

Bav. 2469

Bd. 1

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1866. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1866.

In Commission bei G. Franz.

630

Herr Nägeli legt ferner im Anschluss an frühere Mittheilungen einen Aufsatz vor

„über die Theorie der Capillarität“.

In den beiden vorhergehenden Mittheilungen über das Sinken des capillaren Niveau's unter der Luftpumpe wurde gezeigt, dass diese Erscheinung mit der Verdunstung zusammenhängt, dass aber die Spannung der sich bildenden Dämpfe zur Erklärung nicht ausreicht, und dass daher noch andere in der Flüssigkeit befindliche Ursachen aufgesucht werden müssen. Ich will heute noch Einiges betreffend diese innern Ursachen beifügen.

Die Thatsachen, welche die Dampfspannung mehrmals als ungenügend für die Niederdrückung des capillaren Niveau's erscheinen liessen, waren folgende:

1. Das Sinken der Flüssigkeit in der Capillarröhre war unter gewissen Verhältnissen so stark, dass dafür die volle Spannkraft der Dämpfe bei der gegebenen Temperatur erfordert würde, in einigen wenigen Fällen selbst so gross, dass diese volle Spannkraft nicht einmal ganz ausreichte (indem das Niveau noch 10—20 M.M. tiefer stand). Nach eigens dafür angestellten Versuchen mit Oelmanometern entwickelte die Verdunstung über dem Meniscus der nämlichen Capillarröhren bei dem gleichen Barometerstand und der gleichen Temperatur nur $\frac{3}{4}$ der vollen Spannkraft.

2. Als mittelst zweier Oelmanometer, die in verschiedenen Abständen über dem capillaren Niveau angebracht waren, die Kraftlinie dargestellt und bis zur Ordinate des Punktes, der dem herabgedrückten Niveau entsprach und die Grösse der Herabdrückung angab, verlängert wurde, so zeigte sich, dass in mehreren Fällen diese Ordinate um eine beträchtliche Grösse über die Kraftlinie hinausragte.

Diese ausserordentliche, das Maass der Dampfspannung überschreitende Herabdrückung der capillaren Wassersäule trat aber, wie angegeben wurde, nur in besonderen Fällen ein. In andern, ja in den meisten Fällen sank dieselbe nicht einmal so tief, als man nach dem Druck der Dämpfe erwarten sollte. Es wirken also ausser dieser mechanischen Kraft noch innere Ursachen mit, welche dieselbe bald unterstützen, bald theilweise aufheben; oder es ist die Capillarkraft unter verschiedenen Verhältnissen bald grösser, bald kleiner als im normalen Zustande.

Einigen Aufschluss über diese Abweichungen giebt uns die nähere Betrachtung der Umstände, unter denen dieselben erfolgen. Ich habe bereits früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Flüssigkeitssäule in Capillarröhren nicht immer den gleichen Grad der Beweglichkeit zeigt. Namentlich lässt sie, einmal zur Ruhe gekommen, eine gewisse Unbeweglichkeit deutlich wahrnehmen. Das Niveau bleibt dann regungslos, auch wenn die äussern Umstände sich so verändern, dass sie sonst einen andern nicht allzufern liegenden Stand bedingen würden. Die verschiedenen Thatsachen, welche hiefür als Beweis dienen sind folgende:

1. Wenn eine Capillarröhre, in welcher das Wasser die normale Höhe einnimmt, der Verdunstung ausgesetzt ist, so sinkt das Niveau entsprechend dem Verlust, den die Verdunstung verursacht, äusserst langsam bis auf eine gewisse Tiefe und fängt dann mit einem plötzlichen Ruck an zu steigen. Diess beobachtet man sowohl in der gewöhnlichen Atmosphäre, als auch bei dem verminderten Luftdruck und der vermehrten Verdunstung unter der Luftpumpe. Hört die Verdunstung auf, so beharrt das Niveau auf dem erniedrigten Stande, den es erreicht hat.

2. In besonders merkwürdiger Weise tritt diese Erscheinung zuweilen ein, wenn man unter der Luftpumpe das

capillare Niveau auf einen sehr niedern Stand gebracht hat und nun das Pumpen ganz einstellt. Durch die in die Räume der Luftpumpe langsam eindringende Luft vermehrt sich allmählig die Spannung und fängt das Barometer an zu steigen. Trotzdem hebt sich die capillare Wassersäule nicht, wenn sie nämlich vorher durch langsames Pumpen zur Ruhe gekommen ist. Sie sinkt im Gegentheil noch äusserst langsam und zwar genau um so viel, als durch die noch immer lebhaftete Verdunstung weggeführt wird.

Um den Vorgang deutlicher zu machen, will ich aus unsern Versuchen ein bestimmtes Beispiel anführen. In einer Capillarröhre, deren normale Steighöhe 99 M.M. betrug und die mit zwei Manometern versehen war, gieng in Folge des Auspumpens bei $8\frac{1}{2}^{\circ}$ C. das Niveau auf 15 M.M. hinab. Die beiden Oelmanometer¹⁾ standen 104 und 70 M.M. hoch. Nun wurde das Pumpen eingestellt. Während der folgenden 30 Minuten stieg das Barometer von 2 auf 3,5 M.M., die beiden Manometer sanken auf 77 und 49 M.M., und die capillare Wassersäule verkürzte sich von 15 auf 1 M.M. Der Stand des capillaren Niveau's war beim Unterbrechen des Pumpens schon tiefer als er in Folge der aus den Manometerständen berechneten Dampfspannung sein sollte, und er gieng trotzdem, dass diese Dampfspannung in den folgenden 30 Minuten, wie die Manometer anzeigten, sich noch mehr verminderte, noch um 14 M.M. tiefer.

In der gleichen Capillarröhre sank bei einem zweiten Versuch nach dem Unterbrechen des Pumpens in 30 Minuten von 13 auf 3 M.M., während die beiden Manometer von 112 und 79 M.M. auf 77 und 49 M.M. und das Barometer von 2 auf 3 M.M. ging. Bei einem dritten Versuch erniedrigte sich abermals in 30 Minuten das capillare Niveau

1) Vgl. Fig. 3 der Mittheilung vom 21. April.

von 18 auf 1 M.M., indess die beiden Manometer von 112 und 77 M.M. auf 94 und 60 sanken und das Barometer von 1,5 auf 2,5 M.M. stieg. — Ich erwähne noch eines Versuches mit der nämlichen Röhre, der sich auf andere Manometer- und Barometerstände bezieht. Die beiden Manometer zeigten nämlich anfänglich 66 und 38 M.M., das Barometer 5 M.M., erstere gingen während 20 Minuten langem Stehenlassen der Luftpumpe auf 46 und $22\frac{1}{4}$ M.M. hinab, letzteres auf 6 M.M. hinauf. Dabei sank das Niveau von 43 auf 39 M.M.

Zu diesen Beobachtungen bemerke ich noch, dass die capillare Wassersäule nach dem Einstellen des Pumpens sich ziemlich genau um so viel verkürzte, als sie in Capillarröhren von gleicher Weite, die unten verschlossen sind, bei gleicher Temperatur, gleichen Barometer- und Manometerständen und gleichen Längen der Abflussröhren durch Verdunstung verliert. Uebrigens ist, wie sich von selbst versteht, der Verlust anfänglich etwas grösser als später; er vermindert sich mit der Zeitdauer. Diese Verkürzung der Capillarröhre durch Verdunstung unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Sinken, das unter der Luftpumpe, eintritt, sehr auffallend durch seine grosse Langsamkeit, so dass es nicht unmittelbar gesehen, sondern bloss durch Messung gefunden, oder durch Fixiren eines festen Punktes an der Capillarröhre wahrgenommen werden kann. Im günstigsten Falle büsst die capillare Wassersäule von 0,25 M.M. Weite bei $8-9^{\circ}$ C. in einer Minute $\frac{3}{4}-1$ M.M. ein, während das Sinken, welches durch Pumpen veranlasst wird, selbst vor dem Aufhören noch 4—5 M.M. in der Minute und bald nach dem Beginne ebenso viel in einer Secunde beträgt.

3. Statt der eben genannten Erscheinung oder vielmehr abwechselnd mit derselben beobachtet man bei längerem ruhigen Stehenlassen der Luftpumpe eine andere Erscheinung an der gesunkenen Capillarsäule.

