**1. Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten;
von G. Quincke.¹⁾**

I. Flache Tropfen oder Blasen in verschiedenen Flüssigkeiten.

1.

Aehnliche Betrachtungen, wie man sie für die freie, d. h. vom luftleeren Raum oder Luft begrenzte Oberfläche einer Flüssigkeit angestellt hat, lassen sich auch für die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten anstellen.

Ich werde im Folgenden dieselben Bezeichnungen, wie in meinen früheren Mittheilungen über Capillaritäts-Erscheinungen²⁾ benutzen, und die Gröfsen, welche sich auf einen Punkt P_1 oder P_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 beziehen durch den unteren Index 1 oder 2 unterscheiden, die Gröfsen, welche sich auf einen Punkt P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 beziehen, durch den doppelten unteren Index 12.

Bezeichnen R und R' den kleinsten und gröfsten Krümmungsradius in dem Punkte P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2, so läfst sich durch analoge Betrachtungen wie bei freien Flüssigkeitsoberflächen³⁾ zeigen, dafs in der Richtung der nach der concaven

1) Im Auszuge der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt im October 1869.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 1 bis 48. 1858. Ib. Bd. 134, S. 356 bis 367. 1868. Ib. Bd. 135, S. 621 bis 646. Ib. Bd. 138, S. 141 bis 155. 1869.

3) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 135. S. 623. 1868.

Seite der Oberfläche gelegenen Oberflächen-Normalen im Punkte P_{12} ein Druck stattfindet

$$p_{12} = K_{12} + \frac{H_{12}}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Die Größen K_{12} und H_{12} hängen nicht allein von der gegenseitigen Wirkung zweier Theilchen derselben Flüssigkeit gegeneinander ab, sondern auch von der Wirkung, die die Theilchen der Flüssigkeit 1 in sehr kleiner Entfernung auf die Theilchen der Flüssigkeit 2 ausüben, und umgekehrt.

Man übersieht aus der Form dieser Gl. 1, daß die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten ebenso, wie die freie Oberfläche einer Flüssigkeit, so klein wie möglich seyn wird, daß in der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten eine gewisse Spannung herrschen wird, wie in einer gespannten Membran, die in allen Punkten derselben dieselbe ist, und durch die Constante $\frac{H_{12}}{2}$ oder wie im Folgenden statt dessen gewöhnlich gesagt werden wird, durch α_{12} gemessen wird.

Der Randwinkel ω_{12} , unter dem das letzte Element der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 eine feste Wand schneidet, wird nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängen, und unabhängig seyn von der Gestalt der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberfläche und der Gestalt der festen Wand.

Die Größe K_{12} , der Normaldruck in der ebenen gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 läßt sich ebenso wenig wie der Normaldruck K_1 oder K_2 in der ebenen freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 bestimmen, sobald die Relation besteht

$$K_1 - K_2 = K_{12} = -K_{21}.$$

Das per Längeneinheit der Durchschnittslinie einer festen verticalen Wand und der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten getragene Gewicht ist

$$G_{12} = \frac{H_{12}}{2} \cos \omega_{12} = \alpha_{12} \cos \omega_{12} \quad . \quad . \quad . \quad 2,$$

eine constante Gröfse, die nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängt.

α_{12} ist die in Milligrammen gemessene Spannung, welche auf eine Strecke der gemeinschaftlichen Oberfläche von der Breite eines Millimeters ausgeübt wird.

Die im Vorstehenden aufgeführten Sätze lassen sich wie die für freie Flüssigkeitsoberflächen geltenden entweder aus der Annahme von Molecularkräften herleiten, nach Art der Laplace'schen Betrachtungen, oder aus der Annahme einer Oberflächenspannung nach Art der Betrachtungen von Thomas Young.

2.

Die Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten sind, abgesehen von den bekannten Plateau'schen Versuchen ¹⁾ über die Gleichgewichtsfiguren von Oeltropfen in wäsrigem Alkohol von gleichem specifischen Gewicht, nur sehr wenig untersucht worden.

Gay-Lussac ²⁾ beobachtete in einem Capillarrohr die Depression des Quecksilbers, wenn Wasser oder wasserhaltiger Alkohol auf dasselbe gegossen wurde, Bède ³⁾ die Steighöhe von Wasser oder Schwefelsäure in Capillarröhren, wenn über diese Flüssigkeiten in der Capillarröhre noch Steinöl, oder von Chloroform, wenn über dieses noch Wasser gebracht wurde.

Thomas Young ⁴⁾ fand, daß eine kleine Menge Oel auf die Wasseroberfläche in einer Capillarröhre gebracht, die gemeinsame Steighöhe verminderte.

In diesen Versuchen hat man aber zwei unbekannte Gröfsen, die Oberflächencohäsion α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten und den Randwinkel

1) J. Plateau, *Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur. Sér. I — XI. Mém. d. Brux. t. XVI — XXXVII.* 1842 — 68. 4°.

2) Laplace, *Oeuvres IV*, p. 496 und 524.

3) *Mém. cour. Brux. XXX*, p. 187. 1860.

4) *Encyclopaedia Britannica. Cohesion. Sect. II*, 1816. — Young *Works by Peacock I*, p. 463. 1855.

ω_{12} , der, wie ich weiter unten (§. 10) zeigen werde, nicht immer 0° oder 180° ist. Aus Beobachtung der Steighöhe läßt sich nur das Product $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ bestimmen.

Ich selbst ¹⁾ habe die Höhe von Quecksilbertropfen in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gemessen, ohne jedoch daran weitere Schlüsse über die Oberflächen-Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche jener Flüssigkeiten zu knüpfen.

Endlich hat Guthrie ²⁾ in verschiedenen Flüssigkeiten andere Flüssigkeiten herabtropfen lassen und die Gröfse dieser Tropfen gemessen.

Selbst in den wenigen Fällen, für welche Versuche vorliegen, hat man eine Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung nicht nachgewiesen, zum Theil weil man aufser den oben erwähnten Sätzen und der Annahme $\omega_{12} = 0^\circ$ oder 180° , auch noch Relationen annahm zwischen den Gröfsen α_1 , α_2 und α_{12} , welche, wie ich im Folgenden zeigen werde, durchaus nicht mit der Erfahrung übereinstimmen.

Die Unrichtigkeit der gewöhnlich angenommenen Relation $\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_{12}$ ergibt übrigens schon die einfache Ueberlegung, dafs für zwei in jedem Verhältnifs mischbare Flüssigkeiten die Capillaritätsconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche $\alpha_{12} = 0$ ist, während sie z. B. für Wasser und absoluten Alkohol $8 - 2,5 = 5^{\text{mgr}},5$ seyn sollte.

Der von Poisson ³⁾ aufgestellte Satz, dafs das in einer Capillarröhre gehobene Gewicht nur von der unteren Flüssigkeit abhängen soll, ist daher auch nicht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Thomas Young setzte die Capillarconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten proportional der Differenz ⁴⁾ oder dem Quadrate ⁵⁾ der Differenz ihrer

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 38. 1858.

2) Proc. Roy. Soc. XIII, p. 444. XIV, p. 22. 1865. Im Auszuge Pogg. Ann. Bd. 131, S. 141. 1867.

3) Poisson, *nouvelle théorie de l'action capillaire* p. 142.

4) Young Works I, p. 435. 1855. *Encycl. Brit. Cohesion Sect. II*, 1816.

5) *ib.* p. 463.

Dichtigkeiten. Diefs ist jedoch ebenfalls nicht in Uebereinstimmung mit den weiter unten (§. 10) beschriebenen Versuchen.

Ein Zahlenwerth für die Gröfse α_{12} , die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten, wird meines Wissens nirgends gegeben.

3.

Nennt man z den verticalen Abstand eines Punktes P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten vom spec. Gewicht σ_1 und σ_2 von dem horizontalen Theile der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und läßt die positive z -Axe mit der Richtung der Schwerkraft zusammenfallen, so folgt aus Gl. 1 und dem Satze der Hydrostatik, dafs in einer Horizontalebene im Innern derselben Flüssigkeit überall derselbe Druck seyn mufs, die Gleichung

$$(\sigma_1 - \sigma_2) z = \alpha_{12} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Diese Gl. würde sich z. B. auf den Fall beziehen, wo ein flacher Quecksilbertropfen in Wasser auf eine horizontale Unterlage gegossen ist. Hat dieser Tropfen grofsen Durchmesser, oder ist er in eine muldenförmige Rinne gegossen, so ist R' sehr grofs, $\frac{1}{R'}$ gegen $\frac{1}{R}$ zu vernachlässigen, und die Gl. 3 wird

$$z = \frac{\alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2} \frac{1}{R} = \frac{a_{12}^2}{2} \cdot \frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad 4,$$

wo die specifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten

$$a_{12}^2 = \frac{2\alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5$$

statt der Capillaritäts-Constante oder Oberflächen-Spannung α_{12} eingeführt ist.

Die Integration der Gl. 4 giebt

$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = \text{const} - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$$

$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = 1 - \cos \alpha_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

wo α_{12} der Winkel ist, den das Curvenelement des Meridianschnitts der Oberfläche mit der horizontalen x Axe bildet. Für die horizontale obere Tropfenfläche sind z und α_{12} gleichzeitig $= 0$.

Für ein verticales Curvenelement des Meridianschnitts wird

$$\begin{aligned} z &= \bar{z} & \alpha_{12} &= 90^\circ \\ \frac{\bar{z}^2}{a^2} &= 1 & a_{12} &= \bar{z}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7. \end{aligned}$$

d. h. die in Millimetern gemessene verticale Entfernung des horizontalen von dem verticalen Element der Meridiancurve (des Punktes K von dem Punkte k der nebenstehenden Figur, weswegen auch in der Folge diese Entfernung immer

mit $K-k$ bezeichnet werden soll) giebt in das Quadrat erhoben die specifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und durch Multiplication mit der halben Differenz der specifischen Gewichte die Capillaritäts - Constante a_{12} oder die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränze beider Flüssigkeiten.

Die Gleichung 7 gilt auch, und zwar in aller Strenge, wenn eine Flüssigkeit an eine verticale ebene Wand sich mit dem Randwinkel 180° anlehnt, z. B. Quecksilber an ein verticales von Alkohol oder Wasser benetztes Planglas.

Liegt der Tropfen auf einer horizontalen Unterlage, und bezeichnet man die verticale Entfernung der Tropfenkuppe K und des verticalen Meridianelementes k von der horizontalen Unterlage ebenfalls durch K und k , so ist

$$K - k = a_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

$$K = z_{\sigma_{12} = \omega_{12}} = a_{12} \sqrt{1 - \cos \omega_{12}} \quad . \quad . \quad 9.$$

wo ω_{12} der Winkel ist, unter welchem das letzte Element der Tropfenoberfläche die horizontale Unterlage schneidet. Durch Combination der Gleichung 8 und 9 läßt sich a_{12} und $\cos \omega_{12}$ berechnen.

Wird die horizontale Unterlage von der Flüssigkeit 2 benetzt, was häufig vorkommt, so ist

$$\omega_{12} = 180^\circ$$

$$K = a_{12} \sqrt{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

Je nachdem $\sigma_1 >$ oder $< \sigma_2$ werden z , K und k positiv oder negativ seyn. Ein Oeltropfen in Wasser unter einer horizontalen mit Wasser benetzten Glasplatte hat dieselbe Gestalt wie ein Wassertropfen in Oel auf einer horizontalen mit Oel benetzten Unterlage u. s. f.

Man übersieht sofort, daß die Gleichungen 2 bis 9 in die für freie Flüssigkeitsoberflächen übergehen, wenn σ_2 oder $\sigma_1 = 0$ gesetzt wird. Im ersten Falle hätte man Tropfen in freier Luft oder dem luftleeren Raum, im zweiten Falle Luftblasen, die gegen eine horizontale oder schwach gewölbte Wand sich anlehnen. Natürlich werden die Größen K , k und z in dem zweiten Falle stets negativ.

Eine Luftblase in Wasser unter einem horizontalen benetzten Planglas hat dieselbe Gestalt, wie ein Wassertropfen auf einer horizontalen Unterlage, die er gar nicht benetzt, z. B. auf einem wollenen Tuch oder einer mit Lycopodiumpulver bestäubten Glasplatte.

Mißt man den verticalen Abstand $-(K - k)$ der unteren Kuppe einer Luftblase und des verticalen Meridianelementes ihrer Oberfläche, so erhält man a_2 , mißt man die Entfernung $-K$ der Kuppe der Luftblase von der horizon-

talen durch die Flüssigkeit 2 vollständig benetzten Glasplatte, so erhält man $a_2/2$.

Es giebt diefs eine Methode, die Capillar-Constanten durchsichtiger Flüssigkeiten zu bestimmen, die den grofsen Vorzug hat, dafs die betreffende Flüssigkeit nur mit Luft in Berührung kommt, und die freie Flüssigkeitsoberfläche so viel wie möglich vor Verunreinigungen geschützt ist, die selbst in geringer Menge, wie ich weiter unten zeigen werde, die Oberflächenspannung oder Capillaritäts-Constante erheblich zu klein erscheinen lassen können.

4.

Um die Capillar-Constanten der im Folgenden auch nach anderen Methoden untersuchten Flüssigkeiten mit den aus der Beobachtung von capillaren Steighöhen h abgeleiteten Werthen vergleichen zu können, wurden diese in folgender Weise bestimmt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Fäden von passender Weite gezogen, oben zugeschmolzen, und mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben, die das von dem Glasfaden gebildete Capillarrohr auf einem reinen 10^{mm} breiten und 100 bis 300^{mm} langen Spiegelglasstreifen festhielten. Der Spiegelglasstreifen trug eine eingetätzte Millimetertheilung, und wurde mit dem unteren Ende der Capillarröhre gleichzeitig in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Die Höhe h , bis zu welcher letztere, sobald das obere zugeschmolzene Ende des Capillarrohres abgeschnitten wurde, sich über das horizontale Flüssigkeitsniveau erhob, wurde an der vertical gestellten Millimetertheilung mit einem horizontalen Fernrohr abgelesen, das Capillarrohr an der Stelle, wo sich der Flüssigkeitsmeniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchschnitten und der grösste und kleinste Durchmesser der Schnittfläche durch ein Mikroskop mit Ocular-Mikrometer bestimmt. Das letztere hatte 100 Scaletheile, von denen noch Zehntel zu schätzen waren.

1 Scalentheil entsprach je nach der angewandten Vergrößerung $0^{\text{mm}},007$ bis $0^{\text{mm}},001$. Die Mittel aus den gemessenen Werthen des Röhrendurchmessers sind in den folgenden Tabellen unter $2r$ angegeben. Die letzte Spalte enthält die Producte

$$hr = a^2 \cos \omega. 11.$$

Ich habe unterlassen an den beobachteten Steighöhen eine Correction wegen des Meniskus anzubringen, da andere unvermeidliche Fehlerquellen einen viel größeren Einfluss, als diese Correction haben.

Der Vorsicht wegen wurde durch Neigen der Capillarröhre oder Emporziehen derselben in den Kautschuckringen der Meniskus an gut benetzte Stellen der Capillarröhre gebracht.

Man erhält nach dem beschriebenen Verfahren Glasröhren, die von den angewandten Flüssigkeiten stets leicht benetzt wurden, so dass man den Randwinkel $\omega = 0$ setzen konnte, und hr direct die specifische Cohäsion a^2 gab, aus der durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht $\frac{\sigma}{2}$ dann die Capillar-Constante α in Milligrammen erhalten wurde. Die specifischen Gewichte wurden mit einem an einem dünnen Platindraht aufgehängten Senkgläschen und einer empfindlichen Waage bestimmt.

I.

Steighöhen in Capillarröhren.

Wasser.				Unterschwefligsaures Natron.			
No.	$2r$	h	hr	No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm		mm	mm	□mm
1	0,252	115,2	14,19	1	0,444	60,6	13,45
2	0,287	101,7	14,57	2	0,533	50,8	13,55
3	0,356	81,2	14,44	3	0,588	46,7	13,74
4	0,529	55,7	14,74			Mittel	13,58
5	0,840	34,3	14,41				
			Mittel 14,47				

Schwefelkohlenstoff.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,305	34,4	5,240
2	0,344	30,7	5,284
3	0,364	29	5,290
		Mittel	5,273

Olivenöl.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,268	53	7,107
2	0,387	36,4	7,05
3	0,623	23,5	7,321
		Mittel	7,159

Terpenthinöl.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,094	164	6,243
2	0,357	35,1	6,258
3	0,514	24,5	6,295
4	0,623	19,7	6,139
		Mittel	6,234

Chloroform.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,079	95	3,742
2	0,280	26,3	3,683
3	0,334	21,9	3,662
4	0,838	8,6	3,606
		Mittel	3,673

Steinöl.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,211	60,1	6,348
2	0,235	55,1	6,484
3	0,350	36,5	6,393
4	0,364	35,8	6,519
		Mittel	6,434

Alkohol.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,086	132,9	5,720
2	0,331	33,6	5,562
3	0,606	18,8	5,696
		Mittel	5,659

Die Mittel aus diesen Zahlen sind in der folgenden Tabelle mit den Werthen von a und α , so wie den specifischen Gewichten σ und Beobachtungstemperaturen zusammengestellt.

II.

Capillar-Constanten aus Steighöhen in Capillarröhren berechnet.

No.	Substanz	α	a^2	a	Temp.	σ
		mgr	□mm	mm	°	
1	Unterschwefligs. Natron	7,636	13,58	3,684	21,9	1,1248
2	Wasser	7,235	14,47	3,804	16,2	1
3	Schwefelkohlenstoff	3,343	5,273	2,296	18	1,2687
4	Olivenöl	3,271	7,159	2,675	22	0,9136
5	Terpenthinöl	2,765	6,234	2,497	21,7	0,8867
6	Chloroform	2,733	3,673	1,916	16,6	1,4878
7	Steinöl	2,566	6,434	2,536	22,3	0,7977
8	Alkohol	2,237	5,659	2,379	21,8	0,7906

Aus Platten von sehr reinem Spiegelglas wurden mit Siegellack einige rechtwinklige Tröge von 25^{mm} Höhe und 50^{mm} bis 70^{mm} Breite und Länge zusammengesetzt. Der Glastrog wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt auf einer horizontalen Spiegelglasplatte vor einem Kathetometer aufgestellt, dessen horizontales Mikroskop oder Fernrohr im Ocular ein Fadennetz oder eine in Glas geritzte Mikrometertheilung trug, und dessen horizontale und verticale Verschiebung bis auf 0^{mm},001 genau gemessen werden konnte. Die horizontale Glasplatte war auf einem festen mit drei Stellschrauben versehenen Holzgestell festgekittet. Auf den mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Glastrog wurde eine schmalere Deckplatte aus Spiegelglas gelegt, und diese mittelst einer Dosenlibelle horizontal gestellt. Mit einem reinen, meist frisch vor der Lampe gezogenen Glasfaden von 0^{mm},5 bis 2^{mm} Durchmesser gelingt es bei einiger Uebung leicht eine Luftblase von passender Gröfse (etwa 20^{mm} bis 30^{mm} Durchmesser) unter die Deckplatte zu blasen. Der Glastrog wurde so geschoben, dafs die Contour der von hinten passend beleuchteten Luftblase scharf im Gesichtsfelde des Mikroskops erschien, und dann die Höhen *K* und *k*. möglichst schnell gemessen. Das Mikroskop-Objectiv hatte 16^{mm} Durchmesser und war etwa 120^{mm} vom Objecte entfernt. Die ganze Einrichtung war derjenigen sehr ähnlich, die ich früher bei Messungen von Quecksilbertropfen ¹⁾ benutzt hatte.

Glastrog und Glasplatte müssen so rein wie möglich und von der betreffenden Flüssigkeit gut benetzt seyn.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen zusammengestellt an einer Reihe von Luftblasen in einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, destillirtem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl, Steinöl und absolutem Alkohol.

Bei Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl und Steinöl war der Trog aus Spiegelglasplatten mit gewöhnlichem Tischler-

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 105, S. 15 und Taf. I, Fig. 4, 5, 11, 12. 1858.

leim zusammengesetzt, bei den Versuchen an absolutem Alkohol mit reinem Paraffin. Der Einfachheit wegen sind die negativen Vorzeichen bei K k und $K - k$ fortgelassen. $2r$ giebt den größten Durchmesser des Tropfens oder die horizontale Entfernung zweier gegenüberliegender verticaler Meridianelemente k . Ist in der Spalte für $2r$ durch Häkchen angedeutet, daß der Durchmesser einer Luftblase derselbe, wie für die vorhergehende Nummer ist, so beziehen sich beide Beobachtungen auf dieselbe Luftblase, die zweite ist aber längere Zeit nach dem Entstehen der Luftblase an gestellt, als die erste. Der in der letzten Spalte enthaltene Werth der Capillaritäts-Constante α ist aus $K - k$ mit Hülfe der Gleichungen 4 und 7 (§. 3) berechnet. Die übrige Einrichtung der Tabellen dürfte sich von selbst erläutern.

III.

Flache Luftblasen in Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

$$\sigma = 1,1248.$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV\sqrt{\frac{1}{3}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	20	5,070	1,302	3,768	3,585	7,984
2	"	5,015	1,189	3,826	3,546	8,233
3	28,2	5,358	1,620	3,738	3,788	7,856
4	"	5,323	1,661	3,662	3,763	7,541
Mittel						7,903

Flache Luftblasen in destillirtem Wasser.

$$\sigma = 1. \quad \text{Temp.} = 25^{\circ} \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV\sqrt{\frac{1}{3}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	18	5,628	1,516	4,112	3,978	8,455
2	27,6	5,552	1,483	4,069	3,926	8,280
3	21	5,509	1,537	3,972	3,895	7,905
4	21,9	5,255	1,212	4,043	3,716	8,170
5	20	5,082	1,071	4,011	3,594	8,040
6	20,8	5,315	1,090	4,225	3,758	8,92
7	30,7	5,612	1,612	4,000	3,969	8,00
Mittel						8,253

Flache Luftblasen in Schwefelkohlenstoff.

 $\sigma = 1,2687$. Temp. = 25° C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	(25)	3,071	0,891	2,180	2,171	3,015
2	27	3,081	0,851	2,230	2,179	3,157
3	(35)	3,121	0,722	2,399	2,207	3,651
Mittel						3,274

Flache Luftblasen in Olivenöl.

