**4. Ueber die Oberflächenspannung mit Oel
bedeckter Wasseroberflächen und die Wirkungs-
weite der Molecularkräfte;
von Rudolf H. Weber.**

Wenn man auf eine Wasseroberfläche einen Tropfen Olivenöl aufsetzt, so sieht man, dass sich die ganze Oberfläche mit einer Art Haut überzieht. Es bleibt aber ein scharf begrenzter Oeltropfen zurück, der seine Dimensionen sehr stark ändert, wenn man durch Vergrössern oder Verkleinern der durch die Oelschicht anomal gemachten Oberfläche deren Oberflächenspannung ändert. Mit der Grössenänderung des Tropfens ist natürlich eine Aenderung des Randwinkels verbunden, und zwar zeigt es sich, dass diese Aenderung beträchtlich ist bei verhältnismässig kleinen Aenderungen der Oberflächenspannung. Wenn es also gelingt, den Randwinkel hinreichend genau zu messen, so muss sich daraus eine empfindliche Methode ableiten, die Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer anomalen Oberfläche von deren Grösse zu bestimmen. Ich habe auf Anregung von Hrn. Geh. Rat Quincke einige Versuche angestellt, um diesen Zweck zu erreichen, wobei ich zunächst annahm, dass bei dem Tropfen die Grenzflächenspannung Wasser gegen Oel constant bliebe.

Um eine Wasseroberfläche von veränderlicher Grösse zu erhalten, wurde der von Frl. Pockels¹⁾ angegebene Trog verwandt. Derselbe bestand aus einem parallelepipedischen Blechkasten von 70 cm Länge, 5 cm Breite und 3 cm Tiefe. Ist dieser Trog mit Wasser bis zum Rande gefüllt, so ermöglicht es ein Messingstreifen von etwa 8 cm Länge die Oberfläche von der einen Schmalseite an durch Verschieben desselben beliebig zu vergrössern, und damit eine Oelhaut auf ihr auszudehnen. Um das Wasser zwecks Herstellung einer

1) A. Pockels, Nature **43**. p. 437. 1891.

frischen Oberfläche über die Wände des Troges überfließen lassen zu können, war derselbe etwas erhöht in einen zweiten niederen und breiteren Trog aus Zinkblech gestellt, der an einem Ende einen Ausfluss zum Ansetzen eines Gummischlauches besass (vgl. Fig. 1).

Fig. 1.

Das verwandte Oel war Olivenöl, das mit Alkohol wiederholt ausgeschüttelt war, um Oelsäure zu entfernen.¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, selbst nach oft wiederholtem Ausschütteln ein Oel zu erhalten, das sich auf Wasser gar nicht mehr ausbreitet.

Bestimmung des Randwinkels.

Das von einem Schnittbrenner ausgehende Licht traf das Randelement des Oeltropfens und wurde von hier gegen einen um eine horizontale Axe drehbaren Spiegel *S* reflectirt (vgl. Fig. 2). An der Drehaxe befand sich ein Zeiger, der auf einer Kreisteilung die Einstellung des Spiegels ablesen liess. Zunächst wurde der

Fig. 2.

Spiegel so orientirt, dass er parallel der Wasseroberfläche stand. Das geschah durch Einstellen der Spiegelbilder der Pupille im Spiegel auf das Spiegelbild der Pupille in der Wasseroberfläche. Diese Stellung des Spiegels zählte als Nullstellung. Hierauf wurde der Spiegel um 90° gedreht, sodass er von der Lichtquelle abgewandt war. Jetzt wurde ein Diopter so gestellt, dass sein Spiegelbild in die Verlängerung der Einfalls-

1) A. Pockels, Wied. Ann. 67. p. 672. 1899.

lote zu liegen kommt. Ist dies erreicht, so sind bei beliebiger Stellung des Spiegels — einen kleinen Spiegel vorausgesetzt — nur solche Strahlen durch das Diopter sichtbar, die senkrecht auf dasselbe zulaufen.

