DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND II.

I. *Ueber den Randwinkel und die Ausbreitung
von Flüssigkeiten auf festen Körpern;
von G. Quincke.*

§. 1.

Einleitung.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Capillari-
tätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche
zweier Flüssigkeiten untersucht und die Capillarconstante
oder Spannung α_{12} dieser gemeinschaftlichen Oberfläche
mit verschiedenen Methoden gemessen.

Die Flüssigkeitstheilchen selbst wurden als leicht be-
weglich angesehen und angenommen, dass der Gleich-
gewichtszustand sehr schnell eintrat.

Natürlich ist dies nur angenähert der Fall. Der
Gleichgewichtszustand wird um so langsamer eintreten, je
zäher die betreffenden Flüssigkeiten oder je grösser die
Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegen einander ist, sowohl
derselben Flüssigkeit als auch der Theilchen der verschiede-
nen Flüssigkeiten gegen einander. Der Verlauf der Erschei-
nungen selbst kann hierdurch wesentlich modificirt werden.

Denkt man sich mehrere Flüssigkeiten in Berührung
mit einander, z. B. einen linsenförmigen Wassertropfen
auf Oel oder Quecksilber, und erkaltet dieselben allmäh-
lich, so wird das Wasser schliesslich erstarren. Die An-
ziehung der Oel- und Quecksilbertheilchen zu den Theil-
chen des starren Wassertropfens wird nur unbedeutend
von der Anziehung verschieden sein, welche auf die Theil-

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 1—89. 1870.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

chen des flüssigen Wassertropfens ausgeübt wurde. Die gemeinschaftliche Oberfläche von Oel oder Quecksilber gegen Wasser wird ähnliche Eigenschaften haben, mag das Wasser flüssig oder fest sein, und in der gemeinschaftlichen Oberfläche von Oel und Eis muss eine ähnliche Oberflächenspannung α_{12} vorhanden sein, wie an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Oel und Wasser oder von Quecksilber und Wasser.

Ausserdem wird vielleicht auch die leichte Verschiebbarkeit der Oel- oder Quecksilbertheilchen gegen einander, und besonders gegen die jetzt unbeweglicher oder fest gewordenen Wassertheilchen sich geändert haben.

Eine ähnliche Betrachtung wie für flüssiges und festes Wasser lässt sich auch für andere Körper in flüssigem und festem Zustande anstellen, und man erhält also den allgemeinen Satz:

In der gemeinschaftlichen Grenzfläche einer Flüssigkeit 2 und eines festen Körpers 1 ist eine Oberflächenspannung α_{12} anzunehmen, wie in der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten.

Diese Oberflächenspannung wird dieselbe sein innerhalb der Flüssigkeit und innerhalb des festen Körpers, sobald nur die Theilchen unmittelbar an der gemeinschaftlichen (geometrischen) Grenze beider Körper sich befinden. Bei dem festen Körper, dessen Theilchen schwer gegen einander verschiebbar sind, wird die Oberflächenspannung nur unter besonderen Umständen wahrzunehmen sein; leichter bei der Flüssigkeitsschicht, die an die Oberfläche des festen Körpers grenzt.

Es wäre also, um auf den obenerwähnten speciellen Fall zurückzukommen, nicht blos in der an Quecksilber grenzenden capillaren Oberfläche des festen Wassertropfens eine capillare Oberflächenspannung anzunehmen, sondern auch in der freien, an Luft grenzenden Oberfläche des festen Wassertropfens, welche für alle Punkte der freien Oberfläche denselben Werth hätte und unabhängig von der geometrischen Gestalt derselben sein müsste.

Die Flüssigkeitsschicht der gemeinsamen Grenzfläche eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2 verhielte sich dann wie eine gespannte Membran mit der in allen Punkten constanten Oberflächenspannung α_{12} .

Die Wirkung der Theilchen des festen Körpers auf ein Flüssigkeitstheilchen des Punktes P ist so, als ob in der freien, von Luft begrenzten Oberfläche des festen Körpers 1 eine constante Oberflächenspannung α_1 wirkte, unabhängig von der geometrischen Gestalt derselben, welche für alle Flüssigkeitstheilchen P der Schnittlinie der capillaren Oberfläche denselben Werth hat.

Die von mir früher¹⁾ aufgestellten Gesetze über die gemeinschaftliche Oberfläche zweier oder dreier mit einander in Berührung gebrachter Flüssigkeiten würden hiernach, wenn vorstehende Betrachtungen richtig wären, auch auf den Fall ausgedehnt werden können, wo die eine Flüssigkeit durch einen festen Körper ersetzt ist.

Schneiden sich drei gemeinschaftliche Oberflächen eines Körpers 1 und zweier Flüssigkeiten 2 und 3 in einer (krummen) Linie, so wirken auf ein Massentheilchen P der Schnittlinie 3 Kräfte, welche in der Normalebene des betreffenden Curvenelementes P der Schnittlinie liegen. Diese Kräfte sind gleich den Capillarconstanten oder Oberflächenspannungen der 3 capillaren Oberflächen und im Gleichgewicht, sobald die Gleichung erfüllt ist.

$$(1) \quad \frac{\alpha_{12}}{\sin w_3} = \frac{\alpha_{31}}{\sin w_2} = \frac{\alpha_{23}}{\sin w_1}.$$

In dieser Gleichung bezeichnen w_3, w_2, w_1 die Winkel, welche die im Punkte P sich schneidenden Meridianelemente der krummen capillaren Oberflächen, deren Richtung mit der Richtung der Kräfte α_{12}, α_{23} und α_{31} zusammenfällt, unter einander einschliessen. α_{12} bedeutet die Oberflächenspannung oder Capillarconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche des festen Körpers 1 und der Flüssigkeit 2 etc.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 58—59. 1870.

Construirt man ein Dreieck (Taf. IV Fig. 1e), dessen 3 Seiten proportional den Capillarconstanten oder Oberflächenspannungen der gemeinsamen Grenzflächen des festen Körpers 1 und der beiden Flüssigkeiten 2 und 3 sind, welche in einem Punkte P zusammentreffen, so geben die Aussenwinkel dieses Dreiecks die Randwinkel der betreffenden Oberflächen für diesen Punkt P .

Das Dreieck ist nur möglich und hat nur reelle Aussenwinkel, wenn die Summe zweier Seiten grösser als die dritte ist. d. h.:

$$(2) \quad \alpha_{12} < \alpha_{31} + \alpha_{23}.$$

Ist diese Beziehung nicht erfüllt, so findet eine Ausbreitung der einen Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers statt.

Nennt man θ_3 den spitzen Randwinkel, den die gemeinschaftliche Oberfläche der beiden Flüssigkeiten mit der gemeinschaftlichen Oberfläche des festen Körpers und der Flüssigkeit 3 bildet, so ist:

$$(3) \quad \cos \theta_3 = \frac{\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2}{2 \alpha_{31} \alpha_{23}}.$$

Da die Grössen α_{31} , α_{23} und α_{12} unabhängig von der geometrischen Gestalt der Oberflächen sind, und nur von der Natur der Flüssigkeiten 2 und 3 und des festen Körpers 1 abhängen, so ist auch der Randwinkel θ_3 von der geometrischen Gestalt der Oberflächen des festen Körpers und der Flüssigkeiten unabhängig, für alle Punkte der Schnittlinie der 3 Grenzflächen constant und nur durch die Natur des festen Körpers und der Flüssigkeiten bestimmt.

Es bildet also z. B. die gemeinschaftliche Oberfläche von Quecksilber und Wasser oder Luft denselben Randwinkel mit der festen Wand einer cylindrischen Glasröhre, wie die Oberfläche eines Quecksilbertropfens in Wasser oder Luft mit einem Planglas, welches denselben trägt.

Der bekannte zweite Hauptsatz der Capillaritätstheorie über die Constanz des Randwinkels ist nur ein specieller

Fall des ebenerwähnten (wenn nämlich die Flüssigkeit 3 Luft ist) und wurde, beiläufig bemerkt, zuerst von Thomas Young¹⁾ mit einer der vorstehenden ähnlichen Betrachtung gefunden.

Bringt man die Flüssigkeiten, wie das häufig der Fall ist, in Berührung mit festen Körpern, welche continuirlich gekrümmte Flächen ohne scharfe Ecken und Kanten haben, z. B. in eine Glasröhre oder auf eine ebene Platte, so wirken die Oberflächenspannungen der gemeinschaftlichen Oberflächen des festen Körpers und der Flüssigkeiten 2 und 3 sich entgegen.

Nennt man θ_3 den spitzen Randwinkel, den die nach innen gerichteten Normalen des festen Körpers 1 und der freien Oberfläche der Flüssigkeit 2 mit einander einschliessen, so ist Gleichgewicht, sobald:

$$(4) \quad \alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta_3$$

oder den Index 3 fortgelassen:

$$(5) \quad \cos \theta = \frac{\alpha_1 - \alpha_{12}}{\alpha_2}$$

(vgl. Taf. IV Fig. 1f).

Der Randwinkel θ ist 0° , die Flüssigkeit breitet sich an der Röhrenwand aus und benetzt dieselbe, sobald:

$$(6) \quad \alpha_1 - \alpha_{12} \leq \alpha_2.$$

Für den Fall, dass die Luft durch eine Flüssigkeit 3 ersetzt ist, würde die Bedingung der Ausbreitung sein:

$$(6a.) \quad \alpha_{13} - \alpha_{12} \leq \alpha_{23}.$$

Die im Vorstehenden entwickelte Theorie soll im Folgenden mit der Erfahrung verglichen werden.

1) Thom. Young, lectures on natural philosophy. II. p. 658. 1807. Young works I. p. 459 sqq. (Encyclop. Britt. 1816.)

§. 2.

Der Randwinkel einer freien Flüssigkeitsoberfläche müsste derselbe sein bei flachen Luftblasen unter einer ebenen Glasplatte und bei Flüssigkeiten, die in Capillarröhren aus demselben Material aufgestiegen sind.

Aus der ganzen Höhe K und dem verticalen Abstand $(K - k)$ von Kuppe und Bauch einer flachen Luftblase in einer Flüssigkeit 2 vom specifischen Gewicht σ unter einer ebenen Glasplatte ergibt sich (abgesehen von einer kleinen, vom Durchmesser der Luftblase abhängigen Correction) die Cohäsion α und der Randwinkel θ durch die Gleichungen:

$$(7) \quad \alpha = (K - k)^2 \frac{\sigma}{2},$$

$$(8) \quad \cos \frac{\theta}{2} = \frac{K}{K - k} \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Nennt man h die mittlere Steighöhe und ϑ den Randwinkel derselben Flüssigkeit in einer Glasröhre vom Radius r , so ist:

$$(9) \quad (\alpha) = \alpha \cos \vartheta = \frac{r h \sigma}{2}$$

oder durch Division der Gleichungen (9) und (7):

$$(10) \quad \cos \vartheta = \frac{(\alpha)}{\alpha} = \frac{r h}{(K - k)^2}.$$

Bestehen Platte und Röhren aus derselben Glassorte, so müssten gleiche Werthe des Randwinkels θ und ϑ aus den Gleichungen (8) und (10) gefunden werden.

Ich habe früher¹⁾ für eine Reihe einfacher Flüssigkeiten zu derselben Zeit die Höhen flacher Luftblasen unter einem Planglas und die Erhebung in frischgezogenen gläsernen Capillarröhren gemessen. Es ergeben sich dann folgende Werthe des Randwinkels:

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 15. 1870.

Tabelle 1.

Flüssigkeit.	Spec. Gew.	Cohäsion.	Luftblasen	Capillar- röhren.
			Randwinkel.	
	σ	α	θ	ϑ
Wasser	1.	^{Mgr.} 8.253	25° 32'	28° 48'
Olivenöl	0.9136	3.760	21° 50'	29° 34'
Schwefelkohlenstoff	1.2687	3.274	32° 16'	(< 0°)
Steinöl	0.7977	3.233	36° 20'	37° 28'
Chloroform . . .	1.4878	3.120	—	28° 50'
Terpentinöl . . .	0.8867	3.033	37° 44'	24° 14'
Alkohol	0.7906	2.599	25° 12'	30° 35'

Abgesehen von Schwefelkohlenstoff, wo ein unmöglicher Werth des Randwinkels in der Capillarröhre gefunden wird, stimmen die nach beiden Methoden gefundenen Werthe des Randwinkels im allgemeinen überein.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei wässerigen Salzlösungen und Alkohol, für welche ich aus zahlreichen Versuchen die mittleren Werthe des Randwinkels θ bei Luftblasen und ϑ bei Capillarröhren in den letzten beiden Spalten der Tabelle XI einer früheren Abhandlung¹⁾ zusammengestellt habe. Dieselben schwanken meist zwischen 20° und 30°.

