**14. Ueber die Dicke der Uebergangsschichten
(couches de passage) und die Wirkungsweite der
Molecularkräfte; von G. Quincke.**

Hr. Georges Vincent¹⁾ hat den elektrischen Leitungswiderstand dünner Silberschichten verschiedener Dicke gemessen, die nach dem Martin'schen Verfahren auf Glasplatten niedergeschlagen waren. Die Dicke der dünnsten Silberschichten wurde nach dem auch von mir vor 30 Jahren benutzten Verfahren von Fizeau bestimmt aus der Interferenzfarbe der in Jodsilber umgewandelten Silberschicht. Mit dem Stichel einer Teilmaschine wurden Teile der Silberschicht von gemessener Länge und Breite ausgeschaltet, die Zunahme des elektrischen Leitungswiderstandes gemessen und daraus das „oberflächliche Leistungsvermögen“ (der umgekehrte Widerstand einer Silberschicht von 1 cm² in Ohm) für verschieden dicke Silberschichten berechnet. Bei Silberschichten von grösserer Dicke als 0,000050 mm nahm das oberflächliche Leistungsvermögen ab proportional der Dicke; bei dünneren Schichten schneller als die Dicke. Hr. G. Vincent schliesst daraus, dass an der Silberoberfläche zwei Uebergangsschichten (couches de passage) von 25 μ Dicke vorhanden sind, in welchen das Silber eine andere „Constitution“ hat, als im Innern.

Wenn der Widerstand der Contacte an den Enden der dünnen Silberschichten bei diesen Versuchen des Hrn. G. Vincent immer gleich gross geblieben ist, so würde meiner Ansicht nach aus denselben folgen, dass in Silberschichten von geringerer Dicke als 50 μ das Ohm'sche Gesetz nicht mehr gültig ist, oder dass in solchen dünnen Silberschichten ein constanter elektrischer Strom einen anderen, und zwar grösseren Widerstand zu überwinden hat, als in dickeren Schichten.

1) G. Vincent, Ann. de chim. (7) **19**. p. 421—516. 1900.

Gleichzeitig möchte ich daran erinnern, dass Reinold und Rücker¹⁾ das elektrische Leitungsvermögen von reiner Seifenlösung in den dünnsten Schichten 7 mal grösser fanden, als in einer grossen Masse derselben Flüssigkeit. Aehnlich verhielten sich Lösungen von Kalisalpeter in Seifenwasser.

Hr. G. Vincent kritisirt nun in der erwähnten Arbeit auch meine Messungen der Wirkungsweite der Molecularkräfte²⁾, bei denen ich den Randwinkel einer Flüssigkeit (Quecksilber oder Wasser) an der Berührungsfläche mit einer auf Glas liegenden dünnen keilförmigen Schicht fester Substanz (Jodsilber, Schwefelsilber, Silber, Collodium) gemessen habe. Bei derselben Flüssigkeit war der Randwinkel an verschiedenen dicken Stellen derselben festen Substanz derselbe, sobald die Schichtdicke grösser als $l = 0,000050$ mm war. Für dünnere Schichten änderte sich der Randwinkel continuirlich mit der Dicke der festen Schicht. Sobald mit zunehmender Dicke der festen Schicht der Randwinkel constant wird, kann das darunter liegende Glas nicht mehr auf die Flüssigkeit am Rande der Flüssigkeitsoberfläche wirken. Es ist so, als wäre die auf das Glas gelagerte Schicht für die wirkenden Molecularkräfte unendlich dick, und die Wirkungsweite der Molecularkräfte ist l oder $50 \mu\mu$.

Hr. G. Vincent hält diesen Schluss für unrichtig. Nach ihm soll die Oberfläche des Silbers in Berührung mit Wasser eine mit der Dicke veränderliche Constitution haben, sobald das Silber dünner als $50 \mu\mu$ ist, und eine constante Constitution jenseits dieser Grenze.³⁾ Die Schicht von $50 \mu\mu$ bestände aus 2 Uebergangsschichten, wie sie auch Hr. Bouasse⁴⁾ angenommen habe.

