

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.



Band VI. Jahrgang 1876.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1876.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. Beetz legte vor und besprach eine Abhandlung:

„Ueber die Cohäsion von Salzlösungen“
von G. Quincke, correspondirendem Mitgliede
der k. Akademie der Wissenschaften.

§ 1. Die bis jetzt veröffentlichten Bestimmungen über die Cohäsion wässriger Salzlösungen beschränken sich fast ausschliesslich auf Messungen der mittleren Steighöhen h in gläsernen Capillarröhren vom Durchmesser $2r$ und der sogenannten specifischen Cohäsion a^2 , indem

$$rh = a^2 \cos \vartheta = (a^2) \dots\dots\dots 1$$

wo ϑ den sogenannten Randwinkel bezeichnet, den das letzte Element der Flüssigkeits-Oberfläche mit der Röhrenwand einschliesst.

Nennt man σ das specifische Gewicht der Flüssigkeit so ist die Oberflächenspannung oder Capillarconstante der freien (d. h. von Luft oder dem luftleeren Raum begrenzten) Flüssigkeits-Oberfläche

$$a^2 \cdot 1 \cdot \frac{\sigma}{2} = \alpha \dots\dots\dots 2$$

oder also

$$rh \cdot \frac{\sigma}{2} = \alpha \cos \vartheta = (\alpha) \dots\dots\dots 3$$

wo r und h in Millimetern, α in Milligrammen gemessen
1*

ist, und α das von einem Millimeter freier Flüssigkeits-Oberfläche getragene Gewicht bedeutet.

Ferner wird die keineswegs erwiesene Annahme gemacht, dass die wässrige Salzlösung die Röhrenwand benetze, oder der Randwinkel 0 sei. Ist diese Annahme falsch, so wird die spec. Cohäsion zu klein gefunden.

Dasselbe gilt von der wirklichen Cohäsion oder der Capillarconstante α , in dem das Product aus capillarer Steighöhe, Röhrenradius und halbem specifischen Gewicht, wie Gl. 3 zeigt, nur $\alpha \cos \vartheta$ oder wie es im Folgenden bezeichnet werden soll, nur (α) bestimmt.

Viele Beobachter geben das specifische Gewicht der Flüssigkeit nicht an und nur in seltenen Fällen lässt sich dies indirect aus anderen Bemerkungen (z. B. concentrirte Lösung etc.) ergänzen.

Bei einer früheren Untersuchung (Pogg. Ann. 139 p. 80. 1870) hatte ich gefunden, dass bei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind, immer die Flüssigkeit mit der kleinsten Oberflächenspannung α an die freie von Luft begrenzte Oberfläche gehen muss. Fasst man also eine wässrige Salzlösung als ein Gemisch von Wasser und geschmolzenem Salz auf, so würde nach meinen Messungen (Pogg. Ann. 135 p. 621 1868 und 138 p. 151. 1869) Wasser als Flüssigkeit mit der kleinsten Capillarconstante an der Oberfläche der Salzlösungen sich ausbreiten müssen.

Ich habe nun schon vor längerer Zeit sämmtliche mir irgend zugängliche Messungen der Capillarconstanten wässriger Lösungen von Säuren und Salzlösungen seit Newton bis in die neueste Zeit auf dieselben Einheiten, Millimeter und Milligramm, reducirt.

Die Resultate der verschiedenen Beobachter zeigen im allgemeinen Werthe zwischen 7,5 und 8 Mllgr. oder nahezu dieselbe Oberflächenspannung wie reines Wasser.

Wenn auch in vielen Fällen (α) mit dem Salzgehalt zuzunehmen scheint, so sind die Abweichungen für verschiedene Salzlösungen nicht grösser, als die von verschiedenen Beobachtern für reines Wasser gefundenen. Dieselben könnten, abgesehen von den Mängeln der benutzten Beobachtungsmethode, sehr wohl in zufälligen Verunreinigungen oder unvollkommener Benetzung der Capillarröhren ihren Grund haben.

Ich habe daher nach verschiedenen Methoden die spezifische Cohäsion a^2 und die Capillarconstante oder Oberflächenspannung α für eine Reihe von Salzlösungen selbst bestimmt und erlaube mir einen Theil der Resultate dieser Untersuchungen, die mich mehrere Jahre hindurch beschäftigt haben, hier mitzutheilen.

