2. Ueber die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern; von P. Volkmann.

§ 1.

Der Einfluss des Glases auf eine Reihe physikalischer Messungen, wie er durch eine, wenn auch nur geringe Löslichkeit verschiedener Glasmaterialien in Wasser bedingt ist, wurde mit Recht während der letzten Jahre wiederholt zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Ich erinnere an die Studien von E. Warburg über die Wasserkohäsion des Glases¹⁾ und von F. Kohlrausch über die elektrische Leitungsfähigkeit reinen Wassers.²⁾

Einen solchen Einfluss des Glases dagegen auf die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren im Falle vollkommener Benetzung vorauszusetzen und zum Ausgangspunkt eines Studiums zu machen lag nach meinen Anschauungen wenigstens nicht nahe, hatten doch vollkommen eindeutige, einwurfsfreie Beobachtungen ergeben, dass „geringe Verunreinigungen einer Salzlösung oder auch des reinen Wassers — soweit sie aufgelöst werden — auch nur eine geringe Aenderung der Cohäsion oder Oberflächenspannung mit sich bringen“³⁾, ein Resultat, das von W. C. Röntgen bestätigt wurde.⁴⁾

Wenn ich trotz der Aussichtlosigkeit wesentlich neue Resultate zu gewinnen, die Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern zu messen unternahm, so gab mir dazu eine Arbeit des Hrn. Quincke⁵⁾ Veranlassung, welche Beobachtungen capillarer Steighöhen in verschiedenen Gläsern im Sinne eines Einflusses der Wandung selbst im Falle vollkommener Benetzung deutet.

1) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. **27**. p. 481. 1886.

2) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Sitzungsber. d. Berl. Akad. vom 24. März 1894.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. **17**. p. 365 u. 389. 1882.

4) W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. **29**. p. 207. 1886.

5) G. Quincke, Wied. Ann. **52**. p. 1. 1894.

So zweifelhaft mir die von Hrn. Quincke aus seinen Beobachtungen gezogenen Resultate nach meinen bisherigen Erfahrungen von vornherein erscheinen mussten, so glaubte ich um so weniger die Gelegenheit vorüber gehen lassen zu dürfen, auf mein ältestes Arbeitsgebiet zurückzugreifen, stehe ich doch den Eindrücken, welche sich mir vor Jahren damals unmittelbar als neu und unerwartet aufdrängten, heute in gewissem Sinne unbefangener gegenüber. Eine besondere Anregung zur Wiederaufnahme alter Studien bot die reiche Unterstützung eines mit allen technischen Hilfsmitteln ausgerüsteten modernen Institutes, der ich bei meinen früheren Arbeiten entbehren musste.

§ 2.

Für die Unterstützung bei *Beschaffung des Röhrenmaterials* bin ich Hrn. Schott in Jena zu Dank verpflichtet; unentgeltlich stellte er mir geeignetes Material aus vier verschiedenen Glasarten zur Verfügung, machte mich auf weitere auswärtige Bezugsquellen aufmerksam und gab mir auch noch später auf das Bereitwilligste über alle zur Charakteristik der Gläser gestellten Fragen Auskunft. Ich führe die Glassorten in der Reihenfolge auf, in der die definitiven Beobachtungen jedesmal vorgenommen wurden.

Die aus dem glastechnischen Laboratorium in Jena erhaltenen Röhren waren aus:

1. Jenaer Normalglas 16^{III}. Dieses Glas ist gegen Lösung durch Wasser ziemlich widerstandsfähig, gegen Angriff von Stahl ziemlich hart.

2. Jenaer Einschmelzglas. Dieses Glas ist gegen Lösung durch Wasser sehr widerstandsfähig, gegen Angriff von Stahl hart.

3. Jenaer Glas von hoher Ausdehnung 223^{III}. Dieses Glas ist sehr leicht in Wasser löslich, gegen Angriff von Stahl weich.

4. Jenaer Borosilicatglas 59^{III}. Dieses Glas ist von allen bekannten Gläsern im Wasser am wenigsten löslich, gegen Angriff von Stahl ist es hart.

Um die Bedingungen nach Möglichkeit zu verändern wandte ich mich an den hiesigen Glasbläser Hrn. Ch. Deckert und erhielt von diesem:

5. Ganz altes Thüringer Glas (mindestens 10 Jahre alt). Dieses Röhrenmaterial sah höchst unansehnlich aus, war innen und aussen stark weisslich beschlagen. Für den Glasbläser waren diese Röhren schon des Alters wegen vollständig werthlos, nur zufällig fanden sie sich unter anderen Vorräthen noch vor; für meine Zwecke schienen sie gerade sehr geeignet. Der Belag war leicht löslich, schmeckte alkalisch und enthielt nach oberflächlicher chemischer Analyse auch Spuren von Silicium. Er hatte sich jedenfalls durch eine Art Zersetzung des Glases von selbst gebildet, wofür unter anderem sprach, dass er nicht nur an der äusseren Oberfläche, sondern auch an der inneren Wandung der Röhren reichlich vorhanden war. Die Röhrenstücke, welche ich mir von meinen Beobachtungen aus dem Jahre 1882 behufs etwaiger späterer genauerer Durchmesserbestimmung sorgfältig eingewickelt aufgehoben hatte, zeigten übrigens einen ganz ähnlichen Belag.

Nach den Aussagen des Hrn. Deckert konnte ich annehmen, dass dieses alte Thüringer Glas in Wasser sehr viel löslicher, überhaupt glastechnisch betrachtet sehr viel unvollkommener als das gegenwärtig in Thüringen hergestellte Glas war.

Wegen Beschaffung jungen Thüringer Glases wandte ich mich auf Rath des Hrn. Schott an Hrn. Ephraim Greiner, Stützerbach und erhielt

6. ganz junges Thüringer Glas. Ich werde dasselbe als verhältnissmässig leicht in Wasser löslich bezeichnen dürfen, gegen Angriffe von Stahl ist es weich.

Zur Erlangung eines dem englischen Flintglas ähnlichen Materials empfahl mir Hr. Schott, mich an die Rheinische Glashütten-Actiengesellschaft in Ehrenfeld bei Cöln zu wenden. Ich erhielt unentgeltlich geeignetes Röhrenmaterial zugestellt, bezeichnet als:

7. junges Ehrenfelder Bleikrystallglas, es ist ein gegen Angriff von Stahl ziemlich weiches Glas.

Die Eigenschaften der Löslichkeit des Jenaer Glases von hoher Ausdehnung 223^{III} (3), und des ganz alten Thüringer Glases (5), konnte ich während meiner Beobachtungen bestätigen. Ohne die zu den definitiven Beobachtungen bestimmten Röhren hohen Temperaturen auszusetzen oder etwa

in Wasser auszukochen, genügte die durch die Beobachtungen bedingte längere Berührung mit Wasser von Zimmertemperatur sie zu trüben. Bei den Jenaer Glase 223^{III} machte sich die Trübung in kleinen oberflächlichen Längsrissen der Röhren bemerkbar.

Eine solche Trübung trat natürlich viel schneller bei Versuchsröhren ein, die besonderer Studien wegen (vgl. § 8) ausgekocht wurden. Sämmtliche anderen Röhren (1, 2, 4, 6, 7) blieben während der Beobachtungen vollkommen klar und durchsichtig.

§ 3.

Abgesehen von der Verschiedenheit des Röhrenmaterials hatte ich in Uebereinstimmung mit meinen früheren Maassnahmen besonders darauf zu sehen, *dass die Röhrenquerschnitte sich möglichst wenig vom Kreise entfernten.*¹⁾ Dickwandige Röhren, d. h. Röhren von etwa 1—2 mm Wandstärke bieten von vornherein grössere Garantie für Erhaltung eines nahezu kreisförmigen Querschnittes. Die Möglichkeit eines durch die stärkere Wandung bedingten grösseren parallaktischen Fehlers bei der Beobachtung der Steighöhen musste selbstverständlich beachtet werden (vgl. § 6 Schluss).

Wenn auch die definitive Bestimmung der Durchmesser der nach dem Augenschein unter dem reichen Vorrathe ausgewählten Röhren in der Reihe der Messungen die letzte Stelle einnahm, so lasse ich sie in Verbindung mit dem, was ich darüber zu sagen habe, doch gleich jetzt folgen.

Jedes Rohr war wie früher mit einem feinem Feilstrich an einer Stelle derart versehen, dass bei der Beobachtung der Steighöhe die Contactlinie (nicht die Kuppe) darauf eingestellt

1) Hr. O. Rother hat Wied. Ann. 21. p. 576. 1884 Capillaritätsbeobachtungen an Röhren mit elliptischem Querschnitt unter der Motivierung angestellt, dass es ja doch nicht möglich wäre Röhren mit vollkommen kreisförmigen Querschnitten zu erhalten. Abgesehen davon, dass die vollkommene Ellipticität seiner Röhren mindestens ebenso zweifelhaft ist, wie die vollkommene Kreisform der Querschnitte der sonst meist angewandten Röhren, ist daran zu erinnern, dass für Röhren mit elliptischem Querschnitt bisher eine Theorie unbekannt ist. Die von Hrn. Rother als solche ausgegebene, kann schon darum nicht richtig sein, weil bei elliptischem Querschnitt die Contactlinie nicht in eine Ebene fällt.

werden konnte. An dieser Stelle gelang es nach Abschluss der Steighöhenbeobachtungen in folgender gegen früher wesentlich verbesserten Weise die innere Contactlinie ausserordentlich scharf und sehr nahe eben mit grösster Sicherheit blozulegen.