Die Messung des Randwinkels beruht darauf, das man den Spiegel so lange dreht, bis das Spiegelbild der Flamme im Oeltropfen eben verschwindet. Das letzte sichtbare Spiegelbild ist das des Randelementes.

Fig. 3.

Es bedeute (Fig. 3) ab die Spiegelfläche, cd die Fläche des Randelementes, x den Randwinkel, also den spitzen Winkel, den das Randelement mit der Horizontalebene bildet, ϑ den Einstellungswinkel, φ den Winkel, den der in das Randelement einfallende Strahl mit der Wasseroberfläche bildet.

Es ist dann wegen der Parallelität von p und q : $\angle i = \angle i_1$, also:

$$(\varphi + x) + x = 2(\pi - \vartheta),$$

$$x = \pi - \vartheta - \frac{\varphi}{2}.$$

Der Winkel φ wird dadurch bestimmt, dass das von der Lichtquelle direct in den Spiegel fallende Licht durch das Diopter tritt. Es ergab sich so:

$$\frac{\varphi}{2} = 17,1^\circ.$$

Da die Lichtquelle nicht in unendlicher Entfernung lag, so musste wegen des Abstandes des Spiegels von der Wasseroberfläche hieran noch eine Correction angebracht werden, die sich leicht aus dem Abstand der Lichtquelle vom Oeltropfen

und dem des Spiegels von der Wasseroberfläche berechnet. Sie betrug $+0,4^\circ$, sodass in der Rechnung

$$\frac{\varphi}{2} = 17,5^\circ$$

zu setzen ist.

Es muss bemerkt werden, dass diese Messungen nur dann den Randwinkel ergeben, wenn die Wasseroberfläche um den Oeltropfen herum nicht deformirt ist. Von vornherein ist das nicht anzunehmen. Doch ergaben Beobachtungen mittels Spiegelung sowohl als mittels Brechung, dass bei einigermaßen kleinen Randwinkeln nicht einmal qualitativ eine Deformation nachzuweisen war.

Berechnung der Oberflächenspannung.

Es sei α_1 die Oberflächenspannung der anomalen Wasseroberfläche, α_{12} die Grenzflächenspannung Oel gegen Wasser, α_2 die Capillarconstante des Olivenöls (vgl. auch Fig. 4), dann ist:

$$\alpha_{12}^2 = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 - 2 \alpha_1 \alpha_2 \cos x,$$

oder

$$\alpha_1 = \alpha_2 \cos x + \sqrt{\alpha_{12}^2 - \alpha_2^2 \sin^2 x}.$$

Fig. 4.

Die Constante α_{12} hatte ich nach der Methode der flachen Tropfen von Quincke¹⁾ bestimmt, und zwar in der Weise, dass eine Oelblase in einem Trog mit Wasser unter eine horizontale Glasplatte gebracht wurde. Die Theorie ergibt nur dann richtige Werte, wenn die Kuppe der Oelblase als horizontal anzusehen ist, und die Horizontaldimensionen gross gegenüber den Verticaldimensionen sind. Das ist nun bei einem solchen Oeltropfen kaum zu erreichen, sodass der gefundene Wert

$$\alpha_{12} = 2,63 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$$

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 5. 1870.

als zu gross anzusehen ist. Die Constante α_2 habe ich mittels capillarer Steighöhe zu

$$\alpha_2 = 3,386 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$$

ermittelt.

Der bequemerer Rechnung willen wurden die Werte α_1 für diese Werte α_2 und für die Winkel 0, 5, 10 bis 25° berechnet und auf Curvenpapier aufgetragen. Man konnte so zu jedem Werte x den zugehörigen Wert α_1 direct ablesen.

Die Beobachtungen.

