

# XVI. Ueber den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte; von A. W. Reinold und A. W. Rücker.

---

In einer interessanten Abhandlung, die Hr. Drude im Maihefte der Annalen unter dem Titel: „Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte“ (No. 5, 1891. p. 158) veröffentlicht hat, nimmt der Verfasser Bezug auf eine von uns publicirte Mittheilung über denselben Gegenstand. Da jedoch die von ihm angezogene Publication nur die *erste* bildet in einer Reihe von uns veröffentlichter Untersuchungen, die denselben Gegenstand betreffen, wie Drude's Arbeit, auf die er jedoch nicht hingewiesen hat, möge es uns gestattet sein in möglichster Kürze unsere Schlussfolgerungen darzulegen.

Nach den Angaben unserer ersten Abhandlung, auf die sich Hr. Drude bezieht, maassen wir den electrischen Widerstand von Seifenlamellen, die dünn genug waren, um die schwarze Farbe in der ersten Reihe der Newton'schen Farben zu zeigen und berechneten die Dicke der Lamellen *unter der Annahme, dass der specifische Widerstand derselben der gleiche sei, wie derjenige der massiven Flüssigkeitsmasse.* Wir fanden den Werth derselben unabhängig von der Ausdehnung der schwarzen Parthien der Lamelle und von der Dicke der damit in Berührung stehenden farbigen Parthien der Lamelle und zwar gleich  $12 \cdot 10^{-6}$  mm.<sup>1)</sup>

Diese Mittheilung trug den Charakter einer vorläufigen, wie ausdrücklich hervorgehoben wurde.

Wir schritten hierauf zur Untersuchung des Einflusses, welchen geringe Veränderungen des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf die Beschaffenheit von Seifenlamellen ausüben, die mittelst der Plateau'schen Seifen-Glycerinlösung hergestellt waren, und wir bewiesen, dass jedenfalls bis zu einer Dicke von  $374 \cdot 10^{-6}$  mm abwärts der specifische Wider-

---

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Proc. Roy. Soc. 1877. p. 334.

stand einer Seifenlamelle gleich sei dem Widerstande der massiven Flüssigkeitsmasse.<sup>1)</sup>

Nachdem so die günstigsten Bedingungen für die Erhaltung der Lamellen unter constanten Verhältnissen festgelegt waren, wiederholten wir die electricischen Messungen an den schwarzen Parthien der Lamelle, diesmal jedoch unter Benutzung des Electrometers an Stelle des Galvanometers, sodass wir also Potentialdifferenzen statt Stromdifferenzen maassen.<sup>2)</sup> Die Resultate ergaben eine sehr genaue Uebereinstimmung mit den zuvor erhaltenen.

Wir wandten auch die optische Methode an. Zwei Röhren, die 50 oder 60 ebene Lamellen enthielten, wurden parallel zu einander aufgestellt und Lichtstrahlen hindurchgeschickt, welche Interferenzerscheinungen an dicken Platten hervorriefen. Die Lamellen wurden, ohne dass der Apparat gestört wurde, zum Platzen gebracht mittelst Nähnadeln, die sich innerhalb der Röhren befanden und durch einen ausserhalb befindlichen Magneten in Bewegung gesetzt wurden. Zuerst wurden die Lamellen in dem ersten Rohre und dann in dem zweiten zerrissen und die Bewegung der Interferenzbanden mittelst eines Jamin'schen Compensators gemessen. Aus diesen Daten konnte die Dicke der Lamellen abgeleitet werden.

Beistehende Tabelle giebt unsere Resultate wieder:

Flüssigkeiten	Methode	Anzahl der Versuche	Mittlere Dicke in Einheiten von $10^{-8}$ mm	Wahrscheinlicher Fehler einer Beobachtung
Glycerin-Seifen-Lösung. . .	Electriche	5	11,9	$\pm 0,2$
Glycerin-Seifen-Lösung. . .	Optische	7	10,7	$\pm 0,6$
Seifen-Lösung	Electriche	13	11,7	$\pm 1,4$
ohne Glycerin	Optische	9	12,1	$\pm 0,8$

Hieraus geht hervor, dass wir uns wohl der Einwände bewusst waren, die man gegen die electriche Methode, die Dicke der schwarzen Parthien von Seifenlamellen zu messen, erheben könnte und welche auch Hr. Drude anführt<sup>3)</sup>, und

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Part. II. 1881. p. 447.

2) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Part. II. 1883. p. 645.

3) Drude, l. c. p. 169.

dass wir denselben schon vor acht Jahren begegneten, indem wir bewiesen, dass für die bemerkte Flüssigkeit die optische und electriche Methode zu übereinstimmenden Werthen führten.

