Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XX. Jahrgang 1890.

München.
Verlag der K. Akademie.
1891.

In Commission bei G. Franz.

Die schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Oeltropfens.

Von L. Sohncke.

(Eingelaufen 1. März.)

1. Fragestellung. Wenn ein Tropfen einer Flüssigkeit A auf einer anderen Flüssigkeit B liegt, während Luft oder eine dritte Flüssigkeit C darüber ausgegossen ist, so wirken an jedem Linienelement der Randlinie des Tropfens die Oberflächenspannungen der drei Trennungsflächen (A, B) (A, C) und (B, C) als Zugkräfte, indem jede der drei Oberflächen sich möglichst zusammenzuziehen sucht. Sind aber diese drei Kräfte von solcher Grösse, dass die Oberflächenspannung in der Grenze (B, C) grösser ist als die Summe der Oberflächenspannungen in der unteren und oberen Grenzfläche des Tropfens (A, B) und (A, C), so kann kein Gleichgewicht zu Stande kommen, also kein Tropfen bestehen. Vielmehr weicht dann die Oberfläche der umgebenden Flüssigkeit zurück, ihrer eigenen Oberflächenspannung folgend, und zieht den Flüssigkeitstropfen A allseitig auseinander.[1]) Dieser Vorgang der Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen ist schon mehrfach untersucht; namentlich sind die einzelnen Phasen der Ausbreitung von Oel auf Wasser von Quincke[2]) und besonders eingehend von Marangoni[3]) studirt worden.

---

1) Vgl. z. B. J. C. Maxwell: Theorie d. Wärme. Deutsch von Auerbach. Breslau 1877. § 81 und 82.

2) Poggend. Annalen. **139.** 1870. Seite 74 ff.

3) „ „ **143.** 1871. Seite 377 ff.

Aber die Frage: „Bis zu welcher Dicke ein auf einer anderen Flüssigkeit sich ausbreitender Tropfen abnimmt", scheint bisher noch nicht gestellt worden zu sein. Und doch ist ihre Beantwortung schon deshalb nicht ohne Wichtigkeit, weil sie einen Schluss auf die Wirkungsweite der Molekularkräfte zu ziehen gestattet.[1]) Aus diesem Grunde habe ich einige Versuche über die Ausbreitung von Olivenöl und von Rüböl auf Wasser gemacht und mich dabei bemüht, für die schliessliche Dicke der Oelscheibe wenigstens angenäherte Werthe zu gewinnen. Ich beschreibe zunächst den Ausbreitungsvorgang, soweit es für den vorliegenden Zweck nöthig ist, gehe sodann auf die Art der Messungen ein, und ziehe aus den Ergebnissen endlich den Schluss auf den Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte.

2. Der Vorgang der Ausbreitung. In dem Augenblick, wo man das am Ende eines Drahts hängende sehr kleine Oeltröpfchen mit der Wasserfläche in Berührung bringt, beginnt das Oel mit rapider Geschwindigkeit sich zu einer zusammenhängenden kreisscheibenförmigen Haut auszubreiten und zeigt dabei namentlich im centralen Theile lebhafte Interferenzfarben. Innerhalb eines kleinen Bruchtheils einer Sekunde[2]) hat die Scheibe einen Halbmesser von

1) Die ganz ähnliche Aeusserung von Marangoni (a. a. O. S. 347, Nr. 16): „Ja das Ergebniss der Oelschicht wird vielleicht soweit führen festzustellen, wie weit die Molekularthätigkeit empfindbar sei, da man die Dicke der Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, messen kann", bezieht sich, wenn ich ihn recht verstehe, nicht auf die Ausbreitung, sondern auf die Erscheinung, dass die Erhebung des Wassers in einer Capillaren verringert wird, wenn man seine Oberfläche mit einer Oelschicht bedeckt (a. a. O. S. 343).