Jedes Rohr wurde auf der Drehbank in ein sogenanntes amerikanisches Bohrfutter eingespannt. Dieses Futter gestattet cylindrische Gegenstände von verschiedenem Durchmesser innerhalb gewisser Grenzen stets concentrisch mit der grössten Genauigkeit einzuspannen. Unter beständiger Befuchtung mit Terpentinöl wurde an der durch den Theilstrich markirten Stelle mit einem scharfen, schmalen Stahlstichel eine tiefe scharfe Rinne eingedreht. Insbesondere die härteren Glassorten (1, 2, 4) liessen eine leichtere Behandlung zu, wenn der Stichel seitlich rauh und nicht glatt wie zum Metaldrehen geschliffen war. Je geringere Kraft der Bruch verlangte, desto vollkommener für die Zwecke der Durchmesserbestimmung fiel er in der Regel aus.

Das Ehrenfelder Bleikrystallglas (7.) war das einzige Material, welches beim Eindrehen der tiefen Rinne gewisse Vorsicht verlangte, es brach leicht unter dem Stichel und dann für die Zwecke der Durchmesserbestimmung nicht sehr vollkommen ab.

§ 4.

Zur *Ausmessung des Querschnittes* stand mir ein vorzügliches Mikroskop von C. Zeiss, Jena, für krystallographische Untersuchungen¹⁾ nebst Zubehör zur Verfügung. Waren die Bruchstellen der Glasröhren hinlänglich vor Staub und Verunreinigung geschützt, so markirte sich die Contactlinie selbst unter Anwendung einer hundertfachen linearen Vergrösserung im durchfallenden Licht als eine überaus zarte Linie, welche ein vorzügliches Einstellungsobject bot. Nur das weiteste Rohr aus altem Thüringer Glase (5.) wies an der Stelle der Contactlinie ein dunkles Band in einer Breite von 0,004 mm auf.

Zur Befestigung der auszumessenden Röhrenstücke diente ein ca. 1 cm dicke Messingscheibe von $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser. In diese war seitwärts senkrecht zu den Basisflächen eine

1) C. Zeiss, Katalog Nr. 29. p. 50 1891. A, grosses Modell.

scharfe Nuth eingefeilt, in welche bequem die einzelnen Röhrenstücke durch eine Feder eingeklemmt werden konnten.

Als sehr geeignet zur definitiven Ausmessung der Durchmesser erwies sich das dem Zeiss'schen Mikroskop beigelegte *Objectschraubenmikrometer* ¹⁾, insbesondere war seine Befestigung an dem drehbaren Tisch des grossen Stativs zu den Querschnittsbestimmungen wie geschaffen.

Das Objectschraubenmikrometer besteht aus einem Schlitten, welcher von einer Mikrometerschraube fortgeführt wird und zur Orientirung des Objects eine verhältnissmässig leicht drehbare Scheibe trägt. Das Objectschraubenmikrometer war nun fest mit dem verhältnissmässig schwer drehbaren Tisch der Statives verbunden, sodass mit diesem Tisch die Richtung der Schlittenführung gedreht werden konnte. Die Scheibe des Objectschraubenmikrometers konnte für sich gedreht werden, ohne dass der Tisch des Statives sich dabei mitdrehte. Tisch und Scheibe tragen Gradtheilung.

Die Einstellung erfolgte wie früher auf Berührung einer Ocularlinie mit dem Bilde der Contour des kreisförmigen Querschnittes, ohne dass bei der Stärke der Vergrösserung und der Zartheit der auf Glas geritzten Ocularlinie eine etwa dadurch bedingte zu grosse Bestimmung des Durchmessers wie früher ²⁾ zu befürchten stand. Die Bezeichnung Durchmesserbestimmung ist bei der tangentialen Einstellung der Ocularlinie auf das Bild der Contour des Querschnittes streng genommen nur für genau kreisförmige Querschnitte richtig. Der Einfachheit der Bezeichnung wegen verallgemeinere ich sie für die vorliegende Arbeit.

Der untere drehbare Tisch des Mikroskops diente zu einer sehr scharfen Einstellung der Schlittenführung des Objectschraubenmikrometers senkrecht zur Richtung der Ocularlinie, die obere drehbare etwas kleinere Scheibe zur Orientirung der Röhrenquerschnitte nach sechs verschiedenen Richtungen. Es wurde bei den Messungen der Querschnitte die Scheibe von 30 zu 30° einmal im Kreise herumgedreht, das gab zwölf Durchmesserbestimmungen, jedem Querschnitt entsprachen zwei

1) C. Zeiss, Katalog Nr. 29. p. 73 1891.

2) P. Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 198. 1880 u. 17. p. 362. 1882.

Bruchflächen, das gab also für jede Röhre genommen 24 Durchmesserbestimmungen.

Bei der angewandten 100fachen Vergrößerung erfolgte die wiederholte Einstellung der Ocularlinie auf dieselbe Bildstelle der Contour der Querschnitte absolut sicher bis auf $\frac{1}{10}$ Trommeltheil = 0,0002 mm. Weiterns über die Vortheile dieser Messungen gegenüber solchen mit dem Ocularmikrometer findet man unter § 14.

§ 5.

Um eine Anschauung zu geben, greife ich aus meinem Beobachtungsjournal eine weder besonders günstige noch besonders ungünstige Querschnittsmessung heraus, sie betrifft das weiteste Rohr aus Jenaer Einschmelzglas (2). Es waren in Trommelumgängen der Mikrometerschraube gemessen, die Durchmesser an der einen Bruchfläche:

8,312	8,425	8,556	8,574	8,469	8,343
8,310	8,424	8,553	8,568	8,469	8,347

an der anderen Bruchfläche:

8,373	8,505	8,581	8,533	8,384	8,310
8,376	8,506	8,585	8,534	8,389	8,307

Die paarweise untereinanderstehenden Zahlen müssten streng genommen ganz gleich sein, da sie gleichen aber entgegengesetzt gerichteten Durchmessern entsprechen, sie sind zum grossen Theil auch nahezu gleich. Als mittlerer Werth der Durchmesser der ersten Bruchfläche berechnet sich 8,446, der zweiten Bruchfläche 8,448. So konnte also als mittlerer Werth für den Durchmesser der Querschnitte die Zahl 8,447 mit einem Fehler von ca. $\frac{1}{10000}$ zu Grunde gelegt werden. Gleichzeitig folgt als Unterschied des grössten und kleinsten Durchmessers der Werth 0,268, als Excentricität des Querschnitts also der Werth $268/8442 = 0,032$.

Die Bestimmung des mittleren Werthes für den Durchmesser erreichte nur in ganz wenig Fällen den Fehler $\frac{2}{10000}$, eine für die vorliegenden Zwecke noch immer mehr als ausreichende Genauigkeit.

Ich theile nun die Auswerthung der Querschnitte der Röhren nach Reduction auf Millimeter (1 Trommelumgang = 0,20052 mm) mit. Ich bezeichne mit r den mittleren

Röhrenradius, mit δ den Unterschied des grössten und kleinsten Radius, mit e die Excentricität der Querschnitte $= \delta/r$:

1. Vier Röhren aus Jenaer Normalglas 16^{III}:

$r = 1,2386$ mm	$\delta = 0,0736$ mm	$e = 0,059$
0,8023	0,0737	0,092
0,5453	0,0422	0,077
0,3760	0,0153	0,041

2. Drei Röhren aus Jenaer Einschnmelzglas:

$r = 0,8469$ mm	$\delta = 0,0268$ mm	$e = 0,032$
0,5166 _s	0,0137	0,027
0,3564	0,0323	0,091

3. Drei Röhren aus Jenaer Glas 223^{III}:

$r = 0,8648$ mm	$\delta = 0,0248$ mm	$e = 0,029$
0,7144 _s	0,0400	0,056
0,5990	0,0464	0,078

4. Drei Röhren aus Jenaer Borosilicat 59^{III}:

$r = 1,0957$ mm	$\delta = 0,0451$ mm	$e = 0,041$
0,5607	0,0028	0,005
0,3741	0,0146	0,039

5. Drei Röhren aus ganz altem Thüringer Glase:

$r = [0,8605]$ mm	$\delta = 0,0225$ mm	$e = 0,026$
0,6075	0,0311	0,051
0,3080	0,0098	0,032

6. Drei Röhren aus jungem Thüringer Glase:

$r = 1,4598$ mm	$\delta = 0,0148$ mm	$e = 0,010$
0,8198 _s	0,0321	0,039
0,5113 _s	0,0370	0,072

7. Drei Röhren aus Ehrenfelder Bleikrystallglas:

$r = 1,3535$ mm	$\delta = 0,0193$ mm	$e = 0,014$
1,0147	0,0168	0,017
0,7758	0,0503	0,065

§ 6.