Dieselbe bleibt während längerer oder kürzerer Zeit entweder ganz unbeweglich oder sinkt ganz langsam in Folge der Verdunstung; dann geht sie ziemlich rasch eine Strecke weit hinauf. Nach einer Pause, während welcher sie abermals in Ruhe blieb, steigt sie wieder und wiederholt diese periodische Bewegung nach oben noch mehrmals. Während also das Barometer langsam steigt und die Manometer, insofern solche an der Capillarröhre angebracht sind, langsam sinken, nähert sich das Niveau seinem normalen Stand ruckweise mit längern oder kürzern Intervallen. Ein der Abnahme der Dampfspannung entsprechendes langsames und stetiges Steigen wird durchaus nie beobachtet.

Es ist überflüssig, in Einzelheiten einzutreten und besondere Fälle anzuführen, da nach den Verhältnissen die Erscheinungen sich äusserst verschiedenartig gestalten. Bald macht das Niveau wenige und beträchtliche, bald zahlreichere und kleinere Steigbewegungen. Die Temperatur, die Röhrenweite und die raschere oder langsamere Zunahme der Spannung im Innern der Luftpumpe sind die bedingenden Factoren.

4. Bei diesem ruckweisen Steigen der capillaren Säule kommt es ganz gewöhnlich vor, dass die normale Steighöhe zuletzt nicht erreicht wird. Nur wenn durch plötzliches Luft-einlassen der volle Druck der Atmosphäre momentan hergestellt wird, steigt das Niveau auf seinen ursprünglichen Stand. Sonst bleibt es, je nach den Umständen, in geringerer oder grösserer Entfernung unterhalb desselben, und es gewinnt hier einen solchen Grad der Unbeweglichkeit, dass selbst der plötzliche Stoss der eintretenden Atmosphäre es nicht von der Stelle bringt. Ich hebe aus unsern Versuchen folgende Thatsachen heraus.

Das Niveau einer Capillarröhre, deren normale Steighöhe 120 M.M. betrug, war nach dem Sinken wieder auf 110 gestiegen und blieb daselbst stehen. Als das Barometer auf 9 M.M. stand, wurde plötzlich Luft eingelassen; das Ni-

veau rührte sich nicht. Temperatur 4° C. — In einer andern Capillarröhre, deren normale Steighöhe 150 M.M. war, stieg das Niveau, nachdem es bis auf 0 gesunken, auf 110 M.M. Das Eintreten von Luft brachte es auf 120 M.M. Es wurde nun einige Male bis auf einen ziemlich tiefen Barometerstand (etwa 20 M.M.) ausgepumpt, wobei ein Sinken noch nicht eintreten konnte, und dann plötzlich die volle Atmosphäre zugelassen. Das Niveau blieb unbeweglich. Temperatur 15° C. — Eine dritte Capillarröhre mit einer normalen Steighöhe von 163 M.M. wurde bei einem Barometerstand von 4,5 M.M. erst in Wasser getaucht; dasselbe stieg ununterbrochen auf 139 M.M. und blieb hier. Es wurde nun wenig Luft eingelassen, so dass das Barometer auf 90 M.M. stand. Dann wurde die volle Atmosphäre eintreten gelassen, ohne dass das Niveau sich bewegte. Es wurde nun drei Mal die Luftpumpe bis auf etwa 20 M.M. Barometerstand entleert, und dann plötzlich der vollen Atmosphäre Zutritt gestattet. Die beiden ersten Male ohne Erfolg; das dritte Mal stieg das Niveau von 139 auf 157 M.M. Temperatur 5° C.

Der erste Eindruck, den die unter 3 und 4 geschilderte höchst bemerkenswerthe Erscheinung auf den Beobachter macht, ist die, es gebe gewisse Stellen in der Capillarröhre, über welche das Niveau schwer hinweggehe, wo es gleichsam hängen bleibe. Man könnte vermuthen, dass daselbst sich ein mechanisches Hinderniss als kleines Stäubchen befinde, oder dass die Glaswandung durch anhängende (z. B. fettartige) Substanzen eine andere Beschaffenheit habe, oder dass das Lumen eine etwas andere Form zeige und daher einen andern Krümmungshalbmesser des Meniscus bedinge. Allein die beiden ersten Vermuthungen werden desswegen unwahrscheinlich, weil zu unsern Versuchen nur frisch ausgezogene Röhren, welche also glühend gemacht worden, angewendet wurden. Gegen die erste und letzte Vermuthung

spricht ferner der Umstand, dass bei der mikroskopischen Untersuchung weder solche Formverschiedenheiten des Lumens, wie sie vorausgesetzt werden müssten, noch fremde Körper beobachtet wurden.

Geradezu unmöglich werden diese Erklärungen aber durch den Umstand, dass, wenn man mit der gleichen Glasröhre den Versuch wiederholt, die Punkte, wo das Niveau für längere oder kürzere Zeit hängen bleibt, nicht mehr die nämlichen sind, wie früher. Es ergiebt sich bei fortgesetzten Versuchen, dass eigentlich jeder Punkt in einer Capillarröhre die Fähigkeit hat, das Steigen oder Fallen der Wassersäule aufzuhalten, mit andern Worten, dass diese Erscheinung unabhängig von der Form und Beschaffenheit der Röhre sein muss.

Untersucht man ferner Capillarröhren, in denen sich das Niveau an gewissen Stellen sehr unbeweglich gezeigt hat, in denen dasselbe z. B. 30—40 M.M. unter der normalen Steighöhe festgeblieben ist, auf anderm Wege, so ergiebt sich, dass die Wassersäule ihre gewöhnliche und gleichmässige Beweglichkeit besitzt. Bei schwachem Schaukeln in horizontaler Lage bewegt sie sich, einmal in Bewegung gerathen, mit Leichtigkeit hin und her. Eine Neigung von wenigen Graden, somit das Gewicht einer sehr kurzen Wassersäule (auf verticale Erhebung bezogen) genügt dann, um das Niveau über diejenigen Punkte wegzuführen, wo es früher stecken blieb. Es zeigt sich dabei überhaupt, dass alle Querschnitte der Röhre sich rücksichtlich der Widerstände, die sie der Verschiebung der Wassersäule darbieten, gleich verhalten.

Die angeführten Thatsachen beweisen, dass die capillare Flüssigkeitssäule, wenn sie zur Ruhe gelangt ist, eine geringe Beweglichkeit besitzt. Es ist noch zu bemerken, dass diese Eigenschaft um so mehr zunimmt, je enger die Capillarröhre wird; und dass es bei sehr engem Lumen oft eines sehr

bedeutenden Druckes bedarf, um die Flüssigkeitssäule wieder in steigende oder sinkende Bewegung zu setzen.

Ich habe in der ersten Mittheilung (vom 10. März) angegeben, dass in Capillarröhren von 0,002—0,001 M.M. Durchmesser der Wassermeniscus Tage lang einen Druck von 3—4 Atmosphären aushielt, während die Capillarkraft nur $1\frac{1}{2}$ —3 Atmosphären beträgt. Diese Thatsache liess sich aus den gewöhnlichen Capillaritätserscheinungen nicht herleiten. Sie findet ihre Erklärung in der relativen Unbeweglichkeit des capillaren Niveau's. Sie zeigt uns, dass eine Röhre, die bloss $\frac{1}{500}$ M.M. weit ist, schon einen Druck von mehr als einer Atmosphäre über die gewöhnliche Capillarkraft hinaus ertragen kann. Hieraus dürfte wohl der Schluss gezogen werden, dass mit der Abnahme des Röhrendurchmessers die Widerstandsfähigkeit der ruhenden Wassersäule in steigender Progression zunimmt ²⁾.