 $\sigma = 0,9136$. Temp. = $25^{\circ},8$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	30	4,027	1,026	3,001	2,848	4,113
2	34	3,980	1,121	2,859	2,815	3,735
3	"	4,031	1,146	2,885	2,850	3,804
4	31,2	3,900	0,997	2,903	2,758	3,850
5	"	3,919	1,105	2,814	2,771	3,617
6	29,7	3,978	1,227	2,751	2,813	3,457
7	"	4,052	1,191	2,861	2,865	3,741
Mittel						3,760

Flache Luftblasen in Terpenthinöl.

 $\sigma = 0,8867$. Temp. = $25^{\circ},1$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	?	3,512	0,958	2,554	2,483	2,892
2	"	3,543	1,012	2,531	2,505	2,841
3	26,8	3,402	0,737	2,665	2,406	3,149
4	"	3,389	0,730	2,659	2,396	3,134
5	?	3,509	0,889	2,620	2,481	3,044
6	"	3,500	0,930	2,570	2,475	2,928
7	?	3,580	0,901	2,679	2,531	3,181
8	?	3,569	0,927	2,642	2,524	3,094
Mittel						3,033

Flache Luftblasen in Steinöl.

 $\sigma = 0,7977$. Temp. = $24^{\circ},2$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	29,5	3,788	0,950	2,838	2,679	3,212
2	(30)	3,869	1,009	2,860	2,736	3,263
3	(30)	3,818	0,960	2,858	2,701	3,258
Mittel						3,233

Flache Luftblasen in absolutem Alkohol.

$$\sigma = 0,7906. \quad \text{Temp. } 25^{\circ},3 \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	31,4	3,402	0,870	2,532	2,406	2,533
2	"	3,570	1,010	2,560	2,524	2,591
3	28,3	3,591	0,980	2,611	2,539	2,695
4	"	3,528	0,980	2,548	2,496	2,566
5	28,2	3,540	1,001	2,539	2,503	2,548
6	"	3,523	0,963	2,560	2,491	2,590
7	28,8	3,586	1,013	2,573	2,536	2,616
8	"	3,578	0,987	2,591	2,580	2,655
Mittel						2,599

Vergleicht man die Mittelwerthe α der einzelnen Beobachtungen an Luftblasen aus Tabelle III mit den aus capillaren Steighöhen abgeleiteten Werthen derselben Constante aus Tabelle II, so findet man die ersteren gröfser als die letzteren. Der bequemen Uebersicht wegen sind diese Werthe in der folgenden Tabelle IV nebeneinandergestellt

Zum Theil rührt diese Verschiedenheit von der Annahme her, dafs die Luftblase eine ebene Kuppe und einen unendlich grofsen Krümmungsradius R' an allen Punkten ihrer Oberfläche gehabt habe. Nun ist für die verticalen Meridianelemente $R' = r$ und kleiner als an der Kuppe der Luftblase, wo die Hauptkrümmungsradien gleich und sehr grofs sind. Die Gröfse $\frac{\alpha}{R'}$ für das verticale Meridianelement kann also gröfser wie die Gröfse $\frac{2\alpha}{R'}$ für das Flächenelement der Luftblasenkuppe seyn, oder der capillare Druck im verticalen Meridian-Elemente der Luftblase gröfser als in der angenäherten Rechnung des §. 2 vorausgesetzt wurde. In diesem Falle mufs $K - k$ gröfser als der wirkliche Werth der Constante α gefunden werden.

Freilich nimmt nach Herstellung der capillaren Oberfläche die Constante α allmählich mit der Zeit ab, und es mufs α um so gröfser gefunden werden, je schneller es sich beobachten läfst. Im allgemeinen erreicht aber ein Tropfen weit schneller seine Gleichgewichtslage als eine Flüssigkeitssäule, die in einer Capillarröhre ansteigt und aus diesem

Grunde muß ebenfalls der Werth der Capillar-Constante an einem Tropfen oder einer Luftblase größer als aus der Steighöhe in Röhren gefunden werden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, den Durchmesser der Capillarröhren nicht zu klein zu wählen.

Wäre der Randwinkel ω wirklich 180° , so müßte

$$KV_{\frac{1}{2}} = K - k = a$$

seyn. Diefs trifft aber nur in den wenigsten Fällen zu, wie die Tabelle III zeigt.

Nimmt man in den einzelnen Tabellen das Mittel der Werthe $KV_{\frac{1}{2}}$ und bildet mit diesem den Ausdruck

$$\bar{\alpha} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{\sigma}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12.$$

so ist $\bar{\alpha}$ stets $< \alpha$, wie die folgende Tabelle IV zeigt.

Nach Gleichung 4 und 8 §. 2 ist aber

$$\bar{\alpha} = a^2 \cdot \frac{\sigma}{2} \cdot \frac{1 - \cos \omega}{2} = \alpha \cdot \sin^2 \frac{\omega}{2}$$

$$\theta = 180^\circ - \omega = 180^\circ - 2 \arcsin \left(\sin = \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{\alpha}} \right). \quad 13.$$

Die vorletzte Spalte der Tabelle IV giebt die nach Gleichung 13 berechneten Werthe des spitzen Randwinkels θ , die letzte die aus Spalte 4 und 6 berechneten Werthe $\alpha \cos \theta$.

IV.

Capillar-Constanten α der freien Oberfläche von Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur.

No.	Substanz	Capillare Steighöhen in Röhren $a = \sqrt{hr}$	Tropfen		θ	$\alpha \cos \theta$
		α	$a = K - k$ α	$a = K \sqrt{\frac{1}{2}}$ $\bar{\alpha}$		
1	Quecksilber	mgr	mgr	mgr	51° 8'	
2	Unterschwefligs. Natron	7,636	7,903	7,580	23 20	mgr 7,256
3	Wasser	7,235	8,253	7,850	25 32	7,449
4	Schwefelkohlen- stoff	3,343	3,274	3,021	32 16	2,768
5	Oliveneröl	3,271	3,760	3,625	21 50	3,490
6	Terpentinöl	2,765	3,033	2,716	37 44	2,398
7	Chloroform	2,733	3,120			
8	Steinöl	2,566	3,233	2,918	36 20	2,604
9	Alkohol	2,237	2,599	2,476	25 12	2,352

Der für *Chloroform* in dieser Tabelle enthaltene Werth von α wurde aus der Steighöhe $\bar{z}$ an einem benetzten verticalen Planglas abgeleitet, wo also der Randwinkel $\omega = 0$ gesetzt wurde. Es fand sich

$$\bar{z} = 2^{\text{mm}},114 \quad 1^{\text{mm}},949 \quad 2^{\text{mm}},078$$

oder im Mittel

$$\alpha = 2^{\text{mm}},047 \quad \alpha^2 = 4^{\text{mm}},194 \quad \alpha = 3^{\text{mm}},12.$$

Die Werthe für Quecksilber sind den Beobachtungen des folgenden Paragraphen entnommen.

Trotz der Ungenauigkeit der Werthe des Randwinkels θ , deren Bestimmung nur beiläufig geschah, zeigen die Zahlen der letzten Spalte, die mit denjenigen der dritten Spalte in Tabelle IV nahezu übereinstimmen, wie ungerechtfertigt die gewöhnliche Annahme ist den Randwinkel des capillaren Flüssigkeits-Meniskus in Glasröhren $= 0$ zu setzen, und aus capillaren Steighöhen die Capillar-Constanten der betreffenden Flüssigkeiten mit Hülfe dieser Annahme zu bestimmen.

Die unter den Zahlen der dritten und letzten Spalte vorhandenen Abweichungen bei Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff mögen vielleicht in einer chemischen Veränderung dieser Flüssigkeiten ihren Grund haben, da zufällig die Messungen von flachen Luftblasen und capillaren Steighöhen für diese Flüssigkeiten mehrere Wochen auseinander lagen.

6.

Für flache Quecksilbertropfen, die in freier Luft auf reinen Spiegelglasplatten lagen, wurden möglichst kurze Zeit nach dem Entstehen derselben ähnliche Messungen wie an flachen Luftblasen angestellt. Die Tabelle V giebt die Resultate derselben. Die Werthe K , k und $K - k$ sind natürlich positiv.

V.

Flache Quecksilber-Tropfen in Luft.

$\sigma = 13,5432$

Temp. = 20° C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	α
	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	3,463	0,529	2,934	58,30
2	?	3,555	0,705	2,850	54,99
3	(20)	3,722	0,851	2,871	55,84
4	(20)	3,731	0,939	2,792	52,78
5	(20)	3,630	0,857	2,773	52,07
6	32,5	3,628	0,789	2,839	54,56
7	34	3,649	0,788	2,861	55,46
8	33	3,656	0,774	2,882	56,24
Mittel					55,03

Die Tropfenhöhen K sind im Mittel 3^{mm},629, woraus der spitze Randwinkel von Quecksilber gegen Glas mit Hülfe der Gleichungen 12 und 13 folgen würde, $\alpha = 55^{\text{mgr}},03$ gesetzt:

$$\theta = 51^{\circ} 8'.$$

7.

Aehnlich wie flache Quecksilbertropfen in Luft verhalten sich die Tropfen einer Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_1 in einer anderen Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_2 , sobald $\sigma_1 > \sigma_2$ ist.

Ich habe in dieser Beziehung Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Wasser untersucht, welches in einem mit Siegellack geklebten Troge aus Spiegelglasplatten sich befand. Die in das Wasser gebrachten Flüssigkeitstropfen kamen mit dem Siegellack nicht in Berührung. Ohne diese Vorsicht wird α_{12} kleiner als in den folgenden Tabellen gefunden, in denen die Beobachtungen zusammengestellt sind. Die Messungen geschahen in der §. 5 beschriebenen Weise. Die Bezeichnung ist dieselbe wie dort, nur sind jetzt K k und $K - k$ positive Größen.

VI.

Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_1 = 1,2687 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,1343$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	25,5	7,878	2,368	5,510	5,571	4,069
2	"	7,887	2,409	5,478	5,577	4,021
3	"	7,536	2,146	5,390	5,328	3,893
4	27,1	7,960	2,130	5,830	5,628	4,555
5	"	8,091	2,283	5,808	5,723	4,520
6	?	8,000	2,217	5,783	5,657	4,480
Mittel						4,256

Flache Chloroform-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_1 = 1,4878 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,2439$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	4,891	1,341	3,550	3,458	3,073
2	"	4,614	1,325	3,289	3,263	2,638
3	32,1	5,170	1,383	3,787	3,656	3,497
4	(36)	4,935	1,485	3,450	3,490	2,902
5	"	4,825	1,353	3,472	3,411	2,941
Mittel						3,010

Es ist bei diesen und den folgenden Versuchen zu bemerken, daß die Flüssigkeiten im Augenblick des Zusammenbringens die größte Cohäsion zeigen, dann aber sich gegenseitig mischen¹⁾, also auch sich ähnlicher werden in der Nähe der Gränzschicht, und daß dadurch dann die Spannung α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche abnehmen muß, die ja 0 seyn würde, sobald die Flüssigkeiten 1 und 2

1) Nach Dupré (*théorie mécanique de la chaleur. Paris 1869, 8°, p. 373*) soll die Diffusion zweier Flüssigkeiten allemal stattfinden, sobald $\alpha_1 + \alpha_2 < 2F'$ wo $2F' = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{12}$ (l. c. p. 370). Nach diesen Angaben würden also zwei Flüssigkeiten diffundiren, sobald α_{12} die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränzfläche negativ wäre. Sie diffundiren aber nach meiner Erfahrung nicht bloß für $\alpha_{12} = 0$, sondern auch wenn α_{12} einen sehr merklichen, natürlich positiven, VVerth hat.

dieselben wären. Aus den Versuchen geht auch diese Abnahme deutlich hervor.

Bleiben Schwefelkohlenstoff und Wasser längere Zeit in Berührung, so bildet sich an der Kuppe des Schwefelkohlenstoff-Tropfens eine Luftblase, die allmählig an Gröfse zunimmt.

Analoge Beobachtungen wurden an flachen Tropfen von Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl angestellt, die in ähnlicher Weise wie Luftblasen (vergl. §. 5) unter ein horizontales Planglas in Wasser gebracht wurden. Die beobachteten Werthe von Kk und $K - k$ sind negativ; der Kürze wegen jedoch die negativen Vorzeichen in der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen fortgelassen.

VII.

Flache Olivenöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0,9136 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,04318$						
No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
1	mm 32,9	mm	mm	mm 7,006	mm	mgr 2,120
2	»	9,662	2,633	7,029	6,832	2,134
3	45,2	10,052	2,772	7,280	7,108	2,289
4	42,1	9,770	2,896	6,874	6,908	2,042
5	»	9,677	2,838	6,839	6,842	2,020
6	47,4	9,719	2,778	6,941	6,873	2,082
7	»	9,592	2,807	6,785	6,782	1,988
Mittel						2,096

Flache Terpenthinöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0,8867 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,05665$						
No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
1	mm 16,5	mm	mm	mm 4,512	mm	mgr 1,150
2	»	6,12	1,76	4,36	4,328	1,074
3	»	6,128	1,602	4,526	4,334	1,157
4	18,7	6,368	1,479	4,889	4,503	1,350
5	»	6,279	1,538	4,741	4,440	1,270
6	»	6,295	1,685	4,610	4,451	1,200
7	17,5	6,080	1,545	4,535	4,332	1,162
8	12,9	5,62	1,85	4,27	3,974	1,030
9	23	6,40	1,79	4,61	4,526	1,200
Mittel						1,177

2 *

Flache Steinöl-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_2 = 0,7977 \quad \sigma_1 = 1 \quad \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,1012$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	21,6	7,735	2,155	5,580	5,470	3,147
2	»	7,98	2,060	5,920	5,643	3,542
3	26,1	8,312	1,650	6,662	5,878	4,382
4	»	8,180	1,683	6,497	5,785	4,267
Mittel						3,834

Auch aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß die Flüssigkeiten sich mischen und die Capillar-Constante α_{12} um so kleiner wird, je länger die Flüssigkeiten mit einander in Berührung sind.

Die Zahlen der Spalte $K \sqrt{\frac{1}{2}}$ sind kleiner als die der Spalte $K - k$, woraus folgen würde, daß der Randwinkel θ_{12} nicht 0 war. Die mit Hilfe der Gleichungen 8 und 9 §. 3 berechneten Werthe dieses Randwinkels findet man in der letzten Spalte der Tabelle X §. 10 angegeben.

8.

Ich habe ferner die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber mit anderen Flüssigkeiten gemessen.

Die in Tabelle VIII zusammengestellten Beobachtungen geschahen an flachen Quecksilbertropfen in einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Wasser und Olivenöl, wie an flachen Tropfen von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in Wasser (§. 7). Für die Beobachtungen von flachen Quecksilbertropfen in Terpenthinöl und Steinöl wurde aus Spiegelglasplatten ein Trog mit gewöhnlichem Tischlerleim, für Beobachtungen in absolutem Alkohol mit reinem Paraffin zusammengesetzt.

Sollte der vertikale Abstand des horizontalen und vertikalen Oberflächenelementes an flachen Quecksilbertropfen auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit gemessen werden, die sich in einem Becherglas befand, so wurde an

dem Kathetometer ein biegsamer dicker Kupferdraht befestigt mit einer vertikalen dünnen Nähnadel am Ende. Die Nähnadelspitze wurde dann der Tropfenkuppe oder der horizontalen Glasplatte bis zur Berührung genähert (wo sich dann Nähnadelspitze und Bild derselben berühren mußten) oder in gleiche Höhe mit dem vertikalen Meridian-Elemente des Tropfens gestellt. Die letztere Einstellung ist jedoch schwierig und ungenau.

Für Quecksilber und Schwefelkohlenstoff wurden die Bestimmungen No. 3 bis 7 in dieser Weise gemacht; für No. 3 bis 5 wurden die Werthe von $a_{1,2}$ aus $K - k$, für No. 6 und 7 aus $K \sqrt{\frac{1}{2}}$ erhalten, wobei der Randwinkel $= 180^\circ$ gesetzt wurde.

Ein anderer Theil der Beobachtungen geschah in folgender Weise. Eine $18^{\text{mm}},3$ lange horizontale Glasröhre von $25^{\text{mm}},8$ Durchmesser war an den Enden durch vertikale Plangläser geschlossen, die durch Schrauben gegen die eben geschliffene dicke Wandung der Glasröhre gedrückt wurden. Durch eine im oberen Theil der Röhre angebrachte Oeffnung wurde dieselbe zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, und auf dies die Flüssigkeit gegossen, für deren gemeinschaftliche Gränze mit Quecksilber man die Capillar-Constante bestimmen wollte. Die Depression des Quecksilbers an dem von der specifisch leichteren Flüssigkeit benetzten vertikalen Planglase wurde mit dem Kathetometer gemessen, und diese war dann, den Randwinkel zu 180° angenommen, direct die oben (Gleichung 6 §. 3) mit $a_{1,2}$ bezeichnete Constante. Die Beobachtungen No. 1 und 2 für Schwefelkohlenstoff, No. 1 und 2 für Steinöl und No. 1 bis 3 für Chloroform und Quecksilber geschahen auf diese Weise.

Durch Neigen des Gefäßes und unmittelbar darauf folgende Beobachtung der Capillar-Depression an der vertikalen Glaswand suchte ich den Randwinkel $= 180^\circ$ zu machen. Läßt man die Flüssigkeiten längere Zeit mit der Glaswand in Berührung, so ist im Allgemeinen der spitze Randwinkel $\theta_{1,2} > 0^\circ$, wie sich z. B. aus den Beobachtungen an Terpenthinöl-Quecksilber ergibt (vergl. Tab. VIII), wo der Rand-

winkel θ_{12} aus den Bestimmungen der Tropfenhöhe K zu $47^{\circ} 2'$, aus der Depression an einem Planglas zu $11^{\circ} 54'$ gefunden wurde.

Für die Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen in Steinöl und Alkohol sind die Werthe $KV^{\frac{1}{2}}$ zum Theil gröfser, als die zugehörigen Werthe $K - k$, so dafs ich dann

$$\theta_{12} = 180 - \omega_{12} = 0$$

gesetzt, und das Mittel aus den Bestimmungen

$$\alpha_{12} = (K - k)^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad \bar{\alpha}_{12} = \frac{K^2}{2} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad 14.$$

genommen habe.

VIII.

Flache Quecksilber-Tropfen in wässriger Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,1248 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,209$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV^{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	16,3	3,722	1,027	2,695	2,631	45,10
2	"	3,659	1,052	2,607	2,587	42,19
3	16,4	3,703	1,085	2,618	2,618	42,54
4	27,3	3,937	1,101	2,836	2,784	49,94
5	"	3,828	1,098	2,730	2,707	46,28
6	"	3,699	1,019	2,680	2,616	44,59
Mittel						45,107

Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,271$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV^{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	3,538	0,905	2,633	2,502	43,49
2	"	3,572	0,890	2,682	2,525	45,10
3	(30)	3,564	1,004	2,560	2,520	41,10
4	(30)	3,643	1,038	2,605	2,576	42,56
5	(30)	3,613	1,006	2,607	2,555	42,62
6	32,5	3,581	0,958	2,623	2,532	43,15
7	30	3,611	1,084	2,527	2,554	40,05
Mittel						42,58

Flache Quecksilber-Tropfen in Olivenöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,9136 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,315$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
1	?	mm 2,988	mm 0,677	mm 2,311	mm 2,113	mgr 33,71
2	»	3,101	0,805	2,296	2,193	33,29
3	29mm	3,177	0,815	2,362	2,247	35,23
4	»	3,098	0,816	2,282	2,191	32,88
5	?	3,194	0,825	2,369	2,258	35,42
6	«	3,147	0,806	2,341	2,225	34,60
Mittel						34,10

Flache Quecksilber-Tropfen in Terpenthinöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,8867 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,328$$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$KV\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}	α_{12}	θ_{12}
1	mm 30	mm	mm	mm 1,967	mm	mgr 24,49		
2	"	2,590	0,536	2,054	1,838	26,69	21,37	47° 38'
3	"	2,611	0,567	2,044	1,846	26,42	21,57	46° 26'
4	36,3	2,856	0,886	1,970	2,019	24,56	25,77	0
				Mittel		25,54		

Quecksilber-Terpenthinöl.

Depression an verticalem Planglas.

No.	$\bar{x} = a_{12} \sqrt{1 - \sin \theta_{12}}$	$\alpha_{12} (1 - \sin \theta_{12})$	θ_{12}
	mm	mgr	
1	1,811	20,75	10° 49'
2	1,787	20,20	12° 4'
3	1,782	20,09	12° 19'
4	1,787	20,20	12° 3'
		<u>20,31</u>	<u>11° 54'</u>

Flache Quecksilber-Tropfen in Steinöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,7977 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,373$$

[illegible]

Flache Quecksilber-Tropfen in Alkohol.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,7906 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,376$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{7}}$	α_{12}	$\bar{\alpha}_{12}$
1	mm (30)			mm 2,443		38,05	
2	»	mm 3,698	mm 1,124	2,574	2,615	42,24	43,60
3	»	3,579	1,157	2,422	2,531	37,40	40,84
4	25,6	3,562	1,065	2,497	2,519	39,75	40,42
5				2,553		41,64	
6				2,580		42,43	
Mittel						40,708	

Quecksilber und Schwefelkohlenstoff.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,2678 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,137$$

No.	α_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,550	39,90
2	2,580	40,85
3	2,439	36,51
4	2,543	39,68
5	2,370	34,46
6	2,491	38,09
7	2,432	36,31
Mittel		37,97

Quecksilber und Chloroform.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,4878 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,027$$

No.	α_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,618	41,29
2	2,598	40,69
3	2,586	40,29
Mittel		40,71

9.

Bei flachen Olivenöl-Tropfen in absolutem Alkohol wurden die Beobachtungen ähnlich wie bei Quecksilbertropfen in derselben Flüssigkeit angestellt, und gaben folgende Resultate.

IX.

Flache Olivenöl-Tropfen in Alkohol.

$$\sigma_1 = 0,9136 \quad \sigma_2 = 0,7906 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,0615$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	27,1	2,149	0,289	1,860	1,519	0,213
2	"	2,211	0,251	1,960	1,563	0,236
3	28,1	2,314	0,339	1,975	1,636	0,240
4	"	2,329	0,457	1,872	1,647	0,215
Mittel						0,226

Wegen der Plateau'schen Untersuchungen hat auch die Capillar-Constante an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Olivenöl und wässrigem Alkohol von nahezu gleichem spec. Gewicht Interesse.