Die Beobachtung der Steighöhen erfolgte im wesentlichen nach der Methode, welche meinen früheren Arbeiten über Capillarität zu Grunde liegt, und welche ich in meiner ersten Arbeit beschrieben habe.¹⁾ Eine nicht unwesentliche Vervollkommnung gegen früher erfuhr vor Allem die Einstellung auf das Niveau. Das Princip der früheren Niveaubestimmung wurde zwar beibehalten, es wurde das Fadenkreuz des Beobachtungsmikroskops zwischen eine Nadelspitze und ihr vom

1) P. Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 187. 1880.

Niveauherrührendes Spiegelbild eingestellt. Nun war mir aber schon früher aufgefallen, dass diese Einstellung durch parallaktische Fehler allzu leicht getrübt werden konnte. Diese parallaktischen Fehler äussern sich im vorliegenden Falle um so ungünstiger, als sie unter allen Umständen — ob die Nadelspitze zu nah oder zu weit steht — das Resultat in demselben Sinne beeinflussen und zwar die Steighöhe stets zu gross erscheinen lassen, wie ich zunächst durch eigens dazu angestellte Beobachtungen feststellte.

Für die theoretische Aufklärung dieser auf den ersten Blick merkwürdigen Erscheinung bin ich Hrn. Dr. E. Wiechert zu Dank verpflichtet: Das Auge ist bestrebt von dem Spiegelbild einen möglichst deutlichen Eindruck zu erhalten; ein solches ist bei dem Sehen längs der Axe des Beobachtungsmikroskopes ausgeschlossen, da die untere Hälfte des Gesichtsfeldes vor dem Mikroskop durch den mit Wasser gefüllten Glastrog verdeckt ist; in dem Maasse nun das Auge sich nach unten bewegt, erscheint das Spiegelbild der Nadel deutlicher, zugleich nimmt aber der parallaktische Fehler zu, vorausgesetzt, dass nicht von Anfang an die Einstellung frei von Parallaxe gemacht ist.

Da für die Beobachtung der Steighöhen Werth auf eine möglichst unveränderte Lage des Beobachtungsmikroskopes gegen die zur Höhenbestimmung dienende Mikrometerschraube gelegt werden musste, ging es nicht an, parallaktische Fehler durch Vorwärts- oder Rückwärtsschieben des Beobachtungsmikroskopes zu corrigiren. Streng genommen wäre übrigens eine solche Correction für die Beobachtung jeder Kuppe bei der Verschiedenheit der Röhrendurchmesser nöthig gewesen; jedes Rohr wirkt wie eine Convexlinse um so stärker, je kleiner der Durchmesser ist. Hier bei der Beobachtung der Kuppe liess sich indess ein parallaktischer Fehler eher vermeiden, veranlasst das beiderseits offene Gesichtsfeld doch nicht das Auge sich behufs Wahrnehmung eines deutlicheren Feldes aus der Axe des Beobachtungsmikroskopes zu entfernen. Es wurde daher von Anfang an die Einstellung des Mikroskopes auf das scharfe Bild einer Kuppe, wie sie sich in einem Rohr mittlerer Krümmung bildet, vorgenommen.

Es war nun früher die Einrichtung getroffen, dass durch

Drehen eines Glasrohres, um welches die Nadelspitze einen Kreis beschrieb, diese ohne Parallaxe eingestellt werden konnte. Während dabei gar zu leicht beim Heben und Senken der Nadelspitze eine unfreiwillige Drehung des Glasrohres erfolgte, wodurch parallaktische Fehler hineinkamen, wurde diesmal mit Erfolg das Glasrohr durch einen cylindrischen Eisenstab ersetzt, der oben prismatisch angeschliffen sich in einer festen Führung auf und nieder bewegte, welche jede Drehung ein für allemal verhinderte. Die Nadelspitze, an einer federnden Hülse um den unteren Theil des Stabes drehbar und am Anfang einmal ohne Parallaxe eingestellt, verhalf dann für die ganze Beobachtungsreihe zu einer fehlerlosen Bestimmung des Niveaus, ohne dass es nöthig gewesen wäre, die Aufmerksamkeit von dem Hauptgegenstand auf lästige parallaktische Einstellungen abzulenken.

Man wolle die Wichtigkeit dieser kleinen Vervollkommnung nicht unterschätzen, gestattete doch die Mikrometerschraube, auf die Kuppe mit einer vollkommenen Sicherheit bis auf 0,005 mm einzustellen.

Ich darf endlich vielleicht noch einige Studien erwähnen, die dazu dienten die senkrechte Einstellung der Axe des Beobachtungsmikroskopes auf die Beobachtungsröhren, wie sie nach den gewöhnlichen Methoden mit Libelle und Senkloth vorgenommen war, zu controlliren. Diese Studien erscheinen bei der Stärke der Wandung der Glasröhren von 1—2 mm nicht unnöthig (vgl. § 3). An Stelle des Beobachtungsrohres wurde ein mit Quecksilber gefülltes Rohr vor das Beobachtungsmikroskop geschoben und nach dem Senkloth gerichtet. Stand die Axe des Beobachtungsmikroskopes horizontal, so musste in der Axe des Mikroskopes ein auf dem Glasrohr befindlicher zarter horizontaler Strich sich mit seinem Spiegelbild decken oder in gleiche Höhe damit fallen, sodass das Spiegelbild als Fortsetzung des Striches erschien.

§ 7.

Von der grössten Bedeutung für meine Beobachtungen musste *absolute Reinheit der capillaren Oberflächen* und *gute Benetzbarkeit der Innenwandungen der Röhren* sein. Beide Forderungen decken sich nicht ganz genau; die capillare Ober-

fläche kann vollkommen rein sein, und es braucht darum noch nicht die Innenwandung der Röhre benetzt zu werden, wie es z. B. beim Aufsteigen reinen Wassers in trockenen Röhren beobachtet werden kann. Umgekehrt wird in der Regel gute Benetzbarkeit der Innenwandung der Röhren mit absoluter Reinheit der capillaren Oberflächen zusammenfallen.

Als Kriterium für gute Benetzbarkeit habe ich schon früher¹⁾ die ausserordentlich leichte Verschiebbarkeit der Contactlinie hervorgehoben. Erschüttert man den Beobachtungsapparat, so muss bei guter Benetzung die Contactlinie sammt dem ganzen Meniscus der Steighöhe um die Gleichgewichtslage im Zustand der Ruhe herumschwingen.

Als Kriterium für absolute Reinheit der capillar gehobenen Oberflächen kann man mit Quincke²⁾ die hohe Empfindlichkeit der Oberflächenspannung gegen nicht gelöste Verunreinigungen verwerthen. Die unter Ausschluss möglicher Fehler aus der Steighöhe in einem Rohr berechneten grössten Werthe der Oberflächenspannung werden aus diesem Grunde die wahre Oberflächenspannung des reinen Wassers darstellen.

Indem man von vornherein darauf ausgeht, durch passende Vorbereitung eine gute Benetzbarkeit der Röhrenwandung, wo es irgend angeht, zu erzwingen, erleichtert man sich in jeder Beziehung die sonst schwere Aufgabe reine capillare Oberflächen zu erhalten und erzielt eine beachtenswerthe Uebereinstimmung und Genauigkeit verschiedener Messungen unter sonst gleichen Bedingungen. Secundäre Verunreinigungen der capillaren Oberfläche gefährden dann in der Regel zugleich die Benetzbarkeit.

Gute Benetzbarkeit im Zusammenhang mit den grössten Steighöhen wurden erreicht, wenn die Glasröhren in Salpetersäure oder in Kalilauge eine Zeit lang gelegt und dann mit destillirtem Wasser gewaschen wurden. Im Verlaufe meiner Erfahrungen gab ich der Kalilauge den Vorzug, um nicht durch die aus der Salpetersäure aufsteigenden Dämpfe belästigt zu werden.

Eine Wasserausgumpme (zugleich als Gebläse construirt)

1) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 356. 1882.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 4. 1894.

erleichterte und verkürzte das Wässern der Röhre in hohem Grade. Das Ende der einzelnen Beobachtungsröhren wurde durch einen Gummischlauch in Verbindung mit der Saugpumpe gebracht, das andere Ende in destillirtes Wasser eingetaucht; ein continuirlicher Wasserstrom wusch dann die innere Wandung der Röhren energisch, beliebig lange ab. Eine zwischengeschaltene hinlänglich grosse Woulff'sche Flasche diente zur Aufnahme des aufgesogenen Wassers. Wurde die Pumpe als Gebläse benutzt, so erhielt ich in ähnlicher Weise eine Vorrichtung, luftgesättigtes Wasser herzustellen, die für meine darauf bezüglichen Studien (vgl. § 8) besonders bequem war. Kam es endlich darauf an, das Innere der Beobachtungsröhren absolut rein und staubfrei zu trocknen, so wurde in der zuerst beschriebenen Anordnung vor das Beobachtungsrohr mit Hülfe eines Gummischlauches ein mit einem Wattepfropfen verstopft Glasrohr vorgeschaltet, welches den Staub aus der Luft zurückhielt.