Die nächste Frage ist nun, wodurch diese Unbeweglichkeit bedingt werde. Zunächst bietet sich die Vermuthung dar, dass es das allgemeine Beharrungsvermögen der Masse sei, unterstützt durch die Reibungswiderstände an der Glas-

2) Zur Feststellung der Zahlenwerthe müsste eine besondere, nur diesen Punkt im Auge haltende Untersuchungsreihe angestellt werden. Die von uns beobachteten Thatsachen wurden nur beiläufig gewonnen. Sie beweisen bloss im Allgemeinen das Vorhandensein der relativen Unbeweglichkeit und ihre Zunahme in den engern Capillarröhren. Was insbesondere die in der Mittheilung vom 10. März erwähnten Versuche betrifft, welche die Kraft der capillaren Anziehung in sehr engen Röhren bestimmen sollten, so bemerke ich, dass es unsere ersten Versuche waren und dass uns damals die eigenthümliche Widerstandsfähigkeit der ruhenden Wassersäule noch unbekannt war. Da der Druck, den der Meniscus aushielt fast ohne Ausnahme die Kraft überstieg, welche aus dem Durchmesser sich ergab, so wurde die Ursache davon in verschiedenen äussern Umständen gesucht, welche sich bei genauerer Prüfung als nicht vorhanden erwiesen haben.

wand. Dem widersprechen aber verschiedene Thatsachen, welche zeigen, dass die eigenthümliche Widerstandsfähigkeit nicht in der ganzen Wassersäule, sondern blos in dem Meniscus ihren Sitz hat. Es sind besonders folgende zwei Thatsachen.

1) Bei den vorhin erwähnten Versuchen, wo Capillarröhren von 0,002 M.M. Weite nicht bloss die dieser Weite entsprechende Capillarkraft von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären, sondern eine Kraft von 3 Atmosphären entwickelten, war die capillare Wassersäule sehr kurz (nicht über 1—2 Zoll lang). Es konnte also die Widerstandsfähigkeit nur in dem Meniscus liegen.

2. Wenn in einer Capillarröhre die Wassersäule unterbrochen ist, so nimmt die Unbeweglichkeit derselben mit der Zahl der Unterbrechungen zu (Experiment von Jamin). Ist sie z. B. in 10 Partieen getrennt, so hat sich ihre Masse und ihre Reibungsfläche nicht verändert; aber statt 2 sind nun 20 Menisken vorhanden. Da alles übrige gleich geblieben ist, so können sie allein die Ursache der grössern Unbeweglichkeit sein.

Die weitere Berücksichtigung der Thatsachen ergibt zugleich, dass die gesteigerte Widerstandsfähigkeit nur dem in Ruhe befindlichen Meniscus zukommt. Alle oben mitgetheilten Beobachtungen bezogen sich auf ruhende capillare Wassersäulen. Der beste Beweis dafür liegt in der Thatsache, dass es einer grössern Kraft bedarf, um eine stillstehende Wassersäule aufwärts oder abwärts zu bewegen, als um einer im Sinken oder Steigen begriffenen die entgegengesetzte Bewegung mitzutheilen.

Den Unterschied zwischen dem in Ruhe und dem in Bewegung befindlichen Meniscus können wir in zwei Momenten suchen, in der äussern Form und in der innern Beschaffenheit. Rücksichtlich der Form lässt sich mit Grund annehmen, dass dieselbe im Zustand der Ruhe und der Be-

wegung nicht die nämliche ist. Wenn der stillstehende Meniscus eine halbkugelige Gestalt hat, so muss der steigende sowie der sinkende sich etwas von derselben nach der Ellipse hin entfernen. Aber welche Verschiedenheiten auch hierin bestehen mögen, so lässt sich doch leicht zeigen, dass sie nicht die Ursachen der ungleichen Beweglichkeit sein können. Die stärkere oder schwächere Krümmung des Meniscus muss die Capillarkraft vermehren oder vermindern. Nun unterscheidet sich aber der ruhende Meniscus von dem in Bewegung befindlichen nicht etwa durch grössere oder geringere Capillarkraft, sondern durch eine grössere Widerstandsfähigkeit sowohl gegen Steigen als gegen Sinken. Mit Rücksicht auf den Druck von oben wirkt er wie eine gesteigerte, mit Rücksicht auf den Druck von unten wie eine geschwächte Capillarkraft. Wenn daher, wie es theoretisch angenommen werden muss, die Menisken der steigenden, der sinkenden und der ruhenden Capillarsäule ungleiche Krümmungen besitzen und demzufolge eine ungleiche Capillarkraft entwickeln, so sind diese Differenzen im Vergleich mit der eigenthümlichen Widerstandsfähigkeit des ruhenden Meniscus gegen jede Bewegung verschwindend klein.

Als Ursache dieser Erscheinung bleibt uns somit bloss die innere Beschaffenheit des Meniscus. Diese kann aber nur in der grössern oder geringern Beweglichkeit der kleinsten Theilchen und in ihrer verschiedenen Anordnung gesucht werden. Es ist nun unzweifelhaft, dass die Wassertheilchen des Meniscus, wenigstens gewisse Partien desselben, mit dem Meniscus selbst aus dem Zustand der Ruhe in den der Bewegung übergehen und gewisse Verschiebungen zeigen, oder dass sie, wenn sie schon in Bewegung waren, ihre Bewegungen vermehren. Zugleich werden auch die gegenseitigen Stellungen und somit der Gesamteffekt der molecularen Kräfte verändert.

Auf befriedigende Weise scheint mir diese Frage nur durch

die Theorie von Clausius über die Natur der Flüssigkeiten³⁾ gelöst werden zu können. Die kleinsten Theilchen oder Molecüle, welche im festen Zustande um eine bestimmte Gleichgewichtslage vibriren, wälzen sich im flüssigen Zustande durch einander, indem sie nicht bloss eine vibrirende, sondern auch eine rotirende und fortschreitende Bewegung zeigen. Die Bewegung ist aber nicht so gross, dass die Molecüle aus einander getrieben werden; dieselben kommen nicht aus den Sphären der gegenseitigen Anziehung heraus, wie das beim Uebergang in den gasförmigen Zustand der Fall ist; in Folge ihrer fortschreitenden Bewegung verändern sie bloss ihre Orientirung und ihre Umgebung.

Wasser und Eis unterscheiden sich also dadurch von einander, dass bei ersterem die Theilchen sich nach allen Richtungen durch einander bewegen, bei letzterem ihre gegenseitige Lage und Orientirung nicht verlassen. Im Wasser selbst muss die Bewegung der Theilchen mit der steigenden Temperatur lebhafter werden.

Es handelt sich nun darum, wie die Bewegungen der Molecüle an der freien Wasseroberfläche sich gestalten. Von den letztern stossen in jedem Zeitmoment manche gegen die freie Fläche, und treten auch mehr oder weniger über dieselbe vor; sie werden aber, abgesehen von denjenigen, die als Gas sich von dem Wasser trennen, durch die Attraction der benachbarten Molecüle wieder in die Masse zurückgezogen. Wenn die glatte Wasserfläche mit hinreichender Vergrösserung beobachtet werden könnte, müsste sie demnach das Ansehen eines wogenden und brandenden Meeres darbieten.

Die Theilchen, welche senkrecht gegen die Oberfläche stossen und wieder zurückkehren, müssen zuerst ihre Be-

3) Pogg. Ann. 1857. X p. 360.

wegung verlangsamen, dann stille stehen und allmählich in eine entgegengesetzte Bewegung übergehen. Für alle übrigen, die unter schiefen Winkeln gegen die Oberfläche treffen, gilt das Nämliche bezüglich der zur Oberfläche rechtwinkligen Componente ihrer Bewegung. Die mittlere Geschwindigkeit aller dieser Molecüle wird also vermindert. Von der Gesammtheit der an der Oberfläche befindlichen Theilchen bewegt sich die eine Hälfte nach aussen, um nächstens wieder umzukehren; die andere Hälfte bewegt sich nach innen, indem sie auf der Rückkehr begriffen ist. Die Molecular-Bewegungen an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit sind also nothwendig weniger lebhaft als im Innern derselben.

In Folge der verminderten Bewegung an der freien Fläche der Flüssigkeit können ihre daselbst befindlichen Theilchen sich mehr, als diess sonst der Fall ist, so anordnen, wie es ihre anziehenden und abstossenden Kräfte verlangen. Sie werden zwar nicht die gegenseitigen Stellungen annehmen, die sie im Eis zeigen. Aber da sich die Molecularkräfte ungehemmter geltend machen können als im Innern der Flüssigkeit, so müssen die Molecüle immerhin das Bestreben zeigen, sich in Schichten anzulagern, welche mit der Oberfläche parallel sind, ein Bestreben, das je nach den Umständen sich in grösserem oder geringerem Grade geltend machen wird. Dadurch wird das Flüssigkeitshäutchen gebildet.