Ich bestimmte an einem Glas, das ein Jahr oder länger ruhig mit den Flüssigkeiten gestanden und in welchem der wässrige Alkohol ein größeres spezifisches Gewicht als das Olivenöl bekommen hatte, die Depression $\bar{z}$ des Olivenöls an der vertikalen Cylindersfläche von 90^{mm} Durchmesser. Dieselbe war 14^{mm} an einer Stelle, wo dem reflectirten Lichte zufolge der Randwinkel 180° betrug, so daß man hat

Olivenöl — Wässriger Alkohol (Plateau'sche Flüssigkeit)

$$\sigma_1 = 0,91599 \quad \sigma_2 = 0,92307 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,003538$$

$$\bar{z} = \alpha_{12}$$

$$14^{\text{mm}}$$

$$\alpha_{12}$$

$$0^{\text{mgr}}, 6934.$$

10.

Die Versuchs-Resultate der drei vorhergehenden Paragraphen finden sich in der folgenden Tabelle X zusammengestellt. Der Uebersicht wegen sind gleichzeitig die Capillar-Constanten α_1 und α_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 neben der Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten angegeben.

Man erkennt sofort, daß die Relation $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$

nicht erfüllt ist (vergl. §. 2), daß α_{12} stets kleiner, wie die grössere Capillar-Constante der freien Oberfläche einer Flüssigkeit ist, aber auch kleiner seyn kann, als die kleinere der Constanten α_1 oder α_2 . Das letztere ist z. B. der Fall für Terpenthinöl, Olivenöl oder Steinöl und Wasser.

Ein Einfluß der specifischen Gewichte auf den Werth von α_{12} ist aus diesen Beobachtungen nicht ersichtlich, wenn auch die gemeinschaftliche Oberfläche des Quecksilbers gegen andere Flüssigkeiten eine grössere Capillar-Constante zeigt, als die gemeinschaftliche Oberfläche anderer specifisch leichteren Flüssigkeiten, wie das auch bei dem grösseren specifischen Gewicht des Quecksilbers und der grösseren Masse der sich gegenseitig anziehenden Theilchen zu erwarten war.

Die für Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure aufgeführte Constante α_{12} ist aus früheren¹⁾ Beobachtungen der Tropfenhöhe $K = 3^{\text{mm}},514$ berechnet, indem $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,22$ und der Randwinkel $\omega_{12} = 180^\circ$ angenommen wurde.

Die Betrachtungen des §. 5 lassen sich ebenso wie die Gleichungen 11 und 12 direct auf die hier besprochenen Beobachtungen anwenden, sobald man statt $\frac{\sigma}{2}$ die halbe Differenz der specifischen Gewichte oder $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$ einführt.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Werthe von $\bar{\alpha}_{12}$ mit Hülfe der Gleichung 12, die Werthe von θ_{12} mit Hülfe der Gleichung 13 und dem Mittelwerth α_{12} , wie er aus den Beobachtungen von $K - k$ gefunden wurde, berechnet aufgeführt.

Für eine Reihe von Substanzen liegt der Randwinkel θ_{12} zwischen θ_1 und θ_2 . Für die anderen Substanzen, Steinöl — Wasser ausgenommen, ist er kleiner als beide.

Ich muß jedoch bemerken, daß man auf die hier nur beiläufig gefundenen Werthe von θ_{12} oder θ_1 und θ_2 nicht zu großes Gewicht legen darf, da die Werthe α_{12} und $\bar{\alpha}_{12}$, wie ich bei einer anderen Gelegenheit noch näher erörtern werde, auch aus anderen Gründen, als bisher hier angenom-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 39. 1858.

men wurde, verschieden ausfallen können. Der für θ_{12} bei Olivenöl-Alkohol angegebene Werth ist übrigens zu groß, wie eine einfache Betrachtung des Tropfens lehrte, und es wird eine directe Bestimmung von θ_1 , θ_2 und θ_{12} immer einer indirecten vorzuziehen seyn.

X.

Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur (20° C.).

No.	Substanz	σ_1	σ_2	$\pm \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$	α_1	α_2	α_{12}	$\bar{z}_{12}$	θ_1	θ_2	θ_{12}
1	Quecksilber — unterschwelligs. Natron	13,543	1,1248	6,209	55,03	7,903	45,11	44,73	51 8	23 0	10 42'
2	Quecksilber — Wasser	"	1	6,271	55,03	8,253	42,58	40,40	51 8	25 32	26 8
3	Quecksilber — Alkohol	"	0,7906	6,376	55,03	2,599	40,71	40,71	51 8	25 12	0
4	Quecksilber — Chloroform	"	1,4878	6,027	55,03	3,120	40,71	40,71			0
5	Quecksilber — Chlorwasserstoffsäure	"	(1,1)	6,22	55,03	(7,15)	38,41	38,41			0
6	Quecksilber — Schwefelkohlenstoff.	"	1,2687	6,137	55,03	3,274	37,97	37,97	51 8	32 16	0
7	Quecksilber — Olivenöl	"	0,9136	6,315	55,03	3,760	34,19	30,67	51 8	21 50	47 2
8	Quecksilber — Steinöl	"	0,7977	6,373	55,03	3,233	28,94	28,94	51 8	36 20	0
9	Quecksilber — Terpenthinöl	"	0,8867	6,328	55,03	3,030	25,54	(21,47)	51 8	37 44	47 2
10	Schwefelkohlenstoff — Wasser	1,2687	1	0,1343	3,274	8,253	4,256	4,183	32 16	25 32	13 8
11	Steinöl — Wasser	0,7977	"	0,1012	3,233	8,253	3,834	3,277	36 20	25 32	42 46
12	Chloroform — Wasser	1,4878	"	0,2439	3,120	8,253	3,010	2,915			
13	Olivenöl — Wasser	0,9136	"	0,0432	3,760	8,253	2,096	2,050	21 50	25 32	17
14	Terpenthinöl — Wasser	0,8867	"	0,0566	3,033	8,253	1,177	1,054	37 44	25 32	37 44
15	Olivenöl — wässriger Alkohol	0,9136	0,9231	0,0035	3,760	(2,907)	0,693				
16	Olivenöl — Alkohol	0,9136	0,7906	0,0615	3,760	2,599	0,226	0,156	21 50	25 12	87 48

Es mag hier noch erwähnt werden, daß für Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniß mischbar sind, $\alpha_{12} = 0$ ist, so für *Wasser — wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron*, *Wasser — Alkohol*, *Terpenthinöl — Alkohol*, *Terpenthinöl — Olivenöl*, *Terpenthinöl — Schwefelkohlenstoff*.

Wird die Flüssigkeit 1 identisch mit der Flüssigkeit 2, so ist natürlich α_{12} auch $= 0$.

Die Capillar Constante α_{12} mißt die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 1 an der gemeinschaftlichen Gränzfläche ebensowohl, wie die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 2 in der Nähe der gemeinschaftlichen Gränze.

II.

Flache Tropfen oder Blasen mit heterogenen Flüssigkeiten überzogen.

11.

Bringt man auf einen flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 von großem Durchmesser $2r$, der sich auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit 2 befindet, einen kleinen Tropfen einer anderen Flüssigkeit 3, und dieser kleine Flüssigkeits-Tropfen 3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 aus¹⁾, so überzieht er diese mit einer dünnen Schicht oder Haut von äußerst kleiner Dicke. Man kann dann annehmen, daß die Gestalt der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 3 dieselbe, wie die der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 ist.

Unter dieser Voraussetzung werden auch noch die Gleichungen des §. 3 Gültigkeit haben, sobald man darin $\alpha_{13} + \alpha_{32}$ statt der Constante α_{12} einführt. Es ist

$$\alpha = a^2 \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = \alpha_{13} + \alpha_{32} \quad . \quad . \quad . \quad 5a.$$

$$K - k = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8a.$$

$$K = a \sqrt{1 - \cos \omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9a.$$

1) Ueber die Bedingungen, unter denen die Ausbreitung erfolgt, vergleiche man den Abschnitt V §. 24 bis 32.

und für den Fall, daß der Randwinkel $\omega = 180^\circ$ ist

$$K = a \sqrt{2} \dots \dots \dots 10 a.$$

In den folgenden Tabellen ist analog der früheren Bezeichnung (§. 8)

$$\alpha = (K - k)^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \dots \dots \dots 14 a.$$

gesetzt.

Bei dieser Rechnung ist einmal die Dicke der Flüssigkeitsschicht 3 kleiner als die Länge angenommen, welche man noch bei K oder k zu bestimmen vermag, also etwa kleiner als $0^{\text{mm}},01$. Andererseits ist aber diese Dicke auch $> 2l$ vorausgesetzt, größer als die doppelte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind.

12.

Zunächst kann man als Flüssigkeit 1 Luft nehmen, indem man in der §. 5 beschriebenen Weise eine Luftblase in eine Flüssigkeit 2 unter ein horizontales Planglas bläst. Mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen wird dann ein kleiner Tropfen der Substanz 3 an die Oberfläche der Luftblase in der Flüssigkeit 2 gebracht, wo er sich ausbreitet.

In den Gleichungen des vorigen Paragraphen ist für diesen Fall

$$\sigma_1 = 0 \qquad \alpha_{13} = \alpha_3$$

zu setzen.

Im Augenblicke der Ausbreitung beobachtet man eine plötzliche Gestaltsänderung der Luftblase; diese wird breiter und niedriger.

Die Einrichtung der Tabelle XI, welche eine Uebersicht der Beobachtungen giebt, ist dieselbe wie die der früheren Tabellen, die letzte Spalte enthält den Werth von $\alpha_3 + \alpha_{12}$, wie er aus den früheren Beobachtungen an Luftblasen oder Flüssigkeitstropfen in anderen Flüssigkeiten (Tab. X §. 10) gefunden wurde.

XI.

Flache Luftblasen in Wasser ($\frac{\sigma_2}{2} = 0,5$)

No.	Substanz 3.	$2r$	K	k	$K-k$	$KV\frac{1}{2}$	α	$\bar{\alpha}$	$\alpha \text{ ber.} = \alpha_3 + \alpha_{32}$
1	Schwefelkohlenstoff	mm 28,6	mm 5,332	mm 1,450	mm 3,902	mm 3,770	mgr 7,61	mgr 7,11	mgr 7,531
2	Olivenöl	30,7	4,901	1,362	3,539	3,465	6,26	6,00	
3	"	100	4,762	1,362	3,400	3,367	5,78	5,67	5,856
4	Terpenthinöl	20	3,803	1,000	2,803	2,689	3,920	3,615	4,210
5	"	20,8	3,808	0,939	2,869	2,693	4,115	3,825	
6	Steinöl	28,6	5,310	1,558	3,752	3,755	7,035	7,05	7,067

Flache Luftblasen in Olivenöl ($\frac{\sigma_2}{2} = 0,4568$)

No.	Substanz 3.	$2r$	K	k	$K-k$	$KV\frac{1}{2}$	α	$\bar{\alpha}$	$\alpha \text{ ber.} = \alpha_3 + \alpha_{32}$
1	Absolut. Alkohol	?	mm 3,770	mm 0,923	mm 2,847	mm 2,666	mgr 3,204	mgr 2,808	2,825
2	"	?	3,701	0,921	2,780	2,617	3,054	2,707	
3	"	?	3,534	0,830	2,704	2,499	2,890	2,469	

Die berechneten Werthe von $\alpha_3 + \alpha_{32}$ zeigen mit den beobachteten Werthen von α und $\bar{\alpha}$ eine Uebereinstimmung, die eine vollkommene Bestätigung der theoretischen Betrachtungen genannt werden kann. Die kleine Abweichung bei $\bar{\alpha}$ für Terpenthinöl erklärt sich daraus, daß der Randwinkel ω nicht 180° gewesen ist.

Bei den Versuchen an Luftblasen in Olivenöl verdrängte der aufgebrauchte Alkohol das Oel sehr bald von dem horizontalen Planglas, die Luftblase änderte ihre Gestalt sehr bedeutend, das vertikale Meridianelement k verschwand, die Luftblase breitete sich bis zum Rande des aufgelegten horizontalen Planglases (vergl. §. 5) aus, und entwich in die Atmosphäre.

Es mag hier noch bemerkt werden, daß schon ganz dünne Schichten der Flüssigkeit 3, die auf der Luftblase Newton'sche Farbenringe zeigten, genügen, um die Gestaltsänderung der Luftblase hervorzubringen. Waren die aufgebrauchten Spuren der Flüssigkeit 3 noch geringer, so daß man sie auf andere Weise kaum würde nachweisen können, so trat doch noch eine sehr merkbare, wiewohl kleinere Gestaltsänderung der Luftblase ein. Die Dicke der aufgebrauchten Schicht der Flüssigkeit 3 ist in letzterem Falle kleiner als $2l$, oder die doppelte Entfernung, in der die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind¹⁾.

Die Gestaltsänderung ist natürlich um so merklicher, je mehr α_2 und $\alpha = \alpha_3 + \alpha_{32}$ von einander verschieden sind, besonders auffallend also bei Terpenthinöl und Olivenöl.

1) Ich will bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß ich in einer Mittheilung über die Größe von l (Gött. Nachr. 1869, S. 217 Pogg. Ann. Bd. 137, S. 403, 1869) ein Versehen begangen habe, wenn ich sagte, eine dünne Flüssigkeitlamelle könne nach der Ansicht des Hrn. Plateau nicht mehr bestehen, sobald ihre Dicke $< 2l$ wird. Die von mir angeführten Versuche (*Plateau, rech. exp. etc. 5^e sér. Mém. d. Brux. t. XXXIII. p. 44. 1861*) schienen mir für diese Annahme zu sprechen, während Hr. Plateau nur den capillaren Druck einer gekrümmten Flüssigkeitlamelle von der Dicke D derselben abhängig annimmt, sobald $D < 2l$ (Vergl. *Plateau, rech. exp. 2^e sér. Mém. d. Brux. t. XVI. p. 35, 1847*).

Legt man flache Tropfen von Wasser oder Olivenöl auf eine mit Lycopodium-Pulver bestäubte horizontale Glasplatte, so haben diese dieselbe (umgekehrte) Gestalt, wie eine Luftblase von gleichem Volumen in diesen Flüssigkeiten, und würde man α_2 in ähnlicher Weise aus $K - k$ wie bei Luftblasen bestimmen können. Dasselbe gilt von den großen Wassertropfen, die der Thau in der Vertiefung gewisser Blätter, z. B. bei Kohlpflanzen bildet.

Bringt man auf solche flache Wassertropfen eine Spur Oliven- oder Terpenthinöl, oder auf einen flachen Olivenöl-Tropfen eine Spur Terpenthinöl, so sieht man auch sofort den Tropfen niedriger und breiter werden, also eine Gestaltsänderung wie bei Luftblasen.

Bei der Schwierigkeit flache Tropfen von grossem Durchmesser von Wasser und Oel auf Glasplatten zu erhalten, habe ich darauf verzichtet, Messungen über diese Gestaltsänderungen anzustellen.

13.

Bringt man auf die Oberfläche von flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft eine kleine Menge einer Flüssigkeit 3, die sich auf dieser Oberfläche ausbreitet, so ist in den Gleichungen 5a bis 14a des §. 11

$$\sigma_2 = 0 \quad \alpha_{22} = \alpha_3$$

zu setzen.

Auf flache Quecksilber-Tropfen in Luft wurden kleine Tröpfchen von Wasser, Olivenöl, Terpenthinöl gebracht. Sobald sich diese auf der Quecksilber-Oberfläche ausbreiten, sieht man die Tropfen niedriger und breiter werden.

In der folgenden Tabelle sind einige Beobachtungen zusammengestellt.

XII.

Flache Quecksilbertropfen in Luft ($\frac{\sigma_1}{2} = 6,771$)

No.	Substanz β	$2r$	K	k	$K - k$	α	$\alpha \text{ ber.} = \alpha_{1\beta} + \alpha_\beta$
		mm	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	Wasser	20	3,529	0,830	2,699	49,33	50,83
2	Olivenöl	32	3,117	0,770	2,347	37,30	37,95
3	"	38,2	3,164	0,796	2,368	37,96	
4	"	45,5	3,125	0,755	2,370	38,03	
5	Terpenthinöl	20	2,891	0,811	2,080	29,30	28,57
6	"	30,2	2,944	0,869	2,075	29,16	
7	"	"	2,905	0,875	2,030	27,90	
8	"	34	2,837	0,687	2,150	31,30	

Die beobachteten Werthe von α stimmen mit den aus α_β und $\alpha_{1\beta}$ nach Tab. X §. 10 berechneten überein, und bestätigen somit die Theorie.

Es ist jedoch zu bemerken, dafs nicht alle Beobachtungen dieses Resultat geben, und das man bei Wasser, welches auf das Quecksilber gebracht wird, α oft kleiner, bei Terpenthinöl auf Quecksilber gebracht, α oft gröfser findet, als es die Theorie erwarten läfst.

Der Grund dieser Abweichung ist hauptsächlich in der Adsorption von Dämpfen zu suchen, die sich aus der Atmosphäre auf der Quecksilber-Oberfläche, sobald diese entstanden ist, condensiren. Da nun für die von mir untersuchten Flüssigkeiten, die in Dampfform in der Atmosphäre des Beobachtungsraumes vorkommen konnten,

$$\alpha_1 > \alpha_{1\beta} + \alpha_\beta$$

war, so beobachtete ich bei dem Vorgange der Adsorption eine Aenderung der Tropfen-Gestalt, K und $K - k$ wurden kleiner.

Diese Dampf-Condensation tritt, wie ich schon früher¹⁾ nachzuweisen versucht habe, auch an der Oberfläche fester Metalle und fester Körper überhaupt auf und ist auch bei anderen physikalischen Erscheinungen, wie z. B. bei Versuchen über Wärmestrahlung, unter Umständen eine erheb-

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 326. 1859.

liche Fehlerquelle, wo sie Magnus ¹⁾ mit dem Namen Vaporphäsion bezeichnet hat.

Eine an der Oberfläche des Quecksilbers condensirte Luftschicht mag einen ähnlichen Einfluss, wie eine dünne Flüssigkeitsschicht haben.

In diesen Oberflächen-Condensationen ist der Grund der Abnahme der Capillar-Constante zu suchen, die ich selbst noch an flachen Quecksilber-Tropfen beobachtet habe, die erst im luftleeren Raume entstanden ²⁾, da selbst dieser luftleere Raum, wie ich auch damals ausdrücklich bemerkt habe ³⁾, noch Fettdämpfe enthält.

Die Verdichtung der Dämpfe an der Quecksilber-Oberfläche scheint dabei mit ziemlicher Schnelligkeit vor sich zu gehen, und findet man in Räumen, die Terpenthinöldampf enthalten, K und $K - k$ ungewöhnlich klein. Ebenso sind Steinöl-Dampf und selbst das Fett der Haare und des Körpers von merklichem Einfluss auf die Gestalt der Quecksilber-Tropfen.

Es kann daher leicht kommen, dass man die Flüssigkeit 3 auf einen Quecksilber-Tropfen bringt, der schon mit einer äußerst dünnen Schicht einer Flüssigkeit 4 überzogen ist, und dann wird

$$\alpha = \alpha_{14} + \alpha_{43} + \alpha_3$$

seyn. Je nachdem nun dieser Werth größer oder kleiner als $\alpha_{13} + \alpha_3$ ist, kann man α durch die Beobachtung größer oder kleiner finden, als es die Theorie des §. 11 verlangt. Da bei den in Tabelle X §. 10 aufgeführten Flüssigkeiten für Quecksilber und Wasser als Substanzen 1 und 3 der Werth $\alpha_{13} + \alpha_3$ sehr groß, dagegen für Quecksilber und Terpenthinöl sehr klein ist, so muss bei Wasser, das als Substanz 3 auf scheinbar reine Quecksilberflächen gebracht wird, α zu klein und bei Terpenthinöl als Substanz 3 α zu groß gefunden werden. Außerdem hängen α_{14} und α_{43} von der größeren oder geringeren Lamellendicke der Substanz 4 ab, die oft kleiner

1) Pogg. Ann. Bd. 130, S. 207. 1867.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 33. 1858.

3) *Ib.* S. 43.

als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist, und sich der Beurtheilung vollkommen entzieht, so daß die Differenz der beobachteten und berechneten Werthe bald größer, bald kleiner ausfallen muß. (Vergl. §. 27.)

Der Versuch bestätigt alle diese Schlüsse in oft sehr unerwünschter Weise, da die Gestalt von Quecksilbertropfen in freier Luft oft von Spuren einer Flüssigkeit verändert wird, die man gar nicht in der Atmosphäre vermuthet.

Beim Aufbringen von Steinöl auf flache Quecksilbertropfen habe ich ebenfalls bei den vier von mir angestellten Versuchen α stets größer gefunden, als die Theorie nach den Bestimmungen der Tabelle X für $\alpha_{13} + \alpha_3$ erwarten liefs.

Der Einfluß der von der freien Tropfenoberfläche adsorbirten oder condensirten Dämpfe tritt bei Tropfen in freier Luft natürlich viel deutlicher hervor als bei den im vorigen §. beschriebenen Versuchen an Luftblasen, die von der sie umgebenden Flüssigkeit vor Verunreinigungen geschützt sind.

14.

Statt eine Flüssigkeit 3 auf die freie von Luft begränzte Oberfläche einer Flüssigkeit 1 oder 2 zu bringen, kann man sie auch auf die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 bringen, wie schon als allgemeinsten Fall in den theoretischen Betrachtungen des §. 11 vorausgesetzt wurde.

Auf flache Olivenöl- oder Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser, die nach dem §. 7 beschriebenen Verfahren erhalten waren, wurde Terpenthinöl, auf flache Quecksilbertropfen in Wasser wurde Olivenöl, Terpenthinöl oder Steinöl gebracht.

XIII.

