ausgeführt worden sind, um bei der Feststellung der deutschen Urnormale für Aräometer die von den Capillaritätserscheinungen herührenden Unsicherheiten in aller Strenge zu berücksichtigen, war ausschliesslich die Steighöhenmethode zur Anwendung gekommen, bei welcher die Capillarconstante einer Flüssigkeit bestimmt wird aus der Höhe, bis zu welcher sie in einer Capillarröhre von bekannter Weite ansteigt.

Wegen der erhöhten Bedeutung, welche die sichere Kenntnis der Capillarconstanten in neuerer Zeit infolge der Untersuchungen von van der Waals, von Eötvös, Ramsay und Shields u. a. für die Molecularphysik gewonnen hat, erschien es wünschenswert und wichtig, noch eine zweite Messungsmethode zur Anwendung zu bringen, welche unabhängig von jeder Annahme über die Grösse des Randwinkels und unabhängig von der Natur und der Benetzungsart der Gefässwände überdies auch noch da mit Erfolg anwendbar zu sein schien, wo die Steighöhenmethode fast oder ganz versagt, nämlich, wenn es sich um die Untersuchung zäherer Flüssigkeiten, wie concentrirter Zuckerlösungen, concentrirter Glycerin- oder Schwefelsäuremischungen etc. handelt. Als solche Methode erschien die Capillarwellenmethode besonders geeignet, bei welcher die Capillarconstante einer Flüssigkeit bestimmt wird aus der Wellenlänge der Capillarwellen, die auf der Flüssigkeitsoberfläche durch Schwingungen bekannter

1) L. Grunmach, Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Aichungs-Commission, III. Heft. p. 101—198. Berlin 1902.

Periode erzeugt werden können. Die Mitteilung der Ergebnisse der nach dieser Methode bei der Normal-Aichungs-Commission während der letzten Jahre von mir ausgeführten Untersuchungen soll den Gegenstand des vorliegenden Auszuges bilden.¹⁾

2. Wird eine Chladni'sche Klangscheibe, deren Oberfläche mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, zum Tönen erregt, so zeigt die Flüssigkeit in der Nachbarschaft der Vibrationsmittelpunkte eigentümliche, in ihrer Feinheit von der Tonhöhe abhängige „Kräuselungen“ (crispations), deren Formen und Zustände zuerst von Faraday²⁾ beobachtet und beschrieben worden sind. Diese unter der Wirkung des Moleculardruckes auf Flüssigkeitsoberflächen zu stande kommenden Kräuselungen sind dann später von Scott Russel³⁾ eingehender in ihrem Entstehen, insbesondere auf ruhenden Wasserflächen, die durch einen sanften Wind erregt werden, untersucht und „Capillarwellen“ genannt und in neuerer Zeit durch Hrn. L. Matthiessen⁴⁾ an mehreren Flüssigkeiten nach verschiedenen Erregungsmethoden, unter anderen durch Schwingungen mit feinen Spitzen versehener Stimmgabeln studirt worden.

Lord Kelvin⁵⁾ hat dann gelegentlich einer Untersuchung über den Einfluss des Windes auf Wasserwellen unter der Voraussetzung, dass keine Reibung stattfindet, ausgehend von hydrokinetischen Betrachtungen, für Flüssigkeitswellen, welche in hinreichend weiten und hinreichend tiefen Gefäßen unter

1) Verfasser hat die Methode auch zur Bestimmung der Oberflächenspannung geschmolzener Metalle, sowie condensirter Gase angewendet. L. Grunmach, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 13. 1899; Ann. d. Phys. 3. p. 659. 1900. Vgl. ferner L. Grunmach, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Gesamtsitzung vom 26. Juli 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 367. 1901 und L. Grunmach, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Gesamtsitzung vom 25. Juli 1901; Ann. d. Phys. 6. p. 559. 1901.

2) M. Faraday, Phil. Trans. 1831; Pogg. Ann. 26. p. 193. 1832.

3) Scott Russel, Rep. Brit. Assoc. 7. 1834; 12. 1842.

4) L. Matthiessen, Pogg. Ann. 134. p. 107. 1868; 141. p. 375. 1870.

5) W. Thomson, Phil. Mag. 42. p. 368. 1871. Von der Thomson'schen Entwicklung, welche in einigen an Prof. Tait gerichteten Briefen enthalten ist, habe ich mit Genehmigung von Lord Kelvin in der Originalabhandlung (p. 194—198) eine deutsche Uebersetzung als Anhang gegeben.

der gemeinsamen Wirkung der Schwere und der Oberflächenspannung erzeugt werden können, eine Beziehung abgeleitet zwischen ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit und ihrer Wellenlänge, welche lautet:

$$v^2 = n^2 \lambda^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\alpha}{\sigma}$$

Hierin bedeuten v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in cm/sec, g die Beschleunigung infolge der Schwere in cm/sec², n die Schwingungszahl in der Secunde, λ die Wellenlänge in Centimetern, σ die Dichte und α die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Hieraus erhält man als allgemeine Gleichung für die Oberflächenspannung

$$(1) \quad \alpha = \frac{1}{2\pi} \sigma n^2 \lambda^3 - \frac{g \lambda^2 \sigma}{4\pi^2} \text{ dynen/cm,}$$

bez.

$$\alpha = \frac{1}{2\pi g} \sigma n^2 \lambda^3 - \frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} \text{ gramm/cm.}$$

Um eine Vorstellung von dem Einflusse und der Grösse des von der Schwere herrührenden Correctionsgliedes $\lambda^2 \sigma / 4\pi^2$, welches bei Anwendung von Stimmgabeln sehr hoher Schwingungszahl zu vernachlässigen ist, zu gewinnen, seien einige numerische Werte desselben in g/cm, wie sie sich für die benutzten beiden Stimmgabeln von 157 und 253 Schwingungen pro Secunde für Quecksilber, Wasser und Alkohol ergeben, hier mitgeteilt:

Quecksilber $\sigma = 13,552$	Wasser $\sigma = 0,999$	Alkohol $\sigma = 0,796$
für $\lambda^1) = 0,209 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0150 \text{ g/cm,}$	für $\lambda = 0,272 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0019 \text{ g/cm,}$	für $\lambda = 0,186 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0007 \text{ g/cm,}$
für $\lambda = 0,200 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0137 \text{ g/cm,}$		
für $\lambda = 0,154 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0081 \text{ g/cm,}$		
für $\lambda = 0,143 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0070 \text{ g/cm}$	für $\lambda = 0,193 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0009 \text{ g/cm}$	für $\lambda = 0,138 \text{ cm}$ ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0,0004 \text{ g/cm}$

1) Diese Werte von λ entsprechen den beobachteten Grenzwerten der Wellenlängen.