Der Oeltropfen wurde mittels eines dünnen Glasstabes auf die Oberfläche des Wassers aufgesetzt, und zwar an einer Stelle derselben, wo vom Boden der Wanne aus ein dünner Platindraht bis an die Oberfläche reichte. Dieser Draht diente dazu, den Oeltropfen an seiner Stelle festzuhalten. Seine Länge war so gewählt, dass er bis in den Oeltropfen hinein, nicht aber aus ihm herausragte. Er verursachte also keine Deformation der freien Oberfläche des Oeltropfens. In der folgenden Tabelle sind drei Versuchsreihen mit den zugehörigen Randwinkeln zusammengestellt.

I.			II.			III.		
l	$\angle x$	α_1	$\angle x$	α_1		$\angle x$	α_1	
2,5 cm	20,5°	5,540 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	18,5°	5,631 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$		26,5°	5,152 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	
5	13,5	5,800	12,0	5,848		19,8	5,563	
10	9,7	5,906	8,0	5,940		13,5	5,805	
20	7,3	5,953	5,5	5,976		8,5	5,925	
10	9,9	5,900	7,5	5,948		13,4	5,810	
5	14,5	5,773	11,5	5,862		19,3	5,588	
2,5	20,4	5,542	17,5	5,682		26,5	5,152	

l bedeutet die Länge der Wasseroberfläche im Trog in Centimetern. $5l$ ist also die Oberfläche in Quadratcentimetern. Die drei Versuchsreihen sind mit demselben Oeltropfen hergestellt, die zweite um eine Viertelstunde später als die erste. Bei der dritten war durch wiederholtes Zusammenschieben der Oelhaut die Oberfläche künstlich verunreinigt.

Wie man sieht, wurde die Oberfläche zwischen zwei Winkelmessungen aufs doppelte vergrößert und dann wieder in der

gleichen Weise bis zum Anfangswert verkleinert. Der Hin- und Rückweg ergab nahezu die gleichen Werte. Aus den Tab. I und II, sowie später aus IV, V, VI scheint zu folgen, dass die Oberfläche mit der Zeit reiner wird. Das ist aber nur richtig, wenn man die Grenzflächenspannung α_{12} als unabhängig von der Grösse der Grenzfläche Oel-Wasser betrachten darf. Eine Wiederholung des Versuches ergab folgende Tabelle.

IV.			V.			VI.		
l	$\angle x$	α_1	$\angle x$	α_1	$\angle x$	α_1	$\angle x$	α_1
2,5 cm	14,0°	5,788 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	12,3°	5,840 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	11,5°	5,865 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$		
5	9,0	5,915	7,6	5,942	7,6	5,942		
10	4,6	5,988	4,5	5,990	4,5	5,990		
20	2,3	6,010	2,4	6,008	2,4	6,008		
10	4,3	5,991	3,5	6,000	3,5	6,000		
5	7,6	5,942	7,1	5,958	6,6	5,962		
2,5	13,3	5,816	11,7	5,862	11,5	5,865		

Diese drei Versuchsreihen sind wieder mit ein und demselben Tropfen je um eine Viertelstunde später ausgeführt. Der Hin- und Rückgang ist wieder annähernd der gleiche. Man kann daraus schliessen, dass in der kurzen Zeit, die die Beobachtungen einer Verticalcolumnne beanspruchen, keine weitere Ausbreitung erfolgt. Das ist nicht mehr der Fall bei den folgenden Versuchsreihen. Zunächst wurde in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen, indem der Oeltropfen auf eine Oberfläche von 20 cm Länge aufgesetzt und dieselbe dann verkleinert wurde. Die Resultate sind die folgenden:

VII.		
l	$\angle x$	α_1
20 cm	10,5°	5,884 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
10	14,2	5,784
5	18,6	5,628
2,5	23,5	5,372
5	15,5	5,740
10	10,3	5,888
20	5,5	5,977

Um über ein grösseres Gebiet hin den Verlauf der Capillarconstanten zu erhalten, wurde noch ein Versuch gemacht, bei dem mit 1,25 cm Oberfläche begonnen und die Vergrösserung derselben bis 60 cm ausgedehnt wurde. Es zeigte sich auch hier, dass bei der Verkleinerung die Werte von α_1 für gleiche Wasseroberfläche grösser waren, als bei der Vergrösserung.