Flache Tropfen mehrerer Flüssigkeiten übereinander

No.	Substanz 3.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV\frac{1}{3}$	α	$\alpha \text{ ber.} = \alpha_{13} + \alpha_{32}$
Flache Olivenöl-Tropfen in Wasser $\left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,432\right)$								
1	Terpenthinöl	$\frac{\text{mm}}{47,4}$	$\frac{\text{mm}}{8,877}$	$\frac{\text{mm}}{2,360}$	$\frac{\text{mm}}{6,517}$	$\frac{\text{mm}}{6,276}$	$\frac{\text{mgr}}{1,835}$	$\frac{\text{mgr}}{1,702}$
2	"	$\frac{\text{mm}}{36,6}$	$\frac{\text{mm}}{8,972}$	$\frac{\text{mm}}{2,570}$	$\frac{\text{mm}}{6,402}$	$\frac{\text{mm}}{6,345}$	$\frac{\text{mgr}}{1,770}$	$\frac{\text{mgr}}{1,739}$
Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser $\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,1343\right)$								
3	Terpenthinöl	$\frac{\text{mm}}{27,1}$	$\frac{\text{mm}}{7,526}$	$\frac{\text{mm}}{2,256}$	$\frac{\text{mm}}{5,270}$	$\frac{\text{mm}}{5,321}$	$\frac{\text{mgr}}{3,721}$	$\frac{\text{mgr}}{3,803}$
Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser $\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,271\right)$								
4	Olivenöl	$\frac{\text{mm}}{28,9}$	$\frac{\text{mm}}{3,446}$	$\frac{\text{mm}}{0,885}$	$\frac{\text{mm}}{2,561}$	$\frac{\text{mm}}{2,437}$	$\frac{\text{mgr}}{41,31}$	$\frac{\text{mgr}}{37,26}$
5	Terpenthinöl	$\frac{\text{mm}}{30}$	$\frac{\text{mm}}{3,192}$	$\frac{\text{mm}}{0,984}$	$\frac{\text{mm}}{2,208}$	$\frac{\text{mm}}{2,257}$	$\frac{\text{mgr}}{30,58}$	$\frac{\text{mgr}}{31,96}$
6	"	$\frac{\text{mm}}{30}$	$\frac{\text{mm}}{3,276}$	$\frac{\text{mm}}{1,010}$	$\frac{\text{mm}}{2,266}$	$\frac{\text{mm}}{2,316}$	$\frac{\text{mgr}}{32,21}$	$\frac{\text{mgr}}{33,65}$
7	"	$\frac{\text{mm}}{30}$	$\frac{\text{mm}}{3,122}$	$\frac{\text{mm}}{0,905}$	$\frac{\text{mm}}{2,217}$	$\frac{\text{mm}}{2,208}$	$\frac{\text{mgr}}{30,83}$	$\frac{\text{mgr}}{30,58}$
8	"	$\frac{\text{mm}}{30}$	$\frac{\text{mm}}{3,286}$	$\frac{\text{mm}}{0,942}$	$\frac{\text{mm}}{2,344}$	$\frac{\text{mm}}{2,324}$	$\frac{\text{mgr}}{34,45}$	$\frac{\text{mgr}}{33,87}$
9	Steinöl	$\frac{\text{mm}}{36,1}$	$\frac{\text{mm}}{3,560}$	$\frac{\text{mm}}{1,098}$	$\frac{\text{mm}}{2,462}$	$\frac{\text{mm}}{2,517}$	$\frac{\text{mgr}}{38,02}$	$\frac{\text{mgr}}{39,74}$
10	"	$\frac{\text{mm}}{36,1}$	$\frac{\text{mm}}{3,501}$	$\frac{\text{mm}}{0,849}$	$\frac{\text{mm}}{2,652}$	$\frac{\text{mm}}{2,476}$	$\frac{\text{mgr}}{44,10}$	$\frac{\text{mgr}}{38,44}$

Die vorstehend zusammengestellten Versuche zeigen auf den ersten Blick keine befriedigende Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung.

Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt in der Schwierigkeit, die im Schnittpunkte P der gemeinschaftlichen Oberflächen vorhandenen Massen genügend zu berücksichtigen, Für die Wirkung der Oberflächenspannung α_{23} an der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 wurden nur Theilchen der Flüssigkeiten 2 und 3 betrachtet, der Einfluß der in P gleichfalls vorhandenen Theilchen der Flüssigkeit 1 ganz vernachlässigt. Der Fehler ist um so größer, je größer die Masse dieser Flüssigkeitstheilchen, je größer die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 ist. Ebenso wurden bei der Wirkung der Kräfte α_{12} und α_{31} die im Punkte P befindlichen Massenthelchen der Flüssigkeit 3 resp. 2 vernachlässigt.

Diese Schwierigkeit ist um so größer, als die Dichtigkeit der Flüssigkeiten 2 und 3, die sich im Punkte P berühren innerhalb einer Entfernung von P , die kleiner als der Radius der Wirkungssphäre ist, sehr wohl durch die Gegenwart eines Theilchens der Flüssigkeit 3 modificirt seyn kann.

Die Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche besitzen ganz andere Eigenschaften, als im Innern einer Flüssigkeit, und zwar verschiedene Eigenschaften, je nach der Beschaffenheit des Körpers, an welchen die Flüssigkeit gränzt. Poisson ¹⁾ denkt sich die Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche verdichtet (*un état particulier de compression du liquide*), doch möchte ich unter Umständen, z. B. in der freien Oberfläche, auch eine negative Verdichtung oder eine Ausdehnung annehmen ²⁾.

Bei den Versuchen des vorigen Paragraphen modificirte Luft als Flüssigkeit 2 in der Nähe des Punktes P die Gröfse α_{13} unmerklich, da beobachtete und berechnete Werthe der in Tab. XI und XII mit α bezeichneten Gröfse nahezu übereinstimmen.

1) *Mém. d. l'inst. IX, p. 78. 1826.*

2) *Pogg. Ann. Bd. 108, S. 326. 1859.*

Hat aber die Flüssigkeit 3 grössere Dichtigkeit, so wird die im Punkte P wirksame Masse einen merklichen Einfluss bekommen, die im Punkte P wirkenden Kräfte üben einen größeren Zug aus, als die durch die Beobachtungen des vorigen Abschnitts gefundenen Zahlen ausdrücken, die Grösse α wird bei diesen Bestimmungen zu groß gefunden. Besonders bei den Quecksilbertropfen tritt dieser Unterschied von Theorie und Beobachtung hervor.

Terpenthinöl auf Schwefelkohlenstoff gebracht, scheint von diesem schnell aufgelöst zu werden, denn die dadurch bewirkte Gestaltsänderung des Schwefelkohlenstoff-Tropfens in Wasser ist nur unbedeutend.

Bei Olivenöl und Terpenthinöl geht die Mischung langsamer vor sich, so dass hier im ersten Augenblick die Gestalt des Olivenöltropfens viel stärker verändert wird, und sich nahezu so verhält, als wäre derselbe mit Terpenthinöl überzogen.

Für die durch Gegenwart eines Körpers 1 bedingte Dichtigkeitsänderung einer Flüssigkeit 2 oder 3 in der Nähe des gemeinschaftlichen Berührungspunktes P sprechen noch andere Umstände.

Der Versuch lehrt (vergl. §. 18), dass ein mit einer Flüssigkeit 2 benetzter Körper die Flüssigkeitstheilchen an seiner Oberfläche festhält, so dass sich die an der Oberfläche einer Substanz 1 haftende oder adsorbirte Flüssigkeitsschicht nur schwer von derselben entfernen lässt. Dabei kann die Substanz 1 ein fester Körper oder eine Flüssigkeit seyn. Ich werde später noch mehrfach auf dies Verhalten von adsorbirten Flüssigkeitsschichten aufmerksam zu machen haben, und es mag auch in den hier (§. 14) beschriebenen Versuchen die adsorbirte (verdichtete?) Wasserschicht die Verunreinigung oder Mischung der aufgetragenen Substanz 3 mit Wasser begünstigt haben.

Jedenfalls ist es wahrscheinlich, dass bei der Ausbreitung der Flüssigkeit auf der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 2, wo alle Punkte dieser Fläche nach und

nach Schnittpunkte P der drei gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen geworden sind, die Dichtigkeit der Flüssigkeit 3 in anderer Weise modificirt worden ist, als wenn sich dieselbe Flüssigkeit an der freien (von Luft begrenzten) Oberfläche von 1 oder 2 ausgebreitet hätte.

Ohne Kenntniß dieser Dichtigkeitsänderung und des Einflusses derselben auf die Gröfse der Capillar-Constanten oder Oberflächen-Spannung läßt sich natürlich auch kein mathematischer Ausdruck für die Gestalt der Flüssigkeitstropfen bei den in diesem §. beschriebenen Versuchen aufstellen.

Uebrigens will ich hier noch ausdrücklich bemerken, dafs die Flüssigkeiten nicht vollkommen beweglich sind, wie es bei den theoretischen Betrachtungen vorausgesetzt wurde, dafs also die Bewegung der Flüssigkeits-Theilchen gegeneinander durch eine gewisse Reibung gehindert ist. Es wäre daher möglich, dafs die Flüssigkeit 3 auf einer sehr dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 adsorbirten Schicht der Flüssigkeit 2 sich ausbreitete, und dadurch die erwähnte Verschiedenheit von Theorie und Erfahrung bedingte. (Vgl. §. 18 und 27.)

III.

Capillare Steighöhen in untergetauchten Röhren.

15.

Der bekannteste Versuch der Capillarität ist wohl das Ansteigen von Flüssigkeiten in Röhren, die mit Luft gefüllt in eine Flüssigkeit 1 eingetaucht werden.

Die Flüssigkeit 1 erhebt sich dann über das horizontale Flüssigkeits-Niveau, d. h. die freie ebene Oberfläche der Flüssigkeit 1, bis zu einer mittleren Steighöhe (vergl. §. 4)

$$h = \frac{2}{\sigma} \frac{\alpha \cdot \cos \omega}{r},$$

wo α die Capillar-Constante der freien Oberfläche, σ das Spec.-Gew. der Flüssigkeit, ω der Randwinkel und r der Röhren-Radius ist.

Man kann nun aber die über dem capillaren Meniskus

und der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit 1 befindliche Luft durch eine Flüssigkeit 2 ersetzen, die auch noch das obere Ende der vertikalen Capillarröhre bedeckt. Man beobachtet dann je nachdem der Randwinkel $\omega_{12} <$ oder $> 90^\circ$ ist, ein Ansteigen oder Sinken des Flüssigkeitsmeniskus der gemeinschaftlichen Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 in der Capillarröhre über oder unter die Horizontal-Ebene, in der die Flüssigkeiten 1 und 2 sich außerhalb der Capillarröhre in dem sie enthaltenden weiteren Gefäße berühren.

Obwohl Laplace ¹⁾ diesen Fall theoretisch behandelt hat, so sind doch meines Wissens keine Versuche in dieser Beziehung bisher angestellt worden.

Nach den im §. 1 angegebenen Hauptsätzen muß das von dem capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche getragene Flüssigkeitsgewicht gleich der Röhrenperipherie multiplicirt mit $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ seyn. Nennt man also h_{12} die mittlere Steighöhe des capillaren Meniskus über die ebene Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 mit den specifischen Gewichten σ_1 und σ_2 in einer vertikalen Röhre vom Radius r , so ist

$$(\sigma_1 - \sigma_2) h_{12} \cdot r^2 \pi = 2r\pi \cdot \alpha_{12} \cdot \cos \omega_{12}$$

$$h_{12} = \frac{2}{\sigma_1 - \sigma_2} \cdot \frac{\alpha_{12} \cos \omega_{12}}{r} \quad . \quad . \quad . \quad 15.$$

Ist die Röhre nicht vollkommen cylindrisch, so ist r der Röhren-Radius an der Stelle, wo der capillare Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche die feste Wand der Capillarröhre schneidet.

Natürlich kann in dem Falle, daß $\omega_{12} > 90^\circ$ ist, diese mittlere Steighöhe h_{12} auch negativ werden; es findet dann eine Depression statt. Für den Fall, daß der Randwinkel bekannt, also z. B. $\omega_{12} = 0$ oder 180° ist, läßt sich aus der Gleichung 15 die Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten berechnen.

1) Laplace, *supplément au liv. X de la méc. cél. Oeuvres t IV*, p. 491.

Die Versuche wurden an *Wasser* und *Terpenthinöl* in der Weise angestellt, daß in einen Glaszylinder von 40^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Höhe etwas Wasser als Flüssigkeit 1 und auf dieses vorsichtig durch Herablaufen an der Wand des Glaszylinders Terpenthinöl als Flüssigkeit 2 gegossen wurde. Da ein Ansteigen des capillaren Meniskus zu erwarten war, wurde die Höhe der Terpenthinölsäule bedeutend gröfser, als die der Wasserschicht gewählt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capillarrohr liefs ich eine Wassersäule aufsteigen und schmolz das obere Ende der Röhre zu, so daß dieselbe fast ganz mit Wasser gefüllt war. Der Glasfaden wurde mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 300^{mm} Länge befestigt, der eine eingezätzte Millimetertheilung trug. Auf dem oberen Ende des Glasfadens wurde unterhalb des oberen Endes der Wassersäule mit dem Glasmesser ein Feilstrich gemacht, Spiegelglasstreifen und Capillarrohre in den Glaszylinder getaucht, so daß der Feilstrich in Terpenthinöl, das untere offene Ende des Glasfadens in Wasser stand. Wurde jetzt die Spitze des Glasfadens an dem Feilstrich unter Terpenthinöl abgebrochen, so sank das Wasser in dem Capillarrohr, Terpenthinöl drang nach, und der nach oben concave Meniskus sank bis zu einer Höhe h_{12} über der horizontalen Gränzschicht von Wasser und Terpenthinöl, die mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikalen Millimetertheilung abgelesen wurde. Das Glasrohr wurde an der Stelle, wo sich der capillare Meniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r$ der Schnittfläche in der § 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular-Mikrometer gemessen.

Die unter No. 1 und 2 in Tabelle XIV aufgeführten Versuche wurden in der beschriebenen Weise angestellt; bei No. 3 war der Versuch in sofern verschieden, als das

Capillarrohr, nicht mit Wasser sondern mit Terpenthinöl gefüllt, mit dem oberen Ende unter Terpenthinöl, mit dem unteren unter Wasser getaucht wurde. Beim Abbrechen des oberen Endes unter Terpenthinöl stieg dann das Wasser von unten in dem Capillarrohr in die Höhe, dessen Wände von Terpenthinöl benetzt waren. Der capillare Meniskus bewegte sich also bei Herstellung der Gleichgewichtslage in No. 3 aufwärts in einer mit Terpenthinöl benetzten Röhre, bei No. 1 und 2 abwärts in einer mit Wasser benetzten Röhre.

XIV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Terpenthinöl

$$\sigma_1 = 1 \quad \sigma_2 = 0,8867 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,05665$$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	°
1	0,813	54,9	22,32	1,265	0
2	0,557	79,9	22,24	1,260	0
3	0,506	56,4	14,28	0,809	50 8

Die Einrichtung vorstehender Tabelle erläutert sich von selbst. Die letzte Spalte enthält den Randwinkel ω_{12} , wie er aus den Zahlen der vorletzten Spalte mit dem durch Tropfen-Beobachtungen bekannten Werthe der Capillar-Constante (Tabelle X §. 10)

$$\alpha_{12} = 1^{\text{mgr}}, 177$$

sich ergibt. Für die Versuche No. 1 und 2 ist der Randwinkel $\omega_{12} = 0$ und die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen befriedigend. Bei No. 3 war der Randwinkel ein anderer und näherte sich der Gröfse $47^\circ 2'$, welche ich mit den Tropfen-Beobachtungen gefunden hatte.

Die Verschiedenheit des Randwinkels erklärt sich aus der Verschiedenheit der Flüssigkeitsschicht, die der capillare Meniskus bei seiner Bewegung zu verdrängen hatte, und hängt mit der schon oben (§. 14) erwähnten Verschiedenheit

zusammen, welche Theilchen derselben Flüssigkeit in der Nähe der Gränzfläche mit verschiedenen Substanzen zeigen.

17.

Aehnliche Versuche wurden mit *Schwefelkohlenstoff* als Flüssigkeit 1 und *Wasser* als Flüssigkeit 2 angestellt. In diesem Falle findet jedoch eine Depression des capillaren Meniskus statt, der seine convexe Seite nach oben, dem Wasser zuwendet. Die Dicke der Schwefelkohlenstoffschicht in dem weiten Glasylinder ist also dem entsprechend grösser, als die der darüber befindlichen Wasserschicht zu nehmen.

Das Capillarrohr war vor dem Untertauchen mit destillirtem Wasser gefüllt. Die Versuche ergaben folgende Resultate.

XV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Schwefelkohlenstoff — Wasser

$$\sigma_1 = 1,2687 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,1343$$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	°
1	2,652	—25	—33,14	4,451	180°
2	0,964	—66,6	—32,12	4,314	180
3	0,888	—68	—30,21	4,057	180
Mittel				4,274	

Der Mittelwerth der Zahlen der vorletzten Spalte stimmt mit der aus Tropfen Beobachtungen abgeleiteten Constanten (vergl. Tab. X §. 10) $\alpha_{12} = 4^{\text{mgr}}, 256$ sehr nahe überein. Der Randwinkel ω_{12} ist also bei den Versuchen in der Capillarröhre nahezu 180° gewesen, während er nach der früheren Methode durch Tropfen-Beobachtungen an einem Planglas 167° gefunden wurde.

Man kann diese Versuche, ebenso wie die des vorigen Paragraphen als eine Bestätigung der theoretischen Betrachtungen ansehen.

18.

Beobachtet man die Steighöhe in vertikalen Capillarröhren, deren oberes Ende in *Olivenöl*, deren unteres in *Wasser* mündet, so findet man eine Depression oder eine Erhebung des capillaren Meniskus unter oder über die gemeinschaftliche ebene Gränzfläche beider Flüssigkeiten, je nachdem das Capillarrohr vor dem Untertauchen mit Olivenöl oder Wasser gefüllt war, je nachdem also die feste Röhrenwand mit Olivenöl oder Wasser benetzt war. Es scheint mir dieß Verhalten sehr bemerkenswerth, da es zeigt, wie eine von einem festen Körper adsorbirte Flüssigkeitsschicht sich nur schwer von demselben vertreiben läßt. Wasser, das mit der festen Wand erst in Berührung *kommt*, verhält sich anders als Wasser, das mit der festen Wand schon in Berührung *ist*; ebenso Olivenöl.

XVI.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Olivenöl

$$\sigma_1 = 1 \quad \sigma_2 = 0,9136 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,0432$$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	°
1	2,612	—18	—23,51	—1,015	118° 58'
2	2,304	34,1	39,29	1,697	35° 57'

Die letzte Spalte der vorstehenden Zusammenstellung enthält die Werthe des Randwinkels ω_{12} unter der Annahme berechnet, daß $\alpha_{12} = 2^{\text{mgr}} 096$ ist, wie es durch Tropfen-Beobachtungen gefunden wurde.

Bei den Olivenöl-Tropfen, die unter ein mit Wasser benetztes Planglas gebracht wurden, habe ich oben (§. 10) den Randwinkel $\omega_{12} = 17^\circ$ gefunden, einen Werth, der bei der Unsicherheit der benutzten Methode von dem hier für den analogen Fall gefundenen $35^\circ 57'$ nicht grade auffallend abweicht.

IV.

Steighöhen in Capillarröhren von mehreren Flüssigkeiten übereinander.

19.

Eine vierte Methode Capillarerscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten zu beobachten besteht darin, dafs man über eine Flüssigkeit u in einem Capillarrohr eine zweite Flüssigkeit o bringt, und die gemeinschaftliche Steighöhe beider Flüssigkeiten beobachtet.

Diese Methode ist, wie auch oben §. 2 erwähnt wurde, schon von Th. Young, Gay-Lussac und Bède benutzt worden.

Giebt man der oberen Flüssigkeitssäule im Capillarrohr die Länge h_o und nennt h_u die Erhebung des gemeinschaftlichen Meniskus über das horizontale ebene Niveau oder die freie Oberfläche der unteren Flüssigkeit u ausserhalb des Capillarrohres, r_o den Radius der Capillarröhre an der Stelle des Meniskus der freien (von Luft begrenzten) Oberfläche der oberen Flüssigkeit o , denselben für den Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten innerhalb der Capillarröhre, und behält die früher gebrauchte Bezeichnungsweise bei, so wird das über das horizontale Niveau der Flüssigkeit u gehobene Flüssigkeitsgewicht von den beiden Menisken getragen. Es ist dann nach Gleichung I §. 1

$$-\frac{2\alpha_o \cos \omega_o}{r_o} - \frac{2\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}}{r_{ou}} + h_o \sigma_o + h_u \sigma_u = 0$$

$$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou} = \frac{1}{2} \frac{r_{ou}}{r_o} [r_o (h_o \sigma_o + h_u \sigma_u) - 2\alpha_o \cos \omega_o] \quad 16.$$

Für den speciellen Fall $r_o = r_{ou}$ wird diese Gleichung

$$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou} = \frac{r_o (h_o \sigma_o + h_u \sigma_u) - 2\alpha_o \cos \omega_o}{2}$$

$$= \frac{\Sigma r h \sigma - 2\alpha_o \cos \omega_o}{2} \quad 17.$$

Man ersieht daraus, dafs die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche bestimmt ist, sobald $\Sigma r h \sigma$ sowie α_o , die Capillar-Constante der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und die beiden Randwinkel ω_o und ω_{ou}

bekannt sind. Der erste ist in vielen Fällen $= 0^\circ$ oder wenigstens bekannt anzunehmen, da die Gröfse $\alpha_o \cos \omega_o$ aus der Steighöhe der Flüssigkeit o in Capillarröhren bestimmt ist (vergl. §. 4); ω_{ou} ist aber nicht bekannt, und würde auch, wie wir später sehen werden, nur in wenigen Fällen $= 0^\circ$ oder 180° gesetzt werden können.

Im allgemeinen ist diese Methode daher zur Bestimmung der Capillar-Constanten gemeinschaftlicher Flüssigkeits-Oberflächen nicht zu empfehlen. Sie hat jedoch den Vorzug leichter Ausführbarkeit, erfordert geringe Flüssigkeitsmengen, und gestattet bald die Flüssigkeit 1 als obere und die Flüssigkeit 2 als untere Flüssigkeit zu nehmen, bald es umgekehrt zu machen, mag σ_1 gröfser oder kleiner als σ_2 seyn.

Ferner läfst sich mit Hülfe dieser Methode sofort übersehen, dafs die Capillar-Constante α_u der unteren Flüssigkeit, auf die es nach der Theorie von Poisson¹⁾ allein ankommen soll, gar keinen Einfluss hat, und dafs $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ und $\alpha_o \cos \omega_o$ das von der Capillarität getragene Flüssigkeitsgewicht allein bestimmen.

Es mag hier gleich bemerkt werden, dafs h_o sehr klein seyn kann, sobald es $> 2l$, als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist. Die Gleichung 17 gilt dann in aller Strenge, da die freie Oberfläche der Flüssigkeit o und die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten o und u sich dann nahe an derselben Stelle der Capillarröhre befinden. Es wird dann $h_o = o$

$$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou} + \alpha_o \cos \omega_o = r \cdot h_o \frac{\sigma_u}{2} \quad . \quad . \quad 18.$$

Für den Fall $\omega_{ou} = \omega_o$ würde die Erscheinung, wie bei dem Ansteigen einer Flüssigkeit in einer Capillarröhre seyn, sobald man die Capillar-Constante α der einen Flüssigkeit durch

$$\alpha_{ou} + \alpha_o = \alpha$$

ersetzt. Eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht 2 auf einem Meniskus kann also die Steighöhe einer Flüssigkeit 1 sehr modificiren und verkleinern, sobald

$$\alpha_{12} + \alpha_2 < \alpha_1.$$

1) Poisson, nouvelle théorie de l'action capillaire, p. 142. 1831.

