

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXLIII.

I. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen;
 von Dr. Carl Marangoni.

Prof. d. Physik am K. Liceo Dante in Florenz.

Erster Theil.

Im Jahre 1865 stellte ich über die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen viele Untersuchungen an, und veröffentlichte deren Resultate noch in demselben Jahr in einer Brochüre ¹⁾. In diesen »Annalen« fand ich eine Abhandlung Herrn Lüdgtge's über denselben Gegenstand ²⁾, und später in der Zeitschrift »*Les Mondes* ³⁾« einen Auszug einer Arbeit des Hrn. Mensbrugge, welcher dieselben Untersuchungen und Theorien, die er schon früher in den »*Mémoires de l'Académie de Bruxelles*« Bd. XXXIV, veröffentlicht hatte, für sich in Anspruch nimmt. Da nun in diesen beiden Arbeiten dieselben Theorien und Thatsachen behandelt werden, welche ich vor einigen Jahren entdeckt habe, so hielt ich es für nöthig einen Auszug jener meiner Untersuchungen, in irgend einer physikalischen Zeitschrift zu veröffentlichen, um dieselbe in größern Kreisen bekannt zu machen, wie auch um meinerseits auf die Priorität der Lüdgtge- und Mensbrugge'schen Arbeiten Anspruch zu machen.

1) *Sull' espansione delle gocce di un liquido galleggiante sulla superficie di altro liquido.* (Pavia, tip. Fusi. Agosto 1865).

2) Lüdgtge, Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten aufeinander. Diese Ann. Bd. 137, S. 362 ff.

3) Mensbrugge, *sur la tension superficielle des liquides etc.* *Les Mondes*, T. XXI, p. 682. 1869. (Ann. Bd. 141, S. 287 und 608).

In diesem ersten Theile habe ich Alles sich auf den Mechanismus des Phänomens Bezügliche gesammelt, d. h. ich habe mich in demselben an die von den beiden obengenannten Autoren befolgte Untersuchung gehalten. Im zweiten Theil behandle ich Alles, was die physische Erscheinung des Phänomens betrifft.

2. Bekanntlich zeigt uns das Phänomen der Ausbreitung der Tropfen folgende zwei Phasen: Ein Tropfen Oel, z. B. auf Wasser gegossen, welches sich in einem reinen Gefäße befindet, breitet sich aus und bedeckt die ganze Oberfläche des Wassers; später sammelt sich das überflüssige Oel in einer großen Anzahl Tröpfchen, welche auf der Oberfläche zerstreut sind. Gießt man nun noch einen Tropfen von demselben Oel auf die Oberfläche, so breitet er sich nicht mehr aus, sondern wird linsenförmig; dasselbe geschieht mit allen Tropfen, welche man nachträglich auf die Oberfläche gießt. Man kann daher annehmen, daß die Oberfläche des Wassers durch die Oelschicht, die sie bedeckt, gesättigt ist.

Schon die Thatsache allein, daß sich der erste Tropfen ausbreitet und die folgenden nicht, berechtigt mich, mehrere der frühern Erklärungen dieser Erscheinung als unrichtige zu bezeichnen, ganz besonders aber die früher so berühmte von Fusinieri, welcher der verdünnten Materie eine abstoßende Kraft zuschrieb, die er für fähig ausgab bis ins Unendliche zertheilt zu werden.

3. Aber die Ausbreitung der Tropfen hat gewöhnlich einen so schnellen Verlauf, daß man in gewöhnlichen Gefäßen den Fortgang der Erscheinung gar nicht beobachten kann, und nur das Endresultat sieht. Deshalb stellte ich meine Versuche in einem mächtigen Wasserbehälter (dem großen Bassin der Tuileries in Paris) an, der einen Durchmesser von ungefähr 70 Meter hat.

Ich warf einen mit Oel getränkten Badeschwamm ins Bassin und bemerkte, daß sich um denselben eine kreisförmigen Linie bildete, welche der Rand des sich ausbreitenden Oeles war.

Dieser Rand erweiterte sich mit großer Schnelligkeit,

und zeigte sich als eine sehr scharfe Linie, jedoch konnte ich das Oel innerhalb desselben nicht unterscheiden.

Eine sehr wichtige Thatsache ist der Umstand, dafs man diesen flüssigen Rand in den Versuchen, welche im Laboratorium angestellt werden, wegen der großen Schnelligkeit, womit sich derselbe ausbreitet, nicht bemerkt, und ich glaube, dafs gerade dieser Umstand die wahre Erklärung der Erscheinung so lange verzögert hat.

