

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND CXIX.

I. *Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers;*  
*von Ludwig Wilhelmy.*

(Vorgetragen in der Sitzung der physik. Gesellschaft vom 24. April 1863).

Die aus dem Nachlaß von Wertheim veröffentlichte Untersuchung desselben über Capillarität <sup>1)</sup> führte zu dem für die Theorie ungemein wichtigen Resultat (welches übrigens durch eine kurze Mittheilung <sup>2)</sup> bereits bei Lebzeiten des Verfassers bekannt geworden war), daß das Volum der an einem festen Körper capillar gehobenen Flüssigkeit nicht der Länge der Contact-Linie zwischen Flüssigkeit und fester Substanz einfach proportional, vielmehr auch von der Gestalt der letzteren, durch welche die Krümmung jener Linie bedingt wird, abhängig sey. —

Wertheim hatte die, pro Längen-Einheit der Contact-Linie gehobene Flüssigkeits-Menge überdies abhängig gefunden von der Oberflächen-Beschaffenheit der Wand, nämlich von dem Grade ihrer Politur, dagegen konnte er einen Einfluß der Substanz der Wand für die Fälle, auf welche sich seine Untersuchung erstreckte (Platin, Kupfer, Messing und Glas), nicht wahrnehmen.

Die Art und Weise, wie Wertheim die Verschiedenheit der pro Längen-Einheit gehobenen Flüssigkeits-Volume

1) *Annales de Ch. et Phys.* T. 63, p. 129.

2) *Comptes rend.* T. 44, p. 1022.

aus der verschiedenen Dicke der auf der Oberfläche der festen Substanz verdichteten und an derselben unverschieblich haftenden Flüssigkeits-Schicht zu erklären versucht, erscheint durchaus unklar und wenig befriedigend, die Thatsache selbst aber höchst interessant und daher eine Bestätigung derselben, womöglich auf einem anderen weniger umständlichen Wege, äußerst wünschenswerth. Ein solcher Weg schien sich durch eine Methode darzubieten, welche das Gewicht der an einem eingetauchten festen Körper capillar gehobenen Flüssigkeit pro Längen-Einheit der Contact-Linie unmittelbar durch Wägungen zu bestimmen gestattet. Man gelangt zu dieser Methode zunächst durch eine einfache Betrachtung, findet aber ihre theoretische Begründung auch ausführlich bei Poisson *Theorie de l'action capillaire* p. 167.

Wird ein, an dem einen Arm einer Wage aufgehängter fester Körper bis zu einer gewissen Tiefe in eine benetzende Flüssigkeit eingetaucht, so verliert er bekanntlich so viel an seinem Gewicht als die Flüssigkeit wiegt, welche er verdrängt; anderseits kommt aber zu seinem, den einen Arm des Hebels belastenden Gewichte noch das des Flüssigkeits-Volums hinzu, welches aus dem allgemeinen Niveau durch capillare Erhebung herausgezogen und nun an der Wand des hebenden Körpers aufgehängt ist.

Nennt man  $P$  das Gewicht des Körpers in Luft,  $II$  das Gewicht, welches ihm das Gleichgewicht hält, wenn er bis zu einem bestimmten Punkte eingetaucht ist, so daß sich der Antheil  $\nu$  seines Gesamt-Volums innerhalb der Flüssigkeit befindet, ferner  $V$  das Gewicht des verdrängten,  $A$  das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeits-Volums, so ist offenbar:  $II = P - V + A$ . Hierin sind  $II$  und  $P$  unmittelbar durch die Wägung gegeben,  $A$  ist  $= \alpha \lambda$ , wenn  $\lambda$  die Länge der Berührungslinie zwischen festem Körper und Flüssigkeit,  $\alpha$  das Gewicht der pro Längen-Einheit der Berührungslinie gehobenen Flüssigkeits-Menge, also diejenige GröÙe auf deren Ermittlung es uns wesentlich ankommt.

$V$  das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit ist  $= \nu s$ , wenn  $s$  das spec. Gewicht der Flüssigkeit, oder vielmehr, wenn man annimmt, daß der feste Körper auf der Flächeneinheit seiner Oberfläche  $o$  einen gewissen Antheil  $\beta$  der Flüssigkeit verdichtet:  $= \nu s - o\beta$ . Daß eine solche Verdichtung der Flüssigkeiten auf den Oberflächen fester Körper erfolgt, nimmt die Poisson'sche Capillaritäts-Theorie bekanntlich an, sie betrachtet diese Verdichtung sogar als wesentlich für den ganzen Vorgang, auch anderweitige Beobachtungen, namentlich auf spec. Gewichtsbestimmungen an Pulvern bezügliche Thatsachen sprechen hierfür. Vielleicht bieten unsere Untersuchungen Gelegenheit, darüber Auskunft zu erhalten, ob eine derartige Verdichtung stattfindet, und welche Werthe dieselbe annimmt, für den Augenblick wollen wir davon absehen und einfach  $V = \nu s$  setzen. Wie man sieht läßt sich eben die Gröfse  $\alpha$  aus obiger Gleichung finden, ausgedrückt in direct durch Beobachtung, d. h. durch Wägung und Messung zu bestimmten Gröfsen:  $\alpha = \frac{H - P + \nu s}{\lambda}$ .