§ 2. Methode der capillaren Steighöhen. Aus einer dickeren möglichst gereinigten Glasröhre wurden vor der Glasbläserlampe Fäden von 0,2 bis 0,5^{mm} innerem Durchmesser gezogen, oben zugeschmolzen und mit dem zugeschmolzenen Ende durch 2 Kautschukringe geschoben, welche das von dem Glasfaden gebildete Capillarrohr auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 300^{mm} Länge und 10^{mm} Breite festhielten. Der Spiegelglasstreifen trug eine eingetätzte Millimetertheilung und wurde gleichzeitig mit dem unteren Ende der Capillarröhre in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Die Höhe h , bis zu welcher letztere sich über die ebene horizontale Flüssigkeits-Oberfläche erhob, sobald das obere zugeschmolzene Ende der Capillarröhre abgeschnitten war, wurde bis auf 0,1^{mm} genau an der vertikal gestellten Millimeterscala mit einem horizontalen Fernrohr oder einer passend gestellten Lupe abgelesen, das Capillarrohr an der Stelle des Flüssigkeits-Meniskus mit dem Glasmesser durchgeschnitten und der grösste und kleinste Durchmesser der Schnittfläche durch ein Mikroskop mit Ocular-Mikrometer bestimmt.

Das letztere hatte 100 Scalentheile, von denen noch Zehntel zu schätzen waren. 1 Scalentheil entsprach $0,00941^{\text{mm}}$. Das halbe Mittel aus den gemessenen Werthen des Röhrendurchmessers wurde als Röhrenradius r in Rechnung gebracht. Das specifische Gewicht bestimmte ich mit einem Senkgläschen, das an einem feinen Platindraht an einer hydrostatischen Wage aufgehangen war.

Die Concentration der Salzlösungen habe ich entweder selbst bestimmt oder aus dem spec. Gewicht nach den Messungen von Gerlach ¹⁾ berechnet, von deren Zuverlässigkeit ich mich mehrfach durch eigene Beobachtungen überzeugt habe.

Die Salzlösungen wurden gewöhnlich 12 bis 36 Stunden nach der Auflösung des Salzes untersucht, welches so rein war, wie ich es mir im Handel verschaffen konnte.

Die im folgenden angegebenen Zahlen sind gewöhnlich das Mittel aus den wenig von einander abweichenden Resultaten dreier Versuchsreihen.

§ 3. Methode der flachen Luftblasen. Vor einem Kathetometer (Pogg. Ann. 105, p. 15 u. Taf. 1, Fig. 4, 5, 11, 12, 1858) mit einem horizontalen Mikroskop von 120^{mm} Object-Abstand befand sich ein von planparallelen Glasplatten gebildeter Glastrog. (Pogg. Ann. 153, p. 181 u. Taf. 1, Fig. 8, 1874). Die vertikale Verschiebung des Mikroskops konnte bis auf $0,001^{\text{mm}}$, die horizontale bis auf $0,05^{\text{mm}}$ genau gemessen werden. Der Glastrog wurde mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, und in diese eine horizontale Glasplatte gehängt. Mit einem rechtwinklig gebogenen reinen Glasfaden von 1 bis 2^{mm} Durchmesser wurde eine flache Luftblase unter die horizontale Deckplatte gebracht, so dass die Contour derselben scharf im Gesichts-

1) G. Th. Gerlach, Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden. Freiberg. 1859.

feld des Mikroskops erschien. Aus den vertikalen Abständen K und x der Kuppe und des Bauches der flachen Luftblase von der horizontalen Deckplatte ergibt sich dann die spezifische Cohäsion a^2 und der spitze Randwinkel Θ unter welchem die Flüssigkeits-Oberfläche die horizontale Glasfläche schneidet.

Für unendlich grosse flache Luftblasen ist nämlich, wie ich Pogg. Ann. 139, 1870, p. 7 nachgewiesen habe:

$$(K-x)^2 = a^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4$$

$$\frac{K}{K-\alpha} \frac{1}{\sqrt{2}} = \cos \frac{\Theta}{2} 5$$

Aus $(K - \kappa)^2$ erhält man durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht die wirkliche Cohäsion oder Oberflächenspannung α der freien Oberfläche der Flüssigkeit unabhängig vom Randwinkel. (vergl. Gl. 2).