4. Nach dieser Untersuchung nahm ich mit Gewifsheit an, dafs die Ursache der Ausbreitung folgende seyn mütse: nehmen wir die Oberfläche einer Flüssigkeit, welche mit einer starken Oberflächenspannung versehen ist, das Wasser, und giefsen auf dasselbe einen Tropfen einer mit weniger Spannung versehenen Flüssigkeit, das Oel, so haben wir als Folge, dafs die Oberflächenspannung des Wassers auf der Oberfläche der gegenseitigen Berührung mit dem Oel, theilweise vermindert worden ist. Wenn also die Summe der Spannung beider Flächen, der obern und untern, des Oeltropfens geringer ist als die freie Oberfläche des Wassers, so mufs diefs den Rand des Tropfens mit sich ziehen und fortfahren denselben zu erweitern. Wenn dagegen jene Summe größer ist als die Flüssigkeitsspannung, so bleibt der Tropfen unbeweglich und linsenförmig.

Die Verrichtung der Oberflächenspannung des Wassers, welche die Erscheinung hervorruft, wird durch folgende Untersuchungen erwiesen:

5. Ich bedeckte eine große Fläche des großen Wasserbehälters mit Staub, und, nachdem ich einen Tropfen darauf geschüttet hatte, sah ich alle Staubtheilchen sich in Kreise in der Richtung der Ausbreitung bewegen, und zwar nicht nur in der nächsten Nähe des Tropfens, sondern auch mehrere Decimeter von demselben entfernt, und wo noch keine Spur von Oel war. Diese Bewegung konnte nicht durch einen Impuls des Tropfens verursacht worden seyn, sondern sie war natürlicherweise die Folge der Oberflächenspannung des Wassers, welche eine große Ausdehnung um den Tropfen hatte. Die Schnelligkeit, mit der sich der

Rand ausbreitete, betrug ungefähr zwei Meter in der Secunde, aber dieselbe ist viel größer, wenn die Oberfläche des Wassers ganz rein ist.

Der Rand breitete sich indessen fortwährend aus und bedeckte das ganze Bassin mit einer sehr dünnen Oelschicht.

6. Ich wollte die Versuche darauf zu Hause wiederholen, um die Phasen näher betrachten zu können, und ein günstiger Umstand liefs mich ein Mittel entdecken, wodurch die Ausbreitung so sehr verlangsamt wird, dafs man derselben ganz leicht und auch auf einer kleinen Oberfläche folgen kann.

Ich nahm eine einen halber Meter breite Glasplatte, gab ihr eine waagrechte Stellung und gofs eine Schicht Wasser darauf, welche einen Durchmesser von 3^{mm} erreichen konnte, ohne von der Platte herabzufliefsen. Auch hier streute ich Staub (z. B. von Schwefelblumen) auf das Wasser, und nachdem ich einen Tropfen Oel in den Mittelpunkt gegossen hatte, sah ich, wie sich dieser mit seinem ganz sichtbaren flüssigen Rande ausbreitete, und zu gleicher Zeit sah ich, wie sich der Staub auf dem Wasser, welches sich bewegte, von dem Tropfen auf eine Distanz von 2 Decimeter, d. h. fast am Rande der Platte, entfernte.

Die so auferordentlich langsamere Ausbreitung des Tropfens auf einer dünnen Wasserschicht, ist ebenfalls ein Beweis, dafs die Ausbreitung von der Zusammenziehung der Flüssigkeitsoberfläche, auf die der Tropfen gegossen wird, abhängt, da in diesem Falle die Oberfläche des Wassers, wegen der Reibung auf der Glasplatte, im Rinnen sehr verlangsamt wird.

7. Ich machte auch den Versuch, die Tropfen auf einer kaum mit einer dünnen Schicht Flüssigkeit angefeuchteten Glasplatte auszubreiten, und zwar um zu beweisen, dafs die Ausbreitung in jeder Richtung gleichförmig stattfindet, also auch wenn die Glasplatte senkrecht gehalten wird, was eine jede Theilnahme der Schwerkraft bei der Erscheinung ausschliesst. Lüdgtge bediente sich bei seinen Experimenten

besonders der mit einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht angefeuchteten Glasplatten, und dies ist gewiß die beste Art um die gegenseitige Ausbreitung verschiedener Flüssigkeiten zu bestimmen; aber für meinen Zweck zog ich die schon genannte Methode, eine 3^{mm} dicke Schicht auf eine Glasplatte zu gießen, vor, und bediente mich auch der freien auf einem mit Leinwand überzogenen Rahmen sich befindenden Flüssigkeitsschichten.

8. Wenn das Experiment auf einer, mit einer Schicht von 3^{mm} Wasser bedeckten Glasplatte geschieht, erfolgt die Ausbreitung um so rascher, je größer die darauf gegossenen Oeltropfen sind (es versteht sich von selbst, daß das Wasser erneuert und die Glasplatte bei jedem neuen Experimente vollständig gereinigt werden muß). Wenn man sehr große Tropfen anwendet, ist die Ausbreitung so heftig, daß sich bei der ersten Berührung die ganze Wasserschicht zurückzieht, so daß das Oel vom Wasser abgesondert auf der Glasplatte sitzen bleibt. Diese Thatsache giebt uns ebenfalls einen augenscheinlichen Beweis von der Verrichtung der Oberflächenspannung des Wassers.