Die Molecüle dieses Häutchens, deren anziehende und abstossende Kräfte mehr in Action treten und eine günstigere, mehr dem Gleichgewichtszustande sich nähernde Anordnung bedingen, müssen auch einer Verschiebung einen grössern Widerstand entgegensetzen als die Molecüle im Innern der Flüssigkeit. Das Häutchen erlangt dadurch eine gewisse Festigkeit, welche mit der Zähigkeit des halbflüssigen Zustandes verglichen werden kann. Sie ist, da die Theilchen ihre Verschiebbarkeit nicht verloren sondern nur vermindert

haben, von der spröden Starrheit des Eises vollkommen verschieden.

Eine ähnliche Veränderung wie an der freien Oberfläche müssen die Molecüle auch da erfahren, wo die Flüssigkeit an einen festen Körper grenzt, den sie benetzt. Die Anziehung der unverrückbaren Theilchen der Wand vermindert die Bewegungen der Flüssigkeitstheilchen und hat das Bestreben, sie in Schichten, die mit der Oberfläche der Wand parallel sind, anzulagern. Es bildet sich also auch hier ein Flüssigkeitshäutchen von zäher Beschaffenheit.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die Flüssigkeitsschicht, welche unmittelbar an den festen Körper, z. B. an die Glaswand anstösst, wegen der grössern Anziehung zwischen Glas und Wasser dichter sei, und dass diese Dichtigkeit mit der Entfernung von der Wand rasch abnehme. Diese Annahme scheint mir aber nicht nothwendig. Das Eis nimmt ein grösseres Volumen ein als das Wasser vor dem Gefrieren⁴⁾ und beweist uns, dass der Uebergang des flüssigen Molecularzustandes zu einer festern Vereinigung nicht nothwendig mit einer Dichtigkeitszunahme verknüpft ist. Dem entsprechend könnten auch die Wassertheilchen in dem Oberflächenhäutchen einen eben so grossen oder selbst einen etwas grössern Raum einnehmen als in der übrigen Flüssigkeit.

4) Um diese Erscheinung zu erklären, kann man sich die Wassertheilchen von länglicher Form vorstellen; wobei ich bemerke, dass wenn ich von Gestalt der Molecüle spreche, ich dabei nicht an ihre Masse, sondern an ihre Wirkungssphäre denke, auf die es auch allein ankommt. Beim Uebergang in den festen Zustand richten sich die länglichen Wassertheilchen gleichsam gegen einander auf, und nehmen somit einen grössern Raum ein, indem gewisse polare Gegensätze wirksam werden, die beim Durcheinanderwälzen im flüssigen Zustande nicht zur Geltung kommen können. Beim Gefrieren hört die fortschreitende Bewegung auf, indem die bewegende Wärme frei wird, und die den Molecülen innewohnenden Kräfte in Aktion treten.

Wenn wir auch dem Flüssigkeitshäutchen nicht sowohl eine grössere Dichtigkeit als vielmehr eine grössere Festigkeit oder Zähigkeit zuschreiben dürfen, so müssen wir doch, da die Bewegung der Theilchen vermindert ist, annehmen, dass bei seiner Bildung Wärme frei werde. Es ist zwar vorauszusehen, dass wegen der ausserordentlichen Dünnhcit des Häutchens die Wärmeentwicklung nur in besonderen Fällen sich kundgebe; und was die freie Oberfläche betrifft, ist mir kein Factum bekannt, welches daraus erklärt werden könnte.

Rücksichtlich der Benetzung fester Oberflächen dürfte folgende Beobachtung ziemlich sicher für das Freiwerden von Wärme sprechen. Wenn man unter der Luftpumpe, nachdem dieselbe bis auf 2 — 4 M.M. Barometerstand entleert wurde, die Capillarröhre eintaucht, so entwickeln sich an der Oberfläche des eingetauchten Stückes, besonders aber an seinem untern Ende Gasblasen, und diese Gasbildung dauert etwa 1 Minute lang an. Es kann diess jedenfalls nicht Luft sein, welche sich von der Oberfläche des Glases ablöst, denn zu den Versuchen wurden immer frisch ausgezogene Röhren angewendet, die also unmittelbar vorher der Glühhitze ausgesetzt gewesen waren und noch keine verdichtete Luftschicht an ihrer Oberfläche haben konnten. Das Wasser war ebenfalls ausgekocht und konnte jedenfalls nur äusserst wenig Luft mehr enthalten, wie sich aus dem Umstande ergab, dass bei dem vorausgehenden Auspumpen sich keine Blasen entwickelten. Diese Gasbildung tritt unter den angeführten Umständen nur bei den tiefsten Barometerständen ein, dann aber immer. Durch die geringe Erwärmung an der Oberfläche des benetzten Glases wird wahrscheinlich einmal ein Rest von Luft frei, der noch in dem Wasser enthalten war, und zugleich Wasserdampf gebildet.

Die Mächtigkeit des oberflächlichen Flüssigkeitshäutchens sammt seiner Festigkeit oder Zähigkeit muss für die näm-

liche Flüssigkeit, z. B. für Wasser, verschieden sein nach der Temperatur, weil mit der Wärme die Bewegung der Molecüle im Allgemeinen zunimmt, — ferner nach der Verdunstung, weil mit der Zunahme der Zahl der sich losreisenden Theilchen auch die Bewegungen in den zurückbleibenden, lebhafter werden müssen, — endlich nach der Gestaltung der Oberfläche, welche jedoch wegen der Kleinheit der Molecüle nur bei Flächen mit äusserst kleinem Krümmungshalbmesser wirksam werden dürfte, und daher bei allen messbaren selbst bei den kleinsten mikroskopischen Krümmungen vernachlässigt werden kann. Die Festigkeit des Oberflächenhäutchens muss auch von dem Umstande abhängen, ob die Flüssigkeit sich in Ruhe oder in Bewegung befindet; sie nimmt um so mehr ab, je stärker die Oberfläche ins Wogen geräth.

Daraus folgt unmittelbar, dass der in Ruhe befindliche Meniscus der Capillarröhre eine geringere Beweglichkeit der Wassersäule bedingt. In einer Röhre ist es nicht die oberflächliche, die Wand berührende Schicht sondern der innerhalb befindliche Flüssigkeitscylinder, welcher strömt. Da nun jene Wandschicht mit dem Häutchen des Meniscus einen geschlossenen Schlauch bildet, so kann die Flüssigkeit nur ins Strömen kommen, wenn der Widerstand dieses Häutchens überwunden wird, d. h. wenn die in relativer Ruhe sich befindenden Theilchen desselben beweglicher werden.

Mit dieser Annahme wären somit alle Thatsachen erklärt, wo der in Ruhe befindliche Meniscus das Beharren in einer andern Steighöhe, sei es einer grössern, sei es einer geringern, bedingt, als es die aus dem Röhrendurchmesser sich ergebende Capillarkraft sammt den übrigen bewegenden Kräften verlangt, während der in Bewegung befindliche Meniscus sich diesem normalen Stande nähert. Ebenso erklärt sich die Thatsache, dass ein mehrfach unterbrochener capillarer Wassercylinder unbeweglicher ist; könnte man den

Molecülen aller seiner Menisken gleichzeitig die gewöhnliche Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen verleihen, so würde er einem Anstoss keinen grössern Widerstand entgegensetzen als eine ununterbrochene Säule.

Mit dieser Annahme wäre ferner die Thatsache erklärt, dass ein in Ruhe befindliches capillares Niveau durch Verdunstung sich allmählich und äusserst langsam erniedrigt, und dadurch von dem Stande, der durch die Capillarkraft bedingt wird, entfernt. Von dem relativ festen Häutchen des Meniscus werden nach einander die Theilchen, die der äussersten Molecularschicht angehören, weggenommen, dann die der folgenden Schicht und sofort. Da das Häutchen aus zahlreichen Molecularschichten besteht, so wird seine Festigkeit durch den Verlust einer einzelnen Schicht nicht beeinträchtigt; im Uebrigen bringt es die Natur der Sache mit sich, dass der Verlust, den das Häutchen auf der äussern Seite erfährt, auf der innern Seite ersetzt wird. Die Verdunstung wirkt somit an dem relativ festen Meniscus in ähnlicher Weise wie an einem Stück Eis, von welchem sie ebenfalls die oberflächlichen Theilchen abreisst.