Für flache Luftblasen von endlichem Durchmesser $2r$ lässt sich die Theorie bis jetzt nicht vollständig durchführen. Die Erfahrung lehrt aber, dass für diese Luftblasen K und $K-x$ wenig grösser als bei unendlich grossen Blasen ist. Die Differenz beträgt höchstens 0,04 des ganzen Werthes, sobald $2r > 20^{mm}$.

Für viele Bestimmungen kann daher der daraus entspringende Fehler vernachlässigt und K oder $K-x$ als unabhängig vom Durchmesser der Blase angesehen werden. Dies bei meinen früheren Versuchen eingeschlagene Verfahren war um so mehr berechtigt, als der Einfluss anderer Fehlerquellen, besonders zufälliger unvermeidlicher Verunreinigungen viel bedeutender war.

Es lässt sich jedoch auch dieser Mangel in folgender Weise beseitigen:

In reinem Wasser wurden an flachen Luftblasen, deren Durchmesser zwischen 14 und 100^{mm} schwankte, K und $K-x$ bestimmt. Nennt man die für den Durchmesser 100^{mm} gefundenen Werthe von K und $K-x$

K_{∞} und a ,

so lässt sich das Verhältniss

$$u = \frac{K}{K_{\infty}} \quad v = \frac{K-x}{a} \quad 6$$

für jeden Durchmesser $2r$ durch Interpolation bestimmen.

Da nun flache Luftblasen in Wasser und in wässrigen Salzlösungen, wie der Versuch zeigt, sehr nahe dieselbe Gestalt haben, so braucht man die bei einer flachen Luftblase vom Durchmesser $2r$ in wässrigen Salzlösungen beobachteten Werthe von K und $K-x$ nur mit dem für reines Wasser bei demselben Durchmesser gefundenen Verhältniss u resp. v zu dividiren, um die entsprechenden Grössen für eine unendlich grosse Luftblase zu erhalten.

Ein analoges Verfahren wurde bei Alkohol und alkoholischen Salzlösungen benutzt.

Bei den Beobachtungen hatten die flachen Luftblasen in wässrigen Salzlösungen meist einen Durchmesser von etwa 30^{μ} , in alkoholischen Salzlösungen von etwa 20^{μ} . Bei diesen Dimensionen haben K und $K-x$ einen Maximalwerth. Bei kleinen Schwankungen des Durchmessers änderten sich dann diese Grössen am wenigsten.

Die Messungen wurden möglichst bald nach Entstehung der Luftblase angestellt, indem man das Mikroskop des Kathetometers nacheinander einstellte auf die Kuppe, den rechten und linken Bauch, die Kuppe, den rechten und linken Durchschnittspunkt der Meridian-Curve mit der horizontalen Glasplatte, und jedes Mal die Stellung der Kathetometer-Scala ablas. Eine ähnliche Reihe Ablesungen wurde wiederholt, nachdem der grösste Durchmesser $2r$ der flachen Luftblase gemessen war. Aus den 12 Ablesungen, die 2 bis 3 Minuten Zeit in Anspruch nahmen, ergaben sich je 4 Werthe für K und $K-x$, deren Mittelwerth mit Hilfe des Durchmessers $2r$ auf eine unendlich grosse Luftblase in der vorher beschriebenen Weise reducirt wurde.

Mit den so corrigirten Werthen von K und $K-x$ wurde dann aus Gl. 4 und 2 der Werth von α und a^2 berechnet. Die Bestimmungen an verschiedenen flachen Luftblasen zeigten keine grössere Verschiedenheit, als die Bestimmungen aus capillaren Steighöhen nach der ersten Methode.