9. Aber der Hauptbeweis meiner Theorie ist folgender: alle mit weniger Cohäsionskraft versehenen Flüssigkeiten breiten sich auf der Oberfläche der mit mehr Cohäsionskraft ausgestatteten Flüssigkeiten aus, während diese letztern auf der Oberfläche der erstern immer die Tropfenform beibehalten. So breiten sich alle Flüssigkeiten auf dem Wasser aus, da dies (mit Ausnahme des Quecksilbers) die mit der stärksten Cohäsionskraft versehene Flüssigkeit ist; dagegen habe ich keine Flüssigkeit gefunden, welche sich auf dem Schwefeläther, der am wenigsten Cohäsionskraft besitzt, ausgebreitet hätte.

Ich theilte darauf die von mir untersuchten Flüssigkeiten in eine Rangordnung, indem ich bei der mit der schwächsten Cohäsionskraft versehenen anfing. Um ziemlich annähernde Zahlen der gegenseitigen Cohäsion zu geben, maß ich die Höhe, zu der sich die Flüssigkeiten in einem Capillarrohr von 1^{mm} Durchmesser erhoben, worauf ich diese Höhen mit

der Dichtigkeit der betreffenden Flüssigkeiten multiplicirte. So erhielt ich das Gewicht der einzelnen flüssigen Columnen, welche die Gewalt des Meniskus oder die Spannung der freien Oberfläche darstellten.

Diese Zahlen sind den von Quincke, in seinen interessanten Untersuchungen, Capillarconstanten genannten Größen proportional¹⁾. Die von mir gefundenen Zahlen stehen mit denen von Mensbrugge und Lüdte gefundenen im Verhältniß, und es genügt, sie mit 0,4 zu multipliciren, um sie mit einander zu vergleichen.

In nachstehender Tabelle sind die Flüssigkeiten, nach der respectiven Capillarconstante, verzeichnet, und ich habe die von mir gefundenen Zahlen mit denen der beiden obgenannten Autoren verglichen.

Capillarconstanten.

	Marangoni		
	$h \times 0,4$	Mensbrugge	Lüdte
Schwefeläther	1,8	1,88	1,89
Alkohol	2,6	2,5	2,5
Seifenwasser ²⁾	2,8	2,83	2,8
Citronenöl	3,0	—	—
Schwefelkohlenstoff	3,3	3,57	3,31
Olivenöl	3,6	3,42	—
Wasser	8,4	7,3	7,58

Die Zähler aller dieser Flüssigkeiten stimmen so ziemlich überein, jedoch mit Ausnahme des Wassers, und vielleicht deshalb, weil ich, da zu allen meinen Versuchen sehr viel Wasser verbraucht wurde, nicht destillirtes, sondern Seinenwasser nahm.

Es ist zu bemerken, daß jede in dieser Tabelle verzeichnete Flüssigkeit sich auf der nachfolgenden ausbreitet und

1) Quincke, *Nuovo Cimento*. 1869 bis 70. (Ann. Bd. 139, S. 1.)

2) Es ist ein zu erwähnender Umstand, daß diese Seifenflüssigkeit im Capillarrohr dieselbe Höhe, also auch dieselbe Oberflächenspannung zeigt, gleichviel ob in derselben eine große oder auch eine nur sehr kleine Menge Seife enthalten ist.

nie auf der vorangehenden, auf der sie in Linsenform sitzen bleibt.

10. Die No. 2 angeführte Thatsache ist merkwürdig, da sie uns sowohl ein Beispiel der Ausbreitung, als auch der Zusammenziehung der Tropfen giebt.

Ich dachte, das in diesem Falle die ganze dünne Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, die Verringerung der Oberflächenspannung nach sich ziehe, und zwar in so hohem Grade, das dieselbe noch geringer werde als die eigentliche Spannung des Oels. Um mich dessen zu vergewissern, mafs ich die Höhe der, sowohl mit unbedeckter als auch mit einer mehr oder weniger dicken Oelschicht bedeckten Oberfläche des Wassers in einem Capillarrohr von 1^{mm} Durchmesser; die hier verzeichneten Zahlen bestätigten meine Voraussetzungen.

Wasser mit unbedeckter Oberfläche	21 ^{mm}	Höhe
„ mit einer sehr dünnen Oelschicht bedeckt	13	„
„ mit einer dickern Oelschicht bedeckt (die Dicke des Oels ist abgerechnet)	15	„

Man kann also mit Sicherheit annehmen, das wenn eine Flüssigkeit *B* sich auf einer Flüssigkeit *A* ausgebreitet hat, erstere die Oberflächenspannung der Flüssigkeit *A* verringert, und zwar so, das *B*, welches eine geringere Oberflächenspannung hatte, nun eine gröfsere hat als *A*.