VIII.

l	$\angle x$	α_1	l	$\angle x$	α_1
1,25 cm	23,5°	5,373 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	60 cm	2,5°	6,010 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
2,5	16,5	5,706	50	2,3	6,010
5	9,5	5,906	40	2,3	6,010
10	6,1	5,968	30	2,3	6,010
20	4,5	5,990	20	2,3	6,010
30	3,5	6,000	10	3,0	6,006
40	3,3	6,002	5	5,5	5,976
50	2,6	6,010	2,5	8,5	5,925
60	2,5	6,010	1,25	13,5	5,807

Vergleiche mit der Cohäsionswaage.

Es ist bisher angenommen, dass die Grenzflächenspannung α_{12} constant bleibt. Schon die zeitliche Zunahme von α_1 bei gleicher Wasseroberfläche in den Tab. I, II und III, IV, V spricht aber gegen diese Annahme. Es wurden deshalb Parallelversuche mit der Cohäsionswaage gemacht, die dann umgekehrt α_{12} aus α_1 , α_2 und dem Randwinkel berechnen liessen. Als Waage diente eine Mohr'sche Waage, an deren einem Arm ein am unteren Rande platinirtes Platinblech¹⁾ von nebenstehender Gestalt (Fig. 5) befestigt war. Die Länge der unteren Kante betrug 26,0 mm. Ist P mg das Abreissgewicht, so ist demnach

Fig. 5.

$$\alpha_1 = \frac{P \text{ mg}}{52 \text{ mm}}.$$

1) F. Nansen, On Hydrometers and the surface tension of liquids. The Norwegian North Polar Expedition 1893—1896. Scientific results. 10. p. 61. 1900.

Um die Bestimmung möglichst schnell durchführen zu können, wurde nicht das einer bestimmten Oberflächengrösse zukommende Abreissgewicht, sondern die einem bestimmten Abreissgewicht entsprechende Oberflächengrösse bestimmt. Es wurde also ein passend gewähltes Gewicht auf den zweiten Arm der Waage aufgesetzt, die Oberfläche so weit ausgedehnt, dass sie das Platinblech eben trug, und nun verkleinert, bis es abbriss. Die Waage befand sich in der Höhe, dass das Abreissen bei der Nullstellung der Zunge erfolgte.

Es ergaben sich folgende Versuchsreihen:

IX.

l	$\angle x$	G	α_1 ber.	α_1 beob.	α_{12}
8 cm	11,5°	5,00	5,86 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	4,80 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	1,628 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
10	8,0	5,10	5,94	4,90	1,616
12	6,0	5,30	5,97	5,09	1,755
16	3,25	5,50	6,00	5,28	1,889

X.

l	$\angle x$	G	α_1 ber.	α_1 beob.	α_{12}
4,0 cm	12,0°	5,30	5,845 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	5,10 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	1,912 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
6,0	8,0	5,50	5,935	5,29	2,003
9,5	5,05	5,70	5,982	5,48	2,139
17,8	4,0	5,90	5,993	5,67	2,290

XI.

l	$\angle x$	G	α_1 beob.	α_{12}
8,5 cm	10,0°	5,40	5,19 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	1,946 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
9,7	9,5	5,50	5,28	2,020
11,5	8,2	5,60	5,38	2,089
13,5	7,2	5,70	5,47	2,158
16,4	6,0	5,80	5,57	2,237
23,0	5,5	5,90	5,67	2,329
17,2	6,0	5,80	5,57	2,237
12,4	7,5	5,60	5,38	2,071
10,5	9,0	5,50	5,28	2,010
9,0	10,7	5,40	5,19	1,965

Den Gewichten der Mohr'schen Waage liegt 0,5 g als Einheit zu Grunde. Die Columnne G enthält die Gewichte in dieser Einheit. Es ist also

$$P = \frac{G}{2}.$$

Die vierte Columnne enthält die Werte von α_1 , berechnet aus x und dem Werte

$$\alpha_{12} = 2,63 \frac{\text{mg}}{\text{mm}},$$

die fünfte die aus G beobachteten Werte α_1 , und die letzte die Werte α_{12} , die sich aus der Formel:

$$\alpha_{12}^2 = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 - 2 \alpha_1 \alpha_2 \cos x$$

ergeben.