Bei der Berechnung der Silberdicke aus der Interferenzfarbe der aus dem Silber entstandenen Jodsilberschicht wird

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Rep. Brit. Assoc. 1892. p. 639; Phil. Trans. 1893. A. p. 505—529.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 402. 1869.

3) G. Vincent, Ann. de chim. (7) 19. p. 431. 1900. La surface de l'argent en contact avec l'eau a une constitution variable avec l'épaisseur, tant que celle ci est inférieure à $50 \mu\mu$, mais qui devient constante au delà de cette limite. Ce nombre $50 \mu\mu$ représente alors la somme des épaisseurs de passage.

4) H. Bouasse, Ann. de chim. (6) 28. p. 172. 1893.

die Dichtigkeit des Silbers und Jodsilbers constant angenommen in verschiedenem Abstand von der Oberfläche. Das thut Hr. G. Vincent ebenso wie ich. Warum nun in der „Uebergangsschicht“ die Dichtigkeit des Silbers constant, die „Constitution“ im übrigen aber verschieden sein soll, vermag ich nicht einzusehen. Ich kann auch nicht verstehen, warum die aus der Martin'schen Versilberungsflüssigkeit abgeschiedenen und in ihr schwebenden, ursprünglich gleichartigen, festen Silberteilchen durch die Ablagerung auf der festen Wand eine verschiedene Constitution annehmen sollen, je nachdem sie sich auf verschieden dicke Schichten ähnlicher Silberteilchen auflagern. Freilich wandern, wie ich vor kurzem nachgewiesen habe¹⁾, die in der Versilberungsflüssigkeit schwebenden Silberteilchen dem Lichte zu und die lange Zeit rätselhafte Anlagerung der Silberteilchen an der festen Wand erklärt sich durch periodische Ausbreitung an einer unmerklich dünnen Gashülle der Silberteilchen, die durch schnell aufeinander folgende Wirbelbewegungen in der umgebenden Flüssigkeit fortgetrieben werden, an der Wand stehen bleiben, und nach dem Verdampfen der anhängenden Wasserschicht an der Wand und aneinander haften. Da können die zuerst und die später an der festen Wand abgelagerten Schichten nur untergeordnete Verschiedenheiten zeigen, wenn überhaupt Verschiedenheiten vorhanden sind. Sicher besitzen aber Silber, Jodsilber und Schwefelsilber grössere Verschiedenheiten der „Constitution“ als zwei aus ähnlichen Silberteilchen unter nahezu gleichen Bedingungen gebildete Silberschichten, und ich hätte für die verschiedenen festen Substanzen nicht denselben, sondern verschiedene Werte von l finden müssen, wenn die Schwankungen des Randwinkels von der verschiedenen „Constitution“ der keilförmigen festen Schicht abhingen.

Uebrigens ist, sobald die Silberdicke richtig gemessen ist, die Wirkungsweite der Molecularkräfte mit meiner Methode des Randwinkels richtig bestimmt, mag das Silber der keilförmigen Schicht homogen sein, oder an den beiden Oberflächen zwei Uebergangsschichten haben, denn für die Schicht-

1) G. Quincke, Verhandl. d. Gesellsch. Deutscher Naturf. u. Aerzte in Düsseldorf (II) 1. p. 28. 1898.

dicke l würde die Dicke der inneren Silberschicht von constanter „Constitution“ Null sein. Hr. G. Vincent behauptet freilich das Gegenteil (l. c. p. 495). Wird aber die Silberdicke mit der Fizeau'schen Methode falsch gefunden, so ist sie falsch bei meinen Versuchen und bei den Versuchen des Hrn. G. Vincent. Die Grösse der Wirkungsweite der Molecularkräfte wäre von mir unrichtig bestimmt. Aus den Versuchen des Hrn. G. Vincent würde dann immer noch folgen, dass in Silberschichten, die dünner als die Wirkungsweite der Molecularkräfte sind, das Ohm'sche Gesetz nicht mehr Gültigkeit hat, oder ein constanter elektrischer Strom einen grösseren Widerstand zu überwinden hat, als in dickeren Schichten. Das Vorhandensein der hypothetischen Uebergangsschichten wäre aber damit weder bewiesen noch widerlegt.