11. Von der in No. 9 angegebenen Regel scheint das Quecksilber eine Ausnahme zu machen, denn da es 6 bis 7 mal mehr Cohäsion besitzt als das Wasser, so sollte man glauben, das sich alle Flüssigkeiten auf demselben ausbreiten würden. Doch ist diefs nicht der Fall, da sich weder das Wasser, noch das Oel, noch der Schwefelkohlenstoff, ja nicht einmal das Seifenwasser darauf im Geringsten ausbreitet. Nur Alkohol und Aether breiten sich darauf aus, jedoch geschieht auch diefs so langsam und unregelmäfsig, das die Erscheinung ein ganz anderes Aussehen hat, als die Ausbreitung auf den anderen Flüssigkeiten.

Der Grund dieser Ausnahme ist folgender: die Adhäsion des Wassers, des Oels usw. zum Quecksilber (wie überhaupt zu allen Metallen) ist nur eine geringe. Diese geringe Adhäsion hat nun zur Folge, die Oberflächenspannung des Quecksilbers in nur sehr schwachem Grade zu vermindern, und dann ist die Summe beider Oberflächenspannungen der Tropfen größer als die freie Oberflächenspannung des Quecksilbers, so daß die Tropfen sich nicht ausbreiten.

12. Was die außerordentliche Langsamkeit, womit sich Alkohol und Aether auf Quecksilber ausbreiten, anbelangt, glaubte ich dies durch die Thatsache zu rechtfertigen, daß die Oberfläche des Quecksilbers jeder Verrückung einen sehr großen Widerstand leistet, und dies brachte mich zu der Meinung, daß das Quecksilber eine sehr klebrige Flüssigkeit sey. Aber nach den schönen Untersuchungen Plateau's¹⁾ über die Klebrigkeit der Flüssigkeiten muß ich das klebrige Wesen des Quecksilbers auf dessen Oberfläche beschränken.

13. Wenn ein Tropfen einer Flüssigkeit *B* auf die weniger cohärente Oberfläche einer Flüssigkeit *A* gegossen wird, so breitet sich der Tropfen *B* nicht aus, und kann folgende drei charakteristische Formen annehmen. Wenn die Oberflächenspannung der obern Calotte des Tropfens größer ist als die der untern Calotte²⁾, so trachtet der Tropfen sich ganz mit der Flüssigkeit *A* zu bedecken und daher unterzusinken; aber der Drang der Flüssigkeit *A* nach oben läßt den Tropfen nicht ganz sinken, so daß dieser ein wenig hervorsteht und eine kleine Calotte seiner freien Oberfläche hat.

Wenn dagegen die Spannung der obern Calotte des Tropfens kleiner ist als die der untern Calotte, so trachtet der Tropfen sich vollständig von der Flüssigkeit *A* zu befreien; aber das Gewicht des Tropfens *B* wird ihn theilweise in die Flüssigkeit *A* versenken, und folglich wird er

1) Plateau. *Ann. de chim. et de phys.* t. 17 p. 260 bis 276. 1869. (Ann. Bd. 141, S. 44.)

2) Als untere Calotte bezeichne ich die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten.

an seinem untern Theile eine kleine Calotte der Flüssigkeit *A* bekommen, auf die er sich stützt, und wird in Form einer kleinen Kugel aus der Oberfläche der Flüssigkeit hervorragen.

Wenn schliesslich die Oberflächenspannung der beiden Calotten des Tropfens gleich ist, werde der Tropfen die Linsenform annehmen, gerade wie der Oeltropfen auf der Oberfläche des Wassers, auf das man schon früher einen Tropfen Oel gegossen hat.

14. Um zu erfahren, bis zu welchem Punkte die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bei gegenseitiger Berührung der Oberflächen vermindert werde, stellte ich auf freischwebenden Flüssigkeitslamellen folgende Versuche an:

Ich nahm einen aus metallischem Draht gefertigten Rahmen, tauchte ihn in eine Seifenlösung und zog ihn mit einer Seifenwasserlamelle bedeckt wieder heraus. Ich versuchte diese Lamelle mit einem Wasserstrahl zu durchdrängen, und das Wasser kam unten heraus, ohne die Lamelle zu verletzen. Dasselbe geschieht, wenn man anstatt eines Wasserstrahls Oel, Schwefelkohlenstoff, Citronenöl oder Seifenwasser nimmt.

Dies beweist, dafs alle genannten Flüssigkeiten Adhäsion für das Seifenwasser haben, und zwar eine noch gröfsere, als die Cohäsion der Lamelle selbst; sonst würde die Lamelle, da sie vom Strahl durchbrochen wurde, vernichtet worden seyn. Uebrigens haben die Flüssigkeiten, welche durch die Seifenlösung dringen, ohne die Lamelle zu zerstören, alle mehr oder wenigstens so viel Cohäsion wie die Lamelle selbst.