§ 4. Sowohl die Capillar-Constante α , wie die specifische Cohäsion a^2 nehmen mit sinkender Temperatur zu, und erreichen kurz ehe die Flüssigkeit erstarrt, ihren grössten Werth. Diese Maximalwerthe hätte man eigentlich bei den verschiedenen Salzlösungen zu vergleichen. Ich habe jedoch, um Beschaffung und Uebersichtlichkeit der Apparate nicht zu sehr zu erschweren, vor der Hand darauf verzichten müssen, die Abhängigkeit von der Temperatur genauer zu bestimmen. Alle Messungen beziehen sich auf eine mittlere Temperatur von 15 bis 20°.

In der folgenden Tabelle sind die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate zusammengestellt, zunächst nur für eine Reihe von Chloriden in Wasser gelöst, indem ich die bei andern Salzlösungen erhaltenen Resultate einer späteren Mittheilung vorbehalte.

Die mit S überschriebene Spalte giebt den Salzgehalt, die Gewichtstheile wasserfreien Salzes, welches in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst war.

T a b e l l e I.

No.	S u b s t a n z.	Spec. Gew.	Salzgehalt	Capillarröhren		Flache Luftblasen.		Röhren	Blasen
				Cohäsion	Spec. Cohäsion	Cohäsion	Spec. Cohäsion	Randwinkel	
				(α)	(α')	α	α'	Θ	ϑ
		σ	S	mgr.	□ mm	mgr.	□ mm		
1	Wasser.	1,	0,	7,35	14,70	8,35	16,70	27°14'	28°20'
2	Chlor-Lithium . .	1,0595	11,14	7,798	14,72	8,810	16,96	31°26'	27°46'
	„	1,1233	25,14	8,409	14,97	9,556	17,01	30°48'	28°21'
3	Chlor-Ammonium .	1,0360	13,30	7,643	14,75	8,587	16,58	31°9'	27°7'
	„	1,0758	35,18	8,086	15,03	8,907	16,56	32°43'	24°47'
4	Chlor-Natrium . .	1,0865	13,27	7,724	14,22	8,659	15,94	22°50'	26°53'
	„	1,1543	25,61	8,038	13,93	8,832	15,30	14°51'	24°30'
	„	1,1574	26,22	8,083	13,97	8,892	15,36	31°50'	24°37'
	„	1,2063	37,55	8,418	13,97	9,324	15,46	27°47'	25°28'
5	Chlor-Kalium . .	1,0487	8,03	7,430	14,17	8,335	15,90	24°7'	26°56'
	„	1,0932	16,13	7,667	14,03	8,494	15,54	29°13'	25°29'
	„	1,1471	27,36	7,848	13,69	8,564	14,93	1°50'	23°37'
	„	1,1709	32,83	8,008	13,68	8,756	14,95	13°42'	23°52'

5	Chlor-Magnesium .	1,1385	18,75	8,003
	" .	1,2824	43,37	9,020
6	Chlor-Calcium . .	1,0813	10,33	7,627
	" . .	1,1632	22,01	
	" . .	1,2128	28,20	8,322
	" . .	1,3078	46,62	
	" . .	1,4197	70,61	9,656
7	Chlor-Strontium .	1,0718	7,27	7,484
	" . .	1,1303	15,83	7,613
	" . .	1,2289	29,11	7,893
	" . .	1,3622	49,08	8,422
8	Chlor-Barium . .	1,0620	7,11	7,475
	" . . .	1,1306	15,38	7,674
	" . . .	1,2043	24,76	7,672
	" . . .	1,2501	30,53	7,804

14,05	8,945	15,71	9°7'	26°30'
14,04	10,21	15,93	24°28'	27°56'
14,11	8,456	15,64	26°55'	25°35'
	9,145	15,72	25°6'	
13,72	9,391	15,48	32°55'	27°36'
	9,813	15,00	20°52'	
13,64	10,327	14,55	29°35'	20°44'
13,97	8,357	15,59	28°45'	26°27'
13,47	8,432	14,92	26°22'	25°26'
12,85	8,690	14,14	21°57'	24°43'
12,36	9,236	13,56	19°16'	24°14'
14,07	8,410	15,84	27°36'	27°16'
13,57	8,541	15,11	28°38'	26°4'
12,78	8,716	14,48	32°7'	28°19'
12,49	8,827	14,12	30°50'	27°51'

G. Quincke: Ueber die Cohäsion von Salzlösungen.

Die mit der Methode der Steighöhen in Capillarröhren gefundenen Werthe von (α) und (a^2) sind alle etwa 0,9 der mit flachen Luftblasen gefundenen.