Der nach der früheren Methode gefundene Wert von α_{12} war, wie man sieht, wesentlich zu gross. Ferner ist in der That α_{12} ebenfalls veränderlich. Durch Hydrolyse des Oels oder ähnliche Wirkung bildet sich demnach auf der Grenzfläche von Oel und Wasser eine Schicht einer fremden Flüssigkeit aus, die bei der Vergrösserung der Grenzfläche ihre Dicke ändert. Der Grössenordnung nach stimmen diese Werte von α_{12} übrigens mit dem von Quincke¹⁾ ermittelten — 2,09 mg/mm — überein.

Die mit Oel bedeckte Wasseroberfläche zeigt ein inhomogenes Aussehen. Sie ist mit allerlei Zeichnungen und Trübungen bedeckt. Bringt man aber nur sehr geringe Mengen Oel auf das Wasser, so bleibt die Oberfläche vollkommen klar, während die Capillarconstante wesentlich herabgesetzt wird.

Um einen Anhalt über die Dicke einer solchen Oelschicht zu erhalten, wurde ein dünner Platindraht, der mit Oel benetzt war, auf einer empfindlichen Waage mit Spiegelablesung gewogen, etwa 5 mm tief in die frisch hergestellte Wasseroberfläche getaucht und nach dem Verdunsten des Wassers wieder gewogen. Es ergab sich die Oelmenge

$$0,057 \text{ mg.}$$

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 130. p. 19. 1870.

Die Wasseroberfläche hatte die Grösse von 100 cm^2 , so dass sich pro cm^2 die Oelmenge

$$\sigma = 570 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$$

ergibt. Aus dem specifischen Gewicht des Oels 0,915 findet man somit die Dicke

$$d = 6,23 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

XII.

l	$d \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^6$	α_1
10 cm	12,46 mm	1140 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	5,82 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
15	8,31	760	5,87
20	6,23	570	5,92
30	4,16	385	6,01
40	3,11	285	6,04

Diese Tabelle enthält die Dicken d und die Oelmeängen pro cm^2 σ , die sich beim Vergrössern und Verkleinern der Oberfläche ergaben, und in der letzten Columnne die zugehörigen Werte der Capillarconstanten, bestimmt mit der Cohäsionswaage. Beim Verkleinern der Oberfläche unter 20 cm traten Trübungen auf (vgl. später die Bestimmung des Molecularwirkungsradius). Wie aus den Werten α_1 folgt, bilden die bei den früheren Versuchen sich ausbreitenden Oelmengen weit dickere Schichten, als hier.

Eine Wiederholung der Versuche gab eine Abweichung in den zu einem bestimmten Werte von d gehörigen Werten von α_1 . Diese Abweichung mag damit zusammenhängen, dass sich α_1 bei constanter Wasseroberfläche und kleinen Oelmengen zeitlich verändert, und es nicht möglich ist, sofort nach Aufbringen des Oels die Messungen anzustellen. Die Werte der zweiten Beobachtung sind:

l	$d \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^6$	α_1
18,0 cm	4,01 mm	367 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	5,96 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
11,5	6,35	580	5,81

Der Minimalwert von d .