Bringt man Oel auf Wasser, so ist nach der Tabelle X §. 10

$$\alpha_1 = 8^{\text{mgr}}, 253 \quad \alpha_{12} + \alpha_2 = 5^{\text{mgr}}, 856;$$

es muß also ein starkes Sinken der Flüssigkeit in der Capillarröhre beim Aufbringen des Oels stattfinden, wie in der That Thom. Young¹⁾ zuerst beobachtet hat.

20.

Ich stellte die Versuche in ähnlicher Weise wie die §. 4 und §. 16 beschriebenen an. Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capillarrohr liefs ich eine Flüssigkeitssäule der Flüssigkeit o aufsteigen, etwas höher als h_o werden sollte. Mit dem oberen zugeschmolzenen Ende wurde die Capillarröhre durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 100^{mm} bis 200^{mm} Länge befestigt, der eine eingezogene Millimetertheilung trug. Der die Capillarröhre bildende Glasfaden wurde an seinem unteren Ende mit dem Glasmesser eingeritzt und abgebrochen, so dafs die untere Oeffnung mit dem Nullpunkt der Millimetertheilung zusammenfiel und man schon an der uneingetauchten Röhre die Höhe h_o bestimmen konnte. Diese Vorsicht war in den Fällen nöthig, wo sich der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten o und u durch optische Methoden nicht mehr wahrnehmen liefs.

Wurde nun das untere Ende des Glasfadens mit der Millimetertheilung in die Flüssigkeit u getaucht, ohne dafs die Kautschuckringe mit der Flüssigkeit in Berührung kamen, und die obere zugeschmolzene Spitze der Capillarröhre abgebrochen, so stieg die Flüssigkeit o in der Röhre in die Höhe, die Flüssigkeit u folgte nach und man konnte h_o und h_u mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikal gestellten Millimeterscale ablesen.

1) *Young works I, p. 463. 1855. Encycl. Britt. Cohesion Sect. II, 1816.*

Der Glasfaden wurde darauf an der Stelle des oberen Meniskus durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r$, der Schnittfläche in der §. 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular Mikrometer bestimmt. Auf die Bestimmung des Durchmessers $2r_{ou}$ habe ich bei den vorliegenden Versuchen verzichtet, da andere Fehlerquellen, wie die verschiedene Weite der Capillarröhren, besonders die Veränderlichkeit des Randwinkels ω_{ou} bei diesen Versuchen einen viel größeren Einfluss haben, und es mir hauptsächlich darauf ankam, die Abhängigkeit der gemeinschaftlichen mittleren Steighöhe von der Capillar-Constante α_o der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit nachzuweisen.

Aus demselben Grunde ist auch an den beobachteten Größen h_o und h_u , die sich immer auf die Kuppe der Menisken beziehen, die Correction $\frac{r}{3}$ oder eine ähnliche entsprechende Correction fortgelassen worden. Bei der Berechnung der Constanten $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ nach Gleichung 16 wurden für $\alpha_o \cos \omega_o$ die Größen der Capillar-Constante α_o benutzt, wie ich sie Tab. II §. 4 aus Steighöhen in Capillarröhren gefunden hatte.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Beobachtungen an *Schwefelkohlenstoff* und *Wasser*. In der ersten Versuchsreihe war das specifisch leichtere Wasser oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche wandte seine convexe Seite nach oben; in der zweiten Versuchsreihe war der specifisch schwerere Schwefelkohlenstoff oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche hatte seine concave Seite nach oben gekehrt. In der ersten Versuchsreihe stieg der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche an einer mit Wasser benetzten, in der zweiten Versuchsreihe an einer mit Schwefelkohlenstoff benetzten Röhrenwand in die Höhe.

XVII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser oben — Schwefelkohlenstoff unten

$\sigma_s = 1$

$\sigma_{su} = 1,2687$

$2\alpha_s = 14^{\text{mgr}}, 47$

$\alpha_{su} = 4^{\text{mgr}}, 256$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{su} \cos \omega_{su}$	θ_{su}
	mm	mm	mm	mm	mgr	° '
1	0,316	0,6	62,4	12,62	-0,92	77 21
2	0,306	1,4	43,4	8,62	-2,92	46 35
3	0,268	7,2	35,2	6,95	-3,76	27 56
4	0,259	22,8	31,8	8,17	-3,15	42 15
5	0,276	34,9	21,1	8,50	-2,99	45 28
6	0,093	112,3	35,2	7,27	-3,60	32 14

Schwefelkohlenstoff oben — Wasser unten

$\sigma_s = 1,2687$

$\sigma_u = 1$

$2\alpha_s = 6^{\text{mgr}}, 65$

$\alpha_{su} = 4^{\text{mgr}}, 256$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{su} \cos \omega_{su}$	θ_{su}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	° '
1	0,325	1,8	86,2	14,37	3,84	25 33
2	0,435	2,0	55,5	12,63	2,97	45 44
3	0,325	21,0	64,9	14,87	4,09	16 4
4	0,247	63,8	4,4	15,42	4,36	0

Die mit $\alpha_{su} \cos \omega_{su}$ überschriebene Spalte zeigt, daß nur bei den Versuchen 3 und 4 der zweiten Versuchsreihe der Randwinkel ω_{su} sehr klein oder 0° gewesen ist, wenn man für α_{su} den durch Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) gefundenen Werth $4^{\text{mgr}}, 256$ zu Grunde legt. Da die Flüssigkeiten sich im Laufe der Zeit mischen, und der Randwinkel ω_{su} sich mit der Zeit ändert, wie schon aus Beobachtungen an flachen Tropfen hervorging, so kann der verschiedene Werth des Randwinkels ω_{su} bei den verschiedenen Versuchen grade nicht auffallen, zumal hier ebenso, wie bei den Versuchen des Abschnitts III (§. 16 bis 18), die Reibung der Flüssigkeit und des capillaren Meniskus in der Capillarröhre die Höhe h_u , bis zu der die untere Flüssigkeit sich über das allgemeine Niveau erhebt, wesentlich beeinflussen und zu klein ausfallen lassen können.

Die Form des Meniskus und des Randwinkels ω_{su} der
Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIX.

gemeinschaftlichen capillaren Oberfläche schien mir auch von der Geschwindigkeit abzuhängen, mit welcher die Flüssigkeiten in der Capillarröhre aufsteigen. Diese Geschwindigkeit ist aber auch von der Länge und Weite des untergetauchten und des mit Luft gefüllten Theiles der Capillarröhre abhängig.

Ein Verschieben der Capillarröhre in den Kautschuckringen brachte die Menisken an andere Stellen der Röhrenwandung, hatte aber auf die Gröfse von h_u keinen merklichen Einfluss.

21.

Eine Reihe ähnlicher Versuche wurde an *Wasser* und *Olivenöl*, *Terpenthinöl* oder *Steinöl* angestellt, welche Flüssigkeiten alle kleinere Capillar-Constanten und kleineres specifisches Gewicht als Wasser haben.

Der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche kehrte die concave Seite nach oben, wenn das leichtere Oel, die convexe Seite nach oben, wenn das schwerere Wasser die obere Flüssigkeit bildete.

Ueber den einzelnen Versuchsreihen ist der Werth α_{ou} , den Beobachtungen an flachen Tropfen (Tab. X §. 10) für die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten σ und u ergeben hatten, und mit welchem der in der letzten Spalte aufgeführte Randwinkel $\theta_{ou} = 180^\circ - \omega_{ou}$ aus den Zahlen der vorletzten Spalte abgeleitet wurde, angegeben.

XVIII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander

Steinöl oben — Wasser unten

$$\sigma_o = 0,7977$$

$$\sigma_u = 1$$

$$2\alpha_o = 5^{\text{mgr}}, 132$$

$$\alpha_{ou} = 3^{\text{mgr}}, 834$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	ω_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	° ' "
1	0,245	6,9	69,2	9,158	2,013	58 31
2	0,208	14,5	45,2	5,914	0,391	84 9
3	0,227	15,5	39,5	5,887	0,377	84 21

Wasser oben — Steinöl unten.

$$\sigma_o = 1 \quad \sigma_u = 0,7977$$

$$2\alpha_o = 14^{\text{mgr}},47 \quad \alpha_{ou} = 3^{\text{mgr}},834$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	°
1	0,524	16,3	46,8	14,06	-0,205	86° 56'
2	0,230	34,5	76,3	10,98	-1,745	62 56
3	0,174	71,7	78,3	11,66	-1,405	68 31

Terpenthinöl oben — Wasser unten.

$$\sigma_o = 0,8867 \quad \sigma_u = 1$$

$$2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},530 \quad \alpha_{ou} = 1^{\text{mgr}},177$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	ω_{ou}
	mgr	mm	mm	mgr	mgr	°
1	0,400	0,5	33,9	6,835	0,661	55° 47'
2	0,495	3,8	25,9	7,249	0,860	46 55
3	0,335	5,3	36,9	6,968	0,719	52 21

Wasser oben — Terpenthinöl unten.

$$\sigma_o = 1 \quad \sigma_u = 0,8867$$

$$2\alpha_o = 14^{\text{mgr}},47 \quad \alpha_{ou} = 1^{\text{mgr}},177$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	°
1	0,669	0	18,6	5,52	-4,475	
2	0,529	1,1	38,6	9,06	-2,705	
3	0,529	2,3	35,6	8,96	-2,755	
4	0,586	5,2	36,9	11,11	-1,68	0°
5	0,339	10,7	66,8	11,84	-1,31	0
6	0,677	11,8	27,1	12,13	-1,17	0
7	0,744	15,7	18,9	12,07	-1,20	0
8	0,357	17,4	62,5	12,98	-0,74	51 3'

Olivenöl oben — Wasser unten.

$$\sigma_o = 0,9136 \quad \sigma_u = 1$$

$$2\alpha_o = 6^{\text{mgr}},542 \quad \alpha_{ou} = 2^{\text{mgr}},096$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	°
1	0,416	7,8	22,8	6,22	-0,15	85° 38'
2	0,451	8,1	18,8	5,21	-0,32	81 20

4 *

Wasser oben — Olivenöl unten.

$$\sigma_o = 1 \quad \sigma_u = 0,9136$$

$$2\alpha_o = 14^{\text{mgr}},47 \quad \alpha_{ou} = 2^{\text{mgr}},096$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mg		°
1	0,444	9,4	56	13,44	—0,51	75 46
2	0,301	23,4	74,6	13,79	—0,34	80 40
3	0,268	28,4	86,3	14,38	—0,05	77 36

Alkohol oben — Olivenöl unten

$$\sigma_o = 0,7906 \quad \sigma_u = 0,9136$$

$$2\alpha_o = 4^{\text{mgr}},476 \quad \alpha_{ou} = 0^{\text{mgr}},226$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,363	10	18,1	4,436	—0,020
2	0 330	15	16,2	4,395	—0,040

Olivenöl oben — Alkohol unten

$$\sigma_o = 0,9136 \quad \sigma_u = 0,7906$$

$$2\alpha_o = 6^{\text{mgr}},341 \quad \alpha_{ou} = 0^{\text{mgr}},226$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,582	10	13,5	5,77	—0,28
2	0,346	15	27,9	6,19	—0,07

Die Beobachtungen zeigen wieder, daß der Randwinkel ω_{ou} bei den verschiedenen Versuchen nicht constant gewesen ist, mit Ausnahme der Versuchsreihe: Wasser oben — Terpenthinöl unten, wo für No. 4 bis 7 ein Werth α_{ou} gefunden wird, der mit der früheren Bestimmung aus Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) nahe übereinstimmt, wenn man den Randwinkel $\omega_{ou} = 180^\circ$ setzt. Für die Messungen No. 1 bis 3 derselben Reihe erklärt sich der zu kleine Werth von $\Sigma rh\sigma$ oder $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ aus der sehr dünnen Wasserschicht, die das Terpenthinöl bedeckt. Das am capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche vom Wasser aufgelöste Terpenthinöl stieg als specifisch leichter in der Wassersäule in die Höhe, verbreitete sich hier (vgl. §. 26) und verunreinigte den oberen Meniskus der freien Wasseroberfläche, der dann nicht mehr die Constante für

Wasser, sondern eines Gemisches von Wasser und Terpenthinöl besaß. Für die Beobachtung No. 1 war das Wasser über der Terpenthinölsäule mit etwas Fließpapier fortgetupft worden.

Bei der Versuchsreihe Olivenöl oben — Wasser unten war die gemeinschaftliche Oberfläche entschieden nach oben concav, während im Widerspruch hiermit $\omega_{ou} >$ als 90° aus den beobachteten Steighöhen folgen würde. Der Grund also, daß ein zu kleiner Werth von h_u beobachtet wurde, muß wohl in der Reibung der Flüssigkeiten gegen die Röhrenwandung gesucht werden, die das Zustandekommen der Gleichgewichtslage sehr beträchtlich verzögerte.

Dasselbe würde von den am Schluß der Tabelle XVIII aufgeführten Versuchen mit Alkohol und Olivenöl gelten, wo wegen der Kleinheit von α_{ou} die Schwankungen vielleicht noch auffallender sind.

22.

Ich habe ferner noch einige Versuchsreihen bei einigen in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten angestellt, bei denen also $\alpha_{ou} = 0$ zu setzen ist, und das über das allgemeine Niveau der unteren Flüssigkeit gehobene Flüssigkeitsgewicht nur von dem Meniskus der freien Oberfläche oder der Constante α_o abhängt.

XIX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Terpenthinöl oben — Olivenöl unten

$$\sigma_o = 0,8867$$

$$\sigma_u = 0,9136$$

$$2\alpha_o = 5^{\text{mgr}}, 530$$

$$\alpha_{ou} = 0$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,549	10	12,6	5,602
2	0,585	15	6	5,495
3	0,222	20	34	5,405
				Mittel 5,501

Olivenöl oben — Terpenthinöl unten

$$\sigma_o = 0,9136 \quad \sigma_u = 0,8867$$

$$2\alpha_o = 6, \text{mgr}, 542 \quad \alpha_{ou} = 0$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,610	10	10	5,489
2	0,316	15	24,3	5,574
3	0,171	20	50,8	5,420
Mittel				5,494

Alkohol oben — Wasser unten

$$\sigma_o = 0,7906 \quad \sigma_u = 1$$

$$2\alpha_o = 4 \text{mgr}, 476 \quad \alpha_{ou} = 0$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,509	10	11,4	4,915*
2	0,396	5	49,5	10,59*
3	0,301	20	13,6	4,421
4	0,200	20	29,1	4,489
Mittel				4,455

Wasser oben — Alkohol unten

$$\sigma_o = 1 \quad \sigma_u = 0,7906$$

$$2\alpha_o = 14 \text{mgr}, 47 \quad \alpha_{ou} = 0$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,719	20	32,7	7,656
2	0,680	15	2,3	5,719
3	0,585	15	3,6	5,218
4	0,331	10	81,4	12,31
5	0,179	15	150	11,94
6	0,158	20	198	13,96

In der That zeigen die im Vorhergehenden zusammengestellten Versuche für $\Sigma r h \sigma$ mit wenigen Ausnahmen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde, einen Werth, der mit dem aus Steighöhen in Capillarröhren (§. 4) abgeleiteten Werth der Constante $2\alpha_o$ sehr nahe übereinstimmt, wie dies aus Gleichung 16 folgt, sobald man darin $\alpha_{ou} = 0$ setzt.

Bei der Versuchsreihe »Olivenöl oben — Terpenthinöl unten« beobachtete ich nach dem Abbrechen der oberen zu-

geschmolzenen Spitze des Capillarrohres eine Zeit lang gar keine Bewegung; dann trat plötzlich eine Bewegung ein, und zwar bewegte sich die Flüssigkeit etwa so schnell, als ob Terpenthinöl allein in dem Capillarrohr aufgestiegen wäre. Das Terpenthinöl verdrängte nämlich das Olivenöl von der Glaswand, und sobald es den Meniskus des Olivenöls bedeckt hatte, nahm es die Olivenölsäule mit empor. Es wird diese Anschauung dadurch bestätigt, daß $\Sigma r h \sigma$ in diesem Falle bedeutend kleiner als 2α , für Olivenöl gefunden wird, dagegen mit 2α , für Terpenthinöl so nahe übereinstimmt, wie man es bei diesen Versuchen überhaupt erwarten kann.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist das Mittel nur aus den letzten beiden Versuchen genommen, da für No. 1 und 2 bei der geringen Höhe h , das längs der Röhrenwand diffundirende Wasser den Wassergehalt des Alkohols und somit auch 2α , vergrößert hatte.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist bei allen Versuchen der obere Wassermeniskus durch schnelle Diffusion oder Auflösung des specifisch leichteren Alkohols und Aufsteigen in der specifisch schwereren Wassersäule verunreinigt worden, und hat naturgemäß dann eine kleinere Capillar-Constante besessen, als $2\alpha = 14^{\text{mgr}} 47$ für Wasser. Je nach der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher diese Verunreinigung vor sich gegangen, sind auch die Zahlen der Spalte $\Sigma r h \sigma$ verschieden groß ausgefallen; am größten in den letzten Versuchen der ganzen Reihe, wo eine kleine Luftblase zwischen der Wasser- und Alkoholsäule die Diffusions- oder Verbreitungsgeschwindigkeit des Alkohols im Wasser verzögert hatte.

23.

Aehnliche Resultate wie die hier beschriebenen Versuche, haben die in ähnlicher Weise angestellten Versuche von Bède¹⁾ ergeben, die ich mit den in diesem Aufsatz gebrauchten Bezeichnungen hier folgen lasse. Ueber jeder Versuchsreihe stehen die von Bède bestimmten Capillar-

1) *Mém. cour. Brux.* XXX, p. 187. 1860.

Constanten der freien Oberfläche der von ihm benutzten Flüssigkeiten.

XX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Steinöl oben — Wasser unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,791 & \sigma_u = 1 \\ 2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},220 & 2\alpha_u = 15^{\text{mgr}},068 \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \theta_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	6,397	0,588
2	0,613	6,681	0,730
3	0,343	6,810	0,795
4	0,204	6,976	0,878
5	0,160	6,831	0,805

Mittel 0,7595

Steinöl oben — Schwefelsäure unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,791 & \sigma_u = 1,831 \\ 2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},220 & 2\alpha_u = 11^{\text{mgr}},542 \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \theta_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	2,483	-1,368
2	0,613	2,820	-1,200
3	0,343	2,641	-1,289
4	0,204	3,080	-1,070
5	0,160	2,800	-1,210
6	0,094	3,149	-1,035

Mittel -1,195

Wasser oben — Chloroform unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 1 & \sigma_u = 1,497 \\ 2\alpha_o = 15^{\text{mgr}},068 & (2\alpha_u = 5^{\text{mgr}},724) \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \theta_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,343	10,15	-2,459
2	0,094	5,57	-4,746

Mittel -3,652

Analog den Resultaten meiner Versuche (§. 21) wandte auch bei den von Bède angestellten der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Wasser seine

concave Seite, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Schwefelsäure oder Wasser und Chloroform seine convexe Seite der oben befindlichen specifisch leichteren Flüssigkeit zu.

Bei der Unkenntniß des Randwinkels ω_{ou} läßt sich aus diesen Versuchen der Werth der Capillar-Constante α_{ou} nicht ableiten, da er (Chloroform-Wasser vielleicht ausgenommen) zwischen 0° und 180° gelegen haben muß.

Gay-Lussac ¹⁾ beobachtete die Depression von Quecksilber in einer mit Wasser oder wäſſrigem Alkohol benetzten Röhre, und fand folgende Resultate, die mit den nach Gleichung 17 §. 19 berechneten Werthen von $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ im Folgenden zusammengestellt sind. Die darin angegebenen Werthe von α , sind nach den Messungen von Gay-Lussac ²⁾ berechnet.

XXI.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser — Quecksilber

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 1 & \sigma_u = 13,6 \\ 2\alpha_o = 15^{\text{mgr}}, 13 & (\alpha_{ou} = 42^{\text{mgr}}, 58) \end{array}$$

$2r$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
mm 0,6472	mm 7,730	mm -7,415	mgr -60,23	mgr -37,68	$27^\circ 15'$

Alkohol — Quecksilber

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,8197 & \sigma_u = 13,6 \\ 2\alpha_o = 4^{\text{mgr}}, 984 & (\alpha_{ou} = 40^{\text{mgr}}, 71) \end{array}$$

No.	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
mm 0,6472	mm 7,473	mm -8,026	mgr -66,65	mgr -35,81	$28^\circ 36'$

Man sieht, daß diese Zahlen mit den aus Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen abgeleiteten Bestimmungen (Tab. X §. 10) gut übereinstimmen. Der Randwinkel ω_{ou}

1) Laplace, *méc. cél. t. IV*, p. 496 Poisson, *nouv. théor.* p. 147.

2) Poisson, *nouv. théor.* p. 113. Laplace, *méc. vél. t. IV*, p. 524.

ist aber auch für Quecksilber Alkohol bei den Gay-Lussac'schen Versuchen nicht $= 180^\circ$ zu setzen.

Berlin im August 1869.

V.

Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten.

24.

Schneiden sich die drei gemeinschaftlichen Oberflächen dreier Flüssigkeiten in einer (krummen) Linie, so wirken auf ein Massentheilchen P der Schnittlinie drei Kräfte, welche in der Normalebene des betreffenden Curvenelementes P der Schnittlinie liegen. Diese Kräfte sind gleich den Capillar-Constanten oder Oberflächenspannungen der drei capillaren Oberflächen, und im Gleichgewicht, sobald die Gleichung erfüllt ist

$$\frac{\alpha_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\alpha_{31}}{\sin \theta_2} = \frac{\alpha_{23}}{\sin \theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

In dieser Gleichung bezeichnen $\theta_3 \theta_2 \theta_1$ die Winkel, welche die im Punkte P sich schneidenden Meridianelemente der krummen capillaren Oberfläche, deren Richtung mit der Richtung der Kräfte $\alpha_{12} \alpha_{23}$ und α_{31} zusammenfällt, mit einander einschließen: α_{12} ist die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 etc.