Die Annahme eines aus relativ unbeweglichen Flüssigkeitstheilchen bestehenden Häutchens erklärt uns auch die Thatsache, dass die Widerstandsfähigkeit der ruhenden capillaren Wassersäule mit der Abnahme des Durchmessers in steigender Progression zunimmt. Wenn das Häutchen des Meniscus in engen und weiten Röhren die gleiche Festigkeit hätte, so dürfte sein Widerstand nur im umgekehrten Verhältniss mit dem Durchmesser sich vergrössern. Denn der Druck oder Zug, der auf die Wassersäule ausgeübt wird, ist proportional dem Quadrat des Durchmessers, und der Widerstand, den der Meniscus bei gleicher innerer Beschaffenheit mit Rücksicht auf seinen Krümmungsradius entgegensetzt, ist umgekehrt proportional der ersten Potenz des Durchmessers. — Die Theorie, dass die Molecüle im flüssigen

Zustände in fortschreitender Bewegung sich befinden, verlangt zugleich, dass wenigstens in engen Röhren ihre Bewegung mit der Abnahme der Röhrenweite sich etwas vermindere; und diese verminderte Bewegung hat dann nothwendig auch ein etwas dickeres und festeres Oberflächenhäutchen zur Folge. ⁵⁾

Es werden also durch die eigenthümliche Beschaffenheit des Flüssigkeitshäutchens verschiedene abweichende Erscheinungen, die auf die Capillarröhren Bezug haben, begreiflich. Indessen bleibt die eine Thatsache noch unerklärt, dass bei raschem Sinken des capillaren Niveaus zuweilen ein bedeutend tieferer Stand erreicht wird, als es die Spannkraft der Dämpfe bedingt. Diese Erscheinung, die in der vorhergehenden Mittheilung erörtert wurde, tritt immer nur bei raschem Pumpen ein, wodurch eine lebhaftere Verdunstung und ein rascheres Sinken herbeigeführt wird. Sie kann, wie ich glaube, nur durch eine bestimmte Theorie über die Capillarkraft befriedigend erklärt werden.

Die Theorie von Laplace, welche die Capillarkraft von dem Moleculardruck an der Oberfläche der Flüssigkeiten und seine relative Grösse von der Gestalt der Oberfläche abhängig macht, erklärt wohl im Grossen und Ganzen die Capillarwirkungen, aber sie reicht für die Modificationen und Abweichungen nicht aus. Sie wäre rathlos gegenüber den vorhin besprochenen Erscheinungen, die sich aus den Bewegungen der Flüssigkeitstheilchen und dem daraus resul-

5) Dieser Einfluss der Abnahme des Lumens muss sich in den Molecularinterstitien der Membranen überaus steigern; und wir begreifen daher den enormen Widerstand, den dieselben im todten Zustande dem Durchgange des Wassers entgegensetzen, während in lebenden Membranen die Bewegung der Flüssigkeit durch die Zellwandungen wohl immer durch besondere Kräfte (neben der diosmotischen Kraft besonders durch elektrische Strömungen) vermittelt wird

tirenden Oberflächenhäutchen einfach nachweisen lassen. Sie könnte ebensowenig Aufschluss geben über die Thatsache, die ich noch zu besprechen habe.

Es scheint mir überhaupt, dass an der Theorie von Laplace zwei verschiedene Seiten, die ziemlich unabhängig von einander sind, unterschieden werden müssen, die physikalische und die mathematische. Die letztere macht die Steighöhe in einer Capillarröhre sowie die übrigen der Messung zugänglichen Capillarerscheinungen abhängig von dem Krümmungshalbmesser der concaven oder convexen Oberflächen. Die Capillarkraft ist gleich der Differenz der Drucke, die sich aus der Gestalt der Oberflächen berechnet. Diese mathematische Grundlage wird jeder physikalischen Theorie über die Capillarität verbleiben; aber sie hat, wie die angeführten Abweichungen beweisen, nur Geltung wenn die Flüssigkeit, namentlich die oberflächliche Schicht derselben, die gleiche physische Beschaffenheit besitzt.

Mit dieser mathematischen Theorie steht die physikalische Theorie des Moleculardruckes von Laplace in keinem nothwendigen Zusammenhang. Die Annahme eines Moleculardruckes an der ganzen Oberfläche, dieselbe mag irgend welche Gestalt besitzen, freis ein oder an andere Körper anstossen, scheint mir schwer zu vereinigen mit der Wirksamkeit der Molecularkräfte, wie sie sich nothwendig gestalten muss. Diese bedingt an einer freien Oberfläche eine Zunahme der Dichtigkeit von aussen nach innen (vorausgesetzt dass die physische Beschaffenheit, nämlich Anordnung und Bewegung der Theilchen überall die nämliche wäre), an der Oberfläche gegen einen benetzten Körper dagegen eine Dichtigkeitszunahme von innen nach aussen (unter der nämlichen Voraussetzung), weil die Anziehung von Flüssigkeit und Wandung grösser ist als zwischen den Flüssigkeitstheilchen selbst. An der freien ebenen Oberfläche können die oberen Schichten bloss durch ihre Schwere auf die unteren drücken; an einer freien concaven Fläche

müssen sie einen Zug nach aussen, an einer freien convexen Fläche einen Druck nach innen ausüben. An der Oberfläche eines benetzten Körpers findet, gleichwie an der freien ebenen Fläche, weder Zug noch Druck statt.

Zu dieser physikalischen Annahme passt die mathematische Theorie von Laplace ebenso gut wie zu dem von ihm supponirten Moleculardruck, welcher an der ebenen Fläche mit einer bestimmten aber unbekannten Grösse wirken, an der convexen Fläche mit der Abnahme des Krümmungshalbmessers grösser, an der concaven mit der stärkern Krümmung kleiner werden soll. Die Rechnung bleibt die gleiche, wenn der Moleculardruck an der freien ebenen und an den benetzten Flächen = Null gesetzt, an der convexen freien Fläche positiv und an der concaven negativ genommen wird, weil die Differenz, um die es sich handelt, dieselbe ist.

Der convexe Meniscus in einer Capillarröhre, welche von der Flüssigkeit nicht benetzt wird, wirkt nach dieser Annahme als Druck und verursacht das Sinken des Quecksilbers in der Glasröhre. Der concave Meniscus in einer benetzten Röhre dagegen wirkt als Zug und hebt die Flüssigkeit empor. In der Glasröhre haben die Wassertheilchen eine grössere Anziehung zu der Wandung als unter sich und steigen an derselben empor. Diese ziehen benachbarte, die Wand nicht unmittelbar berührende nach, die letztern wirken auf noch weiter abstehende und so fort. Von dem Umfange des Meniscus bis zu dessen Centrum hängt ein Wassermolecül am andern; der Meniscus nimmt als Gleichgewichtszustand zwischen den seitlich wirkenden Molecularkräften und der Schwerkraft eine halbkugelige Gestalt an. Die capillare Wassersäule steigt so hoch, bis ihr Gewicht dem Zug der im Meniscus wirkenden Molecularkräfte gleich kommt und zwar ist es, wie leicht einzusehen, nicht die Anziehung von Wasser und Glas, welche die Steig-

höhe bedingt, sondern die Anziehung der Wassertheilchen unter einander.