Wenn uns die auf die genannte Weise berechneten Werte d wirklich die Dicke einer homogenen Schicht angeben, so haben wir es hier jedenfalls mit Schichtdicken zu thun, die weit unter dem doppelten Radius der Molecularwirkungssphäre, der der Grössenordnung nach etwa bei $100\ \mu\mu$ zu suchen ist¹⁾, liegen. Für eine Schicht dieser Dicke müsste sich ergeben

$$\alpha_1 = \alpha_{12} + \alpha_2,$$

also etwa $5,4\ \text{mg/mm}$. Es ist dies der kleinste Wert, den wir erwarten dürfen. Ich habe nun auf folgende Weise die Schichtdicke zu vergrössern gesucht. Etwa 10 cm von der einen Querseite der Wanne entfernt wurde eine Brücke aufgesetzt, bei 20 cm eine zweite. Vor die erste Brücke und zwischen die erste und zweite wurde eine gewisse Oelmenge aufgebracht. Dann wurde die erste Brücke entfernt, die zweite bis an ihre Stelle herangeschoben und die erste an die Stelle der zweiten gelegt. Hierauf wird wieder zwischen beiden Brücken eine Oelschicht erzeugt, und so fort in der gleichen Weise verfahren. Der kleinste Wert von α_1 , den ich auf diese Weise noch sicher constatiren konnte, betrug

$$3,4\ \frac{\text{mm}}{\text{mg}}.$$

Es werden von hier an die Versuche unsicher, da das Platinblech, auch jedesmal frisch ausgeglüht, sehr rasch seine Benetzbarkeit infolge der grossen Oelmenge verliert. Es ist jedoch sehr wohl möglich, dass dieser Wert von α_1 noch nicht den Grenzwert bildet. Das Resultat, dass wir bis zu Werten, die weit kleiner als $\alpha_1 + \alpha_{12}$ sind, gelangen können, beweist wieder, dass wir es nicht mit einer normalen Oelschicht auf Wasser zu thun haben, sondern mit der Schicht einer durch das Wasser veränderten Flüssigkeit.

Der kleinste Wert der Oberflächenspannung α_1 der unreinigten Oberfläche, der überhaupt auftritt, müsste jeden-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 413. 1869.

falls dann erreicht sein, wenn die Dicke der ausgebreiteten Schicht — gleichgültig aus welcher Substanz dieselbe besteht — gleich dem Durchmesser der Molecularwirkungssphäre ist. Wenn wir aus den ersten und letzten Werten für die Dicke d und für α_1 der Tab. XII den zu 3,4 mg/mm gehörigen Wert von d linear extrapoliren, also wenn wir die Gleichung

$$d = \alpha \alpha_1 + b$$

zu Grunde legen, so ergiebt sich für

$$\alpha_1 = 3,4$$

und ist

$$d = 2l = 115 \text{ mm},$$

wenn l den Radius der Wirkungssphäre bedeutet. Dieser Wert stimmt mit den Messungen von Quincke nahezu überein, der $2l = 100 \mu\mu$ gefunden hat. Die Uebereinstimmung wird noch besser, wenn man bedenkt, dass bei der Berechnung der Dicke die Oelschicht als gleich dick an allen Stellen angenommen ist, während man bei passender Beleuchtung bei nicht zu dünnen Schichten (vgl. p. 715) runde Oellinsen von grösserer Dicke als die Umgebung erkennen kann. Die wirkende Oelschicht war demnach in Wirklichkeit kleiner als $115 \mu\mu$.

Uebrigens ist die Extrapolation in der angegebenen Weise nur sehr angenähert zulässig, und die durch das Wasser bewirkte Aenderung der dünnen Oelhaut kann auch die Messungen beeinflusst haben.

Einen Minimalwert der Oberflächenspannung für geringe Dicken (etwa 10 oder $17 \mu\mu$) der Oelhaut, wie er nach den Untersuchungen von Reinold und Rücker¹⁾ und Sir W. Thomson²⁾ zu erwarten wäre, habe ich nicht gefunden.

Paraffinöl auf Wasser.

Um ausser Olivenöl noch eine andere Flüssigkeit zu untersuchen, verwandte ich Paraffinöl. Dieses zeigt ein ganz anderes Verhalten, wenn man es auf Wasser bringt. Es bleibt auch

1) A. W. Reinold und A. W. Rücker, Wied. Ann. **44.** p. 782. 1891.