Da in der Gleichung für die Oberflächenspannung die Schwingungsanzahl in der zweiten und die Wellenlänge in der dritten Potenz vorkommt, so hat eine Unsicherheit in der Bestimmung dieser beiden Grössen eine zweimal bez. dreimal so grosse Unsicherheit in der Bestimmung der Oberflächenspannung zur Folge. Um numerisch den Einfluss festzustellen, welchen die Unsicherheit in der Kenntnis der Schwingungsanzahl bez. der Wellenlänge oder der Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die Genauigkeit der Bestimmung ihrer Oberflächenspannung hat, differentiire man Gleichung (1) der Reihe nach partiell nach n bez. nach λ und nach σ . Man erhält alsdann unter der Annahme, dass die Unsicherheit in der Bestimmung von n eine Schwingung in der Secunde, in der Bestimmung von λ 0,01 mm und in der Bestimmung von σ eine Einheit der dritten Decimale betrage, dass *bei Anwendung einer Stimmgabel von 157 Schwingungen in der Secunde* die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenspannung beeinflusst wird durch

einen Fehler von $\partial n = 1$	bei Quecksilber , um etwa 1,3 Proc.	bei Wasser um etwa 1,3 Proc.
„ „ „ $\partial \lambda = 0,01$ mm	„ „ 1,4 „	„ „ 1,1 „
„ „ „ $\partial \sigma = 0,001$	„ „ 0,01 „	„ „ 0,1 „

und dass *bei Anwendung einer Stimmgabel von 253 Schwingungen in der Secunde* die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenspannung beeinflusst wird durch

einen Fehler von $\partial n = 1$	bei Quecksilber , um etwa 0,8 Proc.	bei Wasser um etwa 0,8 Proc.
„ „ „ $\partial \lambda = 0,01$ mm	„ „ 2,0 „	„ „ 1,5 „
„ „ „ $\partial \sigma = 0,001$	„ „ 0,01 „	„ „ 0,1 „

Man erkennt hieraus, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenspannung vorzugsweise von der Sicherheit abhängig ist, mit welcher die Schwingungsanzahl der erregenden Stimmgabel bekannt ist, und von der Genauigkeit, mit welcher die Wellenlänge der Capillarwellen gemessen werden kann.

3. Die Hauptanforderung, welche man an eine Stimmgabel zur Erzeugung bequem und sicher messbarer Capillarwellen zu stellen hat, ist die, dass ihr Ton ein starker und *möglichst*

lange andauernder ist. Auf die Dauer des Tönens sind aber nicht nur die Natur und die Behandlungsweise des Materials und die Dämpfung der Flüssigkeit, sondern auch Form und Dimensionen der Stimmgabel von grösstem Einflusse. Bei meinen Versuchen kamen zwei von Hrn. Mechaniker Hans Heele aus bestem Dannemora-Gussstahle hergestellte Stimmgabeln zur Verwendung, deren Maassverhältnisse sich nach vielen mit verschiedenen dimensionirten Stimmgabeln ausgeführten Vorversuchen als die günstigsten ergeben hatten.

Bei der einen, mit P. T. R. II. 38 bezeichneten Stimmgabel beträgt die Länge der Zinken 15 cm, die Breite des rechteckigen Querschnittes derselben 1,4 cm und die Dicke 0,7 cm. Der innere Abstand der unteren Zinkenenden beträgt 1,4 cm, der weiteste oben am Sattel 1,9 cm. In die unteren Flächen der Zinken, und zwar genau in die Mitten derselben, sind feine Gewinde gebohrt, in welche die beiden genau gleich langen (1,3 cm), mit Gewinden versehenen Stahlspitzen fest eingeschraubt sind. Sie liegen in einer Ebene, ihr Abstand beträgt abgerundet 2,05 cm. Die Schwingungsanzahl ist von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt und durch die Gleichung gegeben

$$n_t = 253,13 - 0,0025(t - 19,1^\circ) \pm 0,05.$$

Mit ihrem Stiel ist die Stimmgabel in einen starken prismatischen eichenen Halter von quadratischem Querschnitt unverrückbar fest eingeschraubt und wird bei den Versuchen in verticaler Lage in einem Stativ von folgender Form (Fig. 1) befestigt. Eine starke, mittels (in der Figur nicht sichtbarer) Stellschraube nivellirbare Grundplatte trägt zwei solide verticale Säulen, welche durch zwei starke, parallele, in derselben Verticalebene liegende horizontale Querbalken miteinander verbunden sind. In der Mitte dieser Querbalken befinden sich quadratische Oeffnungen, welche genau gleich gross sind und vertical untereinander liegen, sodass durch sie hindurch der quadratisch geformte Stimmgabelhalter mit sanfter Reibung geführt und durch zwei Druckschrauben festgeklemmt werden kann. Eine Feinverstellung der Stimmgabel in verticaler Richtung kann nach Lösen der beiden Druckschrauben und nach Festklemmung des oberen Querstückes *Q* bei *a*

und a_1 mittels des am oberen Ende des Stimmgabelhalters befindlichen Schraubengewindes T bewirkt werden.

Bei der zweiten, grösseren, mit P. T. R. II. 189 bezeichneten Stimmgabel beträgt die Länge der Zinken bis zum Sattel 24 cm, der rechteckige Querschnitt derselben hat 2,6 cm Breite und 1,2 cm Dicke, der innere Abstand der Zinken ist am unteren Ende 0,7 cm, der weiteste am Sattel

Fig. 1.

1,8 cm. Anstatt der Stahlspitzen sind in die unteren Flächen, und zwar wieder in die Mitten derselben, auf das sorgfältigste gearbeitete Platinspitzen eingeschraubt, die in einer Ebene liegen, und deren Abstand 1,8 cm beträgt. Mit ihrem Stiel ist die Gabel wieder in einen sehr starken prismatischen Halter von gleichseitig dreieckigem Querschnitt fest eingeschraubt, welcher in einem dem vorhin beschriebenen ähnlichen, nur bei weitem stärker gebauten Stativ auf- und abbewegt und befestigt werden kann. Die Verticalbewegung

wird mittels Trieb- und Zahnstange bewirkt (vgl. Fig. 3 auf p. 1269). Die Schwingungszahl ist nach Bestimmungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch die Formel gegeben:

$$n_t = 156,94 - 0,016(t - 19) \pm 0,03.$$

4. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten befanden sich in hinreichend tiefen und weiten Gefässen, um störende Einflüsse, welche durch Reflexion der Wellen an den Wänden, sowie durch Reibung an der Bodenfläche hervorgerufen werden könnten, auszuschliessen, und zwar anfänglich in einem cylindrischen Porzellangefässe von 15,5 cm Durchmesser und 4,5 cm Tiefe, welches auf einer starken, durch drei Stellschrauben zu horizontirenden Eisenplatte ruhte, die auf die Grundplatte des Statives aufgesetzt war (vgl. Fig. 1). Im Laufe der Versuche erwies sich indessen diese Aufstellung nicht ausreichend, um fremde störende Erschütterungen der Flüssigkeitsoberfläche auszuschliessen.