2) Marangoni schätzte auf einem grossen Wasserbassin, dessen Oberfläche er zuvor mit Staub bedeckt hatte, die Geschwindigkeit, mit welcher der Rand des sich ausbreitenden Tropfens fortschritt, zu 2 Meter in der Sekunde; „aber dieselbe ist viel grösser, wenn die Oberfläche des Wassers ganz rein ist" (a. a. O. Nr. 5, S. 340 oben).

einigen Centimetern erlangt, ist dabei fast farblos, nämlich gleichmässig bläulich grau geworden, und zerfällt sofort in sehr viele, sehr kleine Tröpfchen oder Scheibchen, welche noch eine kurze Zeit lang die centrifugale Bewegung beibehalten. So wie er hier geschildert ist, vollzieht sich der Vorgang, wenn man — wie ich es stets that — nur die allerwinzigsten Tröpfchen anwendet. Die von mir beobachtete Ausbreitung scheint im Wesentlichen nur jene Phasen der Erscheinung darzubieten, welche Marangoni[1]) die „Franse" des regenbogenfarbigen Flecks (mit „sehr wenig bemerkbarer blauer Schattirung") und den „farblosen Schleier" nennt.

Ist die Wasserschale nicht gross genug für den angewandten Tropfen, so erfolgt die Ausbreitung langsamer und führt auch nicht sogleich zur Zerreissung. Weil nämlich das sich zurückziehende Wasser, sowie das ihm folgende Oel jetzt gegen die Wandungen hin aufzusteigen beginnt, so muss eine Verzögerung der Geschwindigkeit eintreten. In solchem Falle erscheint die ganze Schale von einer farbigen Oelscheibe bedeckt, die erst später zerreist. — Ist dagegen die Wasserschale zu gross für das angewandte Tröpfchen, so erfolgt die Ausbreitung so schnell, dass der Moment der Scheibenauflösung überhaupt kaum mehr beobachtbar ist. — Durch Probiren ermittelt man die geeignete Weite der Schale und die geeignete Tropfengrösse, damit das Zerreissen der ganzen Oelscheibe gerade dann eintrete, wenn sich der Scheibenrand nicht mehr allzufern von der Schalenwand befindet. Unter diesen Umständen ist die Ausbreitung wenigstens einigermassen verlangsamt und daher der Beobachtung etwas zugänglicher. Namentlich fahren jetzt nach der Zerreissung die entstandenen Tröpfchen nicht noch viel weiter auseinander; sie müssten ja nach den Wänden hin aufsteigen!

1) a. a. O. Nr. 22 S. 349 und Nr. 21 S. 349.

So ist die nachträglich mit Tröpfchen bedeckte Fläche nur wenig grösser, als die Oelscheibe im Augenblicke des Zerreissens.

Wenn die Wasserschale die geeignete Grösse für das angewandte Tröpfchen hat, vor Allem, wenn sie nicht zu klein ist, so ist die Oelscheibe unmittelbar vor dem Zerfall ihrer ganzen Ausdehnung nach gleichmässig bläulich-grau gefärbt, und der Zerfall geschieht merklich gleichzeitig in allen möglichen Entfernungen vom Centrum. Daher ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass unter diesen Umständen unmittelbar vor dem Zerfall die Oelscheibe in ihrer ganzen Ausdehnung nahezu d eselbe Dicke (d) hat. Kennt man also einerseits das Gewicht (p) der sich ausbreitenden Oelmenge und ihr specifisches Gewicht (s), andererseits den Halbmesser (r) der Scheibe im Moment ihres Zerfalls, so kann man das Volumen der Scheibe auf zwei Arten ausdrücken und erhält so die gesuchte schliessliche Scheibendicke d aus der Gleichung:

$$r^2 \pi d = \frac{p}{s}$$

Gegen diese Ermittelung von d könnte man vielleicht einwenden, dass nicht die ganze dem Wasser übermittelte Oelmasse als Oelscheibe sichtbar bleibt, sondern dass ein Teil in's Wasser diffundirt. Nämlich Quincke[1]) schliesst aus der Gesammtheit der Ausbreitungserscheinungen von Oel auf Wasser, dass „das Oel in Berührung mit Wasser durch Auflösung oder chemische Verbindung (vielleicht unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft) eine Aenderung erfährt.“ Indessen ist es doch höchst unwahrscheinlich, dass bei meinen Versuchen in der überaus kurzen Zeit der Tropfenausbreitung durch einen solchen chemischen oder Lösungsprocess die Dicke der Oelscheibe eine nennenswerthe Ver-

1) a. a. O. S. 75.

minderung erfahren haben sollte. Jedenfalls mache ich die Voraussetzung, von solchen Einflüssen dürfe bei Ermittelung der im Momente des Zerreissens vorhandenen Dicke abgesehen werden..