An so vorbereiteten reinen trocknen Röhren erhielt ich unter kurzer Anfeuchtung der durch eine Marke bezeichneten Contactlinie auch bei grosser Beweglichkeit der Gesammtkuppe in der Regel kleinere Steighöhen, als wenn die Röhren nach dem Waschen nicht getrocknet waren. Ich will kurz zur Bezeichnung des Unterschiedes der Vorbereitung von dem nassen und trocknen Verfahren sprechen. Ich erhielt bei der Temperatur 22,4° C. in Trommelumgängen des Höhenmikrometers folgende Steighöhen:

an den Röhren (1)

trocken	22,84	36,01	53,38	77,26
nass	22,90	36,11	53,51	77,64

an den Röhren (2)

trocken	33,81	56,28	82,00
nass	34,04	56,40	82,21

an den Röhren (3)

trocken	33,22	40,42	48,44
nass	33,27	40,57	48,61

an den Röhren (4)

trocken	26,00	51,75	77,97
nass	26,05	51,84	78,06

an den Röhren (5)

trocken	33,30	47,63	94,29
nass	33,41	47,79	94,74.

Die weiteren Röhren (6) und (7) wiesen unter Anwendung des trockenen Verfahrens bei dieser Beobachtungsreihe keine Benetzbarkeit auf.

Ich lasse dahingestellt, ob die hier unter Anwendung des trockenen Verfahrens wahrgenommene Verschiebbarkeit der Contactlinie noch immer auf vollkommene Benetzbarkeit oder schon auf einen kleinen endlichen Randwinkel deutet; im ersten Falle wäre infolge der Abnahme der Oberflächenspannung auf eine Verunreinigung der Oberfläche zu schliessen. Wie dem auch sei, die mitgetheilten Beobachtungen werden es als vollkommen gerechtfertigt erscheinen lassen, dass die definitiven Beobachtungen nur mit Röhren angestellt sind, die nach dem nassen Verfahren vorbereitet wurden.

Die Empfindlichkeit der für meine Beobachtungen maassgebenden capillaren Oberflächen konnte ich sehr einfach in folgender Weise zur Anschauung bringen; führte ich von oben her einen kurz zuvor ausgeglühten dünnen Platindraht in das Steigrohr bis zur Kuppe durch, so trat keine Aenderung der Steighöhe ein. Hatte ich aber den Draht durch meine Hand gezogen, so trat eine sichtbare Senkung der Kuppe ein, die verschieden, offenbar je nach der Grösse der Verunreinigung, ausfiel und den Charakter einer theils bleibenden, theils vorübergehenden Störung annahm.

§ 8.

Eine erneute Prüfung wandte ich der *Frage* zu, *ob wirklich der Luftgehalt des Wassers von Einfluss auf die Constanz der Erscheinungen sei*. Frühere Beobachtungen hatte ich in diesem Sinne geglaubt deuten zu können¹⁾, aber der geringe Einfluss, den in Wasser gelöste Luft bei niedrigen Drucken auf die Capillarerscheinungen hat²⁾, liessen mir diese Deutung gegenwärtig doch wieder zweifelhaft erscheinen.

Ich habe in der mannigfaltigsten Weise den Luftgehalt des Wassers zu variiren gesucht und ich habe diesmal keinen

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **11**. p. 192 f. 1880.

2) A. Kundt, Wied. Ann. **12**. p. 588. 1881.

Einfluss gefunden, vorausgesetzt, dass ich die Vorsicht anwandte, die Röhren mit sammt dem Wasser *nicht* auszukochen. Kochte ich dagegen die Beobachtungsröhren — es wurde zu diesen Versuchen eine besondere Serie von Röhren benutzt — $\frac{1}{2}$ Stunde in Wasser aus, so ging bei den harten, in Wasser wenig löslichen Gläsern die Benetzbarkeit vollständig verloren, bei den weichen, in Wasser mehr löslichen Gläsern wurde sie zum mindesten gefährdet.

Dieser Einfluss des Auskochens war mir so unerwartet, dass ich nach secundären Gründen dafür suchte. Ich dachte daran, dass die Siedehitze fettige Stellen der Aussenwandung, wie sie etwa von einer Berührung mit dem Finger herrührten, längs der Oberfläche nach der Innenwandung ausbreite und dadurch das Aufhören der Benetzbarkeit bedinge. Bei wiederholter Reinigung in Kalilauge vermied ich daher jede Berührung mit den Fingern, wandte nur die Pincette an, ohne eine Aenderung der Erscheinung zu erhalten. Es blieb dabei: dieselben Röhren, welche bei kalter Behandlung vollkommene Benetzbarkeit aufwiesen, verloren solche nach dem Auskochen im Wasser. Vielleicht, dass diese Thatsache in Beziehung steht zu den Veränderungen der Glasoberflächen, durch welche das Auftreten der Warburg'schen Wasserhaut gehindert wird. Uebrigens stellte neue kalte Behandlung der ausgekochten Röhren mit Kalilauge und Wasser die Benetzbarkeit wieder her.

Das angewandte Wasser war destillirt, rührte mit Ausnahme einer Beobachtungsreihe, welche gleich namhaft gemacht werden soll, aus einer hiesigen Mineralwasserfabrik her, welche mit kupfernen Destillirkolben arbeitet, und wurde in einem grossen Ballon aus grünem Glas bezogen. Zur Sicherheit wurden alle Pipetten und Gefässe, durch die das Wasser bis zur definitiven Beobachtung ging, aus dem schwer löslichen Jenaer Normalglas oder aus Porzellan gewählt.

In der Voraussicht, dass geringfügige Modificationen in der Behandlung des Wassers die Resultate kaum wahrnehmbar beeinflussen würden, veränderte ich von Beobachtungsreihe zu Beobachtungsreihe bei kalter Behandlung der Röhren die Bedingungen:

In den folgenden Tabellen § 10 beziehen sich die 1. und 7. Horizontalreihe auf destillirtes Wasser, welches wohl nicht

ganz luftgesättigt war, nur an der Luft gestanden hatte. Mit vollkommen luftgesättigtem Wasser wurden die in der 2. Horizontalreihe angegebenen Werthe, mit kurz zuvor ausgekochtem Wasser die in der 4. Horizontalreihe angegebenen Werthe erhalten. Die in der 8., 5. und 6. Horizontalreihe angegebenen Werthe beziehen sich auf eine drei Tage hindurch fortlaufende Reihe von Beobachtungen, welche dazu dienen sollte festzustellen, ob die Länge der Berührungszeit der Röhrenwänden mit Wasser von Einfluss sei. Endlich beziehen sich die Werthe der 3. Horizontalreihe zur Prüfung der Quincke'schen Deutung einer seiner Beobachtungen¹⁾ auf Wasser, welches von mir selbst aus käuflich destillirtem Wasser vor zwölf Jahren noch einmal überdestillirt war und solange in einer hellgrünen Flasche gestanden hatte.

Berücksichtigt man die Temperaturunterschiede der einzelnen Beobachtungsreihen, so wird man einen Einfluss des Wassers, herrührend von Vorbehandlungen, wie den erwähnten, nicht behaupten können.

§ 9.

Die *Temperatur* ist der einzige Factor, dem künftig wohl eine noch grössere Beachtung zugewandt werden könnte. Zwar hinderte das grosse, hohe Beobachtungszimmer in Verbindung mit zweckmässigem Oeffnen der Fenster selbst in den heissen Sommermonaten Juni und Juli, in denen die Beobachtungen vorgenommen wurden, solange keine Sonne auf einem der Fenster, lag während der Vormittagstunden von 9—12 Uhr Schwankungen der Zimmertemperatur um $\frac{1}{2}^{\circ}$ C.; die Temperatur des Wassers schwankte sogar nur höchstens um $0,2^{\circ}$ C. Aber infolge der Verdunstung hält sich die Temperatur des Niveaus dauernd um 1° C. tiefer als die Zimmertemperatur.

Durch den Unterschied der Wasser- und Zimmertemperatur entsteht die Unsicherheit, wie die Temperatur der Kuppe zu rechnen ist, auf welche es allein ankommt. Sinkt die Temperatur des Niveaus durch beständiges Verdunsten um 1° unter die Lufttemperatur, so wird in der Nähe der Kuppe in dem Sinne von beständiger Verdunstung nicht die Rede sein, und

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 564. 1877.

man wird annehmen dürfen, dass sich die Temperatur der Kuppe um so mehr der Lufttemperatur nähert, je höher die Steighöhe, je enger also das Rohr ist.