Diese Bestimmung von  $\alpha$ , d. h. von der Gewichts-Menge der an der Contactlinie zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten capillar gehobenen Flüssigkeit, sollte hier zunächst nur zur Prüfung der Wertheim'schen Resultate ausgeführt werden, indessen scheint dieselbe überhaupt wichtig zur Charakteristik der Cohäsions-Verhältnisse verschiedener Flüssigkeiten, zu welchen jene Gröfse  $\alpha$  offenbar in einer gewissen Beziehung steht, die wir hier einer kurzen Erörterung unterziehen wollen.

Da es zunächst nicht unsere Absicht ist ausführlicher auf die Theorie der Capillarität und auf die derselben zu Grunde liegenden Anschauungen einzugehen, so genügt es, daran zu erinnern, daß man nach der jetzt allgemein angenommenen Auffassung die Oberfläche der benetzbaren festen Substanz, an welcher die Flüssigkeit aufsteigt, sich überzogen denkt mit einer mehr oder weniger verdichteten, unverschieblich an derselben haftenden Flüssigkeits-Schicht,

von welcher das capillar gehobene Volum durch den innern Zusammenhang der Flüssigkeits-Theile getragen wird. Die Gröfse der Anziehung, mit welcher jene verdichtete Schicht nach einer der Schwere entgegengesetzten Richtung auf die gehobene Flüssigkeit wirkt, und wodurch sie dem Gewicht der letzteren das Gleichgewicht hält, wird abhängig seyn *erstens*: von der chemischen Natur der Flüssigkeit und von den, durch dieselbe bedingten, die innere Cohäsion der Flüssigkeit vermittelnden Molecular-Kräften; *zweitens*: von dem Grade der Verdichtung jener Schicht; *drittens*: von dem Winkel, unter welchem die gehobene Flüssigkeit in letztere verläuft.

Hiernach leuchtet ein, dafs man das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeits-Volums nicht unmittelbar als Maafs der innern Flüssigkeits-Cohäsion betrachten kann, dagegen wird dasselbe offenbar den Werth der durch die oben erwähnten Verhältnisse mitbestimmten Capillaritäts-Constanten angeben. Diese Constante, welche das capillare Verhalten charakterisirt, zu ermitteln für verschiedene Flüssigkeiten wird also unsere Methode geeignet seyn. Ebenso wie die Cohäsion wird auch sie von der chem. Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängig seyn, insofern auch das Maafs der Verdichtung und die Gröfse des Berührungswinkels durch letztere bedingt ist, jedenfalls mufs aber das Gesetz der Abhängigkeit ein anderes seyn, schon deshalb, weil die Verdichtung und mithin auch jener Winkel zugleich von der Beschaffenheit der verdichtenden festen Substanz abhängig seyn wird, woraus dann zu schliessen ist, dafs die Capillar-Constante für ein und dieselbe Flüssigkeit verschiedene Werthe annehmen kann, je nach der Substanz des festen Körpers, mit welchem dieselbe in Berührung steht, was in Betreff der innern Flüssigkeits-Cohäsion nicht möglich ist.

Aus dieser kurzen Betrachtung ergibt sich, in wie weit es für die wichtige, neuerdings vielfach in den Vordergrund der Wissenschaft getretene Frage nach dem Zusammenhange zwischen chemischer Zusammensetzung und durch dieselbe

bedingten physikalischen Eigenschaften von Interesse seyn kann, unsere Wägungs-Methode zur Vergleichung des capillaren Verhaltens verschiedener chemischer Verbindungen anzuwenden, deren Zusammensetzung in einer bestimmten einfachen Beziehung zu einander steht. Für jetzt benutzen wir dieselbe, wie gesagt, nur zur Beantwortung der durch die Wertheim'sche Arbeit angeregten Fragen. Diese formuliren wir näher wie folgt:

Ist für ein und dieselbe Flüssigkeit bei derselben Temperatur die Menge der, an einer durch dieselbe benetzten festen Wand pro lineare Einheit der Berührungcurve capillar gehobenen Flüssigkeit *caeteris paribus* abhängig von der chemischen Natur der festen Substanz? Ist dieselbe abhängig von der physikalischen Beschaffenheit, in Sonderheit von dem Grade der Politur oder Rauigkeit der Oberfläche dieser letzteren? Endlich: ist sie abhängig von der Krümmung jener Berührungcurve?