Im Jahre 1886 veröffentlichten wir in den Philos. Transact. 177 Part. II 1886 p. 627 eine Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Beziehung zwischen der Dicke und der Oberflächenspannung von Flüssigkeitslamellen.“ Nachdem wir in erschöpfender Weise theoretisch die relative Empfindlichkeit unserer eigenen Methode und derjenigen Lüttge's und Mensbrugghe's discutirt hatten, schlossen wir wie folgt (p. 678): „Wenn die schwarze Parthie einer Seifenlamelle in normaler Weise gebildet wird, indem sie sich langsam über die Oberfläche ausbreitet, kann keine von der Dicke der Lamelle abhängige Veränderung in der Oberflächenspannung nachgewiesen werden durch directen Vergleich der Tensionen von dicken und dünnen Lamellen und zwar gilt dies für die ganze Reihe von Werthen die zwischen 1350 und 12 Millionstel eines Millimeters liegen.“

Wir fügen hinzu: „Unsere Beobachtungen berechtigen uns zu der Behauptung, dass diese Schlussfolgerung sich stütze auf eine experimentelle Methode, bei welcher der Unterschied von einem halben Procente in dem Werthe für die Tension hätte entdeckt werden müssen, wenn ein solcher existirt hätte.“

Es ist dies dasselbe Resultat, mit derselben Grenze der Genauigkeit, welches Hr. Drude erreicht hat.<sup>1)</sup>

Soweit freut es uns, Hrn. Drude's Resultate in genauer Uebereinstimmung zu finden mit den unsrigen, die wir vor ihm vermittelst anderer Methoden erlangt hatten.

Wir gelangen nun zu zwei Punkten, über die zwischen uns eine Meinungsverschiedenheit obwaltet.

Der Werth für die Dicke des schwarzen Theiles der Lamelle wird von Hrn. Drude zu  $17 \cdot 10^{-6}$  angegeben, während wir  $12 \cdot 10^{-6}$  finden. Hierzu wollen wir nur bemerken, dass wir eine fernere Mittheilung, reif für die Publikation, heinahe fertig gestellt haben, in welcher, wie

---

1) Drude, l. c. p. 163.

wir glauben, eine ausreichende Erklärung für diese Differenz gegeben werden wird.

Ernster zu nehmen ist Drude's Ansicht, dass die Dicke des schwarzen Theiles einer Lamelle gleich sei dem doppelten Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte. Wir glauben, dass ein erdrückender Beweis dafür vorliegt, dass der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte bedeutend grösser ist als die Dicke der schwarzen Parthie einer Lamelle.

Nur unter Zugrundelegung dieser Ansicht kann die Thatsache eine Erklärung finden, dass, während eine dicke Lamelle allmählich von Punkt zu Punkt ihre Dicke verändert, an dem Rande der schwarzen Parthie der Lamelle stets eine plötzliche Discontinuität statt hat.

Dieser Gegenstand ist von dem einen von uns ausführlich in einem vor der Chemical Society zu London gehaltenen Vortrage erörtert worden.<sup>1)</sup>

Wir haben nachgewiesen<sup>2)</sup>, dass beim Hindurchleiten eines electrischen Stromes durch eine cylindrische Seifenlamelle, deren oberer Theil schwarz ist, der Strom Substanz mit sich fortzutragen scheint. Die Discontinuität am Rande der schwarzen Parthie verschwindet, und die Farben gehen unter allmähligem Hindurchgange durch Grau in Schwarz über. Sobald jedoch der Stromschluss unterbrochen wird, stellt sich der frühere Zustand wieder ein, das Grau verschwindet und das Schwarz wird wieder von einem scharf umgrenzten Rande umgeben. Diese Veränderung greift Platz innerhalb 10—16 Secunden. Somit haben wir eine Abstufung von unbeständigen Dickenwerthen, die nicht bestehen könnten, wenn die Lamelle der Wirkung ihrer eigenen Molecularkräfte überlassen wäre. Sowohl Sir William Thomson als wir selbst gelangten, unabhängig von einander, zu der Schlussfolgerung, dass diese Reihe unbeständiger Dickenwerthe dadurch hervorgerufen würde, dass, während die La-

---

1) Rücker, „On the Range of Molecular Forces.“ Transactions Chem. Soc. Vol. LIII. März 1888. pp. 222—262.