Eben dieser Unsicherheit wegen habe ich auch zunächst darauf verzichtet die Oberflächenspannung aus meinen Beobachtungen für die einzelnen Temperaturen zwischen $18,6^{\circ}$ C. und $22,8^{\circ}$ C. zu berechnen; übrigens steht die Grösse des Temperatureinflusses, welche sich aus meinen Beobachtungen ergebe würden, mit den sonst darüber bekannten Angaben in Einklang, wonach die Capillaritätsconstante des Wassers a^2 in $[\text{mm}^2]$ sich um $\pm 0,02$ bis $0,03$ pro Grad ändert.

Ich beabsichtige den Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung des Wassers innerhalb eines grösseren Temperaturintervalles zu einem besonderen Gegenstand genauer Messungen zu machen und denke dann Sorge dafür zu tragen, die Temperatur des Niveaus in der Höhe der Zimmertemperatur zu halten.

Den vorliegenden Beobachtungen ist zunächst noch die Temperatur des Wasserniveaus zu Grunde gelegt worden.

Durch die Temperaturänderungen der Kuppe sind bei dem leicht beweglichen Wasser Schwankungen der Steighöhe bei Beginn der Beobachtungen bedingt, welche sich bald im Sinne eines Ansteigens, bald im Sinne eines Fallens äussern. Zwei Minuten genügten in der Mehrzahl der Fälle den definitiven Temperatureausgleich und damit die definitiv zu beobachtende Steighöhe des Wassers herbeizuführen.

Die Werthe für die so mindestens zwei Minuten nach ihrer Herstellung beobachteten Steighöhen sind in den folgenden Tabellen nach steigender Temperatur geordnet. Man wird deutlich die im allgemeinen regelmässig verlaufende Abnahme der Steighöhen mit wachsender Temperatur erkennen und eine Anschauung von der Genauigkeit der Beobachtungen gewinnen, die schon immer als eine erhebliche bezeichnet werden dürfte, trotzdem, wie gesagt, noch eine Besserung denkbar ist, die dahin zielt, die Temperatur des Niveaus mit der Temperatur der umgebenden Luft in Uebereinstimmung zu erhalten.

§ 10.

Ich theile nun die an den einzelnen Röhren beobachteten Steighöhen zunächst in Trommelumgängen der Mikrometerschraube (1 Trommelumgang = ca. 0,503 mm) mit. Da die Einstellung auf das Niveau innerhalb weniger Trommelumgänge an derselben Stelle der Mikrometerschraube erfolgte, wird es genügen etwaige Fehler der Mikrometerschraube an den durch arithmetische Mittelnahme erhaltenen Werthen der Steighöhen zu corrigiren.

Die arithmetische Mittelnahme der beobachteten Steighöhen und Temperaturen hat für die Beobachtungsergebnisse den doppelten Vortheil, einmal die Genauigkeit der numerischen Angabe der Steighöhe zu erhöhen, sodann aber zugleich sämtliche Steighöhenwerthe nahezu auf dieselbe Wassertemperatur 20,2° C. zu reduciren. Ebenso wie man innerhalb geringer Temperaturintervalle eine lineare Abhängigkeit der Capillaritätsconstante a^2 von der Temperatur in Ansatz zu bringen pflegt, wird man eine solche auch für die Steighöhe in einem und demselben Rohre in Ansatz bringen dürfen. Die arithmetischen Mittelwerthe finden sich in den folgenden Tabellen für die Steighöhen und Temperaturen daher gleich hinzugefügt.

Es wurden beobachtet in Trommelumgängen die Steighöhen von:

1. Vier Röhren aus Jenaer Normalglas 16^{III}

23,10	36,41	53,90	78,30	Temp. = 18,6° C.
23,07	36,36	53,88	78,28	18,6
23,05	36,34	53,85	78,25	19,1
23,00	36,27	53,69	78,05	19,9
22,93	36,19	53,57	77,76	21,8
22,86	36,17	53,58	77,76	22,0
22,90	36,11	53,51	77,69	22,4
22,88	36,09	53,48	77,62	22,7
<u>22,97₄</u>	<u>36,24₂₅</u>	<u>53,68₂₅</u>	<u>77,96₁</u>	<u>20,15</u>

2. Drei Röhren aus Jenaer Einschmelzglas

34,35	56,85	82,84	Temp. = 18,6° C.
34,31	56,83	82,75	18,6
34,31	56,80	82,77	19,1
34,21	56,64	82,53	19,9
34,10	56,46	82,27	21,7
34,07	56,46	82,23	21,9
34,04	56,40	82,21	22,4
34,06	56,38	82,12	22,6
<u>34,18₁</u>	<u>56,60₂₃</u>	<u>82,46₅</u>	<u>20,1</u>

3. Drei Röhren aus Jenaer Glas 223^{III}

33,53	40,85	43,99	Temp. = 18,6° C.
33,57	40,85	43,95	
33,57	40,85	43,94	
33,49	40,82	43,88	
33,36	40,60	43,65	
33,32	40,61	43,62	
33,27	40,57	43,61	
33,32	40,58	43,63	
<u>33,42_s</u>	<u>40,71₆</u>	<u>43,78₄</u>	
		20,1	

4. Drei Röhren aus Jenaer Borosilicatglas 59^{III}

26,29	52,29	78,73	Temp. = 18,6° C.
26,27	52,28	78,68	
26,22	52,19	78,59	
26,17	52,10	78,44	
26,08	51,95	78,19	
26,04	51,87	78,09	
26,05	51,84	78,06	
26,04	51,83	78,04	
<u>26,14₅</u>	<u>52,04₄</u>	<u>78,35₂₅</u>	
		20,15	

5. Drei Röhren aus ganz altem Thüringer Glase

33,67	48,18	95,43	Temp. = 18,6° C.
33,66	48,17	95,58	
33,71	48,18	95,64	
33,59	48,06	95,39	
33,41	47,81	94,77	
33,34	47,81	94,81	
33,41	47,79	94,74	
33,43	47,84	94,92	
<u>33,52₇₅</u>	<u>47,98₀</u>	<u>95,16₀</u>	
		20,2	

6. Drei Röhren aus jungem Thüringer Glase

19,30	35,47	57,51	Temp. = 18,6° C.
19,27	35,50	57,48	
19,28	35,43	57,46	
19,18	35,34	57,21	
19,14	35,23	57,05	
19,14	35,22	57,07	
19,09	35,20	57,01	
19,11	35,19	57,02	
<u>19,18₉</u>	<u>35,32₂₅</u>	<u>57,22₆</u>	
		20,25	

7. Drei Röhren aus jungem Ehrenfelder Bleikrystall

20,77	28,49	—	Temp. = 18,7° C.
20,92	28,44	37,60	
20,86	28,32	—	
20,79	28,21	37,38	
20,81	28,25	—	
—	—	—	
20,82	28,21	37,33	
<u>20,82_s</u>	<u>28,32₀</u>	—	
		37,43 ₇	
		20,85	

Von allen Glassorten verloren die aus Ehrenfelder Blei-krystallglas hergestellten Röhren am leichtesten die Benetzbarkeit, darauf deuten die Striche in der letzten Tabelle.

§ 11.

Die Vergleichung der zur Messung der Steighöhen benutzten Mikrometerschraube mit dem auf dem hiesigen königlichen Aichamt befindlichen Normalmeterstab bei einer Temperatur von 20,7° C. ergab unter Anbringung der 1885 in Berlin dafür angegebenen Correctionen einschliesslich der Berücksichtigung der Temperatúrausdehnung folgende direct für die beobachteten Steighöhen zu benutzende Tabelle.

10	Trommelumgänge =	5,032 mm
20	"	10,060
30	"	15,095
40	"	20,128
50	"	25,162
60	"	30,190
70	"	35,223
80	"	40,259
90	"	45,295
100	"	50,331

Diese fundamentale Vergleichung mit normalen Millimetern diene unter Anwendung etwa 7 cm langer Maassstäbe, welche mit derselben Theilmaschine passend für das Höhenmikrometer sowie für das Objectschraubenmikrometer getheilt waren, auch zur Auswerthung der Trommelumgänge des Objectschraubenmikrometers (1 Trommelumgang = 0,20052 mm, vgl. § 5).

Es berechnen sich die § 10 durch Mittelnahme erhaltenen Steighöhen in Millimetern für:

1. Vier Röhren aus Jenaer Normalglas 16^{III}

11,557 mm 18,237 mm 27,015 mm 39,232 mm

2. Drei Röhren aus Jenaer Einschmelzglas

17,199 mm 28,484 mm 41,500 mm

3. Drei Röhren aus Jenaer Glas Nr. 223^{III}

16,821 mm 20,488 mm 24,550 mm

4. Drei Röhren aus Jenaer Borosilicat 59^{III}

13,154 mm 26,191 mm 39,429 mm

5. Drei Röhren aus ganz altem Thüringer Glase

16,870 mm 24,145 mm 47,894 mm

6. Drei Röhren aus jungem Thüringer Glase

9,65₆ mm 17,77₄ mm 28,79₈ mm

7. Drei Röhren aus jungem Ehrenfelder Bleikrystall

10,47₇ mm 14,24₉ mm 18,83₈ mm

§ 12.