Grössere Unterschiede von θ und ϑ zeigen sich nur bei Lösungen von KCl , MgCl_2 , CuSO_4 , NaNO_3 , KNO_3 und besonders bei kohlensaurem Kali.

Wenn diese Unterschiede auch in zufälligen Verunreinigungen ihren Grund haben können, so schien es mir doch wünschenswerth, statt jener gelegentlichen Bestimmungen auch directe Messungen des Randwinkels durchzuführen, umsomehr, als sich bei den letzteren eine viel grössere Genauigkeit erreichen lässt.²⁾

1) Pogg. Ann. CLX. p. 371—374. 1877.

2) Bei Quecksilber und durchsichtigen Substanzen ist die schon früher von mir angegebene Methode mit zwei Reflexionen vorzuziehen

§. 3.

Um den spitzen Randwinkel θ direct zu messen, den das letzte Element einer freien Flüssigkeitsoberfläche mit der ebenen Fläche eines festen Körpers bildet, benutzte ich folgende Reflexionsmethode.

Aus einem reinen frisch vor der Lampe gezogenen Glasfaden wurde ein kleiner Heber gebogen, die Enden mit einem reinen Glasmesser abgeschnitten und der Heber in ein Glas gesetzt, das auf einer reinen horizontalen Spiegelglasplatte G_1 stand. Bestreicht man das Knie des Hebers mit einer kleinen Alkoholflamme, so stellt sich der eine Schenkel des Hebers genau vertical.

Wird das Glas mit Flüssigkeit gefüllt, so steigt dieselbe durch Capillarattraction in dem Glasfaden bis zur Biegung in die Höhe und an der durch scharfe Ränder begrenzten Oeffnung des verticalen Heberrohrs (Taf. IV Fig. 1a) bilden sich Flüssigkeitstropfen mit reiner Oberfläche. Das Volumen dieser Tropfen ist nahezu unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Tropfen entstehen, und gleich der halben specifischen Cohäsion α^2 der betreffenden Flüssigkeit multiplicirt mit der Peripherie der Röhrenwand, an der die Tropfen sich bilden.

In den meisten Fällen entstehen die Tropfen an der äusseren Wand des Heberrohrs, so dass man durch passende Wahl der Länge, des inneren und äusseren Durchmessers des Glasfadens (gewöhnlich 0.5 bis 1 Mm.) die Tropfen von passender Grösse in Intervallen von etwa 1 bis 30 Secunden einander folgen lassen kann.

Durch Verschieben einer horizontalen Glasplatte unter der Heberöffnung konnte man die Tropfen an verschiedenen Stellen der Platte auffallen lassen, so dass die

(Pogg. Ann. CV. p. 40. 1858). Die schon damals beobachteten Aenderungen des Randwinkels glaube ich zum grössten Theil dem Einfluss der Fettdämpfe zuschreiben zu müssen, die sich in dem damals benutzten, luftleer gepumpten Apparat verbreiteten.

Flüssigkeit flache Kugelsegmente mit scharfem kreisförmigem Rande bildete.

Taf. IV Fig. 1a zeigt die dabei benutzte Vorrichtung. Es konnten gleichzeitig mehrere Flüssigkeiten neben einander Tropfen bilden. Die unbenutzten Tropfen wurden von einem viereckigen Glastrog aufgefangen, auf dessen oberem abgeschliffenen Rand ein schmaler Spiegelglasstreifen G_2 lag, der als Tisch diente. Mit einer Dosenlibelle und kleinen Holzkeilen wurde dieser Tisch genau horizontal gestellt.

Die Glasplatte wurde dann mit den Tropfen auf eine horizontale rechteckförmige Spiegelglasplatte gesetzt, neben der eine verticale Kreistheilung mit einem drehbaren Arm aus leichtem Schilfrohr von 350 Mm. Länge und einem Diopter aus schwarzem Papier aufgestellt war.

Bei der Drehung beschrieb die Diopteröffnung von 2 Mm. Durchmesser einen verticalen Kreis, in dessen Mittelpunkt sich der scharfe Rand des Tropfens befand.

Von einer mehrere Meter entfernten Lichtflamme L entstehen durch Reflexion an der ebenen Glasfläche und der krummen Tropfenoberfläche zwei Bilder, den reflectirten Strahlen AR_1 und AR_2 (Taf. IV Fig. 1b) entsprechend; das erste von natürlicher Grösse, das zweite um so kleiner, je stärker die Flüssigkeitsoberfläche gekrümmt ist. Dreht man den Arm mit dem Diopter über die Lage AR_2 hinaus, in der noch das letzte Element der Tropfenfläche Licht reflectirt, so verschwindet plötzlich das kleine Bild der Lichtflamme, und diese Stellung wird an der verticalen Kreistheilung mit einem Nonius bis auf Minuten genau abgelesen. Man muss den Arm mit dem Diopter dann um den Winkel 2θ zurückdrehen, um das von der ebenen Fläche reflectirte Flammenbild zu erhalten. Die letztere Stellung wird ein für allemal bestimmt, und nur, sobald es nöthig scheint, controlirt, so dass eine einzige Ablesung zur Bestimmung des Randwinkels θ genügt.

Die Genauigkeit dieser ersten Methode liesse sich durch Anbringung eines Fernrohrs leicht noch vergrössern,

doch habe ich den Apparat in der beschriebenen einfachen Gestalt für mein (freilich weitsichtiges) Auge vollkommen ausreichend gefunden, sobald es sich um Werthe des Winkels θ handelt, die 40° nicht übersteigen.

Für grössere Randwinkel hat die beschriebene Methode die Unbequemlichkeit, dass die Flammenbilder in der stark gekrümmten Tropfenfläche sehr klein und besonders bei Tage schwer wahrzunehmen sind.

Es ist dann bequemer, den Randwinkel nach einer zweiten Methode zu bestimmen, mit einem einfachen Goniometer folgender Construction.

An einem horizontalen Stahldraht AA_1 (Taf. IV, Fig. 1c) von 110 Mm. Länge und 2 Mm. Durchmesser ist mit Kork auf der einen Seite ein Silberspiegel S (versilbertes Spiegelglas) von 30 Mm. Höhe und 15 Mm. Breite, auf der anderen Seite eine verticale, auf Kartenpappe gedruckte Kreistheilung K von 45 Mm. Durchmesser befestigt, die in ganze Grade getheilt ist. Ein Arm BC aus demselben Stahldraht erlaubt, Kreistheilung und Spiegel in der horizontalen Durchbohrung CD eines grossen Korkes zu drehen, der an einem verticalen Glasstab G von 250 Mm. Länge und 8 Mm. Durchmesser mit starker Reibung verschoben werden kann. Zwei diametrale Messingarme MM_1 die ebenfalls in dem grossen Kork befestigt sind, erlauben, die Drehung bis auf 0.1° abzulesen.

Dass die spiegelnde Fläche S parallel der Drehungsaxe AA_1 steht, lässt sich wie bei einem gewöhnlichen Goniometer durch Drehung um 180° controliren.

Der Spiegel S wurde horizontal neben einer geradlinig begrenzten, horizontalen, grösseren Spiegelplatte G_2 so aufgestellt, dass die Spiegelbilder einer AA_1 parallelen horizontalen Fenstersprosse in beiden zusammenfielen. Auf die horizontale Spiegelplatte G_2 wurde möglichst nahe dem Spiegel S die feste Platte mit dem flachen Tropfen gelegt, für welche der Randwinkel bestimmt werden sollte. Das Auge wurde so lange gesenkt, bis das Spiegelbild der vom Himmelslicht erleuchteten Fensteröffnung in der

krummen Tropfenfläche gerade verschwunden war, und der Spiegel S mit der Axe AA_1 so lange gedreht, bis der obere Rand des Spiegelbildes der hellen Fensteröffnung mit dem Tropfenrande in einer Höhe erschien.

Der Spiegel steht dann parallel dem letzten Elemente der freien Tropfenoberfläche, und die am Kartenkreise gemessene Drehung aus der ersten Stellung in die zweite gibt direct den spitzen Randwinkel θ mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit.

§. 4.

Einfluss von Fallhöhe und Verunreinigungen auf den Randwinkel.

Der Randwinkel θ wird um so kleiner gefunden, je grösser die Höhe h ist, aus der die Tropfen auf die Platte herabfallen.

Für Wasser und eine mit Alkohol, Wasser und einem reinen leinenen Tuche sorgfältig gereinigte Glasplatte fand ich:

$h = 0$ Mm.	20 Mm.	130 Mm.
$\theta = 22^\circ 34'$	$12^\circ 44'$	$7^\circ 13'$

Bei einer anderen besser gereinigten Platte aus demselben Spiegelglase:

$h = 0$ Mm.	10 Mm.	100 Mm.
$\theta = 12^\circ 29'$	$9^\circ 8'$	$5^\circ 54'$

und ein paar Minuten später bei Wiederholung des Versuches an einer anderen Stelle derselben Platte:

$\theta = 16^\circ 49'$	14°	$8^\circ 41'$
-------------------------	------------	---------------

Wurde die Glasplatte durch eine Silberplatte (ein nach dem Martin'schen Verfahren versilbertes Spiegelglas) ersetzt, so war für:

$h = 0$ Mm.	50 Mm.
$\theta = 12^\circ 49'$	$6^\circ 26'$

Unter $h = 0$ ist dabei eine möglichst niedrige Fallhöhe verstanden.

Lässt man den Wassertropfen verdunsten oder nimmt das Wasser theilweise mit einem reinen Glasfaden fort, so bleibt die Berührungsfläche mit der festen Substanz so gut wie ungeändert, der Tropfen wird niedriger und der Randwinkel kleiner.

Da bei grösserer Fallhöhe der Tropfen beim Aufschlagen auf die ebene Fläche mehr abgeplattet wird, so erhält dieselbe Flüssigkeitsmasse eine grössere Berührungsfläche mit der festen Substanz. Diese Berührungsfläche behält ihre ursprüngliche Grösse und θ wird zu klein gefunden.

Bringt man zu einem flachen Tropfen neue Flüssigkeit, so wächst die Berührungsfläche langsamer wie die Tropfenhöhe, und der Randwinkel nimmt den Werth wie bei möglichst niedriger Fallhöhe an.

Die folgenden Messungen beziehen sich, falls es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, stets auf den Fall einer möglichst niedrigen Fallhöhe oder eines möglichst grossen Randwinkels.

Grösse und Geschwindigkeit, mit der die fallenden Tropfen einander folgen, haben nur geringen Einfluss auf den Randwinkel. Die Abweichungen sind wenigstens nicht grösser, als sie gleiche Tropfen auf derselben möglichst gleichartigen festen Oberfläche zeigen, und betragen selten mehr als 30'.

So fand ich, je nachdem Wasser aus einem weiten oder engen Heberrohr auf frisch gereinigtes schwarzes Glas tropfte:

$$\theta = 6^{\circ} 17' \quad \text{oder} \quad 5^{\circ} 55'.$$

Nachdem das Glas einige Zeit an der Luft gelegen hatte:

$$\theta = 24^{\circ} 7' \quad \text{oder} \quad 25^{\circ} 15'.$$

Ein reiner Glasfaden wurde durchgeschnitten und aus ihm zwei Heber gebogen, so dass sich die Tropfen an den Stellen bildeten, die früher zusammenhingen. Der eine Heber wurde in seinem mittleren Theile in einer reinen

Alkoholflamme länger und enger gezogen, so dass sich an ihm 10 Wassertropfen in der Minute bildeten, während an dem anderen in derselben Zeit 40 Tropfen von nahezu derselben Grösse entstanden. Der Randwinkel war dann für weisses Spiegelglas:

$$7^{\circ} 30' \quad \text{oder} \quad 6^{\circ} 31',$$

je nachdem die Tropfen langsam oder schnell fielen.

Je reiner eine Fläche unter übrigens gleichen Umständen ist, um so kleiner wird der Randwinkel gefunden.