Wenn ich auch eine verschiedene Beschaffenheit der Materie bei Schichten aus Silber, Jodsilber und Schwefelsilber mit schwerer Verschiebbarkeit der Teilchen oder grosser Viscosität für unwahrscheinlich oder doch für unbedeutend halte, so ist dies bei Flüssigkeiten und Gasen mit Teilchen leichter Verschiebbarkeit und grösserer Fluidität nicht mehr gestattet. Ich habe selbst mehrfach darauf hingewiesen¹⁾, dass die Dichtigkeit und physikalische Beschaffenheit der Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche eine andere sein muss, als im Innern. Ich habe betont, dass bei Flüssigkeitsschichten von geringerer Dicke als $2l$ die Dichtigkeitsänderung, welche eine Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche erfährt (l. c. p. 178) von der Zeit der Ausbreitung abhängt oder von der Zeit, während welcher die Molecularkräfte der Adhäsion auf die Flüssigkeitsteilchen wirken. Mit der Dichtigkeitsänderung muss auch eine Aenderung der anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie verbunden sein, und diese mit der Entstehungszeit veränderliche Beschaffenheit dünner Flüssigkeitsschichten oder der Uebergangsschichten in der Nähe der Oberfläche der Flüssigkeiten bildet eine Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Molecularkräfte. Ich habe schon 1877 ausgesprochen (l. c. p. 188), dass

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 108. p. 328. 1859; 139. p. 38. 1870; Wied. Ann. 2. p. 178 u. p. 188. 1877.

aus diesem Grunde die Messungen der Wirkungsweite der Molecularkräfte mit dünnen keilförmigen Schichten *fester* Substanz angestellt wurden.

Hr. G. Vincent¹⁾ stützt seine Auffassung meiner Messungen des Randwinkels an keilförmigen Schichten weiter dadurch, dass schon vor ihm Hr. Bouasse²⁾ solche Uebergangsschichten angenommen hat, dass Plateau³⁾ oder Reinold und Rücker⁴⁾ durch Versuche an Seifenwasserlamellen zu ganz anderen Werten der Wirkungsweite der Molecularkräfte gekommen wären, wie ich, nämlich $l < 57 \mu\mu$ oder $l = 7$ bis $14 \mu\mu$. Er hätte hinzufügen können, dass Drude⁵⁾ aus dem optischen Verhalten von Seifenwasserlamellen $l = 8,5 \mu\mu$ gefunden hat. So interessant nun diese Versuche an und für sich auch sind, so kann man doch mit Lösungen von ölsauren Alkalien die Frage nach der Wirkungsweite der Molecularkräfte niemals entscheiden, da sich aus den wässerigen Lösungen derselben durch Hydrolyse eine Oelsäureschicht von unmerklicher und unbekannter Dicke abscheidet und man statt einer homogenen Flüssigkeitslamelle ein System von drei übereinander gelagerten Lamellen untersucht von wässriger Flüssigkeit und Oelsäure, deren Dicken unbekannt sind.

Die Messungen von Lüttge⁶⁾ und van der Mensbrugghe⁷⁾ über den capillaren Druck verschieden dicker Seifenwasserlamellen finden ebenfalls durch diese Oelsäurehaut ihre Erklärung, und man braucht nicht wie Hr. G. Vincent (l. c. p. 477) anzunehmen, dass die Oberflächenspannung einer homogenen Flüssigkeitslamelle bei bestimmten Dicken einen Maximal- oder Minimalwert besitzt.

1) G. Vincent, Ann. de chim. (7) **19**. p. 423—432. 1900.

2) H. Bouasse, Ann. de chim. (6) **28**. p. 172. 1893.

3) J. Plateau, Statique des liquides **1**. p. 210. 1873.

4) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. 1881. **2**. p. 447, 1883. **2**. p. 645, 1886. **2**. p. 627, 1893. A. p. 505; Phil. Mag. **19**. p. 94 1885; Nature **37**. p. 406. 1888; Wied. Ann. **44**. p. 778. 1891; Proc. Roy. Soc. **53**. p. 394. 1893.