15. Im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn der Strahl, der durch die Lamelle dringt, einer Flüssigkeit angehört, die weniger Cohäsion hat, als die der Lamelle, so kann diese nicht mehr bestehen, sondern zerplatzt bei der ersten Berührung einer solchen Flüssigkeit.

Ebenso zerplatzt die Seifenwasserlamelle augenblicklich, wenn sie mit einem Tropfen Alkohol oder Aether in Berührung kommt. Dieses Resultat ist nur dem Anscheine

nach von dem von Lüdtege gefundenen verschieden. Er hat Oellamellen gemacht und nachdem er einen Tropfen Seifenwasser (welches weniger Cohäsion besitzt als das Oel) darauf gegossen, festgestellt, dafs dieser Tropfen sich ausbreitet, indem er die Stelle des Oels einnimmt, und dafs am Ende eine reine Seifenwasserlamelle auf dem Rahmen zurückbleibt. Was den Alkohol und Aether anlangt, darf man annehmen, dafs im Anfange dieselbe Erscheinung stattfindet, dafs aber später, da weder der Alkohol, noch der Aether die Fähigkeiten haben, Lamellen zu bilden, zerfallen und dadurch das ganze System zerstören.

16. Die Beobachtungen über die Strahlen, welche durch die Lamelle dringen, beweisen also die starke Adhäsion, welche zwischen zwei Flüssigkeiten besteht: jetzt müssen wir untersuchen, bis zu welchem Punkte diese Adhäsion die Oberflächenspannung der sich gegenseitig berührenden Oberflächen verändere.

Zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an: Ich nahm ein Capillarrohr und gab in dasselbe zwei Columnen von zwei verschiedenen Flüssigkeiten, so dafs die eine die Oberfläche der andern berührte. Der den beiden Flüssigkeiten gemeinschaftliche Meniskus mußte das Maafs der Oberflächenspannung der gegenseitigen Berührung der Oberfläche geben. Nehmen wir an, in das Capillarrohr sey eine Wasser- und eine Schwefelkohlenstoffsäule gegeben, und halten wir das Rohr waagrecht, so werden wir folgende zwei Thatsachen betrachten können: 1) Die ganze flüssige Säule bewegt sich mit großer Schnelligkeit von der Extremität, welche den Schwefelstoff enthält, gegen das Wasser, und um sie zu beruhigen, muß man das Rohr sehr stark neigen, indem man die Extremität, welche das Wasser enthält, aufrichtet. 2) Die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten ist meniskusartig geformt und hat ihre Höhlung gegen den Schwefelkohlenstoff gerichtet. Durch diese Einrichtung haben wir den Meniskus des Wassers, welcher die flüssige Säule des Schwefelkohlenstoffs gegen das Wasser zu ziehen trachtet, und anderseits den Menis-

kus des Schwefelkohlenstoffs und den der Trennungsoberfläche der zwei Flüssigkeiten, die, da sie beide mit ihrer Höhlung gegen die dem Rohr entgegengesetzte Extremität gerichtet sind, die Anziehung des Meniskus des Wassers zu verhindern suchen. Nennen wir

a die Spannung des Meniskus des Wassers

b die Spannung des Meniskus des Schwefelkohlenstoffs

c die Spannung des den beiden Flüssigkeiten gemeinschaftlichen Meniskus,

so wird die resultirende Gewalt, die die flüssige Säule in Bewegung setzt, folgende Differenz seyn

$$a - (b + c)$$

und da sich die Säule gegen *a* bewegt, so haben wir

$$a > b + c$$

und folglich

$$c < a - b,$$

das heißt, die Spannung des beiden Flüssigkeiten gemeinschaftlichen Meniskus ist kleiner als der Unterschied der Spannung der beiden Flüssigkeiten, wenn dieselben einzeln genommen werden.

Dies Ergebnifs genügt schon allein zur Erklärung der Ausbreitung, denn wenn $b + c$ kleiner ist als *a*, muß *a* die Flüssigkeit des Tropfens nach sich ziehen und denselben ausbreiten. Und hier erinnere ich wieder an die in Nummer 10 erwähnte Thatsache, daß die allergeringste Oelschicht auf dem Wasser dessen Oberflächenspannung so sehr schwächt, daß diese noch geringer als die des Oels wird, eine Thatsache, die die soeben angeführte noch mehr bekräftigt. Ja das Ergebnifs der Oelschicht wird vielleicht so weit führen, festzustellen, wie weit die Molecularthätigkeit empfindbar sey, da man die Dicke der Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, messen kann.

17. Wir können also alles die Ausbreitung und Zusammenziehung der Tropfen Betreffende in folgenden Gesetzen zusammenfassen:

1) Eine jede Flüssigkeit hat eine eigene Oberflächenspannung, welche sich bei der Erscheinung der Tropfenausbreitung in dynamischer Thätigkeit offenbart.

2) Die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten hat eine geringere Oberflächenspannung als die Differenz der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten selbst (mit Ausnahme des Quecksilbers).