Durch die Schwingungen der erregenden Stimmgabel wurden nämlich, wenn auch kleine, so doch merkbare Vibrationen des Stimmgabelstativs und also auch der Grundplatte hervorgerufen, die auch auf die Flüssigkeitsoberfläche störend einwirkten. Zur Beseitigung derselben wurde deshalb bei den späteren Versuchen in der Grundplatte des Stativs ein kreisförmiger Ausschnitt gemacht, durch welchen hindurchragend das Flüssigkeitsgefäss auf einem besonderen dreifussartigen Untersatz ruhte, sodass also Flüssigkeitsgefäss und Stimmgabelstativ, *beide unabhängig voneinander*, fest aufgestellt waren. Um schliesslich aber auch noch von gewissen, die Oberflächenspannung in hohem Maasse beeinflussenden Nachwirkungserscheinungen unabhängig zu werden, welche zuerst von Hrn. Quincke¹⁾ als „elastische Nachwirkung“ bei Flüssigkeitsoberflächen bezeichnet und untersucht worden sind, und die darin bestehen, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten, wenn diese mit der atmosphärischen Luft in Berührung stehen, — vielleicht durch allmähliche Verunreinigung durch dieselbe —

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **160**. p. 568. 1877; ferner Wied. Ann. **52**. p. 4. 1894.

mit der Zeit stark abnimmt, und zwar für verschiedene Flüssigkeiten um verschiedene Beträge, die bis zu 30 Proc. und mehr ansteigen, so ist als Flüssigkeitsgefäß ein Doppeltrichterapparat angewendet worden, welcher es ermöglicht, in jedem beliebigen Zeitmoment eine frische neue Flüssigkeitsoberfläche herzustellen und unmittelbar darauf, sozusagen in statu nascendi, die Oberflächenspannung derselben zu bestimmen.

Die Fig. 2 stellt eine einfache Form des Doppeltrichterapparates ¹⁾ dar, welcher im Laufe der Untersuchungen noch

Fig. 2.

zweckmässige Abänderungen und Verbesserungen erfahren hat. Der Trichter T_1 , dessen oberer Rand eben geschliffen ist, ist mit seinem Halse genau in den Hals eines ihn concentrisch umgebenden weiteren Trichters T_2 eingeschliffen. In den Hals des ersten Trichters ist wieder eingeschliffen der Conus K , welcher den kürzeren Schenkel einer U-förmigen Glasröhre bildet, die nach oben abbiegt und in den Trichter T_3 endigt, von dem sie durch einen Glashahn abgeschlossen werden kann. Der Doppeltrichter ruht auf drei mit Kautschuk überzogenen Nasen eines Dreifusses, welcher mittels der drei Stellschrauben der Grundplatte, auf welcher er ruht, so eingestellt wird, dass der obere Rand des Trichters T_1 genau horizontal steht. Wird nun die zu untersuchende Flüssigkeit aus einem in geeigneter Weise aufgestellten Behälter in den Trichter T_3 geleitet, so ist ersichtlich, dass man mittels des Hahnes in jedem Moment eine frische Oberfläche im Trichter T_1 herstellen kann, während die überfließende Flüssigkeit durch das seitlich am Trichter T_2 angebrachte Abflussrohr abfließt. Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass auf die Reinigung der Flüssig-

1) Das Verfahren, auf diese Weise reine Wasser- und Quecksilberoberflächen herzustellen, ist zuerst von Hrn. W. C. Röntgen, Wied. Ann. 46. p. 152. 1892 angegeben worden.

keitsgefässe die grösste Sorgfalt verwendet wurde. Zu diesem Zwecke wurden sie mit reiner concentrirter Schwefelsäure, welcher etwas Salpetersäure zugesetzt worden war, ausgespült, mit reinem destillirten Wasser abgewaschen, hierauf in destillirtem siedenden Wasser stundenlang erhitzt, auf das sorgfältigste getrocknet und geraume Zeit von der zu unter-

Fig. 3.

suchenden Flüssigkeit durchströmt, bevor mit deren Messungen begonnen ward.

Dieser Doppeltrichterapparat kam ausschliesslich bei den Versuchen mit Quecksilber zur Verwendung. Bei den Messungen der anderen Flüssigkeiten wurde der grössere, in Fig. 3 dargestellte Apparat angewendet, welcher nach demselben Principe construirt ist. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird bei An-

wendung des Pressluftballes D aus der Woolf'schen Flasche F durch das dreimal rechtwinklig gebogene Steigrohr S , welches, wenn es mit Flüssigkeit angefüllt ist, wie ein Heber wirkt, unter Vermittelung zweier federnder Glasspiralen, in die innere trichterförmige Schale T_1 geleitet, deren oberer Rand eben geschliffen ist. Durch die Hähne H_1 und H_2 kann der Zufluss regulirt, bez. abgeschlossen werden, während die über den Rand von T_1 überfließende Flüssigkeit durch das seitlich am Halse des T_1 umschliessenden Trichtergefäßes T_2 angeschmolzene Abflussrohr R abfließt. Der Doppeltrichter ruht wieder auf einem starken Dreifusse, der mittels seiner auf Gummiplatten stehenden drei Stellschrauben so eingestellt wird, dass der obere eben geschliffene Rand von T_1 genau horizontal steht.

5. Bei der Genauigkeit, mit welcher die Schwingungszahlen der Stimmgabeln bestimmt sind, hängt die Genauigkeit der ganzen Messungsmethode, wie aus der auf p. 1264 durchgeführten Discussion der Fehlerquellen ersichtlich ist, fast ausschliesslich von der Sicherheit und Genauigkeit ab, mit welcher die Wellenlängen der Capillarwellen gemessen werden können.