3. Ermittelung der sich ausbreitenden Oelmenge. Ein wenige cm langes Stückchen Aluminiumdraht von 0,47 mm Dicke wurde in Oel getaucht und dann abtropfen gelassen. Man muss es so einrichten, dass nicht unterhalb des Drahtendes ein Tröpfchen hängt, — die Masse eines solchen wäre zu gross für die Versuche, — sondern dass das Oel nur eine kolbenförmige Verdickung des Drahtes bildet. Der so benetzte Draht wird auf einer sehr empfindlichen Wage in's Gleichgewicht gebracht, dann von der Wage weggenommen und der Wasserfläche genähert. Nach momentaner Berührung des Wassers, auf welche die zu beobachtende Ausbreitung umgehend folgt, wird die Gewichtsabnahme des Drahts gegen vorher ermittelt. So kennt man p. Jeder Arm der von mir benutzten Bungeschen Wage ist in 50 gleiche Theile getheilt, so dass die Verschiebung des 5 mg = Reiters um ein solches Theilchen einer Belastungsänderung von 0,1 mg gleichkommt. Dadurch wird ein Zeigerausschlag von etwa $^1/_2$ Skalentheil bewirkt. Weil nun mit einer vor die Skala gestellten Lupe Zehntel-Skalentheile noch bequem zu schätzen sind, so liefern wiederholte, natürlich mittelst Schwingens ausgeführte Wägungen noch mit ziemlicher Sicherheit Hundertel Milligramm. Davon, dass während der Dauer eines Versuchs von Olivenöl keine merkliche Menge etwa durch Verdunstung verschwand, überzeugte ich mich durch eigene Wägungsversuche. Während einer ganzen Stunde war keine Gewichtsänderung des öltragenden Drahtes nachweisbar.

Das specifische Gewicht des Olivenöls betrug für die Temperatur des immer frisch aus der Wasserleitung entnommenen Wassers (8^0—9^0 C) $s = 0{,}928$, das des Rüböls 0,9162.

Wollte man für die Temperatur des sich ausbreitenden Oeltropfens nicht die Annahme machen, dass sie mit der des Wassers übereinstimmt, so würde der Werth des specifischen Gewichts doch erst in der dritten Dezimalstelle ein anderer sein. Das hat aber wegen der grossen Unsicherheit der Ermittelung des Scheibenradius r (wovon nachher mehr) keinen nennenswerthen Einfluss auf das Endergebniss.

Das zur Ausbreitung gelangte Oelvolumen habe ich auch noch auf andere Weise zu bestimmen gesucht, nämlich durch Ermittelung der Differenz der am Drahte hängenden Oelvolumina vor und nach Abgabe des Tröpfchens. Dazu diente ein horizontal liegendes Mikroskop mit Okular-Netzmikrometer. In diesem quadratischen Netz war die einzelne Quadratseite so lang, dass 0,94 mm = 8 Quadratseiten erschienen. Den Draht hängte ich vor dem Mikroskop so sicher auf, dass er auch bei wiederholtem Hinhängen genau an der alten Stelle im Gesichtsfelde erschien. Kleine Abweichungen liessen sich durch minimale Verschiebungen des Mikroskophalters beseitigen. Die Bilder des kolbenförmig verdickten Drahtendes, wie letzteres vor und nach Abgabe des Tröpfchens erschien, wurden mit Hilfe des Netzmikrometers auf Coordinatenpapier gezeichnet, und zwar ineinander, so dass das ursprüngliche Bild das nachherige umschloss, wodurch die Volumabnahme unmittelbar ersichtlich wurde. Diese Volumdifferenz wurde in ziemlich mühsamer Weise dadurch gemessen, dass sie als genaue Rotationsfigur angesehen und in eine Reihe aufeinander folgender Differenzen von Kegelstumpfen zerlegt wurde, deren Volumen man einzeln berechnete. Das so ermittelte Oelvolumen zeigte sich stets ein weniges kleiner als das durch Wägung ermittelte, vermuthlich weil nach Abgabe des Tröpfchens noch etwas Oel nach den unteren Theilen des Drahtes nachfliesst; doch habe ich die Ursache nicht genauer untersucht, weil ich diese umständliche mikroskopische Methode überhaupt