3) Und wenn man deshalb die Tropfen einer mit weniger Cohäsion versehenen Flüssigkeit auf eine mit mehr Cohäsion versehene schüttet, wird dieser sich ausbreiten müssen; im entgegengesetzten Falle bleibt der Tropfen unbeweglich und in Linsenform sitzen. Wenn man daher die Flüssigkeiten je nach ihrer Oberflächenspannung oder Capillarconstante in eine steigende Rangordnung stellt, wird man sehen, daß eine jede Flüssigkeit der Rangordnung sich auf allen nächstfolgenden ausbreitet, wogegen sich keine auf der ihr vorangehenden ausbreitet, sondern in Tropfenform darauf sitzen bleibt.

Zweiter Theil.

18. Wir haben nun alle Ergebnisse erörtert, die sich auf den mechanischen Theil der Erscheinung beziehen, mit dem sich auch Mensbrugge und Lüdte beschäftigten; es sey mir daher gestattet, jetzt alle andern von mir beobachteten Ergebnisse über die verschiedenen Erscheinungen, welche das Phänomen der Ausbreitung darbietet, in Kürze zusammenzufassen.

Wenn man recht große Tropfen Olivenöl auf eine recht weite Wasseroberfläche (wie z. B. auf jene des No. 3 angegebenen Wasserbehälters) schüttet, so ist die Ausbreitung nicht mehr so flüchtig wie in den kleinen Gefäßen, sondern fortschreitend und sie bietet uns ganz neue und sehr wichtige Erscheinungen dar. Nachfolgend gebe ich eine kurze Beschreibung davon.

19. Der Tropfen breitet sich mit Schnelligkeit aus, und sobald er einen gewissen Durchmesser (der vom Volumen des Tropfens unabhängig ist und mehrere Centimeter groß wird) erreicht hat, nimmt er einen gewissen Glanz an, wie im Falle der Totalreflexion das Weiß erster Classe

der Newton'schen Farbenringe. Ich werde dies erste Stadium der Ausbreitung »erweiterte Tropfen« nennen.

20. In der Folge entstehen am Rande des »erweiterten Tropfens« glänzend farbige Ringe, welche abwechselnd roth und grün sind und sich sowohl in Zahl als in Breite vermehren; später vermindert sich ihr Durchmesser und endlich verschwinden sie ganz, indem sie in das Centrum des Tropfens übergehen.

21. Dann gewinnt der Rand des Tropfens an Schnelligkeit und verliert die farbigen Ringe. Es entstehen nun zwei verschiedene Bilder, das centrale mit den farbigen Ringen, welches ich den »regenbogenfarbigen Fleck« nenne, und das zwischen diesem Fleck und dem Rande des Tropfens befindliche farblose Bild, welches ich daher »farblosen Schleier« nenne.

22. Von dem Augenblicke an, in dem sich die beiden Felder getrennt haben, fährt der regenbogenfarbige Fleck fort sich zu vergrößern, jedoch geschieht dieß sehr langsam. Jetzt können die Farben der Ringe in zwei Rangordnungen getheilt werden: die erste, welche vom Centrum ausgehend, aus abwechselnd rothen und grünen Ringen von einer überraschenden Reinheit und Lebhaftigkeit besteht, ohne von andern Farben unterbrochen zu werden; die zweite, welche gleich nach dem äußersten Grün der ersten Rangordnung beginnt, aus farbigen Ringen besteht und in folgender Ordnung von innen nach außen fortschreitet: blau, roth, rothgelb, lichtblau, kaffeebraun, goldgelb, silberweiß und endlich eine strahlige und sehr wenig bemerkbare blaue Schattirung. Ich nenne diese letzte Gränze der Farben die »Franse« des regenbogenfarbigen Flecks.

23. Nach einiger Zeit erreicht der regenbogenfarbige Fleck seine höchste aus einigen Centimetern bestehende Breite, worauf die Farben nach einander verschwinden, und indem dieses Verschwinden den Mittelpunkt erreicht, sieht man gar nichts mehr von dem regenbogenfarbigen Fleck. Der Rand dagegen fährt fort sich zu erweitern.

24. In einer gewissen Entfernung von dem äußeren Ende der Franse bildet sich eine Anzahl kleiner aschfarbener Kreise von einigen Millimetern Durchmesser. Es sind kleine Tröpfchen Oel, welche sich in sehr dünne und kleine Scheiben gesammelt haben. Das Merkwürdige an diesen Scheiben ist, daß sie in der Mitte ein Loch bekommen, ohne sich je auszubreiten; später werden sie an einer Seite dünner und zerreißen, und nachdem sie sich in Halbmondform verwandelt haben, verwandeln sie sich wieder in ganz kleine Tröpfchen, und immer kleiner und kleiner werdend, verschwinden sie endlich ganz. Diese merkwürdige und unendliche Menge zeigt sich hauptsächlich gleich nach dem Verschwinden der regenbogenfarbigen Flecke, und dauert bloß einige Secunden.