Das Gewicht der Wassersäule, welche am Meniscus hängt, wirkt rechtwinklig auf dessen Oberfläche; die Anziehungen der Wassermolecüle im Meniscus, welche jenem das Gleichgewicht halten, wirken in den tangentialen Richtungen (in der Fläche des Meniscus). Wenn die Höhe oder das Gewicht der Wassersäule mit g , die Summe der tangentialen Attractionen im Meniscus mit k , die Dicke oder Mächtigkeit der wirksamen Schicht im Meniscus mit m , endlich der Durchmesser der Capillarröhre mit d und die Entfernung zweier ebenen Platten mit e bezeichnet wird, so hat man für die Wirksamkeit des halbkugeligen Meniscus in einer cylindrischen Glasröhre die Formel

$$g = \frac{k \cdot m}{d}$$

und für den halbcylindrischen Meniscus zwischen zwei Glasplatten

$$g = \frac{k \cdot m}{2 \cdot e}$$

d. h. es steht die Steighöhe im umgekehrten Verhältniss zum Durchmesser der Capillarröhren oder zur Entfernung der Platten, und es steigt die Flüssigkeit in cylindrischen Röhren doppelt so hoch als zwischen ebenen Platten.

k drückt in den obigen Formeln die Summe der Flächenkräfte aus. Um eine deutliche Vorstellung von derselben zu erhalten, müsste man die Grösse und Anordnung der Molecüle, sowie die in ihnen wirksamen anziehenden und abstossenden Kräfte kennen. Immerhin ist es klar, dass, solange der Durchmesser der Capillarröhre gegenüber den Moleculargrössen als sehr gross zu betrachten ist (wie diess bei allen Versuchen der Fall), auch nur ein sehr kleiner Bruchtheil der Flächenkräfte als radiale Componente dem Gewicht der Wassersäule das Gleichgewicht hält.

Daraus erklärt sich die sonst unbegreifliche Thatsache, dass die so mächtigen Molecularanziehungen in den Capillarröhren nur eine Wassersäule von verhältnissmässig sehr geringer Höhe zu heben vermögen.

Die Steighöhe in den Capillarröhren ist gleich der radialen Componente, welche die Flächencohäsion im Meniscus zu entwickeln vermag. Sie muss also für die nämliche Röhre um so grösser ausfallen, je fester und dicker das den Meniscus bildende Häutchen in dem Momente ist, in welchem die Steighöhe fixirt wird. Daraus erkläre ich nun die Thatsache, welche noch unerledigt geblieben ist, dass nämlich unter gewissen Umständen das capillare Niveau unter der Luftpumpe tiefer sinkt, als es die Spannkraft der Dämpfe bedingen würde. Das raschere Sinken der Wassersäule in Verbindung mit der rascheren Verdunstung, welche beide Folge von raschem Auspumpen sind, verursacht eine lebhaftere Bewegung der Wasstheilchen im Häutchen des Meniscus, somit eine geringere Festigkeit desselben und in Folge davon eine geringere Steighöhe.

Die verschiedenen Erscheinungen, welche die Capillarröhren unter der Luftpumpe darbieten, würden sich also folgendermassen erklären. Auf die Bewegung der Molecüle, die das Meniskenhäutchen bilden, haben bei gleichen Röhren, gleicher Flüssigkeit und gleicher Temperatur zwei Faktoren Einfluss, nämlich erstens das Steigen und Fallen der Wassersäule und zweitens die Verdunstung. Ersteres wird wenigstens die Wassertheilchen am Rande des Meniscus in lebhaftere Bewegung versetzen; letztere wird überall die Bewegung vermehren. Beide Faktoren können zugleich vorhanden sein, oder es ist nur einer oder auch keiner derselben wirksam. Bei gewöhnlichem Luftdruck und gewöhnlicher Temperatur ist die Verdunstung so gering, dass sie als nicht vorhanden betrachtet werden kann. Wenn ferner die Wassersäule nur um so viel sinkt, als selbst die leb-

hafteste Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur und tiefstem, dem Vacuum fast gleich kommendem Barometerstand wegnimmt, so kann sie als in Ruhe befindlich angesehen werden.

Wenn man eine leere Capillarröhre bei gewöhnlichem Luftdrucke in Wasser taucht, so steigt dasselbe mit grosser Geschwindigkeit darin empor, geht dann allmählich langsamer und kommt zur Ruhe. Es erreicht in Folge dieser Bewegung und der mangelnden Verdunstung die normale Steighöhe. Ist die Bewegung langsamer, was dadurch erreicht wird, dass man das Wasser in einer theilweise gefüllten Röhre zu steigen anfangen lässt, so wird nicht ganz die normale Steighöhe erreicht. Ist die Wassersäule zur Ruhe gekommen, so kann sie, immer bei mangelnder Verdunstung, ziemlich unter oder über der normalen Steighöhe sich behaupten. Findet an dem ruhenden Niveau lebhaftere Verdunstung statt, so kann dasselbe, wenn in Folge davon der Druck durch Dampfspannung nicht geändert wird, ziemlich unter den durch die normale Capillarkraft bedingten Stand hinabgehen, doch nicht ganz auf den tiefen Punkt, auf welchem es sich bei mangelnder Verdunstung zu behaupten vermag. — Wird unter der Luftpumpe durch den gebildeten Wasserdampf das Niveau herabgedrückt, so hat auf den Stand desselben die Bewegung des Sinkens und die Verdunstung Einfluss. Eine gewisse Geschwindigkeit des Sinkens und der Verdunstung entspricht der normalen Capillarkraft und bedingt einen Stand, welcher so viel unter der normalen Steighöhe sich befindet als es durch den Druck der Dampfspannung verlangt wird. Eine geringere Geschwindigkeit des Sinkens und der Verdunstung verursacht einen höhern, und eine grössere Geschwindigkeit einen tiefern Stand.

Damit sind alle Erscheinungen erklärt, die in den frühern Mittheilungen enthalten waren, und alle Unregel-

mässigkeiten, welche beobachtet wurden. Ueberall, wo der Stand des capillaren Niveau's ein anderer ist, als wie er durch die Capillarkraft, das Gewicht der Wassersäule und die Druckdifferenz (auf das capillare Niveau und die äussere Flüssigkeit) verlangt wird, lässt sich die Abweichung herleiten aus den begleitenden Verhältnissen und aus der verändernden Einwirkung, welche dieselben auf die Beschaffenheit des Oberflächenhäutchens ausüben.

Mit dem eigenthümlichen Verhalten des Wassers in Capillarröhren stehen einige andere Erscheinungen im Zusammenhange, wo es in feiner Zertheilung ebenfalls von dem gewöhnlichen Verhalten abweicht, nämlich das Gefrieren und Kochen. Es ist bekannt, dass kleine Wassertröpfchen und Nebelbläschen erst bei sehr tiefen Temperaturen sich in Eis verwandeln. Ebenso kocht das Wasser in Capillarröhren erst bei höhern Temperaturen als in weiten Gefässen. Es zeigt sich also auch rücksichtlich dieser beiden Processe, dass die Molecüle in Wassermassen mit sehr kleinem Durchmesser eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Veränderungen ihrer Anordnung und Bewegung geltend machen als in grössern Räumen.

Im Eis sind die länglichen Wassermolecüle gegen einander aufgerichtet und unbeweglich verbunden. Im Oberflächenhäutchen, das an Luft grenzt oder an einen festen Körper anstösst, liegen sie, mit geringer Bewegung begabt, vorzugsweise in parallelen Schichten mit gleicher Orientirung gegen die Oberfläche. Wie dem übrigens auch sein mag, es ist sicher, dass die Lagerung der Wassertheilchen im Häutchen eine geordnetere ist als im Innern, und dass die Anordnung eine andere ist als im Eis. Ebenso ist es gewiss, dass eine bestimmte Anlagerung für den Uebergang in den Eiszustand, d. h. in eine andere Anlagerung ungünstiger sein muss als die vollkommen ungeordnete Stellung der nach allen Seiten orientirten Theilchen des vollkommen

flüssigen Zustandes. Die Molecularanordnung des Häutchens wird aber um so tiefer sich erstrecken, je kleiner die Wassermasse ist, und daher auch die Eisbildung in ihr um so schwieriger erfolgen.

Beim Gefrieren nimmt ferner das Wasser einen grössern Raum ein. Da nun das Erstarren jedenfalls innerhalb des Oberflächenhäutchens beginnt, so muss letzteres etwas ausgedehnt werden. Es wird dieser Ausdehnung um so kräftiger widerstehen, je dicker und fester es ist und je kleiner sein Krümmungshalbmesser. Es müssen auch aus diesem Grunde kleine Wassermengen schwieriger gefrieren als grosse.