Darnach würde entgegen der gewöhnlichen Annahme Glas von wässrigen Salzlösungen nicht benetzt werden und der Randwinkel etwa 25° statt 0° betragen.

Im Uebrigen zeigen die nach beiden Methoden ausgeführten Messungen eine befriedigende Uebereinstimmung. Bei verschiedenen Lösungen desselben Salzes nimmt die Cohäsion oder Oberflächenspannung α mit der Concentration zu. Die spec. Cohäsion a^2 ändert sich dagegen weit weniger und nimmt im Allgemeinen mit steigender Concentration ab. Eine Ausnahme bilden LiCl NH_4Cl MgCl_2 , wo sogar eine kleine Zunahme mit steigender Concentration bemerkbar ist.

Eine nähere Vergleichung der Werthe von (α) oder α bei verschiedenen Salzlösungen zeigt, dass bei derselben Concentration die Stoffe mit kleinem Aequivalentgewicht einen besonders hohen Werth der Oberflächen-Spannung zeigen. Es wurde die Anzahl y von Salz-Aequivalenten berechnet, die bei gleichem Chlorgehalt, mit 100 Aequivalenten Wasser in der Salzlösung verbunden sind. Die Spannung der freien Oberfläche oder die Cohäsion ist dann nahezu proportional mit y .

Für die Beobachtungen an Capillarröhren ist nahezu
mgr.

$$(\alpha) = 7,35 + 0,1783 y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7a$$

für die Beobachtungen an flachen Luftblasen nahezu
mgr.

$$\alpha = 8,30 + 0,1870 y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7b$$

Die nach beiden Formeln berechneten Werthe finden sich in der folgenden Tabelle mit den beobachteten zusammengestellt.

Tabelle II.

No.	Substanz.	Aeq.	γ	Spec. Gewicht	(α)		α	
					beob.	ber.	beob.	ber.
					mgr.	mgr.	mgr.	mgr.
1.	2 Li Cl	85	2,359	1,0595	7,798	7,770	8,810	8,741
			5,325	1,1233	8,409	8,299	9,556	9,296
2.	2 NH ₄ Cl	107	2,251	1,0360	7,643	7,751	8,587	8,721
			5,917	1,0758	8,086	8,405	8,907	9,407
3.	2 Na Cl	117	2,042	1,0865	7,724	7,714	8,659	8,682
			3,940	1,1543	8,038	8,052	8,832	9,037
			4,033	1,1574	8,083	8,069	8,892	9,054
			5,779	1,2063	8,418	8,380	9,324	9,380
4.	2 K Cl	149	0,970	1,0487	7,430	7,523	8,335	8,481
			1,948	1,0932	7,667	7,697	8,494	8,664
			3,306	1,1471	7,848	7,939	8,564	8,918
			3,966	1,1709	8,008	8,057	8,756	9,042
5.	Mg Cl ₂	95	3,591	1,1385	7,003	7,990	8,945	8,971
			8,307	1,2824	9,020	8,831	10,21	9,853
6.	Ca Cl ₂	111	1,676	1,0813	7,627	7,649	8,456	8,613
			3,570	1,1632			9,145	8,968
			4,573	1,2128	8,322	8,165	9,391	9,155
			7,561	1,3078			9,813	9,714
			11,45	1,4197	9,656	9,391	10,327	10,441
7.	Sr Cl ₂	158,5	0,826	1,0718	7,484	7,497	8,357	8,454
			1,799	1,1303	7,613	7,671	8,432	8,636
			3,306	1,2289	7,893	7,939	8,690	8,918
			5,575	1,3622	8,422	8,344	9,236	9,342
8.	Ba Cl ₂	208	0,615	1,0620	7,475	7,460	8,410	8,415
			1,330	1,1306	7,674	7,587	8,541	8,549
			2,143	1,2043	7,672	7,732	8,716	8,701
			2,642	1,2501	7,804	7,821	8,827	8,794

Abgesehen von Salmiak, wo eine nicht unwahrscheinliche Bildung von Ammoniak und Salzsäure den Unterschied erklären würde, stimmen beobachtete und berechnete Werthe der Cohäsion überein. Die Abweichungen fallen erst bei

Werthe (α) und α oder (a^2) und a^2 theoretisch vollständig erklärt sein.