bald fallen liess. Drei verschiedene Versuche, in denen das Volumen des ausgebreiteten Olivenöls nach beiden Methoden gemessen wurde, ergaben:

Versuchsnummer	1.	10.	14.
p/s	0,378 cbmm	0,475	0,755
Mikroskop. Messung	0,365	0,471	0,677

Von den mikroskopisch gemessenen Werthen habe ich daher im Folgenden keine Anwendung gemacht.

4. Ermittelung des Scheibenradius im Moment des Zerreissens. Diese Grösse (r) lässt sich nur schwierig und überhaupt nur ungenau bestimmen, da das Zerreissen so sehr bald nach dem Beginn der Ausbreitung erfolgt, und da nach dem Zerreissen die Tröpfchen ihre centrifugale Bewegung noch eine Zeit lang beibehalten. Zur Messung diente ein Porcellanmassstab mit mm = theilung (schwarze Striche auf weissem Grunde), der auf den Boden der flachen, nur etwa 1 bis 2 cm. hoch mit Wasser gefüllten Glasschale gelegt war; auf diesem Massstab wurde der Ort des Scheibenrandes im Momente des Zerfallens, häufig aber wohl erst einen Moment nach bereits erfolgtem Zerfall, beobachtet, so dass der Radius wohl in vielen Fällen etwas zu gross gefunden sein wird. Die grosse Unsicherheit der Messung dieser Grösse macht die ganze Untersuchung mehr zu einer Schätzung der Grössenordnung, als zu einer echten Messung der Scheibendicke. Die Unsicherheit der einzelnen Messung des Halbmessers beim Zerreissen ist mit 2 mm eher zu klein als zu gross angenommen. Nun lieferten die verschiedenen Versuche für diesen Halbmesser meist Werthe zwischen 30 und 50 mm; im Mittel sei er = 40 mm gesetzt. Also war die Scheibenfläche durchschnittlich $= (40 \pm 2)^2 . \pi$, also nahe $= 40^2 . \pi . (1 \pm 0{,}1)$, d. h. sie war in jedem einzelnen Falle auf mindestens 10 % unsicher!

Die Gewichte der sich ausbreitenden Oelmengen betrugen bei den verschiedenen Versuchen mit Olivenöl meist $^1/_4$ bis $^3/_4$ mg, selten mehr, also die Volumina 0,27 bis 0,81 cbmm. Die angewandten Wasserschalen hatten 108 bis 235 mm Durchmesser.

5. Die Versuche, a) mit **Olivenöl** vom specifischen Gewicht 0,928. In der folgenden Tabelle ist unter D, r und p der Durchmesser der benutzten Wasserschale und der Halbmesser der Oelscheibe in Millimetern, sowie das Oelgewicht in Milligramm angegeben, unter d die aus r und p berechnete Oelscheibendicke im Moment des Zerreissens in Milliontel-Millimetern ($\mu\mu$). Spalte δ enthält die Abweichung des Einzelwerths d vom Mittelwerth. Neben dem Mittelwerth steht sein wahrscheinlicher Fehler. Ein Sternchen neben der Nummer eines Versuchs soll aussagen, dass die Oelscheibe nicht ganz gleichmässig zerriss, sondern nach dem Zerfallen noch einige grössere farbige Theile hinterliess.