Im Verlauf der Versuche ist das zur Messung der Wellenlängen dienende Ablesemikroskop mit mehrfachen Verbesserungen und Justirungsvorrichtungen versehen worden und hat schliesslich die durch Fig. 4 dargestellte, nach meinen Angaben von der Firma Schmidt & Hänsch ausgeführte Form gewonnen, in der es als Universalinstrument, als Ablesemikroskop oder -Fernrohr und als Kathetometer verwendet werden kann. Nach Lösen der Druckschraube D kann der das Messinstrument tragende Schlitten S längs der verticalen Säule auf- und abbewegt und in jeder Höhe durch sie festgeklemt werden. Das Schraubenpaar V_1 und V_2 vermittelt die gröbere und mikrometrische Drehung um die Verticalaxe, das Schraubenpaar H_1 und H_2 um die horizontale Axe; die Neigung gegen letztere kann durch eine Alhidade an dem getheilten Quadranten Q abgelesen werden. Da die verticale Säule eine feine Millimerterteilung enthält, und der Schlitten S mit einem Nonius versehen ist, kann das Instrument

auch als Kathetometer benutzt werden. Unmittelbar hinter dem Oculare befindet sich der Mikrometerschlitten M , der

Fig. 4.

zwei in derselben Ebene liegende Fadenkreuzpaare enthält, welche einzeln durch besondere Schrauben T_1 und T_2 relativ

gegeneinander bewegt und in einer beliebigen Entfernung, die im Maximum dem Abstände (2,05 cm) der beiden Stimmgabelspitzen entspricht, eingestellt werden können. Unabhängig von diesen Fadenkreuzpaaren lässt sich in einer zu ihrer Ebene parallelen und von ihr um die Fadendicke entfernten Ebene ein (dritter) verticaler Spinnewebfaden mittels der feinen Mikrometerschraube *A* bewegen, welche an ihrem Ende mit einer in 100 Teile geteilten Messtrommel versehen ist. Mittels der Schraube *B* wird das Ablesemikroskop auf die richtige Sehweite eingestellt. Das Ocular *O* kann durch eine Abbe'sche Autocollimationsvorrichtung ersetzt werden, welche es ermöglicht, die optische Axe des Mikrometermikroskops senkrecht zur Stimmgabelaxe und zu der durch die beiden Stimmgabelspitzen bestimmten Ebene zu stellen. Zu diesem Zwecke wird ein geeignet gefasster Planspiegel unten an den Stimmgabelzinken derart befestigt, dass seine Spiegelfläche sanft gegen die Stimmgabelspitzen drückt und, ähnlich wie beim Gauss'schen Oculare, das Coincidiren des seitlich beleuchteten Fadensystems mit dem vom Planspiegel reflectirten Bilde desselben bewirkt.

Beleuchtet wurde die Flüssigkeitsoberfläche in folgender Weise: Hinter dem Stimmgabelstative befand sich in einem besonderen Stative verstellbar ein schwarzer Metallschirm, in und um dessen Mitte sich eine kreisförmige Scheibe drehen lässt. Diese ist diametral durchschnitten, und ihre eine Hälfte lässt sich mittels eines Knopfes schieberartig parallel zur Schnittlinie verschieben, sodass ein mehr oder weniger breiter, während der Beobachtungen vertical gestellter Spalt gebildet werden kann, welcher durch eine hinter ihm befindliche Lichtquelle — Naphtalingasflamme oder elektrische Glühlampe oder Auer'sche Gasglühlichtlampe — nebst Beleuchtungslinse beleuchtet ward. Um — für die Messung des Abstandes der Stimmgabelspitzen — diffuses Licht zu erhalten, wurde vor dem Spalt eine dünne mattgeschliffene Glasplatte oder ein Schirm von transparentem Papier angebracht. Die optische Axe des Ablesemikroskops, die Stimmgabelaxe und der Spalt liegen in einer und derselben Verticalebene, und zwar befinden sich Lichtquelle, Beleuchtungslinse und Spalt in solcher Entfernung und Höhe hinter dem Flüssigkeitsgefäße, dass das

von der Flüssigkeitsoberfläche reflectirte Spaltbild genau in der Mitte des Gesichtsfeldes des passend geneigten Mikrometermikroskops erscheint.

6. Zur Ausführung der eigentlichen Messungen verfährt man nun in folgender Weise: Nachdem Ablesemikroskop, Stimmgabelstativ und Spalt vertical gestellt und deren Axen, wie vorhin angegeben, in eine und dieselbe Verticalebene gebracht sind, wird das Ablesemikroskop auf solche Sehweite eingestellt, dass sowohl die Stimmgabelspitzen, wenn sie bis zur Be-

Fig. 5.

rührung mit der Flüssigkeitsoberfläche gesenkt sind, bei diffuser Beleuchtung scharf in der Mitte des Gesichtsfeldes erscheinen, als auch die Capillarwellen, welche auftreten, wenn die Stimmgabel mit ihren Spitzen 1—2 mm tief in die Flüssigkeit getaucht, fest eingespannt und hierauf zum Tönen erregt wird. Die Erregung der Stimmgabel erfolgte durch Anschlagen der unteren Zinkenenden mittels eines Kork- oder Gummihammers. Sobald sich die Interferenzwellen scharf ausgebildet haben, werden die Kreuzungspunkte der durch die beiden Schrauben T_1 und T_2 zu bewegendes Fadenkreuzpaare des Ablesemikroskops auf die in der Axe der Hyperbeln liegenden Punkte a und b zweier symmetrisch zur Mittellinie oo liegenden Interferenzcurven (Fig. 5) eingestellt, hierauf die Anzahl der

zwischen a und b liegenden Intervalle mittels des durch die Messschraube A zu bewegendem Verticalfadens abgezählt und dann die Entfernung $\overline{ab}$ gemessen durch die Differenz der beiden Ablesungen, die man an der Trommel der Messschraube erhält, einmal, wenn der Verticalfaden auf a und dann, wenn er auf b eingestellt wird. Diese Ablesung kann — und darin liegt der Vorzug dieser Messanordnung — in aller Ruhe ausgeführt werden, auch wenn die Schwingungen der Gabel und also auch die Capillarwellen erloschen sind, da die Punkte a und b fixirt sind. Man erhält auf diese Weise die Entfernung $\overline{ab}$ ausgedrückt in Teilen der Messschraube. Zur Reduction derselben auf Millimeter wird mit derselben vor und nach jeder Wellenlängenmessung die Entfernung der Stimmgabelspitzen, während sie die Flüssigkeitsoberfläche berühren, gemessen und diese Entfernung andererseits mittels eines Horizontalcomparators bestimmt. Denn da die Mikrometerschraube am Ocular liegt, ändert sich ihr Schraubenwert mit ihrer Entfernung vom Messobject und muss daher bei jeder Messungsreihe besonders auf die angegebene Art bestimmt werden.

Da die hyperbolischen Interferenzcurven nur in ihrer Axe, d. i. in der Verbindungslinie der beiden Erregungscentren, äquidistant sind, so müssen die Einstellungen genau in dieser Linie erfolgen. Da ferner in nächster Umgebung der Erregungscentren die Wellenlängen der Interferenzwellen der Theorie nach länger sind, als in einiger Entfernung von denselben, so darf man nicht die in unmittelbarer Nähe der Stimmgabelspitzen, sondern erst die in einiger Entfernung von denselben sich ausbildenden Curven zum Gegenstande der Messung machen, zumal auch infolge störender Strömungen, welche von den Spitzen aus in der Richtung der Wellenbewegung auftreten können, die Knotenlinien in nächster Nähe der Spitzen stets mehr oder weniger unscharf erscheinen.