Eine mit Alkohol und einem reinen leinenen Tuch gereinigte schwarze Glasplatte zeigte für Wasser den Randwinkel:

$$7^{\circ} 34',$$

die Glasplatte wurde mit Olivenöl und einem reinen leinenen Tuch abgerieben, so dass scheinbar alles Oel entfernt war. Der Randwinkel derselben Fläche für Wasser war jetzt:

$$51^{\circ} 55',$$

der Wassertropfen wurde nun nach einigen Minuten abgegossen, die letzten Spuren verdampften, und nach Aufbringen eines neuen Wassertropfens mit kleinerer Berührungsfläche war der Randwinkel:

$$42^{\circ} 10',$$

nach Wiederholen derselben Operation:

$$31^{\circ} 53'.$$

Die Glasfläche verhält sich dabei wie eine Quecksilberfläche, auf der Wasser, wie ich früher¹⁾ ausführlich gezeigt habe, einen grösseren oder kleineren Randwinkel hat, je nachdem sie mit einer mehr oder weniger dicken fremden Flüssigkeitsschicht überzogen ist, sobald die Dicke dieser Schicht im allgemeinen $< 2l$ ist (vgl. §. 12) oder kleiner als die doppelte Entfernung, in der die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 66 u. 72. 1870.

Bei den hier beschriebenen Versuchen löste sich ein Theil der Oelschicht, mit der die Glasplatte überzogen war, in dem Wasser auf, die Dicke der Schicht wurde dadurch kleiner, und ein neu aufgebrachtter Wassertropfen zeigte einen kleineren Randwinkel.

Zwischen den Oberflächen des festen Glases und flüssigen Quecksilbers besteht aber der wesentliche Unterschied, dass die gemeinschaftliche Grenzfläche von Wasser und Quecksilber leicht beweglich, von Wasser und Glas sehr schwer beweglich ist.

Bei Wasser und Quecksilber stellt sich, wenn man das Wasser theilweise entfernt, sofort der normale Randwinkel her; bei Wasser und einer festen Substanz, wie Glas, wird der Randwinkel kleiner.

Bei den früheren Versuchen mit Quecksilberflächen¹⁾ konnte man durch Aufbringen sehr kleiner Oelmengen auf die freie Oberfläche des Quecksilbers oder Wassers die Spannung dieser Oberflächen verkleinern und dem Wassertropfen einen kleineren oder grösseren Durchmesser, dem Randwinkel des Wassers einen grösseren oder kleineren Werth geben.

Dieser Versuch gelingt nicht bei Wassertropfen auf Glas oder einer anderen festen Substanz.

Berührt man mit einem ölbenetzten Glasfaden die freie Oberfläche eines frisch auf eine Glasplatte gelegten Wassertropfens, so breitet sich ein Theil des Oeles auf dieser freien Oberfläche aus, der Randwinkel des Wassers gegen Glas bleibt aber nahezu ungeändert.

Tritt eine Aenderung ein, so ist sie bald positiv, bald negativ, und beträgt selten mehr als 1°. Dabei konnte ich keine Aenderung der Berührungsfläche von Glas und Wasser wahrnehmen.

§. 5.

Aehnlich wie gegen Glas verhält sich Wasser gegen andere feste Körper, Quarz, Kalkspath, Glimmer

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 67. 1870.

u. s. w. Der Randwinkel ist auch hier um so kleiner, je reiner die Oberfläche des festen Körpers ist.

Durch Reiben mit einem reinen leinenen Tuche und Alkohol oder durch längeres Liegen in Alkohol bekommt man eine Glasfläche niemals rein. Am besten ist es noch, das Glas mit heisser concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, mit destillirtem Wasser abzuspielen, längere Zeit in reinem Wasser liegen zu lassen, um die letzten Spuren Säure zu entfernen, die Platte mit einer Platinzange zu fassen und in dem warmen Luftstrome über der farblosen Flamme eines Bunsen'schen Brenners zu trocknen.

Die Platten lässt man auf einem reinen Uhrglase in einem grösseren, mit einer Glasplatte bedeckten reinen Glasgefäss erkalten.

Freilich bleibt bei diesem Verfahren ein wenig vom Wasser aufgelöstes Glas am Rande des zuletzt verdampften Tropfens zurück, und dieser Ueberzug, so gering er sein mag, modificirt den Randwinkel.

In ähnlicher Weise wurden geschliffene Quarzplatten gereinigt.

Bei Gyps, Glimmer, Kalkspath und Topas wurden frische Spaltungsflächen benutzt.

Man findet den spitzen Randwinkel von Wasser gegen die erwähnten Substanzen im allgemeinen um so grösser, je längere Zeit nach dem Reinigen oder dem Entstehen der reinen Oberflächen verflossen ist, indem die festen Körper aus der Luft Gase oder Dämpfe an der Oberfläche condensiren.¹⁾ Schon wenige Secunden genügen, um diesen Einfluss, der den Randwinkel des Wassers immer vergrössert, erkennen zu lassen. Am empfindlichsten schienen mir Topas, weniger empfindlich Kalkspath, Glas, Gyps, Glimmer, Quarz, welche letztere Substanz am längsten eine reine Oberfläche behielt.

Da es mir nicht möglich war, die Substanzen zu spal-

1) Schon Riess (Reibungselectricität II. p. 220) beobachtete, dass ein Wassertropfen auf einer alten Glimmerplatte stehen bleibt und auf einer frischen sogleich zerfliesst und sie benetzt.

ten, ohne sie am Rande mit dem Finger zu berühren, so mag auch die frisch gespaltene Fläche dadurch verunreinigt worden sein.

Ausser für Wasser und Olivenöl bei möglichst reinen Oberflächen habe ich auch den Randwinkel für Wasser und die mit Olivenöl und einem reinen Tuche abgeriebene oder fettige Oberfläche bestimmt.

Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus mehreren Messungen. Unter Min. steht der kleinste Werth, den ich überhaupt bei diesen Messungen gefunden habe.

Tabelle 2.

	Randwinkel.		
	Wasser auf reiner Fläche.	fettig. Fläche.	Olivenöl auf reiner Fläche.
Topas	7° 37' ^{Min.} 1° 58'	—	14° 11'
Kalkspath	4° 15' 2° 24'	80°	47° 3'
Schwarzes Glas . . .	3° 2' 0°	18° 1'	—
Gyps	2° 8' 1° 22'	8° 4'	34° 38'
Glimmer	1° 16' 0°	12° 39'	17° 29'
Quarz	0° 55' 0°	7° 58'	10° 35'
Schiefer	0°	—	24° 24'

Ein Goldblattelektroskop wurde bei Berührung mit den reinen Flächen von Topas, Kalkspath, Glas, Glimmer, Quarz sofort entladen, bei Berührung mit den fettigen Oberflächen derselben Substanzen dagegen gar nicht oder sehr langsam. Gypsplatten entluden mit reiner und fettiger Oberfläche das Goldblattelektroskop.

§. 6.

Metalle sind noch schwerer als Glas oder die im vorigen Paragraphen erwähnten Substanzen mit reiner Oberfläche zu erhalten.

Edle Metalle, wie Platin und Gold, wurden in dünnen Blechstreifen von 10 Mm. Breite in einer farblosen Bunsen'schen Gasflamme geglüht und in einem reinen Uhrglas zwischen reinen Glasplatten erkalten gelassen.

Bei Silber benutzte ich eine nach dem Martin'schen Verfahren¹⁾ auf reinem Spiegelglas abgelagerte Silberschicht, welche mit möglichst heissem Wasser abgespült und in dem warmen Luftstrome über der Bunsen'schen Gasflamme getrocknet wurde.

Die anderen Metalle wurden mit einem reinen Messer abgeschabt und möglichst schnell die flachen Tropfen auf die hergestellte reine Oberfläche gebracht.

Je nachdem man längere oder kürzere Zeit Z nach Herstellung der reinen Oberfläche wartet, ehe man den flachen Flüssigkeitstropfen hinaufbringt, findet man verschiedene Werthe des Randwinkels. Bei Wasser und wässerigen Salzlösungen ist der Unterschied besonders auffallend, weniger bei Olivenöl.

Reiner Alkohol und Steinöl breiteten sich auf der reinen Oberfläche sämmtlicher von mir untersuchten Metalle aus, und gaben den Randwinkel 0° .

Im Folgenden sind die Mittel einer Reihe von Messungen an möglichst reinen Oberflächen und Wasser oder Olivenöl zusammengestellt.

Tabelle 3.
Randwinkel bei reinen Oberflächen.

Reine Fläche von	Wasser.		Olivenöl.	Wasser neben Alkohol, der sich aus- breitet.
	$Z = 2'$	$Z = 10'$		
Platin	$10^\circ 43'$	$18^\circ 13'$	$29^\circ 43'$	$20^\circ 40'$
Gold	$4^\circ 16'$	$8^\circ 18'$	$33^\circ 47'$	$12^\circ 54'$
Silber	$11^\circ 32'$	$17^\circ 58'$	$25^\circ 59'$	$18^\circ 25'$
Kupfer	$6^\circ 41'$	—	$23^\circ 15'$	$14^\circ 1'$
Blei	$2^\circ 36'$	—	$29^\circ 56'$	$17^\circ 45'$
Eisen	$5^\circ 10'$	—	$27^\circ 33'$	—
Cadmium	$7^\circ 15'$	—	$29^\circ 37'$	$16^\circ 37'$
Zink	$5^\circ 52'$	—	$33^\circ 28'$	$13^\circ 42'$
Aluminium . . .	$8^\circ 11'$	—	$23^\circ 56'$	$15^\circ 59'$
Spiegelglas . .	$4^\circ 40'$	—	$35^\circ 48'$	$7^\circ 42'$

1) Pogg. Ann. CXXIX. p. 55. 1866.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

Breitet sich Alkohol auf der reinen Metallfläche aus und verdrängt das schon darauf liegende Wasser, so wird der Wassertropfen zurückgedrängt, bleibt aber noch durch einen scharfen Rand begrenzt und vergrössert seinen Randwinkel, wie eine Vergleichung der Zahlen in der letzten Spalte mit denen der zweiten ergibt.

Wird die reine Metallfläche mit einer dünnen Fetthaut überzogen, indem man sie mit einem leinenen Tuche und Olivenöl abreibt, so ist der Randwinkel von Wasser oder Alkohol gegen die fettige Fläche viel grösser, wie gegen die reine Fläche. Die Grösse hängt von der Dicke der aufgetragenen Oelschicht ab. Lässt man die fettige Fläche einige Zeit mit Alkohol in Berührung, wodurch ein Theil der Oelschicht entfernt wird, giesst dann den Alkohol ab und lässt den Rest desselben verdampfen, so zeigt an dieser Stelle mit dünnerer Oelschicht das Wasser einen kleineren Randwinkel.

Wird Steinöl auf das reine Metall aufgetragen statt Olivenöl, so verhält sich Wasser gegen die fettige Metallfläche wie bei Olivenöl; Alkohol dagegen breitet sich aus und zeigt den Randwinkel 0°.

Tabelle 4.
Randwinkel bei fettigen Oberflächen.

Dünne Schicht auf:	Dünne Schicht von Steinöl.	Dünne Schicht von Olivenöl.		Wasser auf der- selben Fläche mit Alkohol be- handelt.
	Randwinkel f. Wasser.	Randwinkel für: Alkohol. Wasser.		
Platin	66° 2'	20° 33'	44° 25'	28° 28'
Gold	38°	15° 6'	72° 10'	44° 52'
Silber	(80°)	14° 5'	54° 48'	22° 10'
Kupfer	(90°)	20° 12'	60° 54'	4° 55'
Blei	62° 30'	18° 14'	> 75	—
Eisen	37° 36'	15° 22'	(85°)	—
Cadmium . .	36° 14'	19° 45'	(80°)	72°
Zink	47° 42'	19° 15'	(80°)	—
Aluminium .	(95°)	20° 4'	75° 55'	—
Spiegelglas .	15° 10'	0°	31° 0'	20° 29'

Ist eine Metallfläche einmal mit Oel in Berührung gewesen, so kann die an der Oberfläche haftende Oelschicht auch nicht durch Waschen mit Alkohol oder durch tagelanges Liegen in dieser Flüssigkeit entfernt werden. Der Randwinkel von Wasser gegen die fettige Oberfläche bleibt immer erheblich grösser, als ihn reine oder frische Oberflächen zeigen.

Je dünner die Oelschicht auf der Oberfläche des festen Körpers ist, um so kleiner findet man den Randwinkel von Alkohol und Wasser gegen die betreffende Oberfläche.

§. 7.

Aehnlich wie Wasser verhalten sich wässrige Salzlösungen bei der Ausbreitung auf reinem Spiegelglas.