Unter der Anwendung der schon in meinen früheren Arbeiten für Röhren von kreisförmigem Querschnitt und für vollkommen benetzende Flüssigkeiten benutzten Formel:

$$a^2 = r h \left(1 + \frac{1}{3} \frac{r}{h} - 0,1288 \left(\frac{r}{h} \right)^2 \right)$$

berechnet sich aus den § 5 für den mittleren Röhrenradius und aus den § 11 für die mittlere Steighöhe bei ca. 20,2° C. gegebenen Werthen die Capillaritätsconstante a^2 in [mm²]:

1.	(14,80 ₅)	(14,84)	(14,83)	14,80	Temp. = 20,15° C.
2.	<u>14,80</u>	<u>14,80₅</u>	(14,83)		20,1
3.	<u>14,79</u>	<u>14,80₅</u>	(14,82)		20,1
4.	<u>14,80</u>	<u>14,79</u>	14,80		20,15
5.	[<u>14,76</u>]	<u>14,79</u>	<u>14,78</u>		20,2
6.	[<u>14,78</u>]	<u>14,79</u>	(<u>14,81</u>)		20,25
7.	[<u>14,77</u>]	<u>14,79</u>			20,35
			(14,81)		20,85

Diese Werthe lassen in ihrer Gesammtheit schon an und für sich einen Einfluss der Glaswandung, d. h. des Materials als zweifelhaft erscheinen, ist er vorhanden, so kann er nur als sehr gering bezeichnet werden.

Meine ursprüngliche Voraussetzung einer Einflusslosigkeit des Materials findet sich aber noch mehr bestätigt, wenn wir die so erhaltenen Werthe a^2 verbinden mit den § 5 angegebenen Werthen für die Excentricität e der einzelnen Röhrenquerschnitte. Ich schliesse die Werthe, welche sich aus Beobachtungen an Röhren mit besonders grosser Excentricität ergeben haben, in runde Klammern, ich unterstreiche die Werthe, welche sich aus Beobachtungen an Röhren mit besonders kleinen Excentricitäten ergeben haben, und wir bemerken, dass die ersteren Werthe besonders gross, die letzteren Werthe besonders klein sind.

In der That bestätigt auch die Analogie mit den Steighöhen zwischen planparallelen Platten, dass Röhren mit grosser

Excentricität unter Zugrundelegung eines mittleren Radius nach dem Schema für einen kreisförmigen Querschnitt berechnet, zu grosse Werthe der Capillaritätsconstanten erwarten lassen. Wir werden also in den eingeklammerten höheren Werthen nicht etwa einen Einfluss der Glaswandung oder der Krümmung der Wand zu sehen haben, sondern nur die Folge eines nicht ganz genau mehr zutreffenden Rechnungsschemas.

Als besonders klein fallen vielleicht die in eckigen Klammern eingeschlossenen, unterstrichenen Werthe auf. Von diesen bezieht sich der unter 5. stehende Werth 14,76 auf das Rohr aus altem Thüringer Glas, welches die Contactlinie des Querschnittsbruches als eine verhältnissmässig breite dunkle Linie unter dem Mikroskop markirte (vgl. § 4). Die innere Contour schien die in Betracht kommende zu sein, aber innerhalb des dunkeln Randes war die Einstellung der Ocularlinie auf das Bild der innern Contour eine verhältnissmässig unsichere. Die unter 6. und 7. stehenden Werthe 14,78 und 14,77 beziehen sich auf die beiden Röhren mit grösstem Querschnitt und scheint es nicht ausgeschlossen, dass bei so grossen Querschnitten die angewandte Näherungsformel für a^2 nicht mehr genügt.

Nach diesen Bemerkungen können wir als Capillaritätsconstante des Wassers bei ca. 20,2° C. den conventionellen Werth

$$\alpha_{20,2}^2 = 14,79 \text{ [mm}^2\text{]}$$

zu Grunde legen, wobei die letzte Stelle vielleicht um eine Einheit unsicher ist. Unter Rücksicht auf die Dichte des Wassers bei 20,2° C. = 0,9982, bestimmt sich daraus die Oberflächenspannung des Wassers bei 20,2° C.

$$\text{in conventionellem Maass } T_{20,2} = 7,382 \left[\frac{\text{mg}}{\text{mm}} \right]$$

$$\text{in absolutem Maass } T_{20,2} = 72,45 \left[\frac{\text{g}}{\text{sec}^2} \right]$$

Die erhaltenen Resultate weisen eine grosse innere Uebereinstimmung auf, sie entsprechen vollkommen dem in sich geschlossenen Gedankensystem, welches in den bekannten Capillaritätstheorien seinen consequenten Ausdruck findet. Ihre Deutung dürfte nach den gewöhnlichen Anschauungen einen hohen Grad von innerer Wahrscheinlichkeit für sich

haben. Jedenfalls liegt danach keine Veranlassung vor, einen auch nur geringen Einfluss des Röhrenmaterials auf die Steighöhen in capillaren Röhren zuzugeben.

§ 13.

Die weitere Discussion würde sich mit der *Frage* zu beschäftigen haben, *inwiefern das angewandte Beobachtungsverfahren den höchsten Anforderungen an Reinheit der Wasseroberfläche entspricht*. Es ist ja gerade das Verhalten von reinen Wasseroberflächen und die Aufgabe, reine Wasseroberflächen herzustellen, in neuerer Zeit wiederholt zum Studium von eingehenden Untersuchungen gemacht, ich erinnere an die Arbeiten von Röntgen¹⁾ und Lord Rayleigh²⁾; es ist auch bekannt, dass anfänglich reine Wasseroberflächen schon durch das blosse Stehen sich ändern und z. B. die Bewegungen schwimmender Kampferstückchen hemmen, welche frische Wasseroberflächen aufweisen. Dabei ist die Frage noch offen geblieben, woher sich diese Verunreinigungen beim Stehen bilden, ob sie aus der Luft herrühren, ob sie von vornherein im Wasser suspendirt waren (vgl. § 15).

Solche Verunreinigungen sind vorzugsweise an grösseren Oberflächen direct beobachtet und studirt worden, und die Annahme scheint nicht unberechtigt, dass gerade kleine capillare Oberflächen, wenn sie einmal rein hergestellt wurden und eine verhältnissmässig abgeschlossene, geschützte Lage haben, auch verhältnissmässig lange rein erhalten bleiben können (vgl. § 15). Auf die Reinheit der kleinen Kuppenoberflächen kommt aber für die Methode der capillaren Steighöhen alles an, während die Reinheit des äusseren grossen Niveaus dabei vollkommen gleichgültig bleibt.

Bei dem von mir angewandten nassen Reinigungsverfahren der Röhren scheinen nun die Bedingungen für die Bildung *reiner* capillarer Oberflächen besonders günstig. Das einzelne Rohr befindet sich für gewöhnlich in einem Reagensglase vollkommen im Innern der zu untersuchenden Flüssigkeit. Kurz vor der Beobachtung wird das Rohr mit einer Pincette aus dem Reagensglase gehoben; zur Sicherheit kann man noch

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **41**. p. 321. 1890 u. **46**. p. 152. 1892.

2) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **48**. p. 127. 1890.

vorher die Flüssigkeitsoberfläche innerhalb des Reagensglases durch Uebergiessen erneuern. Bei dem Herausheben vergrössert sich die Oberfläche längs der Röhrenwandungen beträchtlich; es ist bekannt, dass momentane Vergrösserung der Oberfläche ein sehr wirksames Mittel ist, reine Oberflächen herzustellen. Dieses Mittel erscheint hier um so wirksamer, als die Kuppe, auf deren Reinheit es allein ankommt, sofort sich in das Innere der Röhre zurückzieht und hier schon darum so leicht gegen äussere Einwirkungen und Verunreinigungen geschützt bleibt, weil die an der Röhrenwandung haftende dünne Wandschicht eine schnelle Ausbreitung von Verunreinigungen nicht wie eine freie Wasseroberfläche gestattet, überdies auch der innere und äussere Kantenrand des Glasrohres einigen Schutz gewähren dürfte.

Ich habe an besonderen Versuchsröhren Studien in der Richtung angestellt, dass ich das Niveau mit Olivenöl absichtlich stark verunreinigte und nun durch die verunreinigte Oberflächenschicht das nasse, unten durch eine Wassersäule oder einen Tropfen abgesperrte Beobachtungsrohr ohne besondere Vorsicht einführte. Die Steighöhe wurde dieselbe wie früher gefunden, zugleich bemerkte ich, wie träge sich jetzt die Niveauroberfläche äusseren Erschütterungen gegenüber verhielt im Gegensatz zu den sonst verwandten reinen Oberflächen, welche bei ihrer Empfindlichkeit gegen äussere Erschütterungen die Einstellung auf das Niveau trotz der günstigen Lage des Instituts fernab von dem Strassenverkehr bisweilen erschwerten. Man erkennt, es ist ein Vorzug des nassen Verfahrens, dass es nicht auf die Reinheit des Niveaus, welche nur schwer zu erhalten wäre, ankommt, wohl aber alles auf die Reinheit der allenthalben benetzten Innenwandung des Rohres in der Nähe der Kuppe.