5) P. Drude, Wied. Ann. **43**. p. 158. 1892.

6) R. Lüttge, Pogg. Ann. **139**. p. 620. 1870.

7) G. van der Mensbrugghe, Mém. d. Brux. **30**. p. 322. 1870; **43**. (4) p. 18. 1882.

Uebrigens haben schon die Herren Reinold und Rücker¹⁾ 1891 ausdrücklich erklärt, „dass ein erdrückender Beweis dafür vorliegt, dass der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte bedeutend grösser ist als die Dicke der schwarzen Partie einer Lamelle“. Die Dicke dieser schwarzen Partie wurde 1891 zu 17—12 $\mu\mu$, 1893 zu 80—230 $\mu\mu$ gefunden. Ich selbst habe die Bildung dieser dünnen Oelsäurehaut von unbekannter Dicke und deren Einfluss auf die Messungen der Wirkungsweite der Molecularkräfte 1894 ausführlich erörtert.²⁾

Aus diesen Gründen kann ich auch Hrn. Riecke³⁾ nicht zustimmen, der noch 1896 in seinem Lehrbuch der Experimentalphysik auf Grund der Drude'schen Untersuchungen $l = 8 \mu\mu$ angiebt und die anderen Arbeiten auf diesem Gebiete gar nicht zu kennen scheint.

Hr. G. Vincent ist also nicht berechtigt die Uebergangsschichten an der Oberfläche von Seifenwasser auch ganz allgemein an der Oberfläche von festen Körpern oder Flüssigkeiten anzunehmen, bei denen sich nicht durch Hydrolyse unmerklich dünne Schichten neuer ölartiger Flüssigkeit bilden können.

Wenn Hr. G. Vincent weiter die Versuche von Lord Rayleigh⁴⁾ und Karl T. Fischer⁵⁾ über die Ausbreitung von Oel an der Oberfläche von Wasser und Quecksilber anführt und deren Bedeutung für die endliche Wirkungsweite der Molecularkräfte erörtert, so muss ich doch bemerken, dass ich viel früher⁶⁾, im Jahre 1870, die Ausbreitung von Oel und anderen Flüssigkeiten auf der Grenzfläche von Wasser und Quecksilber mit Luft und anderen Flüssigkeiten beschrieben, und damit nachgewiesen habe, dass die Oberflächenspannung mit der Dicke der ausgebreiteten Flüssigkeitsschicht abnimmt

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Wied. Ann. **44**. p. 781. 1891.

2) G. Quincke, Wied. Ann. **53**. p. 619. 1894.

3) E. Riecke, Lehrbuch der Experimentalphysik **1**. p. 179 und 197. 1896.

4) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **47**. p. 364; **48**. p. 127. 1890; Phil. Mag. **30**. p. 396. 1890.

5) Karl T. Fischer, Wied. Ann. **68**. p. 414. 1899; Dissertation München 1897.

6) G. Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 28—35, 45—82, besonders p. 68—70. 1870.

und einen Minimalwert erreicht, sobald die Dicke dieser Flüssigkeitsschicht einen bestimmten sehr kleinen Wert überschreitet.

Damit war die endliche Wirkungsweite der Molecularkräfte auch für zusammenhängende Flüssigkeitsschichten bewiesen, bei denen Fehler durch kleine Löcher oder Risse, wie sie bei festen Schichten vorkommen können, ausgeschlossen waren.

Mit diesen 1869 und 1870 veröffentlichten Arbeiten habe ich zuerst nachgewiesen, und zwar mit mehreren Methoden nachgewiesen, dass die Wirkungsweite der Molecularkräfte nicht unmerklich klein ist, wie damals allgemein angenommen wurde, sondern einen endlichen messbaren Wert hat.

Dass ich durch „irrig Hypothesen“ zu diesem Resultat gekommen wäre, wie Hr. G. Vincent (l. c. p. 494 und 508) behauptet, muss ich durchaus bestreiten.

Heidelberg, den 25. April 1900.

(Eingegangen 27. April 1900.)