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe einer Reihe von Beobachtungen an Salzlösungen verschiedener Concentration.

Tabelle 5.

Randwinkel bei Spiegelglas und wässrigen Salzlösungen verschiedener Concentration.

Substanz.	Spec. Gew. σ	Salzgehalt. S	Randwinkel. θ
Chlorwasserstoff . . . {	1.	0	3° 9'
	1.0655	14.55	3° 53'
Chlorammonium . . . {	1.	0	4° 15'
	1.0365	13.30	9° 3'
	1.0737	35.18	12° 42'
Chlornatrium {	1.	0	3° 9'
	1.0865	13.27	6° 11'
	1.	0	8° 59'
	1.0487	8.03	8° 2'
Chlorkalium {	1.0932	16.13	12° 16'
	1.	0	7° 30'
Chlorcalcium {	1.1639	22.01	15° 48'

Substanz.	Spec. Gew. σ	Salzgehalt. S	Randwinkel. θ
Schwefelsäure	1.	0	6°
	1.0456	8.43	4° 35'
	1.2318	45.14	4° 37'
	1.3470	85.61	4° 21'
	1.5197	161.1	5° 4'
	1.8371	180.4	6° 1'
Schwefels. Zinkoxyd .	1.	0	4° 25'
	1.0910	9.28	9° 6'
	1.2187	22.59	15° 7'
	1.4168	45.88	20° 26'
Schwefels. Kupferoxyd	1.	0	4° 38'
	1.0664	6.40	10° 54'
	1.1859	19.64	12° 1'
Kohlensaures Kali . .	1.	0	7° 30'
	1.4444	72.63	14° 31'
Salpetersäure	1.	0	4° 38'
	1.0110	2.20	5° 30'
	1.0915	18.08	6° 59'
Salpetersaures Kali .	1.	0	5° 6'
	1.1398	25.80	6° 37'
Ammoniak	?	?	0° bis 7° 18'
Rohrzucker	1.	0	5° 24'
	1.1170	37.67	7° 8'
	1.2359	102.20	9° 2'

Aehnliche Resultate erhielt ich bei anderen festen Körpern wie Platin oder Gold:

Tabelle 6.

Flüssigkeit.	Spec. Gew.	Randwinkel.		
		Glas.	Platin.	Gold.
Wasser	1.	7° 30'	4° 53'	8° 11'
Chlorcalcium	1.1639	15° 48'	15° 17'	7° 45'
Kohlensaures Kali	1.4444	14° 31'	8° 37'	7° 8'

Nach diesen Versuchen scheint der Randwinkel ein wenig mit steigender Concentration der Salzlösung zuzunehmen, im übrigen sich aber nur unbedeutend von dem Randwinkel des reinen Wassers zu unterscheiden.

§. 8.

Ausser mit den im Vorhergehenden beschriebenen directen Methoden habe ich gleichzeitig auch indirect aus der Gestalt flacher Luftblasen den Randwinkel gegen dieselbe feste Substanz bestimmt.

An derselben Glas- oder Silberfläche, die mit Alkohol, Wasser und einem reinen leinenen Tuche gereinigt worden waren, fand ich bei Gemischen aus Alkohol und Wasser von verschiedenem specifischem Gewicht für die Randwinkel nach beiden Methoden folgende Werthe:

Tabelle 7.

Alkohol vom spec. Gew.	mit Luftblasen.		mit Reflexion.	
	Glas.	Silber.	Glas.	Silber.
0.9973	30° 53'	43° 31'	20° 34'	72° 14'
0.9852	26° 23'	62° 18'	15° 36'	62° 35'
0.9200	16° 21'	20° 21'	14° 28'	25° 42'

Abgesehen von der einen Bestimmung bei sehr wässrigem Alkohol und Silber, wo die Flüssigkeitsoberfläche der Luftblase sehr schwer beweglich war, und eine zufällige Verunreinigung einen Unterschied herbeigeführt haben mag, stimmen die Resultate beider Beobachtungsmethoden so weit überein, als man bei diesen Versuchen überhaupt erwarten kann.

§. 9.

Die Grösse der Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze eines festen Körpers und einer Flüssigkeit lässt sich bis auf eine additive Constante berechnen, sobald die Spannung der freien Oberfläche und der Randwinkel für verschiedene Flüssigkeiten gegen denselben festen Körper, z. B. Glas bekannt sind.

Nach §. 1 Gl. (5) ist für die Flüssigkeit 2 und 3:

$$(5a) \quad \alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \cos \theta_2$$

$$(5b) \quad \alpha_{13} = \alpha_1 - \alpha_3 \cos \theta_3$$

oder durch Subtraction:

$$(5c) \quad \alpha_{12} - \alpha_{13} = \alpha_3 \cos \theta_3 - \alpha_2 \cos \theta_2$$

Nennt man h die mittlere Steighöhe in Capillarröhren vom Durchmesser $2r$ für eine Flüssigkeit vom specifischen Gewicht σ , so ist nach Gl. (9):

$$\alpha_2 \cos \theta_2 = (\alpha) = rh \frac{\sigma}{2}.$$

d. h. gleich der Capillarconstante (α) der freien Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit, wie sie aus capillaren Steighöhen in Glasröhren früher berechnet zu werden pflegte unter der Annahme, dass der Randwinkel 0 sei.

Ausserdem lässt sich der Werth von $\alpha_2 \cos \theta_2$ auch aus Beobachtungen an flachen Luftblasen unter einer ebenen Glasplatte berechnen.

Vergleicht man α_{12} für verschiedene Flüssigkeiten mit:

$$\alpha_{13} = x \text{ für Wasser}$$

als Flüssigkeit 3, so ergeben sich aus meinen früheren Beobachtungen¹⁾ folgende Werthe:

Tabelle 8.

Flüssigkeit.	Spec. Gew. σ	$\alpha_2 \cos \theta = \alpha_1 - \alpha_{12}$		Oberflächenspannung gegen Glas. $\alpha_{12} - x$	
		Capillar- röhren.	Luft- blasen.	Capillar- röhren.	Luft- blasen.
		Mgr.	Mgr.	Mgr.	Mgr.
Alkohol	0.7906	2.237	2.352	4.998	5.097
Steinöl	0.7977	2.566	2.604	4.669	4.845
Chloroform	1.4878	2.733	—	4.502	—
Terpentinöl	0.8867	2.765	2.398	4.470	5.051
Olivenöl	0.9136	3.271	3.490	3.964	3.959
Schwefelkohlenstoff	1.2687	3.343	2.768	3.892	4.681
Wasser	1.	7.235	7.449	0	0
Quecksilber	13.543	—	34.53	—	—27.081

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 15. 1870.

In dieser Tabelle sind die Flüssigkeiten nach der Grösse ihrer Oberflächenspannung an der Grenzfläche mit Glas geordnet, wie sie aus den Beobachtungen an Capillarröhren folgt.

Abgesehen von Quecksilber zeigt die Grenzfläche von Glas und Alkohol die grösste, die von Glas und Wasser die kleinste Oberflächenspannung. Statt dessen könnte man auch sagen, Alkohol hat die kleinste, Wasser die grösste Adhäsion gegen Glas.¹⁾

Eine ähnliche Rechnung liesse sich auch für alle wässerigen Salzlösungen durchführen, für welche ich früher²⁾ die Werthe von α zusammengestellt habe.

Nach Gl. (5c) wird für alle Salzlösungen, bei denen (α) mit steigender Concentration zunimmt, die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenzfläche von Glas und Salzlösung um so kleiner, die Adhäsion der Salzlösung gegen Glas um so grösser sein, je concentrirter die Salzlösung ist.

Es trifft dies bei allen von mir untersuchten Substanzen mit Ausnahme von Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak zu und würde auch für alkoholische Lösungen von Chlorlithium und Chlorcalcium gelten.³⁾

Man kann ferner dieselbe Grösse α_{12} auch noch in anderer Weise berechnen aus den Beobachtungen flacher Blasen oder Tropfen einer Flüssigkeit 2 in einer anderen Flüssigkeit 3 oder 4 unter oder über einem Planglas.

Es ist nach Gl. (4):

$$(5d) \quad \begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{13} + \alpha_{23} \cos \theta_3 \\ \alpha_{12} &= \alpha_{14} + \alpha_{24} \cos \theta_4 \end{aligned}$$

1) Für geschmolzenes Glas fand ich früher (Pogg. Ann. CXXXV. p. 642. 1868) $\alpha_1 = 18.09$ Mgr. und da dieser Werth mit sinkender Temperatur zunehmen müsste, so hat der Werth $\alpha_1 > 34.53$, wie er aus Gl. (5a) und den Beobachtungen bei Quecksilber folgt, nichts Auffallendes. α_1 muss nach dieser Gleichung stets grösser als ein Werth von $\alpha_2 \cos \theta$ sein.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 371—374. 1877. Tabelle XI.

3) Vgl. l. c. p. 566.

oder durch Subtraction:

$$\alpha_{14} - \alpha_{13} = \alpha_{23} \cos \theta_3 - \alpha_{24} \cos \theta_4.$$

Entspricht:

das Planglas dem Körper . . . 1

Olivöl der Flüssigkeit . . . 2

Wasser „ „ . . . 3

Alkohol „ „ . . . 4

so ist nach meinen früheren Beobachtungen:¹⁾

$$\alpha_{23} = 2.096 \text{ Mgr.} \quad \alpha_{24} = 0.226 \text{ Mgr.}$$

$$\theta_3 = 17^\circ \quad \theta_4 = 87^\circ 48'$$

$$\alpha_{14} - \alpha_{13} = 2.001 \text{ Mgr.} - 0.009 \text{ Mgr.}$$

oder wenn man α_{13} für die Grenze von Glas und Wasser wieder x nennt: $\alpha_{14} - x = 1.992 \text{ Mgr.}$

Es ist also auch nach diesen Versuchen die Oberflächenspannung der ebenen Grenzfläche von Glas und Alkohol grösser als diejenige von Glas und Wasser.

Nimmt man als Flüssigkeit 3 Wasser, als Flüssigkeit 2 die verschiedenen Flüssigkeiten der Beobachtungen Nr. 2, 10—14, 16 der erwähnten Versuche,²⁾ so lässt sich aus Gl. (5d) wieder die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenzfläche der betreffenden Flüssigkeit und Glas berechnen, abgesehen von einer additiven Constante α_{13} oder x .

Tabelle 9.

Grenzfläche von Glas mit	Oberflächenspannung gegen Glas $\alpha_{12} - x$
	Mgr.
Schwefelkohlenstoff . .	4.145
Steinöl	2.815
Olivöl	2.001
Alkohol	1.992
Terpentinöl	0.931
Wasser	0
Quecksilber	—38.23

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 27. 1870.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 27. 1870.

Die Zahlen der letzten Spalten in den beiden Tabellen 8 und 9 müssten dieselben sein; ebenso die Reihenfolge der Flüssigkeit.

Beides ist nicht der Fall, und insofern wäre die Theorie nicht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Dabei ist freilich zu erinnern, dass die Werthe des Randwinkels θ an flachen Blasen und Tropfen nur nebenbei bestimmt wurden und nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können; dass die Grösse α_1 der freien Glasfläche durch Verunreinigungen bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Grösse gehabt haben kann (vgl. unten §. 12 p. 177); dass endlich die blosse Gegenwart einer Flüssigkeit die Molecularbeschaffenheit und also auch die Oberflächenspannung einer anderen ändern kann, so dass die Dichtigkeit in einer von der Luft oder von einer anderen Flüssigkeit begrenzten Oberfläche eine ganz verschiedene ist (vgl. unten §. 11).

§. 10.

Ausbreitung von Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper.

Ausser durch Messungen kann man sich auch noch in anderer Weise ein Urtheil über die Grösse der Oberflächenspannung an der Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers bilden aus der Grösse des Randwinkels, den eine Flüssigkeitsoberfläche mit einem festen Körper bildet.

Nach Gl. (5) ist stets:

$$\alpha_{21} > \alpha_{13}$$

wenn der Randwinkel θ der gemeinschaftlichen Grenzfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 mit dem festen Körper 1 für die Flüssigkeit 3 ein spitzer Winkel ist.

Für Glas als festen Körper und Wasser als Flüssigkeit 3, sowie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Olivenöl, Terpentinöl, Steinöl, Quecksilber als Flüssigkeit 2 ist diese

Bedingung erfüllt mit wenigen durch Verunreinigung der festen Glasfläche erklärten Ausnahmen.¹⁾

Das Wasser würde danach grössere Adhäsion zu Glas haben, als die erwähnten Flüssigkeiten.