Das trockene Verfahren von Quincke¹⁾ sucht in anderer Weise reine capillare Oberflächen herzustellen. Es macht sich die Erfahrung zu Nutzen, dass ausgeglühte Körper eine reine Wasseroberfläche nicht verunreinigen. Entsprechend wurden die capillaren Röhren frisch gezogen und entweder sofort benutzt, oder nachdem sie zugeschmolzen längere

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 13. 1894.

Zeit gelegen hatten. Wenn also hier Verunreinigungen stattfinden, können sie nur durch das trockene Glas oder seine Zersetzungsproducte stattfinden, und von solchen spricht auch Quincke.¹⁾ Es ist ein Vorzug des nassen Verfahrens, dass derartige secundäre Einflüsse fortgeschafft werden und nicht zur Geltung kommen können.

§ 14.

Nach meinen Beobachtungen würde bei 18° C. der Werth der Oberflächenspannung des Wassers etwa 7,41 [mg/mm] betragen. Dieser Werth erscheint kleiner als die Mehrzahl der von Hrn. Quincke in seinen Tabellen²⁾ angegebenen Werthe, und so könnte es auf den ersten Blick scheinen, dass das trockene Beobachtungsverfahren reinere capillare Oberflächen ergeben habe, einfach aus dem Grunde, weil höhere Oberflächenspannungen reineren Wasseroberflächen entsprechen. In dieser Weise hat schon früher Hr. Quincke die grössten Werthe der Oberflächenspannung, bei welcher Methode sie sich ihm auch boten, als dem wahren Werthe am nächsten liegend betrachtet; die Güte der Beobachtungsmethode wurde geradezu nach der Grösse der Oberflächenspannungswerthe, welche sie lieferte, beurtheilt. In dieser Weise wird er auch diesmal die kleineren von ihm unter gleichen Bedingungen selbst an derselben Glassorte erhaltenen Werthe als durch Verunreinigung der Oberfläche getrübt betrachten.

Ehe man sich indess auf den Standpunkt stellt, allenthalben die grössten Werthe der Oberflächenspannung einseitig zu bevorzugen, wird nachzusehen sein, ob nicht vielleicht noch andere Einflüsse vorliegen können, welche einen zu grossen Werth der Oberflächenspannung finden lassen, und in diesem Sinne scheinen mir bis auf weiteres die Querschnittsbestimmungen der Röhren oder doch wenigstens die Angaben darüber bei Hrn. Quincke nicht von jedem Zweifel frei zu sein.

Ich darf hier vielleicht meine eigenen Erfahrungen sprechen lassen. Ehe ich mich der mühsamen Ausmessung der für

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 5, 16. 1894.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 14. 15. 1894.

meine Beobachtungen in Betracht kommenden Röhrenquerschnitte mit Hülfe des Objectschraubenmikrometers unterzog — die Ausmessung jeden Querschnitts beanspruchte, von allen Rechnungen abgesehen, nahe eine Stunde —, hatte ich sämtliche Röhrenquerschnitte mit Hülfe eines hunderttheiligen Ocularmikrometers ausgemessen, wie es in tadelloser Ausführung dem Mikroskop von Zeiss beigegeben war. Diese Messungen waren um so unbefangener angestellt, als ich mich zunächst durchaus auf sie zu beschränken gedachte. Erst unerwartete Endresultate in der Berechnung der Capillarconstanten, theilweise in der Richtung der von Hrn. Quincke erhaltenen, veranlassten mich, den Querschnittsbestimmungen eine erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden und zum Objectschraubenmikrometer überzugehen.

Der Vergleich beider Methoden ergab sämtliche Querschnitte unter Anwendung des Ocularmikrometers ohne Ausnahme zu gross. Selbst bei Anwendung der optisch so gut durchgearbeiteten achromatischen Objective *B* und *AA*¹⁾ erhielt ich gegen die mit dem Objectschraubenmikrometer erhaltenen Werthe Abweichungen von der Ordnung $\frac{6}{1000}$. Bei schwächeren Vergrößerungen (30- und 16fach) mit den Objectiven a_3 und a_2 , die für grössere Querschnitte zur Anwendung kommen mussten, zeigte die Einstellung auf das Centrum Parallaxe an den Rändern und Einstellung auf Randbilder Parallaxe im Centrum; es trat ferner die auch wohl sonst bekannte Erscheinung auf, dass der Werth der Ocularmikrometertheile nach den Grenzen des Gesichtsfeldes zu anstieg — eine Erscheinung, welche die Firma C. Zeiss wohl auch veranlasst hat, in der Regel nur 50theilige Ocularmikrometer auszugeben, deren Theilung sich von der Mitte des Gesichtsfeldes nicht allzuweit entfernt.

Die Wiederholung der Ausmessung eines Querschnittes mit Hülfe des Ocularmikrometers kurz vor Abschluss der Arbeit führte zu etwas günstigeren Resultaten, und ich zweifle nicht, dass sich brauchbarere Messungen würden durchführen lassen, als sich mir anfangs ergeben wollten. Aber die Uelegenheit des Objectschraubenmikrometers vor dem Ocular-

1) Zeiss, Katalog p. 22. 1891, 85- und 50fache Vergrößerung.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 53.

mikrometer trat mir bei dieser Wiederholung der ursprünglichen Messungsmethode besonders deutlich entgegen.

Die wesentlichen Vorzüge des Objectschraubenmikrometers vor dem Ocularmikrometer sind die, dass die Einstellung stets in dem Centrum des Gesichtsfeldes erfolgt, dass man ganz unabhängig von der Schärfe der Einstellung auf die deutliche Sehweite ist, ein Umstand, der gerade bei der Ausmessung nicht vollkommen ebener Querschnitte von Wichtigkeit wird — und dass man nicht wie beim Ocularmikrometer auf verhältnissmässig schwache Vergrösserungen beschränkt bleibt. Bei meinen Ausmessungen habe ich z. B. auf die ganze Serie von Querschnitten die hundertfache (genauer 115fache) lineare Vergrösserung anwenden können.

Es würde verfehlt sein, wollte ich auf Grund meiner Erfahrungen bestimmte Angriffe gegen die ocularmikrometrischen Messungen des Hrn. Quincke erheben, aber das werde ich auf Grund eben dieser Erfahrungen wohl sagen dürfen, dass das Ocularmikrometer zwar eine sehr bequeme Verwendung in allen den Fällen findet, in denen es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, dass aber die Genauigkeit des Ocularmikrometers für die vorliegend in Betracht kommenden Querschnittsmessungen nicht ausreicht.¹⁾

Nehme ich hinzu, dass Hr. Quincke es unterlassen hat, irgend welche Angaben über die Excentricität der von ihm angewandten Röhren zu machen, so bleibt vor der Hand die Möglichkeit offen, dass ein Theil der verhältnissmässig gross ausgefallenen Werthe für die Oberflächenspannung des Wassers, sowie ihrer Unterschiede bei den verschiedenen Glassorten und Röhrendurchmessern auf den Einfluss einer nicht ganz genauen Querschnittsausmessung oder einer verhältnissmässig grossen Excentricität zurückgeführt werden kann.

Unter den von Hrn. Schott mir übersandten Vorräthen habe ich nachträglich gefunden, dass z. B. die Röhren aus Jenaer Normalglas eine besonders grosse Excentricität auf-

1) Selbstverständlich erkläre ich mich in dem Obigen *nicht* gegen die völlig einwurfsfreie Anwendung von Ocularschraubenmikrometern bei Messinstrumenten wie Spectrometer und Kathetometern, bei denen sich das Mikroskop bez. Fernrohr dauernd in demselben Abstand vom Object befindet.

wiesen, das gibt wie bei Quincke zu grosse Werthe der Oberflächenspannung; die Röhren aus dem schwer schmelzbaren Jenaer Glase Nr. 59^{III} zeichneten sich durch besonders vollkommene kreisförmige Querschnitte aus, das gibt wie bei Quincke die kleineren, richtigeren Werthe der Oberflächenspannung.

§ 15.

Ich habe schon oben (§ 13) darauf hingewiesen, dass die Frage bisher offen geblieben ist, woher sich Verunreinigungen reiner Wasseroberflächen beim Stehen bilden, ob sie aus der Luft herrühren, ob sie vielleicht von vornherein im Wasser als kleine unlösliche Theile suspendirt sind und vom Innern aus die Oberfläche bedecken. Ich neige mich der letzteren Anschauung zu und möchte unter diesem Gesichtspunkte eine Reihe bisher unaufgeklärter Erscheinungen zusammenfassen.