2) Reinold u. Rücker, Phil. Mag. Vol. 19. p 94. 1885.

melle dünner wird, die Oberflächenspannung erst abnimmt und dann wieder wächst.<sup>1)</sup>

Was nun die Ursachen einer solchen abwechselnden Ab- und Zunahme der Oberflächenspannung anlangt, so können wir uns immer nur noch zurückhaltend äussern. Es ist jedoch bemerkenswerth, das Maxwell<sup>2)</sup> auseinander-gesetzt hat, dass solch' eine Wirkung eintreten würde, wenn die zwischen den Moleculen wirkenden Kräfte je nach den verschiedenen Entfernungen ersterer von einander bald anziehende bald abstossende sind.

Die Möglichkeit Variationen in dem Gesetze der Molecularkräfte zu entdecken, ist ebenfalls kürzlich vom Lord Rayleigh betont worden, welcher die Aufmerksamkeit seiner Leser auf die Beziehungen zwischen diesem Gegenstande und der schwarzen Parthie von Seifenlamellen richtet, wie sie von den Professoren Reinold und Rücker erforscht wurden.<sup>3)</sup>

Doch welcher Ansicht man sich auch hinneigen möge über die wahrscheinlichste Ursache der Erscheinung, darüber kann kein Zweifel herrschen, dass die Dicke der schwarzen Parthie einer Seifenlamelle die untere Grenze einer Reihe von unbeständigen Dickenwerthen bildet. Die obere Grenze zu bestimmen ist schwieriger, da die Farbe, von welcher die schwarze Partie der Lamelle umrahmt wird, veränderlich ist, und wahrscheinlich zum grossen Theile durch Zufall bestimmt wird. So viel kann man jedoch mit Gewissheit sagen, dass, wenn die Lamelle in normaler Weise dünner wird, die Discontinuität in der Dicke nie innerhalb der grauen Region eintritt. Die der schwarzen Partie zunächst liegende Farbe kann in die zweite oder in höhere Regionen steigen; sie kann nie unter ein volles Weiss der ersten Reihe sinken. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Abnahme der Oberflächenspannung bei einer Dicke beginnt,

---

1) Reinold u. Rücker, Philos. Trans. Vol. 177. Part. II. 1886. p. 680—682 und Nachschrift Proceedings of the Royal Institution 1886. — Sir W. Thomson's Vorlesung: „On Capillarity.“

2) Maxwell, Artikel: „Capillary Action“. Encyclopoedia Britannica. 9. Ausgabe.

3) Rayleigh, Phil. Mag. XXX. 1890. p. 475.

die geringer ist als diejenige, welche der Mitte des Weiss entspricht und grösser als diejenige, welche correspondirt mit dem Anfange des Schwarz oder schwach Blau, welches es umgibt. Nach Newton betragen diese Werthe für die Dicke  $96 \cdot 10^{-6}$  mm resp.  $45 \cdot 10^{-6}$  mm; und es kann nur geringem Zweifel unterliegen, dass zwischen diesen beiden Werthen die Oberflächenspannung einer Lamelle abzunehmen beginnt.

Die gewöhnliche Ansicht würde demnach sein, dass der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte kleiner ist als 48 und grösser als 23 Millionstel eines Millimeters.

Diese Schlussfolgerung unterliegt einem Zweifel. Maxwell<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass, wenn wir die Dichtigkeitsänderung an der Oberfläche vernachlässigen, die Oberflächenspannung unverändert bleiben wird, da eine Lamelle dünner wird, bis die Dicke dem Radius der Wirkungssphäre gleich wird. Gemäss dieser Theorie ist der grösstmögliche Werth für den Radius der Wirkungssphäre  $96 \cdot 10^{-6}$  mm, während nach der gemeiniglich angenommenen Ansicht der kleinste mögliche Werth  $23 \cdot 10^{-6}$  mm ist; und zwischen diesen Grenzen liegt der wahre Werth.

Es ist eine höchst befriedigende Thatsache, dass die von Beobachtungen an Seifenlamellen hergeleiteten Werthe in genauer Uebereinstimmung stehen mit den von Quincke experimentell gefundenen<sup>2)</sup>, welche zwischen  $80 \cdot 10^{-6}$  und  $43 \cdot 10^{-6}$  mm liegen.

Diese sehr kurze Darlegung unserer eigenen Untersuchungen mag vielleicht dazu dienen, die Aufmerksamkeit auf eine Ansicht zu richten, welche den oberen Werth für den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte, wie ihn Quincke erhalten hat, in Einklang bringt mit den kleinen Werthen für die Dicke der schwarzen Partie der Seifenlamellen, welche Drude und wir selbst erhalten haben.

---

1) Maxwell, Artikel: „Capillary Action“. *Encyclopaedia Britannica*. Editio IX.

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

---