Sobald freie, von Luft begrenzte Flüssigkeitsoberflächen fehlen, verdrängt keine der untersuchten Flüssigkeiten 2, wie verschieden gross auch ihre Capillarconstanten sein mögen, das Wasser von den Glasflächen. Der Randwinkel war nur in seltenen Fällen 0°, d. h. das Wasser verdrängte im allgemeinen auch nicht die anderen Flüssigkeiten 2 von der Glaswand.

Dass sich die Erscheinungen bei denselben Flüssigkeiten mit der Natur der festen Substanz ändern können, folgt auch aus den Untersuchungen von Chevreul,²⁾ wonach bei Abschluss der Luft in porösem Thon Olivenöl durch Wasser, in porösem Bleiweiss Wasser durch Olivenöl verdrängt wird.

Dies Verhalten ist deshalb bemerkenswerth, da es öfter ausgesprochen worden ist, dass Flüssigkeiten mit kleinerer Capillarconstante oder Spannung der freien Oberfläche stets die Flüssigkeiten mit grösserer Capillarconstante der freien Oberfläche von festen Körpern verdrängten. Wenn die Flüssigkeiten ausser mit einander und mit der festen Substanz auch noch mit Luft in Berührung gebracht werden, so wird das Wasser in der That von den meisten Flüssigkeiten 2, mit denen die oben besprochenen Versuche angestellt wurden, verdrängt, und ich habe den Grund dieser Erscheinung schon früher³⁾ ausführlich erörtert. Es geht daraus hervor, dass das Zubringen von Luft zu den Flüssigkeiten 2 und 3, die mit einem festen Körper 1 in Berührung sind, die Vertreibung

1) Vgl. die Versuche an flachen Tropfen und Blasen. Pogg. Ann. CXXXIX. p. 18—20, 22, 1870; an untergetauchten Capillarröhren *ibid.* p. 42—44; an capillaren Steighöhen in mehreren übereinandergelagerten Flüssigkeiten, *ibid.* p. 50—52.

2) C. R. LXIII. p. 63. 1866.

3) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 58. 1870.

einer Flüssigkeit 3 von der Oberfläche eines festen Körpers durch die Flüssigkeit 2 begünstigen oder hervorrufen kann, sobald $\alpha_2 < \alpha_3$ und dadurch die Summe der Oberflächenspannungen möglichst klein wird.¹⁾

Diese Bemerkung scheint mir von Wichtigkeit zu sein für das Verständniss des Einflusses der Luft oder der Gase überhaupt auf die Diffusionsvorgänge bei der Ernährung der Pflanzen und Thiere, oder des Einflusses kohlsäurehaltiger Getränke auf die Verdauung.

Kommen zwei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind mit demselben festen Körper, also hier mit Glas, gleichzeitig ohne Zutritt der Luft in Berührung, so tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten keine Oberflächenspannung auf und es muss die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} der gemeinschaftlichen Grenzfläche gegen Glas die mit grösserer Oberflächenspannung von dem festen Körper vertreiben.

Nach den Zahlen der Tabelle 8 und 9 müsste also Wasser den Alkohol von einer Glasfläche vertreiben. Dies ist in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, da gebrannter Thon und Quarzsand, die sich ähnlich wie Glas verhalten, wässrigem Alkohol Wasser entziehen, wie Wagenmann und ich gefunden haben.²⁾

Nach Tabelle 9 müsste Terpentinöl das Olivenöl von einer Glaswand verdrängen, nach Tabelle 8 müsste das Umgekehrte eintreten.

In der That findet das erstere statt, da ich früher³⁾ mit der Aenderung der capillaren Steighöhe nachgewiesen habe, dass in einer mit Olivenöl gefüllten und in Terpentinöl getauchten Capillarröhre das letztere das Olivenöl verdrängt und sich schliesslich an der Oberfläche des Olivenöls ausbreitet.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 61. 1870.

2) Pogg. Ann. CX. p. 61. 1860, vgl. auch Willibald Schmidt. Pogg. Ann. XCIX. p. 370. 1856, Duclaux, Ann. d. chim. et phys. (4) XXV. p. 486. 1875.

3) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 55. 1870.

Bei allen wässerigen Salzlösungen, die mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar sind, müsste die Salzlösung das Wasser von der Oberfläche des Glases verdrängen, um so leichter, je concentrirter sie ist, da mit steigender Concentration (α) zunimmt¹⁾ und, wie im §. 9 ausführlich nachgewiesen wurde, α_{12} um so kleiner ist, je grösser (α) = $\alpha_2 \cos \theta$ für die freie Flüssigkeitsoberfläche ist.

Dasselbe muss auch stattfinden bei verschiedenen Salzlösungen, die in jedem Verhältnisse mischbar sind und keine chemische Wirkung auf einander ausüben (Nieder schläge geben u. s. w.)

Da bei allen Salzlösungen der Randwinkel gegen Glas nahezu denselben Werth hat, so würde die Salzlösung mit grösserer Cohäsion α die mit kleinerer Cohäsion von der Oberfläche des Glases vertreiben.

Daraus folgt weiter, dass aus verdünnter Salzlösung, als einem Gemisch von Wasser mit kleiner und von concentrirter Salzlösung mit grosser Cohäsion, sich concentrirte Salzlösung an der Oberfläche des Glases ansammeln müsste. Die löslichsten Substanzen, welche bei starker Concentration die grösste Cohäsion zeigen, müssten auch besonders leicht an der Oberfläche des Glases sich ansammeln, oder besonders stark von der Glasoberfläche absorbirt werden.

Die Erscheinungen der sogenannten auswählenden Absorption scheinen dies zu bestätigen. Quarz, Thon u. s. w., welche mit Salzlösungen einen ähnlichen Randwinkel wie Glas haben (vgl. oben §. 7), scheinen kohlen-saures Kali, Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. besonders stark zu absorbiren, d. h. diejenigen Salze, welche bei starker Concentration die grösste Cohäsion (α) zeigen.

Damit stimmt die Erfahrung überein, dass neue ungebrauchte Thoncylinder, wie sie für galvanische Ketten benutzt zu werden pflegen selbst nach lange fortgesetztem Auslaugen mit Wasser Salz absorbirt zurückhalten,

1) Pogg. Ann. CLX. p. 371. 1877.

wenn sie einmal mit verdünnter Salzlösung in Berührung waren.

Der Einfluss der Molecularbeschaffenheit der festen Substanz zeigt sich besonders deutlich bei schwach und stark geglühter Kohle, von denen die erstere nach den Versuchen von Graham¹⁾ eine sehr starke, die letztere eine kaum merkliche auswählende Absorption zeigt.

Wegen der schweren Beweglichkeit der Salzlösungen an der Oberfläche des Glases und der hier unberücksichtigt gebliebenen Anziehung des Wassers gegen concentrirte Salzlösung kann freilich die concentrirte Salzlösung theilweise wieder an der Oberfläche des Glases aufgelöst und entfernt werden und führt diese Auflösung direct zu einer Theorie der Diffusion an der Oberfläche fester Körper.

§. 11.

Brücke²⁾ hat seine Theorie der Diffusion von Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper durch Versuche mit Terpentinöl und Baumöl begründet, die in einem von nahestehenden Glaswänden begrenzten Raume mit einander in Berührung gebracht wurden. Nach Brücke vertreibt das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand. Die den capillaren Raum ausfüllende Flüssigkeit kann in drei Schichten getheilt werden, von denen die mittlere aus Terpentinöl und Baumöl, die beiden Wandschichten aus Terpentinöl bestehen. Während der Mittelschicht von Seiten des Terpentinöls fortwährend Baumöl, von Seiten des Baumöls fortwährend Terpentinöl entzogen wird, wandert, da das Terpentinöl der Wandschichten von dem Baumöl stärker angezogen wird als von dem Terpentinöl im Gefässe, von demselben fortwährend etwas in das Baumöl hinüber, und das Volumen des letzteren nimmt zu.

1) Pogg. Ann. XIX. p. 139. 1830.

2) Pogg. Ann. LVIII. p. 82. 1843.

Diese Theorie der Diffusion von Terpentinöl und Baumöl längs einer Glasfläche beruht auf der Voraussetzung, dass das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand verdrängt. Brücke begründet diese Voraussetzung durch den Versuch, dass ein kleiner, auf eine reine Glasplatte gesetzter Baumöltropfen von einem danebengesetzten Terpentinöltropfen verdrängt wird. Die Anziehung von Glas zu Terpentinöl sei relativ zu der von Terpentinöl zu sich selbst so gross, dass der Berührungswinkel zwischen diesen beiden Substanzen sich der Grösse 180° nähere.

Wo aber das Terpentinöl das Baumöl treffe, vertreibe es dieses vermöge seiner grösseren Adhäsion von demselben.

Der eben beschriebene Versuch beweist jedoch durchaus nicht jene Voraussetzung, da bei ihm die Flüssigkeiten, ausser mit einander und mit Glas, auch noch mit Luft in Berührung sind. Nichtsdestoweniger ist die der Theorie zu Grunde gelegte Voraussetzung richtig, wie meine oben (§. 10) erwähnten Versuche zeigen, wo ohne Zutritt der Luft das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand verdrängte. Die Brücke'sche Theorie der Diffusion von Flüssigkeiten längs der Oberfläche fester Körper genügt allen Anforderungen, sobald man die Verbreitung der einen Flüssigkeit auf der Oberfläche des festen Körpers erklärt hat.

Wie schon oben erwähnt, muss eine Flüssigkeit 2 mit kleiner capillarer Spannung α_{12} an der Grenze mit einem festen Körper 1 stets die Flüssigkeit 3 mit grösserer capillarer Spannung α_{13} an der Grenze mit demselben festen Körper 1 verdrängen, sobald der Zutritt der Luft ausgeschlossen und die Flüssigkeiten 2 und 3 in jedem Verhältniss mischbar sind. In diesem Falle ist $\alpha_{23} = 0$ und die Gleichung (6a) ist stets erfüllt.

Die Flüssigkeiten, welche in jedem Verhältniss mischbar sind, lassen sich also in Bezug auf jeden bestimmten festen Körper 1 in eine bestimmten Reihenfolge ordnen,

nach der Grösse der Capillarconstante oder Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenze von dem festen Körper und der betreffenden Flüssigkeit. Jede Flüssigkeit wird von einer in dieser Reihe tiefer stehenden verdrängt. Die Reihenfolge ändert sich aber mit der Natur des festen Körpers.

Ich habe oben (§. 9 Schluss) die Schwierigkeiten auseinander gesetzt, die sich einer genauen Bestimmung der Grössen α_{12} , α_{13} u. s. w. entgegenstellen.

Bei der Unsicherheit, aus Beobachtungen an flachen Tropfen auf die Oberflächenspannung der Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern zu schliessen, verdient jedenfalls die Methode, unter Abschluss der Luft die Ausbreitung einer Flüssigkeit an der Oberfläche eines festen Körpers direct zu beobachten, den Vorzug.

Die bei Olivenöl und Terpentinöl von mir benutzte Methode lässt sich leider nicht auf alle Flüssigkeiten anwenden und versagt, sobald man keine Verminderung der capillaren Steighöhe beobachten kann, sobald die Flüssigkeit mit grösserer Capillarconstante der freien Oberfläche diejenige ist, die sich an der Oberfläche des festen Körpers ausbreitet. Dies würde z. B. bei Wasser und Alkohol auf einer Glasfläche der Fall sein.

Der Einfluss der Abhängigkeit der Diffusion von der Natur des festen Körpers bei denselben diffundirenden Flüssigkeiten zeigt sich sehr schön bei Alkohol und Wasser, die durch eine Schweinsblase oder eine Kautschuklamelle getrennt sind. Im ersteren Falle nimmt das Volumen des Wassers ab, im zweiten zu.

Hier hat schon Brücke¹⁾ durch den Versuch gezeigt, dass auch bei Ausschluss der Luft das Wasser die Oberfläche der Schweinsblase überzieht, und der Alkohol die Oberfläche der Kautschuklamelle bekleidet, dass also in dem ersten Falle das Wasser zum Alkohol, im zweiten der Alkohol zum Wasser strömen kann.

1) Pogg. Ann. LVIII. p. 87. 1843.

Eine solche poröse Scheidewand verhält sich gleichsam wie ein (mehr oder weniger unvollkommen schliessendes) Ventil und gestattet je nach seiner Natur oder chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit 2 nach Flüssigkeit 3 oder der Flüssigkeit 3 nach Flüssigkeit 2 zu fließen.