25. Hiemit hätte ich demnach alle Stadien der Erscheinung erörtert, welche die Ausbreitung eines Oeltropfens auf einer sehr großen Oberfläche, die man Normalausbreitung nennen könnte, betrifft. Es ist wichtig zu bemerken, daß ein Tropfen in dem Augenblicke, wo er die Linsenform verliert, durch drei verschiedene Stadien geht, indem sich seine Dichtheit fortwährend vermindert, und daß uns ein jedes Stadium merkwürdige Eigenthümlichkeiten darbietet.

Diese drei Stadien sind: 1) Der erweiterte Tropfen (farblos, weiß erster Classe, siehe No. 19). 2) Der regenbogenfarbige Fleck (welchen alle farbigen Ringe der ersten und zweiten Rangordnung bis zur Franse bilden, siehe N. 22). 3) Der farblose Schleier (zwischen der Franse des regenbogenfarbigen Flecks, wenn er da ist, und dem Rand, siehe No. 21).

Betrachten wir nun die Eigenthümlichkeiten eines jeden dieser Stadien des sich ausbreitenden Tropfens.

26. Wenn man nach dem Verschwinden des regenbogenfarbigen Flecks einen Oeltropfen auf den farblosen Schleier gießt, so breitet er sich aus, indem er uns alle schon beschriebenen Erscheinungen der Normalausbreitung zeigt; jedoch geht das Phänomen langsam vor sich (dies

geschieht so lange, als in dem Behälter genügende freie Oberfläche ist, um die fortschreitende Ausbreitung des ersten Tropfens zu erlauben).

27. Wenn man einen Oeltropfen auf die Oberfläche eines andern gießt, der sich im Stadium des erweiterten Tropfens befindet, so bleibt ersterer in Linsenform und breitet sich nicht aus.

28. Aber nach und nach färbt sich der erweiterte Tropfen mit Ringen am Rand, und wenn diese Ringe mit ihrer Centralbewegung den darauf gegossenen linsenförmigen Tropfen berühren, breitet sich dieser aus und verwandelt sich seinerseits in einen erweiterten Tropfen.

29. Aber die farbigen Ringe werden kleiner und, im Mittelpunkt angekommen, verschwinden sie ganz, und wenn der besagte Tropfen, der sich soeben erweitert hat, außerhalb der Franse des ersten Tropfens, d. h. auf den farblosen Schleier zu stehen kommt, beginnt er an seinem Rande die farbigen Ringe zu zeigen; es bildet sich der regenbogenfarbige Fleck und es zeigen sich alle Erscheinungen der Normalausbreitung.

30. Gießt man einen Oeltropfen unmittelbar auf den regenbogenfarbigen Fleck einer früheren Ausbreitung, so geht er gleich in einen erweiterten Tropfen über, und erhält sich als solcher, so lange er in dem regenbogenfarbigen Fleck bleibt; kaum aber vergeht dieser, so zeigt der erweiterte Tropfen auch sogleich die farbigen Ringe, breitet sich aus und verschwindet endlich, wie wir diess schon oft gesehen haben.

31. Um das Gesagte kurz zu wiederholen, müssen wir darauf bestehen, daß das Oel verschiedene Werthe der Oberflächenspannung annimmt, je nachdem es sich im Zustande des linsenförmigen Tropfens, des erweiterten Tropfens, des regenbogenfarbigen Flecks oder des farblosen Schleiers befindet, denn:

Auf dem erweiterten Tropfen bleibt das Oel in Linsenform und breitet sich nicht aus.

Auf dem regenbogenfarbigen Fleck nimmt das Oel die Form des erweiterten Tropfens an;

Auf dem farblosen Schleier endlich (vorausgesetzt, daß er nicht gesättigt sey, d. h. daß er sich in anhaltender Ausbreitung befinde), breitet sich das Oel aus, indem es den Hergang aller Stadien sehr langsam durchmacht.

Man kann also folgendes Princip aufstellen:

Wenn man Oeltropfen auf einen anderen sich in den verschiedenen Stadien der Ausbreitung befindlichen Oeltropfen gießt, so werden die neuen Tropfen in ihrer Entwicklung immer in dem ihnen unmittelbar vorangehenden Stadium des Tropfens, mit dem sie in Berührung sind, bleiben.

Dieses Princip der Stadien zeigt uns offenbar, warum in der Normalausbreitung der regenbogenfarbige Fleck bei einigen Decimetern Durchmesser still steht, während der farblose Schleier fortfährt sich um diesen Fleck zu vergrößern.