Quincke beobachtete an flachen Luftblasen in Wasser eine Abnahme der Oberflächenspannung des Wassers um 6—10 Proc. des ursprünglichen Werthes, während diese Abnahme in engen Capillarröhren von weniger als 1 mm Durchmesser fehlte.¹⁾ Diese Beobachtungen möchte ich in Beziehung setzen zu Liebreich's bemerkenswerthen Beobachtungen an capillaren todten Räumen²⁾; es handelte sich dabei um Räume, deren Begrenzung gross im Verhältniss zu ihrem Volumen ist. Es lässt sich nach Liebreich's Beobachtungen erwarten, dass das Aufsteigen suspendirter Verunreinigungen bei geringem Auftrieb in engen Capillaren bereits in einem bemerkenswerthen Abstände von eingeengten capillaren Oberflächen ihre Grenze findet, während flache Luftblasen so ausgedehnte Oberflächen haben, dass diese für ein weiteres Aufsteigen suspendirter Verunreinigungen ein Hinderniss in dem Maasse wie vorher nicht mehr bieten.

Wenn Quincke bei wässerigen Salzlösungen selbst bei sehr geringer Concentration eine Abnahme der Oberflächenspannung von 30—40 Proc. des ursprünglichen Werthes findet³⁾, so gibt meine Anschauung insofern eine sehr plausible Er-

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 5. 1894.

2) O. Liebreich, Sitzungsber. der Berliner Akad. 1890. p. 1239.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 5. 1894.

klärung dafür, als durch die Lösung von Salzen, besonders wenn solche im pulverisirten Zustande aufgelöst werden, die Menge der in kleinen Theilchen suspendirten Verunreinigungen eine erheblich grössere sein wird. Nach dieser Richtung liesse meine Anschauung sogar eine directe Prüfung zu. Salzlösungen aus reinen nicht pulverisirten Krystallen oder vielleicht noch besser aus frisch ausgeglühten Salzperlen müssten die Quincke'schen Nachwirkungserscheinungen in geringerem Grade zeigen, als Salzlösungen aus zuvor pulverisirten Krystallen.

In der ungezwungensten Weise gibt meine Anschauung eine Erklärung dafür, dass nach Quincke Lösungen von geringen Mengen Salz die Oberflächenspannung des Wassers herabdrücken sollen.¹⁾ Das wäre doch sonst ein innerer Widerspruch, wo nach übereinstimmenden Beobachtungen von Quincke²⁾ und mir³⁾ der Werth der Oberflächenspannung mit zunehmendem Salzgehalt ansteigt. So haben denn auch Beobachtungen an capillaren Steighöhen bei Salzlösungen von geringer Concentration nichts von einer derartigen Anomalie aufgewiesen.⁴⁾

Auch die § 8 behandelte Erscheinung, dass durch Auskochen der Röhren die Benetzbarkeit gefährdet wird, erscheint unter der Annahme einer Existenz suspendirter Verunreinigungen in einem neuen Lichte.

Das Einzige, was meiner Anschauung vielleicht entgegengesetzt werden könnte, wären die gerade an Blasen von Hrn. Quincke so ausserordentlich gross erhaltenen Werthe der Oberflächenspannung des Wassers und wässriger Lösungen. Nach den Discussionen der letzten Jahre scheinen mir diese Werthe aber soweit erschüttert⁵⁾, dass eine Einwendung von dieser Seite als nicht zu erheblich zu nehmen sein dürfte.

Die im Wasser schwebenden Theilchen, welche eine Ver-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 564. 1877.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 339, 560. 1877.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 390 unter 3. 1882.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 373. 1877; P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 365. 1882; C. W. Röntgen, Wied. Ann. 29. p. 207. 1886.

5) Abgesehen von den Arbeiten von Bashforth, Magie und Worthington möchte ich hier auch auf die Dissertation von E. Sieg (Berlin 1887) hinweisen.

unreinigung der Oberfläche herbeizuführen geeignet wären, hätte man sich als nicht löslich im Wasser vorzustellen. Ich habe schon früher auf den wesentlichen Unterschied aufmerksam gemacht, der zwischen Verunreinigungen besteht, die aufgelöst werden, und solchen, die nicht aufgelöst werden.¹⁾ Die letzteren bedingen andauernde Störungen und sind in der Regel mit Verlust der Benetzbarkeit verbunden, während die ersteren nur vorübergehende Störungen bedingen.

Hr. Quincke denkt bei der Verunreinigung seiner capillaren Oberflächen vornehmlich an Auflösung des Glases und der Zersetzungsproducte des Glases, und betrachtet es als selbstverständlich, dass diese eine Erniedrigung der Oberflächenspannung zur Folge haben.²⁾

Entsprechend der Thatsache, dass Salzlösungen eine höhere Oberflächenspannung als reines Wasser haben, lässt sich durch Berührung einer reinen Steighöhenkuppe mit Salz ein momentanes, vorübergehendes Anwachsen der Steighöhe zur Anschauung bringen, welches darauf beruht, dass die durch Salzgehalt vergrößerte Oberflächenspannung im ersten Augenblicke im wesentlichen eine reine Wassersäule zu tragen hat, während eine Salzlösung von allenthalben gleicher Concentration vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes eine Abnahme der Steighöhe bedingt.

Befolgen die Zersetzungsproducte des Glases oder das Glas selbst die bekannten Gesetze der Salzlösung, so wäre bei Hrn. Quincke's trockenem Verfahren vielleicht eher eine Vergrößerung der Steighöhe zu erwarten. Denn die Auflösung vollzieht sich mit besonderer Intensität an der Stelle der Contactlinie, wie man z. B. leicht an einer Stange Kali causticum, die aus einer Wasseroberfläche hervorragt, beobachten kann und die Ausgleichung der Concentration des Lösungsmittels wird im Innern eines engen Capillarrohres nicht allzu schnell vor sich gehen.

Hr. Quincke hätte in diesem Sinne die von ihm in Tabelle II unter Nr. 12 und 13, 14 und 15 aufgeführten Beobachtungen verwerthen können; in seiner Darstellung stehen

1) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 389 unter 2. 1882.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 5, 16. 1894.

sie im Widerspruch zu den unter 7. von ihm hervorgehobenen Resultaten. Gerade in diesen wenigen Beobachtungen nähert sich Hr. Quincke meinem nassen Verfahren, welches ihm wie mir grössere Steighöhen liefert.

§ 16.

Ich fasse die hauptsächlichsten *Resultate* meiner Arbeit in folgenden Sätzen zusammen:

1. Das kalte und nasse Reinigungsverfahren der Glasröhren (§ 7) überzieht die Innenwandungen der Röhren mit einer fest anliegenden Wandschicht von Wasser und erzielt so vollkommene Benetzbarkeit, also den Randwinkel 0°. Die stets beobachtete leichte und freie Beweglichkeit der Contactlinie¹⁾ hängt damit zusammen. Die innere Uebereinstimmung der von mir an verschiedenen Röhren einer Reihe von Gläsern erhaltenen Werthe der Oberflächenspannung des Wassers spricht gleichfalls dafür.

2. Das kalte und nasse Reinigungsverfahren der Glasröhren ist in hohem Grade geeignet, reine capillare Oberflächen im Innern der Röhren herzustellen und zu erhalten. Es erscheint überdies geeignet, etwaige secundäre, mit der Oberflächenspannung des reinen Wassers in keinem directen Zusammenhange stehende Einflüsse von vornherein zu entfernen. Die Empfindlichkeit der so erhaltenen capillaren Oberflächen gegen bekannte (§ 7) und theilweise unbekannte secundäre Einflüsse (z. B. Auskochen (§ 8)) spricht gleichfalls für die Reinheit der Oberfläche.

3. Je näher der Querschnitt der Beobachtungsröhren kreisförmig ist, um so mehr nähert sich unabhängig von dem Material der Röhrenwandungen die daraus berechnete Oberflächenspannung des Wassers dem Werthe 7,38 [mg/mm] bei

1) Es ist dieses ein Punkt, dem Hr. Quincke nicht immer genügende Beachtung zu schenken scheint. Die freie Beweglichkeit der Contactlinie ist eine Voraussetzung des Satzes von der Constanz des Randwinkels, und wo diese fehlt, kann von einem Randwinkel im Sinne dieses Satzes nicht gesprochen werden. Den Randwinkelwerthen, welche Hr. Quincke (Wied. Ann. 2 und Pogg. Ann. 160. 1877) misst, fehlt die freie Beweglichkeit der Contactlinie, und daher können diese Werthe nicht constant wiederkehren (z. B. in Blasen und Röhren).

20,2° C. Röhren mit excentrischem Querschnitt (im Sinne der Excentricität einer Ellipse) geben unter Einführung eines mittleren Durchmessers nach dem Schema des kreisförmigen Querschnittes berechnet, zu grosse Werthe der Oberflächenspannung.

4. Die Grösse des Durchmessers der Capillarröhren beeinflusst, wenn überhaupt, die Berechnung der Oberflächenspannung des Wassers in dem Sinne, dass die Oberflächenspannung um so grösser gefunden wird, je kleiner der Durchmesser ist.

Königsberg i. Pr., August 1894.