Die Dampfbildung im Innern des Wassers oder das Kochen tritt ein, sobald die fortschreitenden Bewegungen der Theilchen so energisch werden, dass sie die Molecularanziehungen und den äussern Druck auf die ganze Wassermasse zu überwinden vermögen. In einer Capillarröhre erfolgt demgemäss das Kochen um so schwieriger, je enger sie ist. Denn einmal hat der kleine Meniscus ein festeres Häutchen, das überdem auch vermöge seines kleinern Krümmungshalbmessers eine grössere Widerstandsfähigkeit besitzt. Ferner sind die Bewegungen der Wassertheilchen um so langsamer, je kleiner der Raum zwischen dem relativ festen Häutchen der gesammten Oberfläche ist, und es bedarf, um ihnen die zur Dampfbildung erforderliche Geschwindigkeit zu geben, auch einer um so grössern Wärmemenge⁶⁾.

6) Anders verhält es sich mit der Dampfbildung an der Oberfläche, in Folge deren je die äussersten Theilchen weggerissen werden. Zwar muss auch hier die Bewegung der Wassertheilchen ihren Einfluss geltend machen, und es muss daher um so weniger verdunsten, je fester unter übrigens gleichen Umständen das Häutchen ist. Aber dieser Einfluss tritt sehr zurück gegenüber den verschiedenen Molecularwirkungen, welche die Gestaltung der Oberfläche auszuüben vermag. Da die concave Fläche als Zug und die con-

Ich komme nach diesen Auseinandersetzungen noch einmal auf die Frage zurück, mit welcher ich die erste Mittheilung begonnen habe und welche eigentlich die Ver-

vexe als Druck wirkt, so muss jene die Verdunstung befördern, diese sie hemmen. Am leichtesten lässt sich diess an Capillarröhren von verschiedenem Durchmesser nachweisen. Folgende Beobachtungen bei vermindertem und bei gewöhnlichem Luftdruck geben Aufschluss darüber.

Zwei Capillarröhren, A mit einem Durchmesser des Lumens von 0,910 M.M. und B mit einem Durchmesser von 0,384 M.M., wurden mit Wasser gefüllt, unten verschlossen und in den Recipienten der Luftpumpe gebracht. Der Barometerstand war $1-1\frac{1}{2}$ M.M., die Temperatur $7,5^{\circ}$ C. Während 10 Minuten sank das Niveau in A von 4,5 bis auf 7,6 M.M. unter dem obern Ende, in B von 7 bis auf 15 M.M. In A verdunsteten also 3,2 M.M., in B dagegen 8 M.M. Wasser. Es verhalten sich

die Röhrenweiten von B und A wie 1:2,4

die Verdunstungsmengen von B und A wie 2,5:1

Bei einem zweiten Versuch unter der Luftpumpe wurde die Röhre B von 0,384 M.M. Weite mit der Röhre C von 0,120 M.M. Durchmesser verglichen. Barometerstand und Temperatur waren nahezu die nämlichen. Während 10 Minuten sank das Niveau in B von $5\frac{1}{2}$ bis auf $11\frac{1}{2}$ M.M. und in C von 4 bis auf 16 M.M. unter das obere Ende. Die Verdunstung nahm in B somit 6 und in C 12 M.M. Wasser hinweg. Es verhalten sich

die Röhrenweiten von C und B wie 1:3,2

die Verdunstungsmengen von C und B wie 2:1.

Zu einem dritten Versuch wurden zwei unten geschlossene und mit Wasser gefüllte Röhren bei dem gewöhnlichen atmosphärischen Luftdruck der Verdunstung überlassen. Die eine D hatte einen Durchmesser von 2,25 M.M., die andere E von 0,15 M.M. Es sank das Niveau vom 25. März 3 Uhr Nachmittags an

in den ersten	17 Stunden	in D um	1 M.M.,	in E um	1,7 M.M.
in den folgenden	10	„	0,5	„	0,8 „
„	46	„	1,5	„	2 „
„	72	„	2	„	2 „

Es verhalten sich

die Röhrenweiten von E und D wie 1:15

anlassung zu den mitgetheilten Versuchen war, wie hoch überhaupt die Flüssigkeit in engen Capillarröhren steigen könne.

die Verdunstungsmengen v. E u. D in den ersten 17 Stund. wie 1,7 : 1
 „ folgendes 10 „ 1,6 : 1
 „ „ 46 „ 1,3 : 1
 „ „ 72 „ 1 : 1

Das leere Ende über dem Niveau betrug beim Beginne des Versuches in der engen Röhre E nur 1,5 MM., in der weiten D dagegen 3 M.M. Sowie in Folge der Verdunstung dieses Ende länger wurde, verminderte sich die Verdunstungsmenge. Sie betrug in der Stunde

während der ersten 17 Stunden in D	0,100 M.M.	in E	0,059 M.M.
während der folg. 10 „	0,080 „	0,050 „	„
„ 46 „	0,043 „	0,033 „	„
„ 72 „	0,028 „	0,028 „	„

In der engern Röhre fliesst der Wasserdampf langsamer ab; die Atmosphäre ist daselbst feuchter und die Dampfspannung grösser. Dadurch wird früher oder später die Verdampfung ziemlich genau um so viel beschränkt, als sie durch den kleinern Krümmungshalbmesser des Meniscus befördert wird. Nach dreimal 24 Stunden war bei dem genannten Versuche kein Unterschied in der Abnahme der Wassersäule in den beiden Röhren mehr zu beobachten und während 2 Monaten verdunsteten darauf beide Röhren vollkommen gleich viel.

Es möchte vielleicht scheinen, als ob die hier festgestellte Thatsache, dass die Verdunstung mit der Enge der Capillarröhre zunimmt, im Widerspruch stehe mit dem in der Mittheilung vom 10. März aufgestellten Satze, dass die Arbeit des Wassertransportes in einer der dauernden Verdunstung ausgesetzten Capillarröhre von der bei der letzteren verbrauchten Wärme vollbracht werde, und dass in einer engen Röhre mit hohem Stande der Flüssigkeit bei der Verdunstung eines Wassertheilchens eine grössere Wärmemenge verbraucht werde als in einer weiten Röhre mit niederem Wasserstande. Das eine schliesst das andere nicht aus. Die Verdunstung hat in der engen Capillarröhre allerdings eine grössere Arbeit zu leisten, um eine gleiche Menge Wasser in Dampfform wegzuführen; daraus folgt aber nicht, dass sie dem entsprechend auch wirklich weniger wegführe. Das Verhalten der molecularen Spannungen ge-

Fassen wir, entsprechend der oben gemachten Annahme, die Capillarwirkungen als Zug des concaven und Druck des convexen Meniscus auf, so kann das Wasser nur soweit gehoben werden, bis es unter seinem eigenen Gewichte reisst. Dieses Entzweireissen einer Wassersäule ist im Grunde nichts anderes als Dampfbildung in derselben. Denn es kann darunter nur verstanden werden, dass die negative Spannung auf den Grad vermehrt wird, wo die Bewegung der Wassertheilchen kein Hinderniss mehr findet, um in Dampfbildung überzugehen.

In dieser Beziehung ist es übrigens ganz gleichgültig, welcher Theorie der Capillarkraft wir folgen. Denn thatsächlich ist das Wasser im Grunde einer Capillarröhre dem nämlichen Drucke ausgesetzt, wie jede freie Wasserfläche, auf welcher die Atmosphäre lastet. Auf einer Höhe von 10 Metern befindet es sich in der nämlichen Spannung, wie jede freie Wasserfläche unter der vollständig evacuirten Luftpumpe. Steigt das Wasser in einer hinreichend engen Capillarröhre noch höher, so nimmt die positive Spannung mit je 10 Metern Höhe um eine Atmosphäre ab, resp. es vermehrt sich die negative Spannung um ebensoviel.

Das Wasser kann in irgend einer Capillarröhre nur so hoch steigen, bis durch die verminderte positive Spannung Gasbildung und damit eine Unterbrechung der Flüssigkeitssäule eintritt. Es ist also für die vorliegende Frage von Wichtigkeit, wie die übrigen Faktoren auf die Gasbildung einwirken. Die letztere wird, ausser der Temperatur, namentlich auch durch den Umstand bedingt, ob das Wasser absorbirte Gase enthält und ob die Capillarröhren mit einer

stattet, dass am Meniscus der engen Capillarröhre eine viel grössere Wärmemenge zur Verdampfung der Wassertheilchen verbraucht werde als am Meniscus der weiten Röhre oder an der ebenen Wasseroberfläche.