7. Der Untersuchung unterworfen worden sind: *Quecksilber*, welches im Vacuum destillirt worden war, *destillirtes Wasser*, und zwar sowohl käuflich bezogenes wie solches, welches kurz vor den Versuchen in einer silbernen, innen stark vergoldeten Destillationsblase destillirt worden war, ferner *absoluter Alkohol*, *wässerige Zuckerlösungen* verschiedener Concentration, welche

aus chemisch reinem Rohrzucker und destillirtem Wasser hergestellt und hernach unter Erwärmung von der absorbirten Luft mittels einer Wasserstrahlluftpumpe möglichst vollständig befreit worden waren, *russisches Leuchtöl* und *amerikanisches Mineralöl* und endlich *wässrige Schwefelsäuremischungen* verschiedener Concentration, welche aus chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser in grossen Mengen bei möglichst geringer Wärmeentwicklung hergestellt worden waren. Die Dichten der Flüssigkeiten wurden vor und nach den Versuchen auf das sorgfältigste aräometrisch bestimmt. Während jeder Beobachtungsreihe wurden mehrere Temperaturbestimmungen an zwei in gleicher Höhe mit der Flüssigkeitsoberfläche befindlichen, in 0,1° C. getheilten Quecksilberthermometern ausgeführt.

Die gesamten Beobachtungen sind der Versuchsanordnung gemäss in zwei Hauptgruppen zu teilen:

Die *erste*, bei weitem umfangreichere Hauptgruppe umfasst die während der Jahre 1896—1900 an Quecksilber, Wasser, absolutem Alkohol, Leuchtöl, Mineralöl, wässrigen Zuckerlösungen und verdünnter Schwefelsäure verschiedener Concentration gemachten Beobachtungen.

Bei diesen Versuchen, die im grossen auf constanter Temperatur zu erhaltenden Comparatorsaal des alten Dienstgebäudes der Normal-Aichungs-Commission ausgeführt worden sind, diente zur Aufnahme der Flüssigkeiten die einfache cylindrische Porzellanschale (vgl. Fig. 1, p. 1266), in welche die zu untersuchende Flüssigkeit entweder hineinfltrirt, wie z. B. Quecksilber, oder direct aus den zur Aufbewahrung dienenden Flaschen hineingegossen wurde, sodass die Flüssigkeitsoberfläche eine verhältnismässig lange Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung war, bevor mit den Messungen begonnen werden konnte. Die ganze Versuchsanordnung befand sich auf einer grossen starken Eichenholzplatte, die mit starken Eisenzwingen auf einer Eisenplatte festgeklammert war, die ihrerseits in den östlichen isolirten Pfeiler des Comparatorsaales eingegypst war. Wenn auch diese Versuche für einige Flüssigkeiten trotz aller Mühe und Sorgfalt, die darauf verwendet wurde, sie und ihr Aufnahmegefäss rein zu erhalten, insofern nicht ganz zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, als sie für Quecksilber

wegen der „elastischen Nachwirkung“ seiner Oberfläche zu kleine Werte der Capillarconstante ergaben, und bei Zuckerlösungen und besonders bei verdünnter Schwefelsäure je nach dem Grade der Reinheit der umgebenden Luft grössere Abweichungen in den einzelnen Beobachtungsreihen zu Tage traten, so sind dieselben in der Originalabhandlung¹⁾ doch in extenso mitgeteilt worden, einmal um zu zeigen, was sich bei dieser Versuchsanordnung erreichen lässt, und dann im Gegensatze dazu die Vorzüge der bei der zweiten Hauptgruppe von Beobachtungen angewendeten Versuchsanordnung erkennen zu lassen.

Die *zweite Hauptgruppe* umfasst die im Jahre 1901 ausgeführten Beobachtungen, bei welchen sich die Versuchsanordnung auf einer starken, durch eiserne Streben getragenen Wandconsole im westlichen Eckzimmer der oberen Etage des neuen Dienstgebäudes der Normal-Aichungs-Commission befand. Bezüglich der Stabilität ist zwar diese Aufstellung nicht so günstig, wie die im Comparatorsaale; von wesentlicher Bedeutung ist aber die Anwendung der auf p. 1268 bis 1270 beschriebenen Doppeltrichterapparate, welche es ermöglichen, in jedem Zeitmoment eine reine frische Flüssigkeitsoberfläche zur Bestimmung der Capillarconstante herzustellen und bei nicht zu leicht beweglichen Flüssigkeiten, wie z. B. bei Wasser und bei verdünnter Schwefelsäure die Beobachtungen sogar *bei beständig sich erneuernder* Oberfläche auszuführen, d. h. also an Oberflächen zu beobachten, wie sie reiner und frischer nicht hergestellt werden können. Versuche mit dieser Anordnung sind bereits für Quecksilber, Wasser, Alkohol und verdünnte Schwefelsäure verschiedener Concentration ausgeführt worden und werden auch auf die anderen Flüssigkeiten ausgedehnt werden.

Die Versuche an *Quecksilber* beziehen sich nicht nur auf sorgfältigst gereinigtes, im Vacuum destillirtes und von Luft möglichst abgeschlossen frisches Quecksilber, sondern auch aus rein praktischen Gründen auf solches Quecksilber, welches mehr oder weniger lange Zeit offen an der Luft gestanden hat. Es ist bereits vorhin darauf hingewiesen worden,

1) L. Grunmach, l. c. p. 125—139, p. 167—182.

wie schnell und stark der Wert der Capillarconstante von Quecksilber, das mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist, mit der Zeit abnimmt. Hr. Quincke, der zuerst diese zeitliche Abnahme beobachtet und experimentell bestimmt hat, giebt an, dass sie 5—10 Proc. des ursprünglichen Wertes betragen könne, während sich aus den vorliegenden systematisch angestellten Messungen für sie, auch wenn das Quecksilber vor gröberer Verunreinigung, wie Staub etc. geschützt ist, ein noch beträchtlich höherer Wert ergibt. Nun arbeitet man aber in der physikalischen Praxis, z. B. bei barometrischen Vergleichen oder manometrischen Untersuchungen fast niemals mit ganz frisch ausgebildeten Quecksilberoberflächen, sondern in der Regel mit solchen, welche längere oder kürzere Zeit mit der atmosphärischen Luft oder mit anderen Gasen oder Dämpfen in Berührung sind. Deshalb erschien es wünschenswert, durch messende Versuche festzustellen, ob sich der Wert der Oberflächenspannung von Quecksilber, welches vor gröberer Verunreinigung zwar geschützt, aber direct längere Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, einem constanten Grenzwerte nähert, welcher bei manometrischen Messungen z. B. zu Grunde zu legen wäre, um die Capillardepression des Quecksilbers in Rechnung zu ziehen. In den betreffenden Beobachtungsreihen ist daher stets vermerkt, ob und wann das dem Versuch unterworfenen Quecksilber frisch gereinigt war, und wie lange es offen an der Luft gestanden hatte. Eine natürliche Grenze wird solcher Dauerbeobachtung allerdings dadurch gesteckt, dass schliesslich die Quecksilberoberfläche mit der Zeit doch zu stark verunreinigt wird; die Interferenzcurven werden dann verzerrt; anstatt festzustehen, scheinen sie zu wandern und sind nicht mehr geeignet, als Object für feinere Messungen zu dienen.