Die erwähnten Versuche zeigen, dass:

α (Wasser-Schweinsblase) $< \alpha$ (Alkohol-Schweinsblase)

α (Wasser-Kautschuk) $> \alpha$ (Alkohol-Kautschuk).

Die Oberflächenspannung an der Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers scheint wie die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten um so kleiner, je mehr die eine Flüssigkeit von dem anderen Körper aufzulösen vermag.

Uebrigens ist es in den meisten Fällen sehr schwierig, in den einzelnen Versuchen die Oberflächen-Diffusion durch Vermittelung der festen Wand von der freien Diffusion zu trennen, die ohne Vermittelung der festen Wand zwischen zwei Flüssigkeiten auftritt. Es ist das wohl auch der Grund, weswegen diese Vorgänge bisher so wenig genauer untersucht worden sind.

Da die Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegen einander mit steigender Temperatur abnimmt, so muss die Diffusion zunehmen mit steigender Temperatur bei gleichem Unterschied der Grössen α_{12} und α_{13} , wo wieder mit 1 der feste Körper, mit 2 und 3 die diffundirenden Flüssigkeiten bezeichnet sind. Damit stimmt auch im allgemeinen die Erfahrung¹⁾ überein.

§. 12.

Unmerklich dünne Flüssigkeitsschichten.
Kriechen der Salze.

Schon oben habe ich mehrfach auf den Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und den beobachteten Thatsachen aufmerksam gemacht und am Schlusse von §. 9 darauf hingewiesen, dass unmerklich dünne Schichten

1) Brücke, Pogg. Ann. LVIII. p. 78. 1843.

einer fremden Substanz an der Oberfläche des festen Körpers die Ursache dieses auffallenden Verhaltens sein könnten.

Wegen der zahlreichen Beobachtungen und der Genauigkeit der benutzten Methoden ist es besonders bemerkenswerth, dass man mit Messungen an Luftblasen in wässerigen Salzlösungen im allgemeinen einen Randwinkel von 20° bis 30° und mit der directen Reflexionsmethode (vgl. §. 4) viel kleinere Werthe findet.

Es liegt dies, meiner Meinung nach, daran, dass sich reine Flüssigkeiten auf der reinen Oberfläche fester Körper stets ausbreiten, ebenso wie sich reine Flüssigkeiten auf der reinen Oberfläche von Quecksilber stets ausbreiten, und dass, wenn keine Ausbreitung erfolgt und der Randwinkel von 0° verschieden ist, die Oberfläche des festen Körpers, wie die des Quecksilbers, stets mit einer äusserst dünnen Schicht einer fremden Substanz überzogen ist, welche die Ausbreitung hindert.

Diese dünne Schicht, welche sich sonst der Wahrnehmung entzieht, weil sie so dünn ist, dass sie nur schwer und mit optischen Hilfsmitteln nur in einzelnen Fällen wahrgenommen werden kann, kann aus der Flüssigkeit selbst bestehen, deren Tropfen man auf die Oberfläche des festen Körpers bringt.

Wie ein Oeltropfen, auf eine reine Wasseroberfläche gebracht, sich bei genügender Grösse in zwei Theile theilt, von denen der eine Theil die reine Wasseroberfläche in einer sehr dünnen Haut überzieht, deren Capillarconstante oder Oberflächenspannung verkleinert, und so es möglich macht, dass der Rest des Oels auf der modificirten Wasseroberfläche als Linse liegen bleibt¹⁾, so breitet sich auch, wenn man Wasser oder wässrige Salzlösungen auf die reine Oberfläche einer festen Substanz bringt, ein Theil der Flüssigkeit in einer äusserst dünnen Schicht auf der festen Oberfläche aus. Die ursprüngliche Oberflächen-

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 76. 1870.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

spannung (wenn man den Ausdruck wegen der Analogie mit reinen Flüssigkeitsoberflächen beibehält) der reinen festen Oberfläche wird dadurch verkleinert, der Rest der Flüssigkeit bleibt auf der modificirten festen Oberfläche in linsenförmiger Gestalt und mit einem Randwinkel $> 0^\circ$ liegen.

Je nach der Temperatur und der Reinheit der Oberfläche ist diese im ersten Augenblicke auf der festen Oberfläche mit sehr grosser Schnelligkeit entstehende fremde Flüssigkeitsschicht verschieden dick und im allgemeinen dünner als der doppelte Radius $2l$ der Wirkungssphäre oder < 0.000050 Mm. Je nach der Geschwindigkeit der Ausbreitung oder des Entstehens hat aber diese Schicht verschiedene Dicke und verschiedene Eigenschaften und modificirt die Spannung der vorher reinen Oberfläche der festen Substanz dann auch in verschiedener Weise. Die Dichtigkeitsänderung, welche die Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche erfährt, muss nämlich von der Zeit abhängen, während welcher die Molecularkräfte der Adhäsion auf diese Flüssigkeitstheilchen wirken.

Auf ein Flüssigkeitstheilchen in einem Abstand $< l$ von der festen Wand wirkt die Differenz der Molecularkräfte, welche die Substanz der festen Wand in einer Richtung, die Substanz der auf der anderen Seite gelegenen Flüssigkeit und Luft nach der entgegengesetzten Richtung ausüben. Die Wirkung der Luft ist verschwindend klein, und man kann also sagen, dass auf die Flüssigkeitstheilchen in unmittelbarer Nähe der festen Wand eine um so grössere moleculare Kraft ausgeübt wird und dass die dadurch hervorgerufene Dichtigkeitsänderung um so grösser ist, je dünner die Flüssigkeitsschicht ist, die darüber lagert. Die Dichtigkeitsänderung wird in verschiedener Entfernung von der festen Wand verschieden sein und an den einzelnen Stellen der Flüssigkeit um so stärker, je dünner die ganze Flüssigkeitsschicht ist, die den festen Körper bedeckt.

Die Dichtigkeitsänderung kann aber, da sie sich von Theilchen zu Theilchen fortpflanzt, sehr wohl noch in einem Abstände $> l$ oder grösser als pl , wo p ein Factor bedeutend grösser als zwei sein kann, bemerkbar werden.

Diese Aenderungen der Dichtigkeit und Molecularbeschaffenheit der Flüssigkeit, die in sogenannten unmerklich dicken Schichten die Oberflächen fester Körper überzieht, spielt bei allen Erscheinungen, wo es sich um Anziehung von Flüssigkeiten gegen andere Flüssigkeiten oder feste Körper handelt, eine bedeutende Rolle und erschwert die Untersuchung der betreffenden Erscheinungen um so mehr, als man über Grösse und Qualität dieser Aenderung sehr wenig oder gar nichts weiss, und deshalb dieselbe auch nicht in Rechnung bringen kann.

Vielleicht hängt die theoretisch nicht verständliche Erscheinung, dass ein Oeltropfen auf einer mit einer dünnen Oelschicht bekleideten Wasserfläche und ein Wassertropfen auf einer mit einer dünnen Wasserschicht bekleideten Glasfläche linsenförmig liegen bleibt, mit einer solchen Modification der Flüssigkeit in der dünnen Flüssigkeitsschicht zusammen.

Ob die schwere Beweglichkeit eines linsenförmigen Flüssigkeitstropfens auf festen ebenen Flächen (vgl. §. 4) ebenfalls durch das Vorhandensein einer unmerklich dünnen Flüssigkeitsschicht bedingt ist, wie ich es bei Flüssigkeitsoberflächen früher¹⁾ beobachtet habe, oder ob die schwere Beweglichkeit der festen Unterlage dabei mitwirkt, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden. Für die erstere Auffassung spricht die Thatsache, dass auf möglichst reinen festen Oberflächen die Flüssigkeiten mit bemerkenswerther Geschwindigkeit sich ausbreiten können.

Jene dünnen, durch die Nähe heterogener Substanz modificirten Flüssigkeitsschichten spielen eine grosse Rolle

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 71. 1870. Vgl. auch Marangoni, Cimento (2). V. p. 239. 1872. Berl. Ber. XXVIII. p. 184. 1872.

in der Natur, und es ist wohl kein Zweifel, dass von ihnen hauptsächlich das Leben der organischen Natur abhängt.

Dass man dieselben, deren Dicke in vielen Fällen nur einen kleinen Bruchtheil einer mittleren Lichtwelle beträgt, nicht sehen kann, ist eine physikalische Schwierigkeit für die Untersuchung, aber kein Beweis gegen ihre Existenz. Ich habe schon bei der Untersuchung der gemeinschaftlichen Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten wiederholt¹⁾ auf diesen Umstand und die dadurch bedingten Schwierigkeiten der Untersuchung hingewiesen.

Man kann nun das Vorhandensein jener dünnen Schichten noch auf andere Weise, als durch den Randwinkel an der Grenze eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen ebenen Fläche beweisen.

Bei wässerigen Lösungen von kohlensaurem Natron und Kali zeigten sich an dem Planglase, unter dem die Luftblase lag, Newton'sche Farbenringe.²⁾

Aber selbst in den Fällen, wo die Schicht so dünn ist, dass die Interferenzfarben fehlen, bilden sich auf der Oberfläche der festen Substanz neben dem scharf begrenzten flachen Tropfen einer Salzlösung Krystalle des betreffenden Salzes oder, wie man die Erscheinung wohl genannt hat, das Salz kriecht.

Man erklärt das Kriechen oder Effloresciren der Salze gewöhnlich³⁾ durch die Flüssigkeit, die sich zwischen auskrystallisirtem Salz und der Gefässwand in die Höhe zieht. Diese Auffassung ist berechtigt, sobald sich einmal die ersten Krystalle gebildet haben. Die Bildung dieser ersten Krystalle, welche auf der festen Oberfläche oft in grosser Entfernung von der Flüssigkeit entstehen, ist aber bedingt durch die dünne Schicht von Salzlösung, welche in unmerklicher Dicke alle festen Körper (Metalle,

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 37, 39, 69, 73—76. 1870.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 369. 1877.

3) Vgl. Barentin, Handwörterbuch der Chemie und Physik. p. 636. 1842.

Glas, Quarz u. s. w.) überzieht. Verdampft ein Theil des Wassers, so strömt im Inneren der dünnen Schicht wieder neue Salzlösung zu. Dicke der Schicht und Menge der zugeströmten Salzlösung sind um so grösser, je reiner die Oberfläche des festen Körpers ist.

Auch die Temperatur scheint auf die Geschwindigkeit der in dieser dünnen Schicht strömenden Flüssigkeitsmenge einen wesentlichen Einfluss zu haben.

Die Salzkristalle bilden sich da, wo das Wasser am schnellsten verdampft, am äusseren Rande der dünnen Flüssigkeitsschicht.

Häufig ist die Oberfläche der festen Substanz an den verschiedenen Stellen verschieden rein und dann bilden sich an diesen reinen Stellen die Krystalle zuerst und in grösserer Entfernung von dem flachen Flüssigkeitstropfen, als an den weniger reinen Stellen.

Das Kriechen ist um so auffallender, je reiner die feste Oberfläche, ist oder je kleiner der Randwinkel an der Grenze des flachen Flüssigkeitstropfens, da dies letztere, wie ich oben gezeigt habe, mit dem ersteren eng zusammenhängt.

Das Kriechen fehlt, wenn die feste Oberfläche mit einer dünnen Oelschicht überzogen ist. Da Glasflächen in freier Luft länger rein bleiben als Metallflächen, so kriechen auf ihnen im allgemeinen die Salze auch leichter, als auf Metallflächen.

Es ist übrigens schon lange bekannt, dass man durch Bestreichen einer Glasfläche mit Fett das Kriechen der Salze verhindern kann.

Im übrigen müssen die Salze das Kriechen am deutlichsten zeigen, deren Lösungen sich bei genügender Concentration noch leicht bewegen, d. h. die Flüssigkeiten mit der kleinsten Zähigkeit oder der grössten Fluidität müssten unter übrigens gleichen Bedingungen das Kriechen am deutlichsten zeigen. Damit scheinen auch die That-sachen im allgemeinen in Uebereinstimmung, da Lösungen von Salmiak, Kalisalpeter, Chlorkalium, Flüssigkeiten mit

grosser Fluidität,¹⁾ die Erscheinung des Kriechens besonders deutlich zeigen.

§. 13.

Nachweis der dünnen Flüssigkeitsschichten durch elektrische Entladungen.