Ein linsenförmiger Wassertropfen auf einer Quecksilberfläche, über der sich Luft oder Oel befindet, würde den angegebenen Voraussetzungen entsprechen. Das Quecksilber mag die Flüssigkeit 1, das Wasser die Flüssigkeit 2, Luft oder Oel die Flüssigkeit 3 repräsentiren. $\theta_3 \theta_2 \theta_1$ sind die Winkel, welche die im Punkte P zusammenstossenden keilförmigen Stücke der drei Flüssigkeiten in der Schneide des Keiles besitzen, wie aus Fig. 1 Taf. I zu ersehen ist.

Die Winkel $\theta_3 \theta_2 \theta_1$ kann man in der Gleichung 1 durch ihre Supplementwinkel $\omega_3 \omega_2 \omega_1$ ersetzen; diese sind dann die Winkel eines Dreiecks, dessen drei Seiten beziehlich $= \alpha_{12} \alpha_{31}$ und α_{23} gemacht sind, oder dessen Seiten parallel den drei Meridianelementen der Fig. 1 Taf. I liegen, wie die Fig. 2 Taf. I zeigt.

Construirt man also ein Dreieck, dessen drei Seiten proportional den Capillar-Constanten (Oberflächen-Spannungen) der gemeinschaftlichen Oberflächen dreier in einem Punkte zusammentreffender Flüssigkeiten sind, so geben die Außenwinkel dieses Dreiecks die Randwinkel der drei betreffenden Flüssigkeiten für diesen Punkt ¹⁾.

Daraus folgt unmittelbar, daß die Randwinkel längs der krummen Schnittlinie der drei Flüssigkeiten innerhalb jeder einzelnen Flüssigkeit constant seyn müssen, da die Größen α nur von der Natur der sich berührenden Flüssigkeiten abhängen und innerhalb derselben Flüssigkeits-Oberfläche constant sind.

Die Schnittcurve der drei Oberflächen muß ein Kreis seyn. In der That zeigt der Versuch sofort die Richtigkeit dieser letzten beiden Schlüsse, sobald man Wasser auf eine gewöhnliche horizontale Quecksilberfläche bringt, wo das Wasser einen linsenförmigen Tropfen oder eine dünne Schicht mit kreisförmiger Oeffnung auf dem Quecksilber bildet. (Vergl. unten §. 27.)

Sind von den Capillar-Constanten $\alpha_{12} \alpha_{31} \alpha_{23}$ und den Randwinkeln $\theta_3 \theta_2 \theta_1$ drei Größen unbekannt, so lassen sich die übrigen drei aus denselben berechnen, und zwar mit denselben Methoden, mit denen man die Seiten und Winkel eines Dreiecks aus drei gegebenen Stücken berechnet.

Für den Fall, daß man nur zwei Flüssigkeiten zusammenbringt, z. B. Wasser auf Quecksilber in Luft legt, würde $\alpha_{31} = \alpha_1$, $\alpha_{23} = \alpha_2$ werden, oder α_{31} und α_{23} die Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 bedeuten.

25.

Mit den im ersten Abschnitt dieses Aufsatzes durch den Versuch bestimmten Größen der Capillar-Constanten werden sich also die Randwinkel berechnen lassen aus der Gleichung

1) Dieser Satz ist meines Wissens zuerst von Neumann ausgesprochen worden.

$$\alpha_{12}^2 = \alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - 2\alpha_{31}\alpha_{23}\cos\omega_3$$

$$-\cos\theta_3 = \cos\omega_3 = \frac{\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2}{2\alpha_{31}\alpha_{23}} \quad . \quad . \quad 2.$$

Für ω_2 und ω_1 lassen sich natürlich analoge Gleichungen aufstellen.

Der Winkel θ_3 wird unmöglich, d. h. eine Ausbreitung der Flüssigkeit 2 über die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 3 findet statt, sobald $\cos\omega_3 \geq 1$

$$\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2 \geq 2\alpha_{31}\alpha_{23}$$

$$(\alpha_{31} - \alpha_{23})^2 \geq \alpha_{12}^2$$

$$\pm(\alpha_{31} - \alpha_{23}) \geq \alpha_{12} \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Eine Flüssigkeit 2 auf die freie, d. h. von Luft begränzte, Oberfläche einer Flüssigkeit 1 gebracht, breitet sich aus, sobald

$$\alpha_{12} \leq (\alpha_1 - \alpha_2) \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

d. h. sobald die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gleich oder kleiner als die Differenz der Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 oder als der von Poisson theoretisch gefundene Werth der Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ist.

Uebrigens ergibt sich dieser Satz, sobald es nicht darauf ankommt den Randwinkel ω_3 zu bestimmen, einfach durch die Bemerkung, dafs die Differenz zweier Dreieckseiten stets kleiner als die dritte Seite seyn mufs.

Als Flüssigkeit 1 ist stets die Flüssigkeit mit gröfserer Capillar-Constante zu wählen, da die Theilchen zusammenbleiben werden, deren gegenseitige Anziehung die gröfsere ist, oder die Theilchen derjenigen Flüssigkeit, die die gröfsere (von der gegenseitigen Anziehung abhängige) Capillar-Constante besitzen.

Das Vorzeichen der Gleichung 3 ist stets so zu wählen, dafs die linke Seite eine positive Gröfse wird, da eine Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung einer Flüssigkeit eine wesentlich positive Gröfse ist.

Es mag hier gleichzeitig daran erinnert werden, dafs die

ganze Theorie der Capillarität sich aus dem Princip herleiten läßt, daß die Flüssigkeits-Oberfläche ein Minimum wird. Es scheint, daß beim Zusammenbringen mehrerer Flüssigkeiten dieselben sich so anordnen, daß die Summe sämtlicher Oberflächen-Spannungen möglichst klein wird.

Verdrängt eine Flüssigkeit 2 die Flüssigkeit n von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und n , so kann man wieder die Flüssigkeit 2 durch eine Flüssigkeit 3 von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und n verdrängen etc. Die Bedingungen dafür sind nach Gleichung 3

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{2n}$$

$$\alpha_{2n} > \alpha_{23} + \alpha_{3n}$$

.

oder diese Gleichungen addirt

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{23} + \dots + \alpha_{n-1n} \quad . . . \quad 5.$$

Für ein Gas oder den luftverdünnten Raum als Flüssigkeit n würde in dieser Gleichung der untere Index n fortzulassen seyn, und α_1 und α_{n-1} die Capillar-Constante der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und $n - 1$ bedeuten.

Die verschiedenen gemeinschaftlichen Oberflächen folgen dann auf einander in derselben Reihenfolge, wie wenn sie nach der Größe ihrer Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung geordnet wären. Die Dicke der einzelnen Flüssigkeitsschichten darf jedoch nicht 0 werden, und muß, falls die Größen α die gewöhnliche Bedeutung haben sollen $> 2l$ oder größer als der doppelte Radius der Wirkungssphäre seyn.

Ist die Dicke der Flüssigkeiten 2, 3 .. $n - 1$ sehr klein, wie z. B. bei den Versuchen des Abschnittes II, so ist die Summe der einzelnen Oberflächen-Spannungen gleich der Gesamt-Spannung der übereinander gelagerten Oberflächen und stets kleiner als die Spannung der ursprünglichen (freien oder mit der Flüssigkeit n gränzenden) Oberfläche der Flüssigkeit 1.

26.

Die beste Methode, die Verbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der Oberfläche einer anderen Flüssigkeit 1 zu beob-

achten, besteht darin, daß man an Tropfen oder Blasen die mit der Ausbreitung verbundene Gestaltsveränderung beobachtet.

Nach dem im vorhergehenden Paragraphen Gesagten muß im Falle der Ausbreitung der flache Tropfen niedriger werden, oder genauer gesagt, die Größe $K - k$ muß abnehmen. Die ganze Tropfenhöhe K wird ebenfalls abnehmen, sobald der Randwinkel θ sich nicht merklich ändert.

Die im Abschnitt II (§. 11 bis 14) beschriebenen Versuche zeigen in der That diese Abnahme.

Aus der in §. 10 Tab. X gegebenen Uebersicht geht hervor, daß die Poisson'sche Relation für Quecksilber oder Wasser und eine Reihe von Flüssigkeiten nicht erfüllt ist. Es ist also mit der Theorie in Uebereinstimmung und hätte sich aus derselben vorhersagen lassen, daß Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl sich auf flachen Luftblasen in Wasser ausbreiten, wie ich es in §. 12, oder daß sich Wasser, Olivenöl und Terpenthinöl auf flachen Quecksilbertropfen in Luft ausbreiten, wie ich es in §. 13 nachgewiesen habe.

Ebenso breitete sich absoluter Alkohol auf einer flachen Luftblase in Olivenöl aus (§. 12), da auch für Alkohol und Olivenöl die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche $0^{\text{mgr}},226 = \alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2 = 3^{\text{mgr}},760 - 2^{\text{mgr}},599 = 1^{\text{mgr}},161$ ist.

Der kleinste Werth der Capillar-Constante α_{12} ist 0. In diesem Falle sind die beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältniß mischbar und die Gleichung 3 ist stets erfüllt; die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante α_2 breitet sich auf der Flüssigkeit 1 mit größerer Capillar-Constante α_1 aus.

In der That ist §. 14 gezeigt worden, daß sich Terpenthinöl auf der Oberfläche von flachen Olivenöl-Tropfen in Wasser, oder flachen Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser ausbreitet.

Flache Wassertropfen in Olivenöl lassen sich erhalten, wenn man dieselben auf einer Quecksilberschicht ruhen läßt,

über welche das Olivenöl gegossen ist. $K - k$ ist an diesen Tropfen dasselbe, wie bei flachen Olivenölblasen in Wasser (§. 7); es wird kleiner, sobald man Alkohol an die Gränze von Oel und Wasser bringt, ein Beweis, daß sich der Alkohol auf dieser Gränzfläche ausbreitet, wie es aus den Zahlen der Tabelle X §. 10 mit Hilfe der Theorie vorherzusagen war.

Ebenso breiteten sich, wie früher (§. 14) gezeigt wurde, Olivenöl, Terpenhlnöl und Steinöl (Flüssigkeit 2) auf flachen Quecksilbertropfen (der Flüssigkeit 1) in Wasser (Flüssigkeit 3) aus, da α_{12} für diese Flüssigkeiten nach Tabelle X §. 10 beziehlich $34^{\text{mgr}}, 19$, $25^{\text{mgr}}, 54$ oder $28^{\text{mgr}}, 94$ kleiner als $\alpha_{13} - \alpha_{23}$, d. h. kleiner als $40^{\text{mgr}}, 48$, $41^{\text{mgr}}, 40$ oder $38^{\text{mgr}}, 75$ ist.

Auch bei geschmolzenen Körpern läßt sich diese Ausbreitung beobachten.

Für geschmolzene Metalle ist, wenn dieselben sich in jedem Verhältniß legiren, ebenfalls $\alpha_{12} = 0$.

Bringt man zu einem flachen auf Kohle geschmolzenen Tropfen von Gold oder Silber mit den Capillar-Constanten ¹⁾ $131^{\text{mgr}}, 5$ resp. $79^{\text{mgr}}, 75$ eine Spur Blei ²⁾, dessen Capillar-Constante $45^{\text{mgr}}, 66$ bei 330° und bei 1200° oder 1000° also noch beträchtlich kleiner ist, so sieht man augenblicklich die Tropfenhöhe und $K - k$ beträchtlich abnehmen, wie es die Theorie vorhersehen läßt. Das geschmolzene Blei mit kleinerer Capillar-Constante überzieht sofort den ganzen Tropfen, und die Oberflächenspannung wird bedeutend kleiner, wie vorher.

Die Gröfse $K - k$, welche bei reinem Gold und Silber 4^{mm} beträgt, nimmt dabei um 1^{mm} und mehr ab. Möglicher Weise findet auch eine oberflächliche Oxydation des Bleiüberzuges statt, obwohl die Tropfen-Oberfläche metallisches Aussehen behält.

Flache Kupfertropfen mit einer ganz dünnen Oxydschicht bekleidet sind viel niedriger als solche mit reiner Oberfläche,

1) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 148. 1869.

2) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 642. 1869.

weil das die Oberfläche bedeckende Kupferoxyd eine viel kleinere Capillar-Constante wie Kupfer hat. Dabei ist α_{12} für die Gränze von Kupfer und Kupferoxyd = 0 angenommen, da nach Versuchen von Matthiessen¹⁾ das Oxyd in dem Metalle sich aufzulösen scheint.

Die Schicht, welche schon diese Gestaltsveränderung der Tropfen hervorruft, ist so außerordentlich dünn, daß sie sich anderen Beobachtungs-Methoden, Spectral-Analyse vielleicht ausgenommen, vollkommen entzieht²⁾.

Wird die auf die Oberfläche einer Flüssigkeit aufgebraute Substanz sehr schnell von derselben aufgelöst, so kann begreiflicher Weise die Gestaltsveränderung der capillaren Oberfläche ausbleiben. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Terpenthinöl auf flache Schwefelkohlenstoff-tropfen in Wasser bringt (vergl. §. 14).

Kleine Mengen Zinn, Kupfer oder Silber auf flache Tropfen von geschmolzenem Gold, oder Zinn auf flache Tropfen von geschmolzenem Silber gebracht, änderten die Gestalt dieser Tropfen nicht merklich.

Die aufgebrauchten Metalle scheinen also schneller als das Blei von geschmolzenem Gold und Silber aufgelöst zu werden. Vielleicht habe ich auch eine vorhandene geringe Gestaltsveränderung der Tropfen übersehen, da ich diese Versuche aus Mangel an reiner Substanz an verhältnismäßig kleinen Tropfen anstellen mußte.

27.

Aus der Gröfse der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche des Quecksilbers und der im ersten Abschnitt (Tab. X §. 10) aufgeführten Flüssigkeiten ergibt sich, daß stets $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ ist, daß also nach Gleichung 3 §. 25 alle in jener Tabelle aufgeführten Flüssigkeiten, speciell also auch Wasser und eine wäßrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron sich auf einer freien Quecksilber-Oberfläche ausbreiten müßten.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 224. 1860.

2) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 138. S. 147. 1869.

Damit steht nun scheinbar im Widerspruch die That-
sache, daß man linsenförmige Wassertropfen auf eine Queck-
silberoberfläche legen kann, und daß dieselben, wie Dra-
per¹⁾ und Paalzow²⁾ gezeigt haben, sich zusammenziehen
und kleineren Durchmesser annehmen, wenn man einen
elektrischen Strom in den Wassertropfen eintreten und
durch das Quecksilber austreten läßt. Der linsenförmige
Wassertropfen breitet sich dagegen aus, wenn der elektri-
sche Strom in umgekehrter Richtung fließt. Schon sehr
schwache elektrische Ströme bringen, wie ich gefunden habe,
diese Wirkung hervor. Die Zusammenziehung des Tropfens
nimmt mit der Dauer und Stärke des elektrischen Stromes
zu. Man ersieht hieraus, daß die Natur der Gränzfläche
von wesentlichem Einfluß auf die Gestalt des Wasser-
tropfens ist, daß Spuren einer dritten Substanz auf die
Trennungsfläche von Quecksilber und Wasser gebracht,
wie die hier durch Elektrolyse abgeschiedenen kleinen Men-
gen Wasserstoff und Sauerstoff die Tropfengestalt beein-
flussen, selbst wenn sie ihrer geringen Menge wegen mit
anderen Beobachtungs-Methoden kaum wahrgenommen wer-
den können.

Paalzow hat ferner gezeigt, daß durch Zusatz von
unterschwefligsaurem Natron zu dem Wasser ebenfalls eine
Zusammenziehung, durch Zusatz von Chromsäure eine Aus-
breitung des Wassertropfens hervorgerufen werden kann.
Er nimmt an, daß selbst das best gereinigte Quecksilber an
seiner Oberfläche Sauerstoff und eine geringe Menge Oxyd
enthalte; durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasser-
stoff oder den Zusatz des unterschwefligsauren Natrons
werde diese Oxydschicht reducirt, das capillare Verhalten
des Quecksilbers zu Wasser alterirt, die Abstofsung zwischen
beiden Flüssigkeiten vermehrt, und so die Zusammenziehung
des Tropfens herbeigeführt.

Wäre diese Erklärung richtig, so müßte auch das in

1) *Phil. Mag. t. XXXI, p. 187, 1845.* In diesem Aufsatz ist jedoch
die Stromrichtung umgekehrt angegeben.

2) *Pogg. Ann. Bd. 104, S. 420, 1858.*

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIX.

§. 8 untersuchte Quecksilber mit einer Oxydschicht bekleidet gewesen seyn, es müßten sich die Zahlen der Tab. X §. 10 für Quecksilber — Wasser auf dieses mit einer Oxydschicht bekleidete, für Quecksilber — unterschwefligs. Natron auf Quecksilber mit reiner Oberfläche beziehen. Dadurch würde also immer noch nicht erklärt, warum Tropfen von Wasser und von unterschwefligsaurem Natron sich auf Quecksilber nicht ausbreiten.

Der Widerspruch löst sich aber sofort, wenn man reines Quecksilber anwendet, das gar keine Spuren einer fremden Flüssigkeit, besonders eines fetten oder ätherischen Oeles enthält. Man erhält dies in folgender Weise.

Das Quecksilber wird unter Umrühren längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure, der ein paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, digerirt, um es von beigemengtem Oxyd und fremden Metallen zu befreien. Darauf wird es von der Schwefelsäure und den beigemengten unlöslichen Salzen getrennt, indem man es wiederholt durch einen an der Außenseite mit Siegelack zusammengeklebten Trichter von reinem Schreibpapier mit nicht zu enger Oeffnung hindurchlaufen läßt. Das scheinbar reine Quecksilber wird dann längere Zeit mit destillirtem Wasser geschüttelt oder, und dieses Verfahren ist mehr zu empfehlen, man läßt es aus einem Papiertrichter mit sehr enger Oeffnung wiederholt in eine mit heißem destillirtem Wasser gefüllte Porcellanschale laufen. In dem Wasser lösen sich die dem Quecksilber beigemengten fremden Flüssigkeiten, Säuren, Oele usw. auf. Das Wasser wird von dem Quecksilber, wie vorher die Schwefelsäure, mittelst Papiertrichter getrennt, wobei man in die Trichter aus Schreibpapier noch einen Trichter mit größerer Oeffnung aus Fließpapier setzen kann. Um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, läßt man schließlich das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte Porcellanschale ¹⁾ und auf die-

1) Die Porcellanschale zeigt an der Stelle, wo sie vom auffallenden Quecksilberstrahl getroffen wurde, ein System schön gefärbter Newton'scher Farbenringe von unregelmäßiger elliptischer Gestalt. Die gefärbte La-

selbe Weise in eine trockne Glasflasche laufen, in welcher es, nachdem dieselbe verkorkt worden, erkaltet.

Bringt man das so gereinigte Quecksilber in ein durch Abwaschen mit Alkohol, Abtrocknen mit einem reinen Tuche und Erwärmen über einer Gasflamme gereinigtes Uhrglas, so breiten sich Wasser und eine wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron darauf aus.

Läfst man das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte reine Glasflasche laufen und in der wohlverkorkten Flasche erkalten, so breitet sich das Wasser auch auf der Oberfläche des kalten Quecksilbers aus.

Berührt man die Quecksilber-Oberfläche mit einem frisch gezogenen Glasfaden von 0^{mm},1 oder kleinerem Durchmesser, auf dessen Oberfläche eine Spur Olivenöl oder Terpenthinöl vertheilt ist, so zieht sich das Wasser zu einem linsenförmigen Tropfen auf demselben zusammen. Gleichzeitig ändert der Wassertropfen seine Lage auf der Quecksilberfläche und wird von der Stelle fortgetrieben, auf welche das Oel aufgebracht wurde.

Der Durchmesser des Wassertropfens wird um so kleiner, je mehr Oel man auf die Quecksilber-Oberfläche bringt. Die aufgebrachte Oelschicht breitet sich auf der freien Quecksilber-Oberfläche zu einem dünnen Häutchen von gleichmäfsiger Dicke aus, vermindert, wie oben §. 13 auseinandergesetzt wurde, die Oberflächenspannung der Quecksilber-Oberfläche und die Gleichung 2 § 25 giebt einen realen Werth des Randwinkels ω_0 . Der Wassertropfen hat um so kleineren Durchmesser, je dicker die Oelschicht auf der Quecksilberfläche ist. Breitet sich die Oelschicht auf der einen Seite des Wassertropfens aus, und vermindert

melle, deren Dicke nach Aussen langsamer abnimmt, als nach Innen, zeigte nach dem Auslaufen von 10 bis 15 Pfund Quecksilber an der dicksten Stelle blau — violet erster Ordnung bis gelblich grün zweiter Ordnung im reflectirten Licht; sie war in Cl H schwer, in NO₃ H₂ leichter löslich, und bin ich geneigt, dieselbe für Quecksilberoxyd zu halten. Ob die durch Reibung von Quecksilber und Porcellan erregte Elektrizität zu ihrer Bildung beiträgt, müssen weitere Versuche lehren.

hier die Oberflächenspannung des Quecksilbers, so wird der ganze Wassertropfen nach der anderen Seite von der gröfseren Spannung der dort unveränderten Quecksilberfläche herübergezogen.

Bringt man unterschwefligsaures Natron zu dem linsenförmigen Wassertropfen, so zieht er sich noch mehr zusammen, da die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und unterschwefligsaurer Natronlösung gröfser als die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und Wasser ist.

Wird der mit Oel bekleidete Glasfaden mit der freien Oberfläche eines linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber in Berührung gebracht, so breitet sich das Oel auf der Wasserfläche aus, vermindert die Oberflächenspannung derselben, und der Tropfen vergrößert seinen Durchmesser. Bringt man gleichzeitig den mit Oel genetzten Glasfaden durch tieferes Eintauchen in das Wasser auch mit der gemeinschaftlichen Gränzfläche von Quecksilber und Wasser in Berührung, so breitet sich auch auf dieser das Oel aus, vermindert deren Oberflächenspannung (§. 14) und der Wassertropfen nimmt noch gröfseren Durchmesser an.

Ist die auf die freie oder an Quecksilber gränzende Wasserfläche gebrachte Oelmenge zu grofs, so gleitet der kleine Oeltropfen auf der mit Oel bekleideten Wasserfläche (vergleiche weiter unten § 29) nach der Peripherie des linsenförmigen Tropfens, breitet sich auf der freien Quecksilberfläche aus und man beobachtet jetzt natürlich bei verminderter Spannung der letzteren die oben beschriebene Erscheinung der Zusammenziehung des Wassertropfens.

Es ist wohl zu bemerken, dafs kleine auf die Oberfläche einer Flüssigkeit x gebrachte Oelmengen den scharfen Rand des linsenförmigen Wassertropfens nicht überschreiten. Der Rand wirkt ähnlich, wie die scharfen Schnittländer einer vertikalen Röhre, bei welcher die Gröfse der herabfallenden Tropfen von der Substanz der Röhre oder von dem Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhrensubstanz unabhängig ist.