Nr.	D	p	r	d	δ
	mm	mg	mm	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1.	108	0,35	35	99	+ 12,5
2.	„	0,50	33	157	— 44.5
3.*	121	0,59	40	127	— 15,5
4.	„	0,22	33	70	+ 41,5
5.	„	0,38	38	79	+ 32,5
6.	„	0,54	37,5	133	— 21,5
7.	160	0,775	43	144	— 32.5
8.	„	1,00	45	170	— 58,5
9.	„	1,80	51	171	— 59,5
10.	„	0,44	45	75	+ 36,5
11.*	„	0,79	49	113	— 01,5
12.	„	0,30	44	54	+ 57,5
13.	235	1,08	68	80	+ 31,5
14.	„	0,70	52	89	+ 22,5
			Mittel:	111,5	+ 7,04

Man bemerkt, dass bei gleicher Grösse der Wasserschale die berechnete Scheibendicke sich im Allgemeinen um so kleiner herausstellt, je weniger Oel man sich hat ausbreiten lassen. Das ist nach dem Vorbemerkten begreiflich, weil die Ausbreitung bei geringerer Oelmenge nicht hinreichend verlangsamt ist, um eine scharfe Auffassung des Augenblicks der Zerreissung zu gestatten, so dass man den Zerfall zu spät bemerkt, nämlich erst wenn die Tröpfchen bereits über den Ort hinausgefahren sind, den sie bei der Zerreissung einnahmen. Als Mittelwerth für die Dicke der Olivenölscheibe beim Zerreissen ist gefunden:

(111,5 ± 7,04) Milliontel-Millimeter.

Der wahrscheinliche Fehler lässt durch seine verhältnissmässige Kleinheit das Ergebniss zuverlässiger erscheinen, als von vorn herein erwartet wurde, nämlich bis auf den 15. oder 16. Theil des gefundenen Werths. Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung beträgt $\pm 26{,}35\,\mu\mu$. Schliesst man die vier Beobachtungen, welche mit der kleinsten und grössten Wasserschale gemacht wurden, also Nr. 1, 2, 13, 14 als weniger zuverlässig von der Berechnung aus, so erhält man den Werth

$$113{,}6 \pm 9{,}02\,\mu\mu.$$

b) Versuche mit **Rüböl** vom specifischen Gewicht $0{,}916_2$. Auch hier überzeugte ich mich durch eigene Wägungen, dass innerhalb 20 Minuten keine Gewichtsänderung des mit Oel benetzten Drahtes nachweisbar war. (Dagegen erwiesen entsprechende Beobachtungen mit Terpentinöl die schnelle Verdunstung dieses Stoffs.)

Die Buchstaben in der Tabelle sind wie in der vorigen zu verstehen.

Beim Versuch Nr. 6 hatte das Wasser vorher beinahe 2 Stunden frei gestanden; nach dem Zerfall zeigte sich noch ein farbiger Rest in der Mitte.

Nr.	*D*	*p*	*r*	*d*	*δ*
	mm	mg	mm	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1.	121	0,32	40	70	+ 23,6
2.	„	0,558	43	105	— 11,4
3.	„	0,90	45	155	— 61,4
4.	„	0,19	40	43	+ 50,6
5.	„	0,71	55	81	+ 12,6
6.*	„	0,89	53	110	— 16,4
7.	„	0,56	42	110	— 16,4
8.	„	0,46	50	64	+ 29,6
9.	160	0,80	49	116	— 22,4
10.	„	0,48	45	82	+ 11,6
			Mittel:	98,6	± 6,82

Die mittlere Dicke der Rüböllscheibe im Moment des Zerreissens ist also

(93,6 ± 6,82) Milliontel-Millimeter.

Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung beträgt $\pm 21{,}58\ \mu\mu$.

Ein paar Versuche sowohl mit Olivenöl als mit Rüböl mussten von der Berechnung ausgeschlossen werden, weil bei ihnen nach dem Zerreissen grössere stark gefärbte Oelmassen zurückblieben. Hier war also der Zerfall sicher kein gleichmässiger gewesen, so dass auch die Voraussetzung nahe gleicher Dicke der ganzen Scheibe nicht gemacht werden konnte. In diesen ausgeschlossenen Fällen war die angewandte Oelmenge meist etwas zu gross gewesen, so dass die (unter 2. erörterten) Versuchsbedingungen nicht richtig erfüllt waren. Diese von vorn herein verdächtigen Versuche führen auf Dickenwerthe, welche grösser als jeder der in den obigen Tabellen enthaltenen Werthe sind.