Ausser durch den Randwinkel oder durch die Erscheinungen des Kriechens kann man die Existenz der eben besprochenen dünnen Flüssigkeitsschicht neben den flachen Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche auch noch mit einer dritten, elektrischen Methode nachweisen, sobald die feste Substanz ein Isolator, z. B. Glas, und die aufgebrachte Flüssigkeit ein Leiter der Electricität ist.

Zwei verticale Platindrähte P_1 und P_2 von 0.138 Mm. Durchmesser wurden in einer reinen Alkoholflamme gegläht und in 8 Mm. Abstand von einander auf eine horizontale Spiegelglasplatte von 60 Mm. Länge und 40 Mm. Breite aufgesetzt, welche ihrerseits wieder auf einer grösseren horizontalen Spiegelglasplatte lag. Zu einer bestimmten Zeit konnte der Draht P_1 durch einen langen dünnen Silberdraht mit einem geladenen Goldblattelektroskop, der andere Draht P_2 mit der Erde leitend verbunden werden. (Taf. V Fig. 1d.)

Jeder Platindraht war mit Schellack an der Ecke eines dreieckigen Spiegelglases von 35 Mm. Seitenlänge und 3 Mm. Dicke befestigt. Er bildete mit zwei ähnlich befestigten plattirten Kupferdrähten die 23 Mm. hohen Beine eines kleinen Dreifusses, dessen Gewicht ihn leicht gegen die zu untersuchende Oberfläche drückte.

Mit einer Secundenuhr oder einem Metronom, der halbe Secunden schlug, wurde die Zeit τ_0 bestimmt, welche die Goldblättchen des Elektroskops von 18 Mm. Länge und 2 Mm. Breite brauchten, um von einem Ausschlagswinkel von 60° aus zusammenzufallen.

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. CXIII. p. 404. 1861. Grotrian, Pogg. Ann. CLVII. p. 243. 1876.

Es wurde dann derselbe Versuch wiederholt und die Entladungszeit τ des Elektroskops gemessen, nachdem neben die Platindrähte, ohne sie zu berühren, ein flacher Tropfen von Wasser oder Salzlösung gebracht worden war. Gleichzeitig wurde mit der Reflexionsmethode (vgl. §. 3) der Randwinkel θ gemessen.

Je nachdem längere oder kürzere Zeit Z nach dem Reinigen der Spiegelglasplatte verflossen war, wurden τ_0 und τ grösser oder kleiner gefunden. Immer war aber τ viel kleiner als τ_0 und im allgemeinen nur halb so gross als τ_0 .

Als Beispiele lasse ich hier eine Reihe solcher Bestimmungen folgen, wobei unter jeder Salzlösung in Klammern angegeben ist, ob 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Volumen concentrirte Salzlösung in 1 Volumen der benutzten Flüssigkeit enthalten war.

Tabelle 9.

Flüssigkeit.	Zeit nach dem Rein- igen der Platte.	Entladungszeit des Elektroskops vor nach Auflegen des Tropfens.		Rand- winkel. θ
	Z	τ_0	τ	
	Schwarzes Glas. Nr. 1.			
Wasser	0 ^h	0.65''	0.32''	6° 57'
Chlorkaliumlösung($\frac{1}{4}$)	3 ^h	1.75''	0.6'	4° 7'
„	24 ^h	42''	22''	21° 55'
„ ($\frac{1}{2}$)	?	2.75''	1''	18° 58'
„ (1)	0 ^h	1''	0.4''	4° 32'
„ (1)	48 ^h	9''	4''	12° 25'
Schwarzes Glas. Nr. 2.				
Wasser	0 ^h	45''	18''	12° 58'
„	1.5 ^h	285''	120''	37° 4'
Salmiak (2)	8 Tage	196''	115''	20° 52'

Flüssigkeit.	Zeit nach dem Rei- nigen der Platte.	Entladungszeit des Elektroskopes. vor nach Auflegen des Tropfens.		Rand- winkel.
	<i>Z</i>	<i>z</i> ₀	<i>r</i>	
Spiegelglas.				
Wasser	0 ^h	6"	4"	3° 16'
"	24 ^h	3.5"	2.5"	5° 0'
"	48 ^h	1.55"	0.2"	4° 52'
"	"	1.65"	1.05"	7° 44'
"	0 ^h	15"	3.5"	13° 13'
Kalisalpeter (1/4)	12 ^h	2.5"	1.5"	13° 13'
" (1/2)	0 ^h	18.5"	13"	22° 43'
"	24 ^h	8"	2.5"	5° 4'
"	8 Tage	50"	11"	34° 42'
" (1)	0 ^h	14"	2"	5° 22'
"	14 Tage	200"	32"	29° 0'
Salmiak (1)	?	52"	27"	27° 12'
Quarz.				
Wasser	0 ^h	19.5"	12.5"	36° 29'
"	0 ^h	140"	50"	14° 54' mit Tuch ge- reinigt.
Gyps.				
Wasser	0 ^h	7.5"	3.75"	6° 47'
"	0 ^h	13"	8.5"	2° 25'
Kalisalpeter (1)	0 ^h	4"	2.5"	13° 58'
Chlormagnesium (1)	0 ^h	7"	6"	5° 14'
Salmiak (1)	0 ^h	8.5"	7"	5° 55'
Glimmer (einaxig).				
Wasser	0 ^h	1.75"	0.6"	2° 33'
Glimmer (zweiaxig).				
Wasser	0 ^h	3"	1.75"	2° 15'
Kalisalpeter (1)	0 ^h	2.25"	1"	

Diese Versuche zeigen, dass unter sonst gleichen Umständen die Entladungszeit des Elektroskops um so

kleiner war, je kleiner der Randwinkel oder je reiner die Oberfläche der festen Substanz war.

Da die Entladungszeit bei derselben Flüssigkeit in den verschiedenen Versuchen verschieden ist, so kann sie nicht allein durch den aufgetragenen Tropfen bedingt sein, sondern muss von der Oberflächenbeschaffenheit der festen Substanz abhängen, die von der aufgetragenen Substanz in verschiedener Weise modificirt worden ist.

Die verschiedene Entladungszeit ist aber sofort erklärt, wenn man annimmt, dass ein kleiner Theil der aufgetragenen Flüssigkeit sich auf der Oberfläche der festen Substanz ausbreitet in einer äusserst dünnen, mit optischen Methoden nicht mehr wahrnehmbaren Schicht; dass der übrige Theil der Flüssigkeit auf der so modificirten oder durch die Flüssigkeit selbst verunreinigten Oberfläche mit einem Randwinkel > 0 liegen bleibt.

Randwinkel und Entladungszeit werden um so kleiner gefunden, je grössere Dicke die erwähnte dünne Flüssigkeitsschicht neben den flachen Flüssigkeitstropfen hat, je reiner die Oberfläche der festen Substanz war.

Dass bei den verschiedenen Versuchen Randwinkel und Entladungszeit oder die Dicke der dünnen Flüssigkeitsschicht neben den flachen Tropfen verschieden gross gefunden werden, kann nicht auffallen, wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, die einer vollkommenen Reinigung der Platte im Wege stehen, und wenn man berücksichtigt, wie sehr die allmähliche Verunreinigung der Oberfläche bedingt ist durch zufällig auffallende Staubtheilchen, deren Gegenwart nicht vermieden und deren Einfluss nicht berücksichtigt werden kann.

§. 14.

Einfluss der Geschwindigkeit fallender Tropfen auf die Dicke der dünnen Flüssigkeitsschicht.

Die Entladungszeit des Elektroskops schien unter übr-

gens gleichen Umständen verschieden, je nachdem die Tropfen schnell oder langsam entstanden.

An zwei Hebern von gleichem Durchmesser (1.006 Mm.) (vgl. §. 4) bildeten sich 10 resp. 40 Wassertropfen in der Minute, ein jeder von 19 Mgr. resp. 19.67 Mgr. Gewicht, so dass in der Minute etwa 3.28 □Ctm. resp. 14.15 □Ctm. freie Flüssigkeitsoberfläche entstanden.

Es wurde, wie früher, die Entladungszeit τ_0 und τ des Goldblattelektroskopes bestimmt, bei 8 Mm. Abstand der Platinelektroden ohne und mit Wassertropfen auf einer reinen Spiegelglasplatte. Gleichzeitig wurde auch der Randwinkel gemessen, je nachdem die Tropfen langsam oder schnell entstanden waren.

Z bedeutet die Zeit, welche nach dem Reinigen der Glasplatten verflossen war.

Tabelle 10.
Wasser-Spiegelglas.

Z	langsam			schnell	
	Entladungszeit vor nach Auflegen der Tropfen.		Rand- winkel. ϑ	Ent- ladungs- zeit. τ	Rand- winkel. ϑ
	τ_0	τ			
0 ^h	3"	2"	5° 34'	0.82"	3° 20'
0 ^h	1.6"	1"	7° 36'	0.1"	7° 15'
8 Tage	14"	7.5"	8° 10'	8.5"	7° 20'
8 „	9.5"	6.0"	9° 0'	6.5"	8° 11'

Hiernach scheint auf frisch gereinigten Glasplatten ein schnell entstandener Wassertropfen in einer dickeren Schicht sich auszubreiten als ein langsam entstandener Wassertropfen. Bei alten, seit längerer Zeit gereinigten Glasoberflächen ist der Unterschied unmerklich.

Der Randwinkel scheint für schnell gebildete Tropfen kleiner als für langsam gebildete.

Bei wässrigen Lösungen von Chlorcalcium ($\sigma=1.1639$), kohlensaurem Kali ($\sigma=1.4444$) und concentrirter Schwefel-

säure habe ich diesen Unterschied der Entladungszeit bei schnell und langsam entstandenen Tropfen nicht mit Sicherheit nachweisen können. Bei der Lösung von kohlen-sau-rem Kali und concentrirter Schwefelsäure wurde sogar in mehreren Fällen $\tau_0 > \tau$ gefunden, d. h. die Entladungszeit des Elektroskops wurde durch den zugebrachten Flüssig-keitstropfen vergrößert. Es deutet dies darauf hin, dass eine auf dem Glase schon vorhandene dünne Flüssigkeits-
schicht (vielleicht Wasser aus der Atmosphäre) durch den aufgebrauchten Tropfen der Salzlösung angezogen und von der Glasoberfläche entfernt wurde.

§. 15.

Hauchbilder.

Endlich findet eine Reihe lange bekannter Erschei-nungen, die ich in einer Abhandlung¹⁾ „Ueber Verdich-tung von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche fester Körper“ zusammengestellt habe, ihre ungezwungene Er-klärung durch den Einfluss, den unmerklich dünne Flüs-sigkeitsschichten an der Oberfläche eines festen Körpers auf die Ausbreitung oder den Randwinkel einer Flüssig-keit ausüben.

Je nach der Substanz und der Dicke der unmerklich dünnen Schicht, mit welcher die Oberfläche einer Flüssig-keit oder eines festen Körpers überzogen ist, ist auch der Randwinkel verschieden gross, den linsenförmige Tropfen oder Tröpfchen von Wasser, Alkohol oder anderen Flüs-sigkeiten mit der Oberfläche einschliessen, wie ich dies schon früher bei Quecksilber und anderen Flüssigkeiten²⁾ und im ersten Theile dieser Mittheilung (§. 4—7) für feste Substanzen wie Glas, Glimmer, Silber u. s. w. nachgewie-sen habe.

Nimmt die Dicke dieser Schicht der Substanz 2 auf dem Körper 1 von 0 bis zu einem Maximalwerthe D zu,

1) Pogg. Ann. CVIII. p. 339. 1859.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 64. 1870.

so ändert sich der Werth des Randwinkels continuirlich von der Grösse θ_1 , der reinen Oberfläche der Substanz 1 entsprechend, bis zu dem der reinen Oberfläche der Flüssigkeit 2 entsprechenden Werthe θ_2 , der dann bei weiterer Zunahme der Dicke ungeändert bleibt.

Dieser Maximalwerth D der Dicke, von welchem an der Randwinkel die constante Grösse θ_2 annimmt, muss im allgemeinen von der Ordnung des Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte sein. Wenn keine Dichtigkeitsänderungen im Innern der Substanz 2 auftreten (die oben §. 12 ausführlicher besprochen wurden) so wird $D=l$ sein müssen.