32. Ich wiederhole, daß man diese Resultate nur dann erhält, wenn die Ausbreitung auf einer sehr großen Wasseroberfläche stattfindet. Aber auch die Ergebnisse, welche man durch Wiederholung derselben Versuche auf einer beschränkten Oberfläche eines kleinen Behälters erhält, sind durchaus nicht zu verachten. Wenn man in diesem Falle auf das Wasser einen so kleinen Tropfen gießt, daß die No. 2 erwähnte Concentration nicht stattfinden kann, oder besser gesagt, wenn die Oberfläche des Wassers nicht durch die Oelschicht gesättigt ist, und wenn man dann auf dieselbe Oberfläche einen zweiten ziemlich großen Oeltropfen schüttet, so nimmt dieser im Anfang die Linsenform an, aber bald dehnt er sich aus und wird ein »erweiterter Tropfen.« Das aller Merkwürdigste aber ist: daß dieser Tropfen, anstatt in der Rangordnung der Normalausbreitung vorwärts zu gehen, sich in Tröpfchen concentrirt, indem er folgenden Proceß durchmacht:

Wenn der Rand des erweiterten Tropfens mit einem Vergrößerungsglase betrachtet wird, so bemerkt man, daß er sich in seinem ganzen Umkreise erhebt, und es bildet sich die »vorstehende Kante« des Tropfens. Je größer die

vorstehende Kante wird, desto dünner wird der erweiterte Tropfen, und man bemerkt schon an mehren Stellen, dafs diese dünngewordene Schicht anfängt von einer grofsen Anzahl runder Löcher durchbrochen zu werden. Allmählig werden diese Löcher gröfser und ihre Kanten erheben sich, wie die äufsere vorstehende Kante. Indem die Löcher gröfser werden, berühren sie sich, und nun verwandelt sich der erweiterte Tropfen in ein Netz. Auch die Fäden dieses Netzes werden dünner, zerreißen und das Oel concentrirt sich in ganz kleine Tröpfchen dort, wo der freie Raum zwischen den Fäden des Netzes war. Diese Tröpfchen bleiben nun eine unbestimmte Zeit lang unverändert auf der Oberfläche.

Hierauf ist es sehr schwer, dafs mit einem dritten Tropfen das Phänomen wiederholt werden könne, da die Oberfläche des Wassers durch die Oelschicht gesättigt ist, und der Tropfen behält daher gewöhnlich die Linsenform. Es scheint, als ob im genannten Falle der erweiterte Tropfen die mit einem Oelschleier bedeckte Oberfläche des Wassers nicht benetze, und dieses möchte uns sowohl die Gestalt der vorspringenden Kante, als auch die Leichtigkeit mit der der erweiterte Tropfen sich wieder in Tröpfchen concentrirt, erklärlich machen.

33. Zum Schlusse will ich des innigen gegenseitigen Zusammenhangs erwähnen, durch den die Theorie der Oberflächenausbreitung der Flüssigkeiten, die Erscheinungen der Capillarität und die der Ausbreitung der Tropfen verbunden sind.

Was wir über die Thätigkeit der mit einer Flüssigkeit in Berührung gebrachten Tropfen gesagt haben, kann auch von den festen Körpern wiederholt werden. Wenn ein fester Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung kommt, so verändert er deren Oberflächenspannung, denn, da er seine Gestalt nicht verändern kann, wird die Oberfläche der Flüssigkeit, um den festen Körper herum, modificirt. So sehen wir also den Meniskus der Flüssigkeiten durch

die Berührung mit festen Körpern entstehen, und erhalten die Capillarphänomene. Der Meniskus wird allemal concav seyn, wenn die Adhäsion des festen Körpers zu der Flüssigkeit gröfser ist, als deren Oberflächenspannung, im entgegengesetzten Falle wird der Meniskus concav seyn.

Die Erscheinungen der Tropfenausbreitung und der Capillarität werden also beide durch die Veränderung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten auf der gemeinschaftlichen Oberfläche hervorgerufen, und zwar entweder durch eine andere Flüssigkeit oder durch einen festen Körper. Der Unterschied besteht darin, dafs, wenn es eine Flüssigkeit ist, die die Spannung modificirt, wir eine dynamische Wirkung, die »Ausbreitung« haben; ist es dagegen ein fester Körper, so bietet uns die Spannung eine statische Wirkung, die »Capillarphänomene«.

II. *Thermochemische Untersuchungen;* *von Julius Thomsen.*

X. Ueber die bei der Neutralisation von Basen sich entwickelnde Wärmemenge.

Die vorliegende Untersuchung schliesst sich ganz derjenigen an, welche ich in acht Abschnitten in diesen Annalen Bd. 138 S. 65, 201 und 497, Bd. 139 S. 193, Bd. 140 S. 88 und 497 mitgetheilt habe und dessen Hauptzweck die Neutralisationsverhältnisse der Säuren war. Ebenso wie ich in den genannten Abschnitten das Verhalten einiger dreifsig Säuren gegen Natron dargelegt habe, werde ich hier eine ähnliche Untersuchung über das Verhalten einer fast ebenso grossen Anzahl Basen anorganischer und organischer Natur bei der Neutralisation mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure als Typus der Säuren mittheilen; gleichzeitig