6. Die Wirkungsweite der Molekularkräfte. Versteht man unter dem Radius (ϱ) der Wirkungssphäre einer

Molekel diejenige Entfernung, innerhalb deren die von der Molekel ausgehende Wirkung auf andere Molekeln noch merklich ist, so ist ersichtlich, dass alle jene Molekeln einer Flüssigkeit, welche von der Oberfläche derselben um weniger als ϱ abstehen, vom Innern der Flüssigkeit her anders beeinflusst werden müssen als von der anderen Seite. Die Gesammtheit dieser Theilchen bildet die Oberflächenhaut, welche sich in ihrem physikalischen Verhalten von der inneren Flüssigkeit unterscheidet. So lange nun, beim Vorgange der Ausbreitung eines Flüssigkeitstropfens zu einer Scheibe, die Scheibendicke noch grösser als 2ϱ ist, d. h. so lange die Scheibe noch aus **innerer** Flüssigkeit nebst den beiden Oberflächenhäuten besteht, ist kein Grund zum gleichmässigen Zerfall der ganzen Scheibe ersichtlich. Letzterer kann erst dann eintreten, wenn die Dicke $=$ oder $< 2\varrho$ geworden ist. Es darf also behauptet werden, dass die Zerreissungsdicke $d =$ oder $< 2\varrho$ ist. Hiernach ist durch obige Versuche für den Radius der molekularen Wirkungssphäre bei Olivenöl und Rüböl eine untere Grenze gewonnen; es ist $\varrho >$ oder $= {}^1/_2\, d$; am wahrscheinlichsten wohl „Wirkungsweite = halber Zerreissungsdicke." Also

für Olivenöl $\varrho > \frac{1}{2} \cdot 111{,}5\,\mu\mu = 55{,}75\,\mu\mu$
für Rüböl $\varrho \geqq \frac{1}{2} \cdot 93{,}6\,\mu\mu = 46{,}8\,\mu\mu$.

Bekanntlich hat Plateau[1]) auf Grund ähnlicher Ueberlegungen schon vor 30 Jahren einen Grenzwerth für dieselbe Grösse bei Glycerinflüssigkeit abgeleitet. So lange die Seifenblase besteht, muss die Dicke der Flüssigkeitsschicht noch $\geqq 2\varrho$ sein. Nun bestimmte er auf optischem Wege die Dicke der die Seifenblase bildenden Lamelle dicht vor dem Zerreissen und fand sie $= 113{,}5\,\mu\mu$. Also war

$$\varrho \leqq \tfrac{1}{2} \cdot 113{,}5\,\mu\mu = 56{,}75\,\mu\mu.$$

1) Poggendorff Annalen d. Ph. u. Ch. **114.** 1861. S. 604—608.

Dürfte man voraussetzen, was freilich schwerlich gestattet ist, dass ϱ für Glycerinflüssigkeit und für die von mir angewandten Oele denselben Werth hat, so wäre durch Verknüpfung meiner Versuche mit denen Plateau's ϱ zwischen sehr enge Grenzen eingeschlossen, nämlich:

$$56{,}75\ \mu\mu > \varrho > 55{,}75\ \mu\mu \text{ (resp. } 46{,}8\ \mu\mu).$$

Indessen ist jene Voraussetzung wohl unzulässig. Ausserdem dürfen die von mir gewonnenen Zahlen auch keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen. Also darf man wohl nur schliessen, dass die Methode der Oelausbreitung sehr nahe zu demselben Werth für den Radius der molekularen Wirkungssphäre führt wie die Plateau'sche Methode. — Ich habe oben u. A. auch einen Werth für die Zerreissungsdicke der Olivenölscheibe mitgetheilt, welcher sich bei Ausschliessung derjenigen Versuche ergiebt, die in der kleinsten und grössten Wasserschale angestellt waren. Dieser Werth $113{,}6\ \mu\mu$ ist mit dem von Plateau gefundenen Werth der Seifenblasendicke dicht vor dem Zerreissen zufälliger Weise sogar fast identisch.