8. Es sind mehrere unabhängige und umfangreiche Reihen von Beobachtungen an den verschiedenen Flüssigkeiten ausgeführt worden.¹⁾ Hier sollen nur die Ergebnisse der einzelnen Beobachtungsreihen für Quecksilber, Wasser und Alkohol und die Schlussergebnisse für die anderen Flüssigkeiten mitgeteilt werden:

1) Dieselben sind in der Originalabhandlung in extenso mitgeteilt.

a) Quecksilber.

Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit Stimmgabel P.T.R.II.38.
(Das Quecksilber befand sich bei diesen Messungen in der cylindrischen
Porzellanschale von 15,5 cm Durchmesser.)

Datum	Temp. in ° C.	Oberflächen- spannung in g/cm. ¹)	Bemerkungen über die Behandlung und Beschaffenheit des Quecksilbers
11. IX. 1896	16,0	0,3789	Vorversuch mit durch Filtriren ge- reinigtem Quecksilber.
22. IX.	16,0	0,4135 *)	Das Quecksilber war Tags zuvor destillirt worden.
29. IX.	16,0	0,3803	Dasselbe Quecksilber filtrirt.
29. IX.	16,0	0,3789	
2. X.	14,86	0,3600	Quecksilber war in Schale geblieben, vor den Messungen filtrirt.
6. X.	15,09	0,3668	Quecksilber war in Schale geblieben, vor den Messungen filtrirt.
9. X.	15,03	0,4091 *)	Quecksilber Tags zuvor destillirt.
6. XI.	10,60	0,3735	Dasselbe Quecksilber war in ver- schlossener Flasche geblieben und wurde vor den Messungen filtrirt.
10. XI.	15,05	0,3810	Dasselbe Quecksilber war in ver- schlossener Flasche geblieben und wurde vor den Messungen filtrirt.
13. XI.	16,35	0,3816	Dasselbe Quecksilber war in ver- schlossener Flasche geblieben und wurde vor den Messungen filtrirt.
17. XI.	20,14	0,3941 *)	Frisch destillirtes Quecksilber, vor den Messungen filtrirt.
20. XI.	16,78	0,3830	Dasselbe Quecksilber war in ver- schlossener Flasche geblieben und wurde vor den Messungen filtrirt.
8. XII.	8,33	0,3799	Dasselbe Quecksilber war in ver- schlossener Flasche geblieben und wurde vor den Messungen filtrirt.
11. XII.	8,65	0,3808	Dasselbe Quecksilber war in ver- schlossener Flasche geblieben und wurde vor den Messungen filtrirt.
15. XII.	8,45	0,3567	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, nicht filtrirt.
18. XII.	22,39	0,3678	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, wurde aber vor den Messungen filtrirt.
5. II. 1897	6,27	0,4024 *)	Quecksilber war durch mehrfache Filtration gereinigt worden.
9. II.	7,59	0,3749	Dasselbe Quecksilber vor den Mes- sungen filtrirt.
12. II.	6,17	0,3779	
16. II.	14,80	0,3893	
23. II.	22,16	0,3837	
26. II.	20,91	0,3838	

*) Mittel = 0,4049 bei im Mittel 14,4° C.

1) Die Zahlen dieser Columnne sind stets Mittelwerte aus einer
grösseren Reihe von Einzelbeobachtungen (10 bis 20).

Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe mit Stimmgabel

P. T. R. II. 38.

(Das Quecksilber befindet sich bei den Messungen wieder in der cylindrischen Porzellanschale.)

Datum	Temp. in °C.	Oberflächen- spannung in g/cm	Bemerkungen über die Behandlung und Beschaffenheit des Quecksilbers
14. XII. 1897	18,62	0,3911	Das Quecksilber war Tags zuvor im Vacuum destillirt worden.
17. XII.	18,64	0,3838	Dasselbe Quecksilber in Flasche aufbewahrt, vor den Versuchen in Schale hineinfltrirt.
21. XII.	18,54	0,3456	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, vor den Messungen nicht fltrirt.
4. I. 1898	18,17	0,3627	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, vor den Messungen aber fltrirt.
7. I.	18,57	0,3511	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, vor den Messungen nicht fltrirt.
11. I.	18,12	0,3456	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, vor den Messungen nicht fltrirt.
18. I.	14,61	0,3475	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, vor den Messungen fltrirt.
28. I.	14,90	0,3563	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, vor den Messungen fltrirt.
28. I.	14,90	0,3454	1 Stunde später; das Quecksilber war unverdeckt in Schale geblieben.
4. II.	14,70	0,3428	Quecksilber war verdeckt in Schale geblieben, nicht fltrirt; mittels eines reinen Glasstreifens wurde die Schicht unter den Spitzen fortgefgt.
4. II.	14,70	0,3288	2 Stund. später, während welcher Zeit das Quecksilber unbedeckt stand.
8. II.	17,47	0,3362	Wie bei der vorigen Messung.
8. II.	16,47	0,3282	2 Stund. später, während welcher Zeit das Quecksilber unbedeckt stand.
11. II.	16,37	0,3465	Quecksilber war in der Schale geblieben, vor den Messungen fltrirt.
11. II.	16,37	0,3362	1½ Std. später, während welcher Zeit das Quecksilber unbedeckt stand.
15. II.	29,53	0,3381	Quecksilber war wieder in Schale geblieben, vor den Messungen fltrirt.
15. II.	29,35	0,3288	1½ Std. später, während welcher Zeit das Quecksilber unbedeckt stand. Die Versuche werden abgebrochen, weil die Interferenzcurven schon etwas verzerrt erscheinen und nicht mehr feststehen, sondern zu wandern scheinen.

**Ergebnisse der neuen Versuche mit Quecksilber bei Anwendung
des Doppeltrichterapparates.**

A. Versuche mit Stimmgabel P. T. R. II. 189.

Temperatur $t = 18,7^\circ \text{C}$.