Jedenfalls folgt aus diesen Versuchen, dass der Randwinkel bei Glas und wässrigen Salzlösungen nicht 0° ist. Es lässt sich diess auch direct nachweisen, wie ich an einer anderen Stelle ausführlicher erörtern werde.

§ 6. Alkoholische Lösungen derselben Salze verhalten sich ähnlich wie wässrige Lösungen, abgesehen von dem Randwinkel, der bei alkoholischen Lösungen 0° ist.

Die Messungen an flachen Luftblasen werden bei den alkoholischen Salzlösungen auch dadurch unsicherer, dass der Alkohol mit grosser Begierde Wasser aus der freien Luft anzieht.

Die Beobachtungsergebnisse sind für Chlorlithium und Chlorcalcium im Folgenden zusammengestellt.

Tabelle III.

No.	Substanz.	Spec. Gewicht.	Salz- gehalt.	Capillarröhren		Flache Luftblasen	
				Cohäsion	Spec. Cohäsion	Cohäsion	Spec. Cohäsion
		σ	S	(α)	(a^2)	α	a^2
1.	Alkohol	0,8064	0.			mgr. 2,389	□mm. 5,924
	Chlor- Lithium	0,8674	8,52	2,491	5,744	2,590	5,971
		0,9210	17,20	2,689	5,840	2,735	5,939
2.	Chlor- Calcium	0,8004	0.	2,295	5,733	2,287	5,712
		0,8537	6,93	2,407	5,639	2,346	5,497
		0,9012	13,93	2,502	5,553	2,464	5,468

Auch hier ändert sich wie bei wässrigen Salzlösungen die spec. Cohäsion nur unbedeutend mit der Concentration.

Dagegen ist wieder die Oberflächenspannung α nahezu proportional mit der Anzahl y von Salz-Aequivalenten, die in 100 Aequivalenten Alkohol gelöst sind. Es ist nämlich (α) und α nahezu gegeben durch

$$\alpha = \text{mgr.} \\ \alpha = 2,336 + 0,1097 y$$

wie die folgende Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werthe zeigt.

Tabelle IV.

No.	Substanz.	Aeq.	y	Spec. Gewicht.	Cohäsion.		
					(α) beob.	α beob.	α ber.
					mgr.	mgr.	mgr.
1.	2 LiCl	85	1,804	0,8674	2,491	2,590	2,534
			3,642	0,9210	2,689	2,735	2,736
2.	CaCl ₂	111	1,124	0,8537	2,407	2,346	2,459
			2,260	0,9012	2,502	2,464	2,584

Das am Schluss von § 4 für wässrige Salzlösungen ausgesprochene Gesetz würde hiernach auch für alkoholische Lösungen gelten.

§ 7. Elastische Nachwirkung bei Flüssigkeiten.

Ausser der oben erwähnten unvollkommenen Benetzung unterscheiden sich die Versuche mit Capillarröhren noch in einem anderen wesentlichen Punkte, von denen über flache Luftblasen.

Schützt man den Meniskus oder die freie Oberfläche im Innern der Capillarröhre vor Verunreinigungen, so bleibt die Steighöhe stundenlang ungeändert, sowohl bei reinem Wasser und Alkohol, als auch bei Lösungen von Salzen in diesen Flüssigkeiten.

Dagegen nimmt die Höhe flacher Luftblasen in diesen Flüssigkeiten mit der Zeit ab, zuerst schnell, dann langsamer, und nähert sich einer gewissen Grösse, die sie nach 20 bis 40 Stunden erreicht.

Es zeigt dies, dass die Cohäsion oder Oberflächenspannung der erwähnten Flüssigkeiten zuerst schnell, dann langsamer abnimmt.