2) W. Thomson, Popular lectures 1. p. 9. 1886.

hier ein scharf begrenzter Tropfen liegen. Die Capillar-constante des Wassers aber wird nur ausserordentlich wenig herabgesetzt. Eine frische Wasseroberfläche zeigte immer die Constante

$$\alpha_1 = 7,37 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}^1)$$

und dieser Wert hielt sich lange constant. Bringt man nun einen Tropfen Paraffinöl darauf, so ändert sich die Constante zeitlich entsprechend folgender Tabelle.

t	α_1
0 Min.	7,37 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
2	7,36
7	7,35
12	7,35

Dieser geringen Abnahme von α_1 entsprechend fand auch eine messbare Aenderung des Randwinkels beim Verkleinern und Vergrössern der Oberfläche nicht statt. Gleichwohl aber sieht man bei günstiger Beleuchtung, dass die Wasseroberfläche von einer Oelhaut bedeckt ist, ähnlich der bei Olivenöl.

Schlussfolgerungen.

1. Die Versuche I—VIII geben uns zwar nicht die wirklichen Werte der Oberflächenspannung α_1 ; es folgt aber aus ihnen, dass sich der Randwinkel des Oels beim Vergrössern und Verkleinern der Wasseroberfläche continuirlich ändert. Einen maximalen Grenzwert des Winkels habe ich nicht erreicht.

2. Die Grenzflächenspannung Oel gegen Wasser ist auch mit der Grösse der Grenzfläche veränderlich.

1) Es war dies der grösste Wert, den ich mit der angewandten Cohäsionswaage erhielt. Auch in Glasgefässen, die leichter zu reinigen sind, als der angewandte Trog, bekam ich ihn nicht grösser. F. Nansen findet (l. c. p. 71 und 56) für die Oberflächenspannung des Wassers im Maximum 7,5, im Minimum 4,4 mg/mm.

3. Die Versuche mit der Cohäsionswaage ergaben, dass die Oberflächenspannung der anomalen Wasseroberfläche weit kleinere Werte annehmen kann, als man nach der Formel

$$\alpha_1 = \alpha_{12} + \alpha_2 = 5,4$$

erwarten sollte.

Aus diesen drei Punkten ist zu schliessen, dass auf der Wasseroberfläche, und zwar sowohl an ihrer Grenze gegen Oel, wie auch gegen Luft eine Flüssigkeitsschicht veränderter Eigenschaften ausgebreitet ist. Die unter dem Einfluss der Capillarkräfte stehenden Flüssigkeiten Wasser und Oel bilden eine von beiden verschiedene Grenzschicht, die entweder dadurch gebildet wird, dass die gegenseitige Löslichkeit infolge der Capillarkräfte geändert ist, oder die durch Hydrolyse des Oels zu stande kommt. Welche von diesen beiden Möglichkeiten der Fall ist, darüber müssen weitere Experimente entscheiden. Wahrscheinlicher erscheint mir Hydrolyse, da Paraffinöl, obwohl es sich scheinbar ausbreitet, keine so grosse Aenderung von α_1 verursacht.

Erklärung der Curven.

Die auf p. 720 u. 721 angefügten Curven gehören zu den mit gleicher Nummer versehenen Versuchsreihen. Die Curven I—XI haben als Abscisse die Länge der Wasseroberfläche in cm, die Curven I—VIII als Ordinaten die Werte α_1 , IX—XI die Werte α_{12} in mg/mm. Die letzte Curve, XII, hat die berechneten Dicken d der Schicht in $\mu\mu$ zur Abscisse und wieder α_1 zur Ordinate.

Zum Schluss erlaube ich mir, Hrn. Geheimrat Quincke meinen herzlichsten Dank für seine lebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

(Eingegangen 19. Januar 1901.)

Curven I—VIII.

Curven IX—XII.