Schicht verdichteter Luft ausgekleidet sind oder nicht. Ist das Wasser nicht vollständig ausgekocht und die Glasröhren nicht frisch gezogen, so scheidet sich in Capillarröhren von 0,1, von 0,01 und selbst von 0,002 M.M. Dicke unter der Luftpumpe Luft aus. Daraus folgt, dass in Röhren, deren geringe Weite ein Steigen auf 10 und mehr Meter bedingen würde, diese Höhe kaum erreicht und jedenfalls nicht überschritten werden kann, wenn Wasser und Röhren nicht vollkommen luftfrei sind. Denn die sich ausscheidende Luft bildet zahlreiche Unterbrechungen und macht dadurch die Flüssigkeitssäule unbeweglich. Wir können also sagen, dass gewöhnliches, absorbirte Gase enthaltendes Wasser in Capillarröhren jedenfalls nicht über 32 Fuss sich erheben kann.

Es fragt sich nun ferner, wie es sich mit luftfreiem Wasser und luftfreien Röhren verhalte, d. h. unter welchen Bedingungen Dampfbildung im Innern des Wassers erfolge. In dieser Beziehung sind zwei Thatsachen von Wichtigkeit, 1. dass ausgekochtes Wasser in weiten Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe und im Vacuum nicht kocht, und 2. dass, wie schon früher bemerkt wurde, das Kochen um so schwieriger erfolgt, je enger die Capillarröhre ist.

Viele Versuche zeigten, dass in frisch gezogenen Capillarröhren die Spannung negativ ⁷⁾ werden kann, ohne dass in dem ausgekochten Wasser Dampfbildung eintritt. In einer Röhre von 0,15 M.M. Weite z. B. steht das Niveau bei einer Temperatur von 6° C. und einem Barometerstand von 4 M.M. Quecksilber noch 200 M.M. hoch. Die negative Spannung unter dem Meniscus ist somit nahezu gleich einer Quecksilbersäule von 11 M.M. Höhe.

7) Die Spannung des Wassers unter dem Vacuum = Null gesetzt.

Auch an weiten Röhren lässt sich diese Beobachtung machen. Es wurde eine 5 M.M. dicke Glasröhre am obern Ende in eine sehr feine Capillarröhre (von etwa 0,001 M.M. Durchmesser), am untern Ende in eine mässig weite Capillarröhre (von 0,36 M.M.) ausgezogen, mit luftfreiem Wasser gefüllt und aufgerichtet mit der Luftpumpe verbunden. Diese konnte auf 5 und 4 M.M. Barometerstand ausgepumpt werden, ohne dass Dampfbildung eintrat. Die Wassersäule wurde durch den Meniscus des obern feinen Endes gehalten. Die Länge derselben in dem weiten Theil und in dem untern capillaren Ende betrug zusammen 450 M.M. Der Meniscus in dem untern capillaren Ende wirkte mit einer Capillarkraft, die einer Wassersäule von 83 M.M. das Gleichgewicht hielt. Es hieng somit an dem obern capillaren Ende eine Wassersäule von 533 M.M. Auf das untere capillare Niveau fand ein Gegendruck von nur 4—5 M.M. Quecksilber, oder von 55—68 M.M. Wasser statt. Die negative Spannung im obern Theil des weiten Röhrenstückes war also gleich dem Zuge einer Säule von 478—465 M.M. Wasser oder von 35—34 M.M. Quecksilber.

Bei einem zweiten gleichen Versuch betrug die Wassersäule im weiten Röhrenstück und im untern capillaren Theil zusammen 585 M.M., und die negative Spannung in dem obersten Theil des erstern war gleich dem Zug einer Säule von etwa 600 M.M. Wasser oder von 44 M.M. Quecksilber.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Cohäsion des luftfreien Wassers bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen (engern und weitem) Röhren viel grösser ist als diejenige, welche sich aus den Versuchen von Gaylussac u. A. mit Metallplatten ergeben haben. Wie gross übrigens die Cohäsion des Wassers im geschlossenen Raume wirklich sei, darüber geben unsere Beobachtungen keinen Aufschluss. Möglicherweise übertrifft sie die angegebenen Werthe um vieles. Vorderhand lässt sich bloss angeben, dass bei ge-

wöhnlicher Temperatur eine luftfreie Wassersäule von 600 M.M. Länge, die über dem Vacuum hängt, noch nicht durch ihr eigenes Gewicht zerrissen wird und nicht in's Kochen geräth.

Die Dampfbildung gestattet also dem ausgekochten Wasser jedenfalls, in capillaren Röhren auf viel grössere Höhe zu steigen als es das luftführende Wasser im Stande ist. Es wäre selbst möglich, dass es dafür überkaup keine Grenze gäbe. Wir wissen, dass das Kochen in Capillarröhren um so schwieriger erfolgt, je enger dieselben sind; aber die genauern Beziehungen zwischen den beiden Erscheinungen sind unbekannt. Dürften wir annehmen, dass die Dampfbildung in dem Maasse gehemmt werde, als der Röhrendurchmesser abnimmt, so könnte das Wasser in Capillarröhren auf jede beliebige Höhe steigen. Doch mag es zweifelhaft erscheinen, ob in Röhren von 0,0001 M.M. Weite, in denen sich das Wasser auf einer Höhe von 300 Meter erhalten sollte, die dadurch bedingte negative Spannung von 30 Atmosphären nicht ein Zerreißen der Wassersäule und Dampfbildung in derselben verursachen würde.

Wenn es sich darum handelt, wie hoch unter übrigens günstigen Verhältnissen das Wasser in den feinsten Capillarröhren emporsteigen könne, so kommt auch der Umstand in Betracht, in welchem Maasse die Beweglichkeit der capillaren Wassersäule in sehr engen Räumen abnehme. Ich habe früher wahrscheinlich zu machen gesucht, dass mit der Abnahme des Röhrendurchmessers die Widerstandsfähigkeit der ruhenden Wassersäule in steigender Progression sich vermehre. Es scheint also, dass die Festigkeit des den Meniscus bildenden Häutchens nicht bloss im umgekehrten Verhältniss zu seinem Krümmungshalbmesser, sondern in erhöhtem Maasse wachse.

Wichtiger aber, da es sich um das Steigen des Wassers handelt, ist der Umstand, dass durch die grossen Reibungs-

widerstände in engen Röhren die Geschwindigkeit sehr vermindert wird. In Folge des langsamern Steigens wird sich daher bald das Häutchen des Meniscus bilden und eine fernere Bewegung ganz unmöglich machen.

Der Versuch bestätigte diese theoretische Folgerung vollkommen. Wenn eine Glasröhre mit Weizenstärkemehl vollgestopft und in Wasser gestellt wird, so steigt dasselbe nur wenige Fuss hoch. Und wenn man die Röhre mit nassem Stärkemehl⁸⁾ füllt und dann in Wasser stellt, so trocknet das Stärkemehl oben in der Röhre aus und bleibt nur wenige Fuss hoch feucht. Die Getreidestärkekörner haben eine ungleiche Grösse und Gestalt. Die grössern sind linsenförmig und bis 0,030 M.M. breit; die kleinern, die viel zahlreicher vorkommen, sind eckig und 0,005—0,008 M.M. gross. Die grössten Capillarräume in wohl gestopftem Getreidestärkemehl sind jedenfalls viel kleiner als 0,003 M.M. Nehmen wir, was gewiss zu hoch gegriffen ist, die grössern Zwischenräume zu 0,002 M.M. an, so würde sich daraus eine Steighöhe von 15 Metern, für die grosse Mehrzahl der Capillarräume aber eine bedeutend grössere Steighöhe ergeben.

Die Glasröhren mögen sich wegen ihrer glatten Wandungen und wegen des gleichmässigen Lumens etwas anders verhalten als die Zwischenräume im Stärkemehl. Allein, wenn Theorie und Erfahrung berücksichtigt werden, so ist es nicht wahrscheinlich, dass in denselben das Wasser auf 30, nicht einmal auf 15 Fuss sich zu erheben vermöge, und zwar bloss wegen der Unbeweglichkeit der capillaren Wassersäule.

8) Es wurde als dünnflüssiger Brei in die Röhre gegeben.