Beim Aufbringen größerer Oelmengen auf die freie Wasser, oder Quecksilberfläche fällt der scharfe Rand des linsenförmigen Tropfens fort, das Oel breitet sich über alle Oberflächen aus, indem sich auch eine Oelhaut zwischen die gemeinschaftliche Oberfläche von Wasser und Quecksilber drängt, und es entsteht ein linsenförmiger, oben stark, unten schwach gewölbter Wassertropfen. Diese Form läßt die Theorie aus den Zahlen der Tab. X § 10 vorhersehen, da die in der Linsenperipherie zusammenwirkenden Oberflächenspannungen sind:

$$\alpha_{18} = 34,19 + 3,76 = 37^{\text{mgr}},95$$

$$\alpha_{12} = 34,19 + 2,10 = 36^{\text{mgr}},29$$

$$\alpha_{23} = 2,10 + 3,76 = 5^{\text{mgr}},86.$$

Der obere Theil der Flüssigkeitslinse ist nahezu eine Halbkugel.

In freier Luft condensirt das Quecksilber so schnell die in derselben enthaltenen Dämpfe, dafs nur unter besonders günstigen Umständen eine Ausbreitung des Wassers auf der freien Quecksilberoberfläche stattfindet. Meist bleibt das Wasser als linsenförmiger Tropfen liegen, dessen Durchmesser schnell abnimmt, da die Oberflächenspannung des Quecksilbers schneller als die des Wassers durch diese Dampf-Condensation geändert wird. Der Randwinkel des Wassers gegen Quecksilber ändert sich mit der Menge und der Natur der dünnen Flüssigkeitsschicht, die sich aus den condensirten Dämpfen gebildet und das Quecksilber überzogen hat. Diefs erklärt auch die verschiedene Gestalt der linsenförmigen Wassertropfen, die man im Allgemeinen auf dem Quecksilber beobachtet, falls nicht besondere Vorsichtsmaafsregeln getroffen sind.

Häufig zieht sich ein flacher linsenförmiger Wassertropfen auf einer (unreinen) Quecksilberfläche zusammen, wenn man darauf haucht. Läßt man die ausgeathmete Luft durch mit Wasser benetzte v. Babo'sche Perlröhren streichen, so wird diese Wirkung bedeutend geschwächt, rührt also von fremden der ausgeathmeten Luft in Dampfform beigemengten Substanzen her. Nach kurzer Zeit verflücht-

tigen sich dieselben und der Wassertropfen nimmt wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

Ich glaube, daß Flüssigkeitsschichten, deren Dicke ein Milliontel eines Millimeters nicht übersteigt, auf diese Weise schon wahrgenommen werden können, und daß diese Methode unter günstigen Umständen die auf optischen Erscheinungen beruhenden an Empfindlichkeit noch übertrifft.

Tropfen einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron nahmen bei den von mir angestellten Versuchen auf kalten Quecksilber-Oberflächen stets linsenförmige Gestalt an. Es muß dahin gestellt bleiben, ob einer Verunreinigung des Quecksilbers oder kleinen Fehlern in den Zahlen der Tab. X §. 10 das Ausbleiben der Ausbreitung in diesem Falle zuzuschreiben ist. Bei der großen Schwierigkeit dieser Untersuchungen kann ich nicht behaupten, vollkommen reines Quecksilber benutzt zu haben, und liefse sich die erwähnte Frage nur mit einem Aufwande an Zeit und Mitteln entscheiden, die mir leider augenblicklich nicht zu Gebote stehen. Einen wesentlichen Einfluß auf die übrigen Versuche dieser Mittheilung oder die aus denselben abgeleiteten Schlüsse haben jedoch die Verunreinigungen des Quecksilbers, falls solche wirklich vorhanden waren, nicht gehabt.

Wird die gemeinschaftliche Gränze von Quecksilber und Wasser mit elektrolytisch abgeschiedenem gasförmigen Wasserstoff bekleidet, so wird sich die capillare Spannung dieser Gränzfläche der Summe der capillaren Spannungen einer freien Quecksilber- und einer freien Wasserfläche, d. h. der GröÙe $55^{\text{mgr}},03 + 8^{\text{mgr}},25 = 63^{\text{mgr}},28$ nähern, und um so größer seyn als die capillare Spannung $42^{\text{mgr}},58$ der gemeinschaftlichen Berührungsfläche von Wasser und Quecksilber, je mehr Wasserstoff an dieser Gränze abgeschieden wird. Die Contraction des Wassertropfens muß also mit der abgeschiedenen Menge Wasserstoff zunehmen, wie es auch der Versuch lehrt.

Die durch elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff an der Quecksilber-Oberfläche gebildete Oxydschicht vermindert

die capillare Spannung der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber -- Wasser, und der Tropfen vergrößert seinen Durchmesser.

Durch eine dünne Flüssigkeitsschicht, welche die Oberfläche des Quecksilbers überzieht, wird die Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche des Quecksilbers erheblich vermindert.

Auf einer (unreinen) Quecksilberfläche können gleichzeitig linsenförmige Tropfen von Wasser und unterschwefligsaurem Natron mit verschieden großem Randwinkel schwimmen.

Die dünne Flüssigkeitsschicht, mit der eine scheinbar reine Quecksilberfläche bekleidet ist, kann an verschiedenen Stellen verschiedene Dicke und verschiedene Beschaffenheit haben. Dann zeigen die linsenförmigen Wassertropfen an den verschiedenen Stellen der Quecksilber-Oberfläche verschiedenen Randwinkel.

Erzeugt man durch Behauchen der Quecksilberfläche viele solche linsenförmige Wassertröpfchen gleicher Größe, so lassen sich die Stellen mit gleichem und verschiedenem Randwinkel leicht erkennen. Man sieht ein sogenanntes *Hauchbild*. Auf die in ähnlicher Weise entstehenden Hauchbilder auf festen Substanzen, wie Glas oder Metallplatten, zu denen auch die von Quecksilbertropfen auf belichteten Jodsilberplatten erzeugten Bilder (*Daguerre-Bilder*) zu rechnen sind, werde ich später bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Steinöl, Alkohol, Aether rufen ähnliche Erscheinungen wie fette und ätherische Oele hervor. Statt die leicht verdampfbaren Flüssigkeiten direct auf die Quecksilber-Oberfläche zu bringen, genügt es häufig einen Tropfen der betreffenden Flüssigkeit in der Nähe der Quecksilber-Oberfläche verdampfen und die von ihm ausgesandten Dämpfe von derselben adsorbiren zu lassen, die sich dann auf der Quecksilberfläche als cohärente Flüssigkeitsschicht ausbreiten und Bewegungen oder Formveränderungen der linsenförmigen

gen Wassertropfen auf dem Quecksilber in der oben beschriebenen Weise hervorrufen.

Die Wirkung der dünnen auf die Oberfläche des Wassers und des Quecksilbers gebrachten Flüssigkeitsschichten erreicht ein Maximum, sobald die Dicke derselben eine Gröfse $2l$ überschreitet, d. h. die doppelte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind. Durch Beobachtung der Maximal-Wirkung, die eine gemessene Flüssigkeits-Menge auf einer Quecksilberfläche von bekannter Gröfse hervorbringt, kann man also die Gröfse $2l$ bestimmen. Ich werde darauf bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Bei den §. 8 beschriebenen Versuchen an Quecksilber-Tropfen in verschiedenen Flüssigkeiten hat eine geringe Verunreinigung des Quecksilbers einen weniger störenden Einfluß, weil die umgebende Flüssigkeit 2, z. B. das Wasser, in welchem der Quecksilber-Tropfen liegt, ein größeres Volumen einnimmt und durch Auflösung dieselbe entfernt. Die Bestimmung der Capillar-Constante α_{12} bezieht sich also auf die Berührungsfläche von wenigstens in großer Annäherung reinem Wasser und Quecksilber.

Statt einen linsenförmigen Tropfen zu bilden, kann das Wasser auch in einer dünnen Schicht mit kreisförmiger Oeffnung das Quecksilber bedecken. Der Randwinkel des Wassers gegen die Quecksilberfläche ist in beiden Fällen derselbe.

28.

Bringt man einen Tropfen einer Flüssigkeit 1 auf eine Flüssigkeit 2, so daß

$$\alpha_1 > \alpha_2 \quad \alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2,$$

so wird die Flüssigkeit 2 über den ganzen Tropfen von Flüssigkeit 1 sich ausbreiten, und dieser linsenförmige Gestalt annehmen.

Wird also ein Wassertropfen auf Olivenöl gebracht, so wird auch die obere Fläche desselben mit einer dünnen Oelschicht bekleidet, so daß ein kleiner Oeltropfen, wie

Lüdtge¹⁾ gezeigt hat, auf derselben wie auf einer freien Oeloberfläche sich ausbreitet. Der größte Durchmesser des Wassertropfens übertrifft bedeutend den Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie von oberer Linsenfläche und der an dieser Stelle kegelförmig vertieften freien Oeloberfläche. Der Tropfen hat etwa die Gestalt der Fig. 3 Taf. I. Es ist dies in vollkommener Uebereinstimmung mit der Theorie, da auf ein Element der kreisförmigen Schnittlinie die Spannungen wirken (nach Tab. X §. 10)

$$\alpha_2 = 3^{\text{mgr}},76 \quad \alpha_{12} = 2^{\text{mgr}},10$$

$$\alpha_3 = 3,76 + 2,10 = 5^{\text{mgr}},86,$$

wo α_3 die Oberflächenspannung der Oellamelle auf der oberen Linsenfläche bedeutet.

Der Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie nimmt zu oder ab, wenn man α_3 durch Aufbringen von etwas Terpenthinöl auf die obere Linsenfläche oder α_2 durch Aufbringen derselben Flüssigkeit auf die freie Oeloberfläche verkleinert. Die Zu- oder Abnahme ist aber lange nicht so auffallend wie bei den analogen Erscheinungen an linsenförmigen Wassertropfen auf Quecksilber.

29.

Wie auf freien Quecksilberflächen condensiren und verbreiten sich auch auf freien Oberflächen anderer Flüssigkeiten z. B. des Wassers die in der Atmosphäre enthaltenen Dämpfe fremder Flüssigkeiten. Werden diese Verunreinigungen nicht mit großer Leichtigkeit von der condensirenden Flüssigkeit 1 aufgelöst, so bilden sie einen dünnen Ueberzug, der auf die Ausbreitung anderer Flüssigkeiten 2 an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 von Einfluss seyn kann.

Die Hauchbilder auf verschiedenen Flüssigkeits-Oberflächen erklären sich also auch durch den verschiedenen Randwinkel, den die condensirten Wassertröpfchen mit der in verschiedener Weise verunreinigten Oberfläche der Flüssigkeit 1 einschließen.

Von den verschiedenen Fällen der Ausbreitung einer

1) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 372.

Flüssigkeit 2 auf einer Flüssigkeit 1 ist besonders die Ausbreitung fetter Oele auf Wasser vielfach untersucht worden, wie die unten ¹⁾ angegebene, lange nicht erschöpfende Zusammenstellung zeigt.

Bringt man eine kleine Menge eines fetten Oeles, etwa einen an einem Glasstabe hängenden Olivenöl-Tropfen auf die ebene freie Oberfläche von Wasser oder Quecksilber in einem größeren Gefäße, so breitet er sich auf dieser aus, wie auf einer krummen Oberfläche.

Ist die Menge des aufgebrachtten Oeles nicht zu gering, so daß sie nicht schnell von der darunterstehenden Flüssigkeit aufgelöst wird, so zieht sich die Oelhaut nach einiger Zeit zu linsenförmigen Tropfen zusammen. In ähnlicher Weise bleibt ein zweiter Oeltropfen auf einer Wasser oder Quecksilberfläche liegen, auf der sich schon ein erster Oeltropfen ausgebreitet hat.

Hat eine Wasserfläche längere Zeit an freier Luft gestanden, so daß ihre freie Oberfläche durch eine aus der Atmosphäre condensirte Flüssigkeitsschicht genügend verunreinigt ist, so nimmt schon, wie G. Hagen zuerst bemerkt hat, der erste aufgebrauchte Oel-Tropfen linsenförmige Gestalt an.

Die Erklärung dieser Erscheinungen muß meiner Mei-

1) *Franklin, Phil. trans.* 1774, p. 445.

Mann, Mém. d. Brux. 1780, p. 255.

Martin Wall, Manch. Mém. 1785, t. II, p. 419.

Ben. Prévost, ann. d. chim. (1) t. XXI, p. 254; t. XXIV, p. 31, 1797. *Gilb. Ann. Bd. XXIV, S. 158.* 1806.

Draparnaud, ann. d. chim. (1), t. 47, p. 304. 1803. *Gilb. Ann. Bd. 24, S. 143.* 1806.

Carradori, Brugnatelli Giorn. 1797. *Gilb. Ann. Bd. 24, S. 134,* 1806.

Link, Gilb. Ann. Bd. 24, S. 121. 1806.

Th. Young lect II. p. 659, 1807.

Fusinieri, Brugn. Giorn. 1821. *Frankenheim, Cohäsionslehre* S. 152.

Weber, Wellenlehre 1825, S. 78.

Frankenheim, Cohäsionslehre 1835, 134 bis 152.

G. Hagen, Abh. Berl. Akad. 1845, S. 32.

nung nach in einer Aenderung gesucht werden, die das Oel in Berührung mit Wasser oder Quecksilber durch Auflösung oder chemische Verbindung (vielleicht unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft) erfährt. Das so in seinen Eigenschaften modificirte Oel besitzt eine gröfsere Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung, welche sich von der des ursprünglichen nicht modificirten Oeles um so mehr unterscheidet, je weiter die Veränderung vorgeschritten ist. Das wenig modificirte Oel (Flüssigkeit 2) verhält sich nun gegen das gar nicht oder mehr modificirte Oel wie gegen eine andere Flüssigkeit mit anderer Capillar Constante.

Der linsenförmige Oeltropfen wird von einem gar nicht oder wegen der langsamen Diffusion nur wenig modificirten Oele, der Flüssigkeit 2, gebildet, welche an der Gränze mit Luft und der stark modificirten, das Wasser oder Quecksilber bedeckenden, Oelschicht beziehlich eine Oberflächen-spannung α_2 oder α_{21} hat, die beide kleiner als die Oberflächenspannung α_1 der mit der dünnen stark modificirten Oelschicht bedeckten freien Wasser- oder Quecksilber-Oberfläche sind. Je nach der Gröfse der Constanten α_1 , α_2 und α_{21} wird die Flüssigkeit 2 als linsenförmiger Tropfen mit verschiedenem Randwinkel auf der Oberfläche der Flüssigkeit 1 liegen bleiben oder sich ausbreiten, wie es auch der Versuch lehrt.

Fig. 4 Taf. I giebt den Querschnitt eines Oeltropfens auf einer ölhaltigen Wasserfläche. Die Gestalt desselben ändert sich mit der vom Wasser schon aufgelösten Oelmenge und der Beschaffenheit der das Wasser bedeckenden Oelhaut. Im Allgemeinen wird der Tropfen um so flacher, je länger er auf dem Wasser liegen bleibt.

Beim Behauchen der auf Wasser schwimmenden Oellinsen beobachtet man unter Umständen bei genügender Beweglichkeit der Flüssigkeitsoberflächen eine ähnliche Zusammenziehung der Oellinse und Aenderung des Randwinkels, wie ich es oben §. 27 beim Behauchen von Wasserlinsen auf Quecksilber beschrieben habe. Die Erscheinung erklärt sich wie dort durch Substanzen, die in Dampfform der aus-

geathmeten Luft beigemengt sind, und auf der Wasserfläche condensirt werden.

Wie bei Wasser und Quecksilber kommen auch bei Oel und Wasser dünne Oelschichten mit kreisförmigen Löchern vor, deren Randwinkel derselbe wie für eine Oellinse auf derselben Wasserfläche ist.

Durch Vorstehendes erklärt sich auch die interessante Erscheinung, welche man bei der Ausbreitung eines Oeltropfens auf einer größeren Wasserfläche, etwa auf einem Teiche, beobachtet. Unter Bildung der prachtvollsten Interferenzfarben breitet sich ein Theil des Oeles auf der Wasserfläche zu einer mehrere Quadratfuß großen Schicht aus. Der übrige Theil bleibt als linsenförmiger Tropfen in Mitten der farbigen Oelhaut liegen. Die letztere wird allmählig dünner, zieht sich dann an einigen Stellen zu unregelmäßig begrenzten Flecken zusammen und wird nach und nach vom Wasser absorbirt. Wird die dünne Oelhaut um den linsenförmigen Tropfen unendlich schmal, so breitet sich dieser plötzlich auf der freien Wasseroberfläche aus, ich möchte sagen, die Oellinse explodirt unter Bildung einer neuen Oelhaut von gleichförmiger Färbung oder Dicke und von 2 bis 3 Zoll Durchmesser; darauf wiederholt sich der oben beschriebene Vorgang von neuem.

Mit kleinen Oeltröpfchen gelingt dieser Versuch zuweilen auch in einem mit reinem Wasser gefüllten Teller.

30.

Außer den im vorigen Paragraphen besprochenen sind noch eine große Anzahl anderer Ausbreitungs-Versuche angestellt worden.

Gewöhnlich beobachtet man die Ausbreitung in der Art, daß Staubtheilchen auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit dieser gleichsam fortgestoßen werden, oder daß die Flüssigkeit 2, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, Newton'sche Farbenringe zeigt. Durch die an den Staubtheilchen haftenden fremden Substanzen wird jedoch die Flüssigkeits-Oberfläche leicht verunreinigt und optische Me-

thoden sind ungenügend, sobald die aufgebraachte Flüssigkeitslamelle zu dünn wird, oder die beiden Flüssigkeiten nahezu denselben Brechungsexponenten haben.

Da ferner die mit einander in Berührung gebrachten Substanzen durch gegenseitige Auflösung oder chemische Einwirkung ihre Capillar-Constante ändern oder gar neue flüssige chemische Verbindungen sich bilden, wobei auch die atmosphärische Luft und die in derselben enthaltenen Dämpfe wesentlich berücksichtigt werden müssen, so kann in manchen Fällen ein Erfolg beobachtet seyn, der mit den in §. 2 angegebenen Gesetzen scheinbar in Widerspruch steht. Bei gehöriger Kritik der von verschiedenen Beobachtern benutzten Methoden und mit diesen Methoden gefundenen That-sachen wird man sie aber alle in Uebereinstimmung mit der Theorie finden.

Ein großer Theil der mir bekannten Ausbreitungsversuche läßt sich nach den in Tab. X §. 10 enthaltenen Zahlenangaben beurtheilen. Die Größe der unbekannten Capillarconstanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten läßt sich in vielen Fällen angenähert schätzen, wenn man bedenkt, daß im Allgemeinen $\alpha_{1,2}$ um so kleiner ist, je mehr die Flüssigkeit 1 von der Flüssigkeit 2 aufgelöst wird oder umgekehrt.

Zur leichteren Vergleichung der Theorie mit den im Folgenden angeführten Resultaten andrer Beobachter lasse ich die Capillar-Constanten α bei mittlerer Temperatur für einige Flüssigkeiten folgen.

	α	Beobachter
Aether	1 ^{mgr} ,815	Wilhelmy ¹⁾
wässriger Alkohol (spec. Gew. 0,842)	2 ^{mgr} ,589	Bède ²⁾
Seifenwasser ($\frac{1}{30}$ Seife)	3 ^{mgr} ,22	Plateau ³⁾
Glycerin	5 ^{mgr} ,143	Wilhelmy ⁴⁾ .

1) Pogg. Ann. Bd. 121, S. 52. 1864.

2) *Mém. cour. sav. étr. Brux. t. XXX, p. 160.* 1860.

3) *Plateau, recherches etc. 8^e sér. Mém. acad. Brux. t. XXXVII, p. 91.* 1868.

4) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 13. 1864.

Die unter den Namen der einzelnen Beobachter aufgeführten Reihen sind so geordnet, daß immer die tiefer stehende Flüssigkeit sich auf der höher stehenden ausbreitet.

Draparnaud ¹⁾	Carradori ²⁾	Link ³⁾
Wasser	Wasser	Wasser
Weingeist	Weingeist	fette Oele
Wasser	Aether	Steinöl
äther. Oele	Wolfsmilchsaft	Terpenthinöl
Olivenöl		Weingeist
Weingeist		
P. du Bois-Reymond ⁴⁾		
Wasser	warmes Oel	
Terpenthinöl	kalttes Oel	
Wasser	Oel	Glycerin
Alkohol	Alkohol	Alkohol
Wasser	Oel	Glycerin
Aether	Aether	Aether.

31.

Der einfachste Fall der Ausbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ist der, wo die beiden Flüssigkeiten sich in jedem Verhältniß mischen und also in der Gleichung 4 $\alpha_{12} = 0$ zu setzen ist. Dann wird die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante auf der Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante sich ausbreiten, oder genauer gesagt, die größere Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche 1 zieht gleichsam die Oberflächentheilchen der Flüssigkeit 2 von geringerer Oberflächenspannung mit sich fort.

1) *Ann. d. chim.* (1) t. 47, p. 303. 1803. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 131. 1806.

2) *Ann. d. chim.* (1) t. 51, p. 216. 1804. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 139. 1806.

3) Gilb. Ann. Bd. 24, S. 123. 1806.

4) *Pogg. Ann.* Bd. 104, S. 196. 1858.

P. du Bois-Reymond¹⁾ beobachtete, daß ein heißer Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche derselben aber nicht erwärmten Flüssigkeit gebracht, sich dort ebenfalls ausbreitet. Da die Capillar-Constante einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, so ist $\alpha_1 > \alpha_2$ und der Versuch aus der Theorie vorherzusagen.