Oberflächenspannung in g/cm.

Unmittelbar ¹⁾	1—3 Min.	15—30 Min.
nach Herstellung einer frischen Oberfläche		
0,4706	0,4388	0,4193
0,4575	0,4378	0,4199
0,4721	0,4336	—
0,4647	0,4336	—
0,4739	0,4362	—
Mittel: 0,4676	0,4360	0,4196

B. Versuche mit Stimmgabel P. T. R. II. 38.

Temperatur $t = 17,5$ bis $19,5^\circ \text{C}$.

Oberflächenspannung in g/cm

Unmittelbar	$\frac{1}{2}$ —1 Min.	2 Min.	5 Min.	30—60 Min.
nach Herstellung einer frischen Oberfläche				
0,5067	0,4951	0,4731	0,4622	0,4190
0,4929	0,4812	0,4688	0,4555	0,4168
—	—	—	0,4458	0,4118
—	—	—	0,4366	0,4029
—	—	—	0,4413	—
—	—	—	0,4576	—
—	—	—	0,4301	—
Mittel: 0,4998	0,4881	0,4709	0,4470	0,4126

1) Wie indessen bei den Originalbeobachtungen (L. Grunmach, l. c. p. 140) erwähnt worden ist, verfloss infolge der nicht absolut stabilen Aufstellung nach Herstellung der frischen Oberfläche eine gewisse, wenn auch kleine Zeit, bevor mit den Messungen begonnen werden konnte. Es zeigt sich deshalb schon eine zeitliche Abnahme des Wertes der Oberflächenspannung im Vergleich mit dem bei den folgenden Versuchsreihen erhaltenen Hauptmittelwerte. Eine weitere Ursache für den kleineren Wert dürfte vielleicht auch darin zu suchen sein, dass wegen der grösseren Oberfläche der Platinspitzen der Stimmgabel P. T. R. II. 189 (gegenüber der der Stahlspitzen von P. T. R. II. 38) auf ihnen eine entsprechend grössere Luftschicht durch Adsorption haftet, durch welche beim Eintauchen der Spitzen ins Quecksilber die Oberflächenspannung desselben vermindert wird.

b) Destillirtes Wasser.

Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit Stimmgabel

P. T. R. II. 38.

(Das destillierte Wasser befindet sich bei den Messungen in der cylindrischen Porzellanschale.)

Datum	Temperatur in ° C.	Oberflächen- spannung in g/cm	Bemerkungen über Behand- lung und Beschaffenheit des destillirten Wassers
5. III. 1897	18,32	0,0801	Das destillierte Wasser war käufllich bezogen.
12. III.	17,15	0,0783	
16. III.	16,82	0,0824	
30. III.	18,54	0,0815	
2. IV.	18,47	0,0825	
9. IV.	17,72	0,0824	Das Wasser war aus käuf- lichem destillirten Wasser kurz vor der Messungsreihe in einer silbernen, innen stark vergoldeten Destillationsblase destillirt worden.
28. IV.	18,67	0,0789	
30. IV.	15,98	0,0716	
7. V.	15,03	0,0837	
11. V.	14,19	0,0778	
21. V.	14,82	0,0815	
Mittel: 16,9		0,0796	

Ergebnisse der Versuche mit dem Doppeltrichterapparat und der Stimmgabel P. T. R. II. 198.

Datum	Temp. in ° C.	Dichte	Oberflächen- spannung in g/cm	Bemerkungen über die Her- stellung und Beschaffenheit des Wassers und über die Beobachtungsart
10. V. 1901	17,92	0,9986	0,0781	Das destillierte Wasser war aus käuflichem destillirten Wasser Tags zuvor in einer silbernen, innen stark ver- goldeten Destillationsblase destillirt und in einer ver- schlossenen Flasche aufbe- wahrt worden. Während der Messungen durchfließt das Wasser beständig in schwa- chem Strome den Trichter- apparat, sodass bei beständig sich erneuernder Oberfläche beobachtet wird
13. V.	18,22	0,9986	0,0766	
14. V.	19,00	0,9984	0,0768	
15. V.	20,15	0,9982	0,0770	
17. V.	20,19	0,9982	0,0748	
Mittel: 19,1		0,9984	0,0767	

c) Absoluter Alkohol.

Ergebnisse der ersten drei Versuchsreihen mit Stimmgabel
P. T. R. II. 38.

(Der absolute Alkohol befindet sich bei diesen Messungen in derselben
cylindrischen Porzellanschale.)

Datum	Temperatur in ° C.	Oberflächen- spannung in g/cm	Bemerkungen über Behand- lung und Beschaffenheit des absoluten Alkohols
25. V. 1897	14,58	0,0266	Der absolute Alkohol ($\sigma_{15/4}$ = 0,7938) war häufig längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gewesen und deshalb wohl nicht mehr ganz wasserfrei.
28. V.	14,78	0,0279	
8. VI.	17,74	0,0248	
11. VI.	17,20	0,0254	
15. VI.	17,77	0,0265	
18. VI.	17,86	0,0294	
22. VI.	17,25	0,0252	
Mittel:	16,7	0,0265	
6. VII. 1897	19,10	0,0211	Frisch als chemisch reiner absoluter Alkohol von der Firma C. A. F. Kahlbaum in vollständig gefülltem und luftdicht abgeschlossenen Ballon bezogen; letzterer wird behufs Füllung der Schale nur für <i>sehr kurze Zeit</i> geöffnet.
9. VII.	18,52	0,0215	
13. VII.	18,13	0,0216	
16. VII.	18,13	0,0209	
23. VII.	18,35	0,0216	
Mittel:	18,4	0,0213	
13. IV. 1898	21,02	0,0255	Der Alkohol ist dem bei den vorhergehenden Messungen erwähnten Ballon entnommen worden. Letzterer war seitdem mehrfach geöffnet worden, sodass der Alkohol häufig längere Zeit hindurch mit der atmosphärischen Luft in Berührung war und deshalb nicht mehr als wasserfrei angesehen werden kann. Seine wahre Stärke beträgt etwa 99,4%.
15. IV.	16,98	0,0261	
19. IV.	17,47	0,0268	
19. IV.	17,47	0,0274	
26. IV.	21,14	0,0276	
Mittel:	18,8	0,0267	
Hauptmittel aus 1) und 3): 0,0266 bei 17,7° C.			

Absoluter Alkohol.

Ergebnisse der Versuche mit dem Doppeltrichterapparat
und der Stimmgabel P. T. R. II. 189.