Das letztere ist der Fall, wenn die Substanz 2 nicht aus Flüssigkeit, sondern aus einem festen Körper besteht, dessen kleinste Theilchen nur eine langsam eintretende Verschiebung gestatten, so dass man während der Dauer des Versuchs diese Dichtigkeit als constant ansehen kann. Es ist diese Beziehung daher auch von mir zu einer Bestimmung der Grösse l benutzt¹⁾ und gleichzeitig nachgewiesen worden, dass mit wachsender Dicke der festen Substanz 2 sich in der That der Randwinkel einem constanten Werth θ_2 nähert. Dabei wurde unter anderem auch der Randwinkel von Quecksilber gegen Jodsilberschichten verschiedener Dicke auf Glas gemessen.

Die Substanz 2 der dünnen Schicht auf der Oberfläche des festen Körpers 1 kann dabei, wie die Erfahrung lehrt, aus einer festen oder flüssigen Substanz bestehen.

Dass sie auch aus gasförmiger Substanz oder condensirtem Gas bestehen kann, dürfte nicht zu bezweifeln sein, da ich den Einfluss elektrolytisch abgeschiedener Gasschichten an der Grenzfläche von Quecksilber mit Wasser²⁾ oder verschiedenen Säuren und Salzlösungen³⁾ ausführlich nachgewiesen habe.

1) Pogg. Ann. CXXXVII. p. 402. 1869.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 22. 1870.

3) Pogg. Ann. CLIII. p. 193. 1874.

Hiernach kann also die Oberfläche 1 einem festen Körper oder einer Flüssigkeit angehören und die dünne Schicht 2 aus fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz bestehen.

Lässt man den Dampf einer Flüssigkeit 3 auf der kälteren, durch eine dünne Schicht 2 verunreinigten Oberfläche 1 sich absetzen, so bilden die condensirten Tropfen und Tröpfchen-einen verschiedenen Randwinkel je nach der Dicke der Schicht 2, die Stellen mit verschiedenem Randwinkel θ reflectiren das Licht in verschiedener Weise und lässt sich danach indirect die verschiedene Dicke der Schicht 2 beurtheilen.

Schlägt sich Wasserdampf auf einer Glas- oder Metallplatte nieder, so hat man ein sogenanntes Hauchbild, wie sie besonders von Moser¹⁾ und Waidele²⁾ untersucht worden sind. Schlägt sich Quecksilber auf einer durch Licht oder Bestrahlung in einer Camera obscura modificirten Jodsilber- oder Bromsilberschicht nieder, so hat man ein sogenanntes Lichtbild oder Daguerrotyp,³⁾ ein Hauchbild mit Quecksilberdampf erzeugt.

Damit die Hauchbilder deutlich erscheinen, muss die Dicke der Schicht 2 kleiner als die oben besprochene Maximaldicke D sein. Für die Entstehung der Hauchbilder ist es also vortheilhaft, möglichst reine Flächen des Körpers 1 anzuwenden. Die festen Oberflächen werden deshalb durch Putzen mit Alkohol, Tripel etc. von der daran haftenden Schicht der Substanz 2 so viel als möglich befreit.

Waidele fand, dass frisch geputzte Silberflächen die Hauchbilder am besten geben, wenn sie den Wasserdampf mit blauer, schlechter, wenn sie ihn mit brauner Färbung condensirten. Dieselbe blaue oder braune Färbung beob-

1) Pogg. Ann. LVI. p. 177; LVII. p. 1. 1842.

2) Pogg. Ann. LIX. p. 255. 1843.

3) C. R. IX. p. 257. 1839.

achtete ich an der dünnen Wasserschicht, die sich neben einem Wassertropfen auf frisch gereinigten Glas- oder Silberflächen ausbreitet. Im ersteren Falle breitet sich ein Theil der Wassertropfen zu einer dickeren Schicht auf der festen Oberfläche aus, ehe die Flüssigkeit am äusseren Rande der Schicht durch Verdampfung verschwunden ist, als im letzteren Falle. Die Schicht zeigt im ersteren Falle eine Newton'sche Farbe höherer Ordnung (Blau I. Ordnung, etwa einer Luftdicke von 0.0002 Mm. entsprechend) als im letzteren (Braun I. Ordnung einer Luftdicke von 0.0001 Mm. entsprechend, wenn man berücksichtigt, dass die dünnste Stelle der Wasserschicht im reflectirten Licht weiss erscheinen muss).¹⁾

Ein auf die Platte gebrachter Tropfen Alkohol, der sich leichter (vgl. oben §. 6) in dickerer Schicht ausbreitet, wie Wasser, zeigt auch schon bei geringerer Reinheit der festen Fläche das Blau I. Ordnung im reflectirten Licht.

Die grössere oder geringere Reinheit, die grössere oder geringere Fähigkeit der festen Fläche, Hauchbilder zu geben, beurtheilt man also nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der sich Wasser ausbreitet, nach der grösseren oder geringeren Dicke der Wasserschicht, die sich beim Behauchen bildet.

Nach den in §. 4—8 mitgetheilten Messungen zu urtheilen, wird man es trotz aller Vorsicht niemals erreichen, dem festen Körper eine reine Oberfläche auch nur für kurze Zeit zu geben oder eine solche gar für längere Zeit zu erhalten.

So sicher man sagen kann, dass eine dünne Schicht fremder Substanz auf der Oberfläche des festen Körpers 1 ist, oder, wie ich es nennen will, an derselben adhärirt, so schwer dürfte es sein, Natur und chemische Beschaffenheit dieser adhärirenden Schicht genau zu bestimmen. Jedendfalls kann durch die Berührung oder die Nachbarschaft mit anderen festen Körpern oder Flüssigkeiten (porösen

1) Vgl. Pogg. Ann. CXXIX. p. 180. 1866.

Substanzen, geschnittenen Steinen, Münzen) die Dicke der adhärirenden Schicht verkleinert oder durch Zubringen neuer Substanz vergrössert werden. Die Stellen verschiedener Dicke unterscheiden sich nach dem Behauchen durch verschiedene Randwinkel oder verschiedenes Ansehen im Hauchbild.

Legt man ein ausgeschnittenes Blatt Papier auf eine möglichst reine Glasfläche, behaucht den Ausschnitt und lässt das Wasser wieder verdampfen, so reissen die Wasserdämpfe einen Theil der adhärirenden Flüssigkeits- oder Gasschicht mit, die Dicke derselben wird kleiner und der Randwinkel bei nochmaligem Behauchen nach Entfernung des Papierblattes an den unter dem Ausschnitt gelegenen Stellen ebenfalls kleiner. Der Ausschnitt wird im Hauchbild sichtbar.

Elektrische Ströme sind, wie ich an einer anderen Stelle¹⁾ gezeigt habe, besonders geeignet, Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper in Bewegung zu setzen, selbst solche, die sonst nicht bewegt werden können. Die bewegende Kraft ist unter sonst gleichen Umständen um so grösser, je grösser die Stromdichtigkeit ist. Es kann daher nicht auffallen, dass elektrische Entladungen, die von den erhabenen und vertieften Stellen einer Münze mit grösserer oder geringerer Intensität nach einer Glasoberfläche übergehen, die an der Glasoberfläche adhärirenden Flüssigkeits- oder Gasschichten mehr oder weniger stark fortschaffen. Dazu kommt die erwärmende Wirkung der in der Luftschicht zwischen Münze und Glas übergehenden Entladungen. Die erhabenen und vertieften Stellen müssen sich beim Behauchen wieder als Stellen mit kleinerem oder grösserem Randwinkel im Hauchbilde unterscheiden.

Noch leichter gelingen diese von G. Karsten²⁾ und Riess³⁾ untersuchten elektrischen Hauchbilder auf

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 514 u. 592. 1861.

2) Pogg. Ann. LVII. p. 493. 1842.

3) Riess, Reibungselectricität. II. p. 224.

einer frisch geschmolzenen Pechplatte mit einer durch den Schmelzprocess frisch hergestellten, möglichst reinen Oberfläche.

Statt mit dem Wasserdampfe des Hauches lassen sich diese elektrischen Hauchbilder auch mit Quecksilberdampf oder Joddampf¹⁾ erzeugen, die ebenfalls linsenförmige Tröpfchen mit verschiedenem Randwinkel bilden müssen.

Hat man einen elektrischen Funken über die Oberfläche einer Glas-, Glimmer- oder Metallplatte gehen lassen, so wird die adhärende Schicht an den von der Entladung berührten Stellen so gut wie vollständig entfernt. Bei dem Behauchen wird dann das condensirte Wasser keine linsenförmigen Tropfen mehr bilden, sondern sich ausbreiten zu einer zusammenhängenden Schicht; die vom Funken getroffene Stelle erscheint blank auf mattem Grunde und bildet die von Riess beschriebene elektrische Hauchfigur.

Ich glaube die Resultate der vorstehenden Untersuchung folgendermassen zusammenfassen zu können:

1. Die schon länger bekannten Eigenschaften der gemeinschaftlichen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten lassen sich auf die gemeinschaftliche Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers übertragen.

2. Die gemeinschaftliche Oberfläche eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2 hat das Bestreben möglichst klein zu werden, oder es herrscht in ihr, wie man auch sagen kann, eine bestimmte, von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängige und nur von der Natur der beiden Substanzen 1 und 2 abhängige Oberflächenspannung α_{12} .

3. Die Grösse des Randwinkels eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2, die beide von einer Flüssigkeit 3 begrenzt sind, ist nur durch die Natur der drei Sub-

1) Karsten, Pogg. Ann. LVII. p. 496. 1842.

stanzen bestimmt und von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängig.

4. Der von Thomas Young herrührende Hauptsatz der Capillaritätstheorie über die Constanz des Randwinkels der freien Oberfläche eines festen Körpers und einer Flüssigkeit ist ein besonderer Fall des ad 3 ausgesprochenen Satzes, wenn die Flüssigkeit 3 aus Luft besteht.

5. Der Randwinkel kann indirect aus der Messung der Gestalt flacher Tropfen und Blasen durch Rechnung abgeleitet, oder mit reflectirtem Lichte direct gemessen werden.

6. Der Randwinkel der freien Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol u. s. w. und wässriger oder alkoholischer Salzlösungen gegen reine Glas-, Kristall- oder Metallflächen scheint 0° . Die Flüssigkeiten breiten sich auf der reinen festen Oberfläche aus.

7. Hat der Randwinkel, wie gewöhnlich, grössere Werthe, so ist die feste Oberfläche mit einer (unmerklich) dünnen Schicht fremder Substanz überzogen, mit deren Dicke sich der Randwinkel ändert.

8. Die Dicke dieser dünnen Schicht darf jedoch einen bestimmten Maximalwerth D nicht übersteigen, der ebenso gross oder grösser wie der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist.

9. Diese dünne, an der Oberfläche des festen Körpers adhärirende Schicht kann aus fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz bestehen.

10. Sie kann auch aus der aufgetragenen Flüssigkeit selbst bestehen, und lässt sich ausser durch den Randwinkel auch noch durch das sogenannte Kriechen der Salze, oder die Elektricitätsleitung an der Oberfläche des festen Körpers, in einzelnen Fällen auch durch die Interferenzfarben des von ihr reflectirten Lichtes nachweisen.

11. Die unmerklich dünnen Schichten derselben Flüssigkeit haben je nach der Dauer und der Art ihrer Entstehung oder je nach der Natur des festen Körpers, an dem sie adhäriren, verschiedene Eigenschaften. Schnell

entstandene Wassertropfen breiten sich auf frisch gereinigten Glasflächen leichter aus, als langsam entstandene.

12. Diese unmerklich dünnen Schichten fremder Substanz scheinen auch den Grund für die Abweichungen von Theorie und Erfahrung bei der Bestimmung der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern abzugeben.

13. Ist der Randwinkel 0° oder unmöglich, so erfolgt eine Ausbreitung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers.

14. Bei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind, verdrängt die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} die mit grösserer Oberflächenspannung α_{12} . Diese Oberflächenspannung und die möglicherweise eintretende Verdrängung ändern sich aber mit der Natur der festen Substanz. Dies ergänzt die Brücke'sche Theorie der Oberflächendiffusion längs einer festen Wand.

15. Die Gegenwart anderer Flüssigkeiten und besonders von Luft kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit an einer festen Wand wesentlich modificiren.

16. Die Abhängigkeit des Randwinkels von der Dicke der unmerklich dünnen Schicht auf der festen Oberfläche erklärt die Hauchbilder von Moser und Waidele mit Wasserdampf, die Lichtbilder von Daguerre mit Quecksilberdampf, die elektrischen Hauchbilder von G. Karsten und Riess mit Wasser-, Quecksilber- und Joddampf.

Heidelberg, den 30. Juni 1877.

Fig. 1 d.