Derselbe Beobachter²⁾ hat auf die im Innern der Flüssigkeit 1 durch die Ausbreitung der Flüssigkeit 2 hervorgerufenen Strömungen aufmerksam gemacht, indem er eine Oelschicht statt auf eine feste Unterlage, auf eine Wasserschicht legte. Bei der Ausbreitung von absolutem Alkohol auf der Oberfläche der Oelschicht treten Wirbelbewegungen im Innern derselben ein, und das Wasser hebt sich unter dem Ausbreitungs-Mittelpunkt. Diese secundären Erscheinungen erklären sich, wie schon P. du Bois-Reymond³⁾ bemerkt, dadurch, daß der Alkohol die an ihn gränzende Oelschicht mit sich fortreißt, und treten alle Mal mehr oder weniger stark ausgeprägt auf, sobald man eine Flüssigkeit 3 auf die dünne Flüssigkeitsschicht 2 bringt, die sich an der Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ausgebreitet hatte. Die Flüssigkeit 3 verbreitet sich auf der Flüssigkeit 2, sobald $\alpha_{23} < \alpha_2 - \alpha_3$, ruft im Innern der Flüssigkeit 2 Strömungen hervor und rollt die dünne Flüssigkeitsschicht 2 gleichsam von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 ab. Dabei kommt die Flüssigkeit 3 mit der Flüssigkeit 1 in Berührung, und nun hängt es von den Größen α_2 α_3 α_{12} α_{23} und α_{31} ab, ob die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 vertreibt, oder nicht.

Außerdem spielt bei diesem complicirten Vorgang die mehr oder weniger unbekannte Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander eine Rolle.

Es ist also durchaus falsch zu sagen, daß, sobald $\alpha_2 > \alpha_3$ die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 vertreibt. So verdrängt z. B. Olivenöl ($\alpha_3 = 3^{\text{mgr}}, 76$) den Alkohol ($\alpha_2 = 2^{\text{mgr}}, 599$) von

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 202. 1859.

2) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 197. 1859.

3) *Ib.* S. 199.

einer Quecksilberfläche, auf welche man nebeneinander zwei Tropfen dieser Flüssigkeiten bringt, obwohl $\alpha_3 > \alpha_2$ ist. Der Grund liegt eben darin, daß für Quecksilber-Olivenöl $\alpha_{13} = 34^{\text{mgr}}, 19$, für Quecksilber-Alkohol $\alpha_{12} = 40^{\text{mgr}}, 71$, im letzteren Falle also beträchtlich größer ist. $\alpha_{23} = 0^{\text{mgr}}, 226$ für Alkohol-Olivenöl hat wegen seiner Kleinheit nur einen unbedeutenden Einfluß bei dieser Erscheinung.

Für den Fall, daß man die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen vernachlässigen kann, d. h. wenn die zusammengebrachten Flüssigkeiten in jedem Verhältniß mischbar oder die α mit doppeltem Index klein sind, wird freilich die Flüssigkeit mit kleiner Capillar-Constante der freien Oberfläche die Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante verdrängen.

Ordnet man die in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten so, daß jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so muß man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der Größe der Capillar-Constante geordnet wären¹⁾.

Die vorstehende Betrachtung gilt auch für den Fall, daß die Flüssigkeit 1 durch einen festen Körper 1 ersetzt wird.

1) Schon Frankenheim (Cohäsionslehre S 142, 1835) machte darauf aufmerksam, daß die Intensität, mit welcher sich ein Tropfen einer Flüssigkeit zu verbreiten strebt, um so größer werde, je kleiner die specifische Cohäsion der betreffenden Flüssigkeit sey. Obwohl er später (S. 144) auch der Dampfbildung einen Einfluß auf die Ausbreitung zuschreibt, so scheint er doch eine richtige, wenn auch in manchen Punkten unklare Vorstellung von diesen Erscheinungen gehabt zu haben.

In neuester Zeit hat Lüdige (Pogg. Ann. Bd. 137, S. 377 sub. 4 bis 6) ganz allgemein für beliebige Flüssigkeiten das Gesetz ausgesprochen, daß die nach der Größe der Capillar-Constanten geordnete Flüssigkeitsreihe mit der Reihenfolge übereinstimme, in der sich die Flüssigkeiten ausbreiten, und dabei angeben: »daß die Ausbreitung um so deutlicher eintritt, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je größer der Unterschied ihrer Cohäsionen« sey. Da aber α_{12} um so kleiner zu seyn scheint, je leichter die Flüssigkeiten 1 und 2 sich mischen, so steht diese Angabe in Widerspruch mit Gleichung 4 §. 25 dieses Aufsatzes. Die Reihen stimmen eben nur für den Fall der vollkommenen Mischbarkeit mit einander überein.

Obwohl die Beweglichkeit der diesen festen Körper 1 berührenden Flüssigkeitstheilchen erheblich verkleinert ist, muß man doch, wie ich später noch näher erörtern werde, der die Oberfläche des festen Körpers berührenden Flüssigkeit eine bestimmte Oberflächenspannung beilegen.

Aus diesem Grunde halte ich die von manchen Beobachtern benutzte Methode, dünne Schichten verschiedener Flüssigkeiten auf Glas, Porcellan oder Metallplatten mit einander in Berührung zu bringen und zu beobachten, welche Flüssigkeit die andere vertreibt, für wenig zuverlässig. Freilich wird in vielen Fällen die Spannung der *freien* Oberfläche der beiden zusammengebrachten Flüssigkeiten so bedeutend überwiegen, daß die Flüssigkeit 2 auf der Flüssigkeit 3 sich ausbreitet und die Flüssigkeit 3 von der Oberfläche des festen Körpers 1 vertreibt, sobald $\alpha_2 < \alpha_3$ ist.

In diesem Falle stimmt dann, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, die Reihenfolge der nach der Größe der Capillar-Constanten geordneten Flüssigkeiten mit der Reihenfolge überein, bei welcher die tiefer stehende Flüssigkeit eine dünne Schicht der höher stehenden Flüssigkeit von der Oberfläche einer Glasplatte vertreibt. Ob eine vollkommene Uebereinstimmung beider Reihen stattfindet, würde sich nur durch gleichzeitige Bestimmung der Capillar-Constanten der Flüssigkeiten, mit denen die Ausbreitungsversuche angestellt wurden, beurtheilen lassen.

Brugnatelli ¹⁾	Carradori ²⁾
Olivenöl	Steinöl
Weingeist	Terpenthinöl
Terpenthinöl	Aether
Aether	

1) *Ann. d. chim. t. 51, p. 216. 1804.* Gilb. Ann. Bd. 24, S. 136. 1806.

2) *Ann. d. chim. t. 51, p. 216. 1804.* Gilb. Ann. Bd. 24, S. 142. 1806.

Ben, Prevost ¹⁾		Lüdtge ²⁾	
Zinkvitriol	} Wäf- rige Lö- sun- gen	Eisenchlorid	
Kochsalz		Salmiak	
Salpeter		Wasser	
Glaubersalz		Kupfervitriol	
Kupfervitriol		Ammoniak	
Eisenvitriol		Salzsäure	
Alaun		Schwefelsäure	
Wasser		Salpetersäure	
Fette Oele		Glycerin	
Aetherische Oele		Kalilösung	
Alkohol		Schwefelkohlenstoff	
Aether		Mohnöl	
		Essigsäure	
		Plateau'sche Seifenlösung	
		Terpenthinöl	
		Benzin	
		Alkohol	
		Essigäther	
		Schwefeläther	
Wasser			
Fette Oele			
Seifenwasser			

32.

Der hübsche Versuch von Lüdtge³⁾ in Plateau'schen Drahtgerippen eine Lamellenfigur aus Wasser oder Oel (Flüssigkeit 1) zu bilden, und diese durch Oel oder Seifenwasser (Flüssigkeit 2) verdrängen zu lassen, so daß jetzt die Lamellen aus der letzteren Flüssigkeit bestehen, erklärt sich durch die oben besprochenen und mit der Ausbreitung der Flüssigkeit 2 verknüpften secundären Strömungen im Innern der Flüssigkeit 1.

Die Flüssigkeit 2 verbreitet sich auf der einen Fläche der Flüssigkeit 1, sobald $\alpha_{12} > \alpha_1 - \alpha_2$, rollt dieselbe auf der in Bezug auf ihre Oberflächenbeschaffenheit unveränder-

1) *Ann. d. chim.* t. 40, p. 1 bis 32. 1801. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 180. 1806.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 137, S. 369. 1869.

3) *Pogg. Ann.* Bd. 137, S. 465. 1869.

ten anderen Fläche der Flüssigkeit 1 ab, durchbricht diese andere Fläche und bildet nun eine kreisförmige Lamelle, deren Durchmesser allmählig zunimmt, wie der Durchmesser des linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber zunahm, wenn man Oel auf die Gränze von Quecksilber und Wasser bringt (§. 27). Auch bei diesem letzteren Versuch beobachtet man unter günstigen Umständen ein Durchbrechen des sehr flachen linsenförmigen Wassertropfens, oder die Entstehung einer kreisförmigen Oellamelle im Innern einer Wasserlamelle auf dem Quecksilber.

Aehnliche Erscheinungen zeigt eine Wasseroberfläche auf welche man einen Oeltropfen hat fallen lassen, so daß dieser dabei innerhalb des Wassers in viele kleine Tropfen zertheilt worden ist. Ein Theil des Oeles breitet sich schnell, wie oben (§. 29) beschrieben wurde, zu einer dünnen Haut von modificirtem Oele mit größerer Capillar-Constante oder Oberflächenspannung als das ursprüngliche, nicht geänderte, Oel auf dem Wasser aus. Steigen nun die specifisch leichteren Tröpfchen von noch nicht modificirtem Oel in dem specifisch schwereren Wasser in die Höhe und durchbrechen die dünne Oelhaut, so bilden sie auch kreisrunde Lamellen auf der Wasseroberfläche, deren Durchmesser allmählig zunimmt, so lange bis die Einwirkung des Wassers auch die Capillar-Constanten dieses Oels genügend modificirt hat. Die Ursache dieser Erscheinung möchte ich hauptsächlich in der Verschiedenheit der Capillar-Constante der freien Oberfläche des modificirten und nicht modificirten Oeles suchen.

33.

Man kann auch noch in anderer Weise, als es im Vorstehenden und besonders in den ersten vier Abschnitten dieser Mittheilung geschehen ist, die Abnahme der Capillar-Constante oder Oberflächenspannung nachweisen, sobald eine Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 sich ausbreitet.

Läßt man Wasser (Flüssigkeit 1) aus einem verticalen unten scharf abgeschnittenen Glasrohr vom Radius r tropfen,

so ist das Gewicht der Tropfen $= \alpha \cdot 2r\pi$. Durch Aufbringen einer kleinen Menge Oliven- oder Terpenthinöl (Flüssigkeit 2) auf die Oberfläche der Glasröhre, welches sich dann auf der Oberfläche des abfallenden Tropfens verbreitet, wird α nicht mehr $= \alpha_1$ bleiben, sondern $= \alpha_{12} + \alpha_2$ werden $< \alpha_1$ und die Gröfse der Wassertropfen wird beträchtlich abnehmen. Da das Oel bald von den fallenden Wassertropfen mit fortgenommen wird, so nimmt die Dicke des Oelüberzuges mit der Zeit ab, wird $< 2l$ als der doppelte Radius der Wirkungssphäre und die Gröfse der Tropfen nimmt wieder zu. Bei der Schwierigkeit, die Dicke des Oelüberzuges richtig zu beurtheilen, habe ich keine messenden Versuche in dieser Beziehung angestellt.

Je langsamer die Tropfen fallen, um so mehr Zeit haben sie an der Oberfläche Substanzen zu condensiren, die in Dampfform in der Atmosphäre enthalten waren, um so kleiner wird α oder die Capillar-Constante gefunden werden müssen, wie es auch die Erfahrung lehrt. Bei dem von mir früher ¹⁾ benutzten Verfahren, mit fallenden Tropfen Capillar-Constante geschmolzener Körper zu bestimmen, hatte diese Fehlerquelle wegen der hohen Temperatur der geschmolzenen Körper einen nur geringen Einfluss. Ein Gleiches gilt für die Messungen an flachen Tropfen geschmolzener Substanzen ²⁾.

Befestigt man ein horizontales Capillarrohr vom Radius r senkrecht zur Axe eines gewöhnlichen Reflexions-Goniometers und bringt eine kleine Menge einer Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in dasselbe, so wird der von zwei capillaren Menisken begränzte Flüssigkeits-Faden an allen Stellen des cylindrischen Rohres im Gleichgewicht seyn. Bringt man nun eine kleine Menge einer Flüssigkeit 2 auf den einen Meniskus der Flüssigkeitssäule 1, so verringert man hierdurch den Capillardruck $\frac{2\alpha_1}{r}$ an der Kuppe desselben auf $\frac{2(\alpha_{12} + \alpha_2)}{r}$, und die Flüssigkeitssäule wird nach dem anderen Ende des Capillarrohres fortgeschoben. Bei einer gewissen

1) Pogg. Ann. Bd 135, S. 642. 1868.

2) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 150. 1869.

am Goniometer gemessenen Neigung ν des Capillarrohres, die von der Länge L und dem spec. Gewicht σ_1 der Flüssigkeitssäule 1 abhängt, wird der Flüssigkeitsfaden wieder im Gleichgewicht stehen. Eine solche Flüssigkeitssäule mit ungleichartigen Oberflächen in einem cylindrischen Glasrohr verhält sich also ähnlich, wie eine Flüssigkeitssäule mit gleichartigen Oberflächen in einem konischen Glasrohr. Der Methode durch Messungen der Größen ν , L und r einen Werth für $\alpha_{12} + \alpha_2$ abzuleiten, stehen dieselben Schwierigkeiten wie den in Abschnitt 3 und 4 beschriebenen Versuchen entgegen, daß sich nämlich die Aenderungen des Randwinkels nicht genügend leicht beurtheilen lassen. Für Vorlesungsversuche ist diese Methode dagegen recht geeignet, um die Abhängigkeit des capillaren Drucks oder der Oberflächen-Spannung von der Beschaffenheit der freien Flüssigkeits-Oberfläche nachzuweisen.

Läßt man eine Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in gewöhnlicher Weise in einem Capillarrohr aufsteigen, und dann geringe Mengen einer Flüssigkeit 2, etwa Olivenöl oder Terpenthinöl, auf der freien ebenen Flüssigkeits-Oberfläche außerhalb des Capillarrohrs sich ausbreiten, so bleibt die Steighöhe der Flüssigkeit im Capillarrohr un geändert.

Da die Constante α_1 oder H_1 (vergl. §. 1) durch Aufbringen dieser Flüssigkeit 2 sehr wesentlich modificirt wird, so hätte ich auch eine Aenderung der Constante K_1 und damit eine Abnahme der Steighöhe erwartet. Wie schon im Anfang dieser Mittheilung a. a. O. angedeutet wurde, läßt sich hieraus noch kein strenger Schluß auf die Größe des Normaldrucks K in der freien ebenen Oberfläche einer Flüssigkeit ziehen, da

$$K_1 - K_2 = K_{12} = -K_{21}$$

seyn kann. Diese Relation wird aber nach den Zahlen der Tabelle X §. 10, die niemals $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$ geben, sehr unwahrscheinlich, und möchte ich deshalb der Ansicht von Thomas Young beistimmen, wonach K_1 der Normaldruck in einer ebenen Flüssigkeits-Oberfläche $= 0$ zu setzen ist.

Berlin im September 1869.

Der vorstehende Aufsatz war schon fertig niedergeschrieben, als ich eine sehr interessante Abhandlung des Hrn. G. van der Mensbrugghe¹⁾ über die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten durch die Güte des Hrn. Verfassers zugesandt erhielt. Derselbe behandelt Bewegungen an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten, welche andere Flüssigkeiten, Kampherstückchen oder kleine feste Körper zeigen, und sucht von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, wie ich es gethan, den Grund dieser Erscheinungen in der verschiedenen Gröfse der capillaren Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche, die durch Auflösung geringer Mengen fremder Substanz erheblich modificirt werden kann. Die gröfsere oder geringere Spannung der freien Flüssigkeits-Oberfläche wird durch die von dem Hrn. Verf. entdeckte Methode der Gestaltsänderung geschlossener Curven nachgewiesen, welche aus dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeiten schwimmenden Fäden gebildet sind. Ausserdem enthält die Abhandlung eine recht vollständige Literatur der früheren Arbeiten über denselben Gegenstand.

Da wir unabhängig von einander auf ganz verschiedenen Wegen auf die Untersuchung derselben Erscheinungen geführt worden sind, so glaubte ich an meiner einmal niedergeschriebenen Darstellung nichts ändern zu sollen, um so mehr als sich meiner Meinung nach ohne Kenntnifs der Gröfse der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ein vollständiges Verständnifs des Vorganges der Ausbreitung nicht erreichen läfst. Uebrigens sind die von Hrn. van der Mensbrugghe beschriebenen Versuche alle in Uebereinstimmung mit den im Vorstehenden entwickelten theoretischen Betrachtungen.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchung lassen sich folgender Maafsen zusammenfassen:

1. *An der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten 1 und 2 findet eine ähnliche Oberflächenspannung*

1) G. van der Mensbrugghe, sur la tension superficielle des liquides. *Mém. cour. et sav. étrang. d. Brux. t. XXXIV, p. 1 bis 67. 4°.*

statt, wie in der freien von Luft begränzten Oberfläche einer Flüssigkeit.

2. Die Oberflächenspannung oder Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten giebt mit der Summe der umgekehrten Haupthrümmungsradien eines Punktes der Gränzfläche multiplicirt den capillaren Druck in der Richtung der Oberflächennormalen.

3. Die Gröſſe dieser Capillar-Constante α_{12} läßt sich nicht aus den Capillar-Constanten α_1 und α_2 der freien Oberfläche der beiden Flüssigkeiten unmittelbar bestimmen, sondern muß durch besondere Versuche gefunden werden. Sie kann alle möglichen Werthe zwischen 0 und $\alpha_1 - \alpha_2$ haben.

3. Ist $\alpha_{12} = 0$, so sind die Flüssigkeiten 1 und 2 in jedem Verhältniß mischbar, es bilden sich keine Tropfen oder Blasen der einen Flüssigkeit im Innern der anderen. Im Uebrigen scheint α_{12} um so kleiner, je mehr die Flüssigkeiten mischbar sind, und stets kleiner als $\alpha_1 - \alpha_2$.

4. Stoßen drei capillare Oberflächen in einem Punkte zusammen, so sind die Außenwinkel eines Dreiecks die Randwinkel der Flüssigkeitsoberflächen, dessen Seiten proportional den Capillar-Constanten der drei capillaren Oberflächen sind.

5. Eine Flüssigkeit 3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 aus, sobald

$$\alpha_{12} < \alpha_{31} - \alpha_{23}.$$

6. Eine Flüssigkeit 2 breitet sich auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 aus, sobald $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ ist.

7. Ordnet man die in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten, für welche also $\alpha_{12} = 0$ ist, so daß jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so muß man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der Gröſſe der Capillar-Constante ihrer freien Oberfläche geordnet wären.

8. Bleibt ein linsenförmiger Tropfen einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 liegen, ohne sich auszubreiten, so ist sicher in den meisten, wahrschein-

lich aber in allen Fällen die freie Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit einer dünnen Schicht einer fremden Flüssigkeit 3 verunreinigt. Die Wirkung dieser fremden Flüssigkeitsschicht nimmt mit der Dicke derselben zu, bis zu einer bestimmten Gränze, die gleich dem doppelten Radius der Wirkungssphäre ist.

9. Breitet sich eine Flüssigkeit 2 in einer dünnen Schicht auf einem flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft oder auf einer flachen Luftblase im Innern derselben Flüssigkeit 1 aus, so nimmt die verticale Entfernung $K - k$ des horizontalen und verticalen Theiles der capillaren Oberfläche ab. Die neue Gestalt der flachen Tropfen und Blasen läßt sich berechnen, sobald α_{12} und α_2 bekannt sind.

10. Breitet sich eine Flüssigkeit 3 auf der Oberfläche eines flachen Tropfens einer Flüssigkeit 2 in einer Flüssigkeit 1 aus, so läßt sich nur sagen, die Höhe $K - k$ des Tropfens der Flüssigkeit 2 nimmt ab. Die Gestaltsänderung läßt sich in diesem Falle nicht immer im Voraus berechnen.

11. Die Capillar-Constante freier Flüssigkeits-Oberflächen, an flachen Tropfen oder Blasen bestimmt, sind größer als wenn man sie aus Steighöhen in frisch gezogenen Capillarröhren berechnet. Der Randwinkel der Flüssigkeiten gegen reine Glasflächen ist nur in seltenen Fällen $= 0$.

12. Befinden sich in einer Capillarröhre 2 Flüssigkeiten übereinander, so hängt das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeits-Gewicht von der Gestalt der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und der gemeinschaftlichen Oberfläche der oberen und unteren Flüssigkeit o und u ab.

13. Das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht ist niemals durch die untere Flüssigkeit u allein bestimmt, wie Poisson angiebt; in manchen Fällen hingegen, wenn die Flüssigkeiten o und u in jedem Verhältniß mischbar sind, durch die obere Flüssigkeit allein.

14. Die mittlere Steighöhe der Flüssigkeiten o und u läßt sich aus den an flachen Tropfen oder Blasen gemessenen Werthen α_o und α_u berechnen, wenn der Randwinkel der freien und der der gemeinschaftlichen Oberfläche beider

Flüssigkeiten gegen die Röhrenwand bekannt ist. Nur in wenigen Fällen ist dieser Randwinkel 0° oder 180° .

15. Die Beobachtungen an Steighöhen in Capillarröhren und an flachen oder aus vertikalen Röhren fallenden Tropfen einer Flüssigkeit in Luft ergeben leicht einen zu kleinen Werth der Capillar-Constante, da sich fremde in Dampfform durch die Atmosphäre verbreitete Substanzen auf der krummen capillaren Oberfläche condensiren und die so entstandene auf der capillaren Oberfläche ausgebreitete dünne Flüssigkeitsschicht die Spannung der freien Oberfläche vermindert. Diese Fehlerquelle ist bei gewöhnlicher Temperatur gröfser als bei hohen Temperaturen, bei Flüssigkeiten mit grofser Capillar-Constante bedeutender, als bei solchen mit kleiner Capillar-Constante, und erklärt die von früheren Beobachtern zu klein gefundenen Werthe der Capillar-Constanten bei einigen Flüssigkeiten wie Quecksilber und Wasser.

16. Diese Condensation von Dämpfen an der Oberfläche von Flüssigkeiten erklärt die verschiedene Gestalt linsenförmiger Wassertropfen auf Quecksilber und die sogenannten Hauchbilder.

II. Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände ¹⁾; von E. Warburg.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die Tonschwingungen fester Körper, wenn sie nicht durch eine äufsere Kraft unterhalten werden, allmählich erlöschen. Diefs rührt offenbar theilweise davon her, dafs der feste Körper fortwährend eine Quantität von seiner Bewegung an die Befestigungspunkte und an die Luft als Schall abgibt. Es sind aber auch im Innern der festen Körper gewisse Kräfte vorhanden,

1) Die Versuche wurden im Laboratorium des Hrn. Geheimrath Magnus angestellt.

A. Schützke lith.