Datum	Temp. in °C.	Dichte $\sigma_{4/4}$	Oberflächen- spannung in g/cm	Bemerkungen über die Be- schaffenheit des Alkohols und über die Beobachtungsart
9. VII. 1901	22,60	0,7890	0,0187	Der Alkohol war als chemisch reiner absoluter Alkohol von der Firma C. A. F. Kahl- baum bezogen und einer Flasche, welche noch nicht geöffnet worden war, ent- nommen worden. Er kann als wasserfrei angesehen wer- den. Während der Messungen fließt beständig der Alkohol durch den Trichterapparat, sodass also bei beständig sich erneuernder Oberfläche beob- achtet wird. Nur während der Einstellung wird auf ganz kurze Zeit der eine der den Zufluss regulirenden Hähne geschlossen.
12. VII.	23,70	0,7881	0,0194	
16. VII.	23,70	0,7881	0,0195	
5. VIII.	22,00	0,7895	0,0197	
6. VIII.	22,10	0,7894	0,0191	
Mittel: 22,8 0,7888 0,0193				

Wegen der Beobachtungsreihen der anderen Flüssigkeiten muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Als Schlussergebnis folgt aus den daselbst mitgetheilten Versuchen:

1. Für *reines Quecksilber, und zwar unmittelbar nach Herstellung einer frischen Oberfläche bei ca. 18° C. für die Oberflächenspannung der Wert 0,50 g/cm*, welcher aber sofort, wenn das Quecksilber mit der Luft in Berührung bleibt, herabsinkt und von Minute zu Minute kleiner wird, um sich nach etwa 15—30 Min. dem längere Zeit constant bleibenden Werte 0,41 bis 0,40 zu nähern. Für Quecksilber, welches, vor Staub und gröberer Verunreinigung geschützt, in grösserer freier Oberfläche Tage lang mit der atmosphärischen Luft in Berührung bleibt, sinkt der Wert bis auf etwa 0,33, also fast um 34 Proc. des Maximalwertes.

2. Für *reines destillirtes Wasser, und zwar für eine ganz frische (beständig sich erneuernde) Oberfläche beträgt die Oberflächenspannung bei 17° C. 0,077 g/cm*.

3. Für *chemisch reinen absoluten Alkohol*, welcher von *atmosphärischer Luft abgeschlossen gewesen*, beträgt die *Oberflächenspannung für eine ganz frische, beständig sich erneuernde Oberfläche* 0,019₃ bei 22,8° C. (Dichte 0,788₈), für absoluten Alkohol, dessen freie Oberfläche etwa 1/2 Stunde lang mit der atmosphärischen Luft in Berührung bleibt, 0,021₃ bei 18,4° C. und für absoluten Alkohol, der häufiger und längere Zeit mit der Luft in Berührung war und deshalb nicht mehr (wenn auch aräometrisch nicht nachweisbar) als wasserfrei angesehen werden kann, 0,026₆ bei 17,7° C. Das stete Anwachsen der Zahl deutet darauf hin, dass der Alkohol durch Absorption der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Feuchtigkeit allmählich an der Oberfläche wasserreicher wird.

4. Für *verdünnte Schwefelsäure* ergibt sich folgende Tabelle:

Procent	Dichte	Halbe specifische Cohäsion	Oberflächen- spannung in g/cm	Temperatur
10	1,067	0,0723	0,0771	19,0
20	1,140	0,0687	0,0783	21,8
30	1,217	0,0650	0,0791	21,9
40	1,306	0,0615	0,0803	19,4
50	1,392 ₄	0,0597	0,0832	20,7

5. Für *russisches Leuchtöl* bei 15,3° C. (Dichte 0,821) beträgt die Oberflächenspannung 0,031 g/cm.

6. Für *amerikanisches Mineralöl* bei 15,4° C. (Dichte 0,756) beträgt die Oberflächenspannung 0,030 g/cm.

Die für wässrige Zuckerlösungen erhaltenen, in der Originalabhandlung mitgeteilten Werte sollen noch nicht als endgültige angesehen werden, da diese Flüssigkeiten bisher nur in dem einfachen Gefäße, welches die Herstellung einer reinen Oberfläche nicht genügend sicherte, untersucht worden sind und erst noch bei Anwendung des Doppeltrichterapparates untersucht werden sollen. Auch die Bestimmung der Temperaturcoefficienten der Oberflächenspannung der vorher aufgeführten Flüssigkeiten soll noch einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben. Der hauptsächliche Wert unserer Untersuchungsmethode besteht, wie nochmals besonders hervor-gehoben sei, darin, dass sie es ermöglicht, in jedem Zeit-

momente eine reine, absolut frische Oberfläche herzustellen und bei beständig sich erneuernder Oberfläche zu beobachten und deshalb vollständig unabhängig zu werden von dem zeitlichen Einflusse der Luft auf die Oberflächenspannung. Geradezu unentbehrlich ist sie für die Untersuchung von Flüssigkeiten, welche Wasser stark absorbiren, wie z. B. Schwefelsäure oder absoluter Alkohol, Schwefeläther etc.

Der einzige Einwand, der gegen die Methode erhoben werden, die einzige Fehlerquelle, die sie beeinflussen könnte, besteht darin, dass ein fremder, der Luft ausgesetzter Körper, nämlich die Stimmgabelspitzen, welche durch Adsorption mit einer Lufthaut von grösserer oder geringerer Dicke behaftet sind, in die Flüssigkeit getaucht werden und deren Oberflächenspannung verändern können. So beschreibt Hr. Fridtjof Nansen¹⁾ eine Reihe von exacten Versuchen, die er gelegentlich seiner Polarexpedition bei Untersuchungen über die Dichte des Meerwassers ausgeführt hat, aus denen hervorgeht, dass die Oberflächenspannung des Wassers beim Eintauchen von festen Körpern eine Aenderung erfährt, und zwar vergrössert wird, wenn ein trockener Körper eingetaucht wird, weil dieser die vorhandene Wasserhaut an sich zieht und die Ausbildung einer neuen Haut bewirkt, dagegen verkleinert wird, wenn ein feuchter Körper eingetaucht wird, weil die auf ihm befindliche Flüssigkeitsschicht sich dann auf der Wasseroberfläche ausbreitet. Von Einfluss dürfte deshalb auch der Feuchtigkeitsgehalt der Luft sein, dessen ständige Beobachtung sich überhaupt bei Capillaritätsbestimmungen empfiehlt. Auch von dieser kleinen Fehlerquelle würde man frei werden, und die Methode würde eine ideale werden, wenn es gelänge, ohne jede Vermittelung schwingender Spitzen, sondern nur auf dem Wege einfacher Resonanz sicher messbare Capillarwellen auf Flüssigkeitsoberflächen zu erzeugen. Versuche nach dieser Richtung sind auch bereits in Angriff genommen.

1) Fridtjof Nansen, On hydrometers and the surface tension of liquids. Leipzig 1900.