Bei reinem Wasser war

$$0^h \quad 3^h48' \quad 21^h20'$$

nach Entstehung der freien Oberfläche

$$\alpha = 8,445 \quad 8,195 \quad 7,940 \text{ mgr.}$$

Wurde die flache Luftblase statt mit atmosphärischer Luft mit reinem Wasserstoff erzeugt, so war

$$0^h \quad 1^h3' \quad 17^h23' \quad 21^h4'$$

nach Entstehung der freien Oberfläche

$$\alpha = 8,455, \quad 8,420 \quad 7,985 \quad 7,590 \text{ mgr.}$$

Bei reinem Alkohol und atmosphärischer Luft war

$$0^h \quad 0^h14' \quad 1^h44' \quad 2^h30' \quad 5^h51'$$

nach der Entstehung der freien Oberfläche

$$\alpha = 2,329 \quad 2,268 \quad 2,228 \quad 2,222 \quad 2,220 \text{ mgr.}$$

Werden durch Bewegen der Luftblase wieder neue Flüssigkeitstheilchen an die Oberfläche gebracht, so nimmt die Höhe der Luftblase oder die Oberflächenspannung α wieder zu, ohne jedoch den ursprünglichen Maximalwerth wieder zu erreichen. Eine in derselben Flüssigkeit frisch erzeugte flache Luftblase giebt aber sofort nach der Herstellung gemessen, wieder den ursprünglichen Maximalwerth für α .

Bei Salzlösungen ist diese Abnahme der Höhe flacher Luftblasen oder der Spannung der freien Flüssigkeits-Oberfläche noch viel bedeutender. Je nach der Natur der Flüssigkeit sinkt der Werth von α von der Grösse, wie er der frisch gebildeten Oberfläche zukommt (8,4 bis 11^{mm}, je nach der Natur der Salzlösung) im Laufe von 6 bis 70

Stunden nicht nur bis $7,6^{\text{mm}}$, wie er einer reinen lange gebildeten Wasserfläche entsprechen würde, sondern noch bedeutend tiefer bis 7 oder 6^{mm} . Beim Bewegen der Luftblase nimmt er wieder zu, sobald neue Theilchen aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche gelangen. Eine frisch gebildete flache Luftblase giebt wieder den ursprünglichen Maximalwerth für α .

Während also Versuche an Capillarröhren keine merkliche Aenderung der Capillar-Constante α mit der Zeit zeigen, tritt dieselbe in hohem Grade deutlich bei flachen Luftblasen hervor und geht bei den letzteren sogar weiter, als die im Anfang dieser Mittheilung (§ 1) erwähnte Theorie erwarten lässt.

Diese Erscheinungen sind analog denen der elastischen Nachwirkung bei festen Körpern. Eine Flüssigkeit zeigt je nach den Bedingungen, unter denen sie sich befindet und je nach den Kräften, denen sie im Laufe der Zeit unterworfen gewesen ist, ganz verschiedene Eigenschaften — verschiedene Dichtigkeit, verschiedene Cohäsion, verschiedene Beweglichkeit, verschiedene elektromotorische Kraft (vergl. Pogg. Ann. 153 p. 164 1874). Die Abnahme der Oberflächenspannung α mit der Zeit, welche Salzlösungen zeigen, rührt wahrscheinlich von einer sehr dünnen Wasserschicht her, die sich an der freien Oberfläche der Salzlösung ansammelt. Diese Wasserschicht, deren Dicke von der Ordnung des Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist (circa $0,000050^{\text{mm}}$) hat aber ganz verschiedene Eigenschaften, je nachdem sie sich zwischen Luft und Wasser, oder Luft und Salzlösungen, befindet.

Dass bei einem Flüssigkeits-Meniskus in einer Capillarröhre diese Aenderungen weniger deutlich hervortreten, könnte darin seinen Grund haben, dass die von der Glaswand auf die benachbarten Flüssigkeitstheilchen ausgeübten Molecularkräfte eine Concentrationsänderung der Salzlösung

oder eine Dichtigkeitsänderung des Wassers und Alkohols verhindern.

Die Berührungsflächen der Flüssigkeiten mit Luft zeigen hiernach ähnliche Verschiedenheiten, wie die Berührungsflächen mit anderen Flüssigkeiten oder mit festen Körpern, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei den letzteren eine Verdichtung, bei den ersteren eine Verdünnung der Flüssigkeitstheilchen allmählig aufzutreten scheint.

Heidelberg, den 30. December 1875.