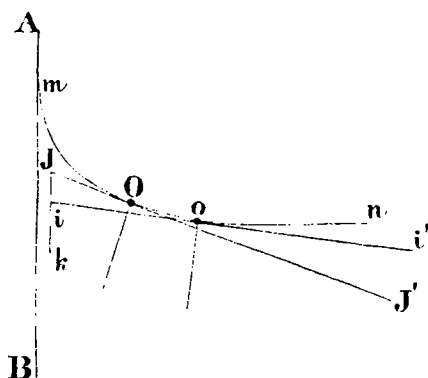
Das Verfahren, welches zur Ermittlung der capillar gehobenen Flüssigkeits-Gewichte angewendet wurde, war nun folgendes:

Auf Platten und Cylindern der anzuwendenden festen Substanzen von genau ermittelten Dimensionen wurden in beliebigen aber ebenfalls genau bestimmten Abständen untereinander möglichst parallele Linien gezogen. Auf diesen Platten oder Cylindern wurden Klemmschrauben oder Ringe, welche durch Reibung hafteten, verschoben, an denen Indices aus Silberdraht befestigt waren, deren Spitzen mit Genauigkeit auf eine der oben erwähnten Linien eingestellt werden konnten. Die so vorbereiteten Platten oder Cylinder, wurden durch eine passende Vorrichtung an der Unterfläche der Schaafe einer zu hydrostatischen Wägungen vorgerichteten, sehr genauen Wage aufgehängt, und zwar waren bei den Platten diese, an den beiden Enden der oberen Kante durch ein eingreifendes Häkchen befestigte Aufhängungsfäden über je eine Rolle an den Enden des tragenden Bügels geschlungen, durch deren Drehungen das entsprechende Platten-Ende nach Bedürfnis gesenkt und ge-

hoben werden konnte, bis eine horizontale Stellung der auf den Platten eingerissenen Striche erreicht war. Fig. 12 auf Tafel II wird genügen eine Vorstellung von dem angewendeten Apparate zu geben. *B* ist der um *o* drehbare Bügel, an dessen Enden die beiden Rollen *r* und *r'* angebracht sind, über welche die Fäden laufen, die an den Häkchen *h* und *h'* die Platte tragen. An *A* sind die beiden Klemmen *k* und *k'*, von denen die eine in Fig. 13 besonders dargestellt ist, angeschraubt und zwar so, daß die obere Spitze des Silberdrahts, welcher als Index dient, genau mit einem der Theilstriche der Platte zusammenfällt.

Da es zunächst auf Ermittlung des Einflusses der Substanz ankam, so wurde mit den Versuchen an Platten aus verschiedenen Substanzen begonnen.

Die Flüssigkeit befand sich in einem Glastrog von 165<sup>mm</sup> Länge, 45<sup>mm</sup> Weite und 30<sup>mm</sup> Höhe. Die Platten wurden bis zu einem der Theilstriche eingetaucht, gewöhnlich wurden 4 Theilstriche zur Beobachtung benutzt. Es kam darauf an, daß der jedesmal gewählte Theilstrich genau in das ebene Niveau der Flüssigkeit fiel. Die oben erwähnten Klemmen mit Silber-Indices dienten dazu um dies zu erreichen; man mußte nämlich die beiden Enden der Platten soweit heben oder senken bis die Spitze jedes der beiden Indices genau mit ihrem Spiegelbild zusammenfiel. Hier entstand aber eine Schwierigkeit durch die Krümmung der Flüssigkeits-Oberfläche in der Nähe der Platte, da doch zugleich der Indexdraht, behufs genauer Einstellung seiner Spitze auf den Strich, der Platte möglichst nahe stehen mußte. Man konnte daher nicht, wie etwa in dem analogen Fall bei der Einstellung einer Spitze auf einem Quecksilber-Niveau, von Oben her beobachten, vielmehr mußte der Index sich unter dem Theilstrich, also auch unter dem Niveau der Flüssigkeit befinden, das Auge mußte dann so gestellt werden, daß es die Index-Spitze, welche ihrem Spiegelbilde bis zum Zusammenfallen genähert war, durch einen die bereits wieder ebengewordene Flüssigkeits-Oberfläche, streifenden Strahl erblickte.



Um sich hierüber klar zu werden, darf man nur die nebenstehende Figur betrachten:

$AB$  sey die in die Flüssigkeit tauchende feste Wand,  $ik$  der Index,  $mn$  die gekrümmte, in das ebene Niveau verlaufende Flüssigkeits-Oberfläche. Der von  $i$  auf einen Punkt  $o$  dieser Oberfläche fallende Lichtstrahl

wird in der Richtung  $oi'$  reflectirt, das von einem in dieser Richtung befindlichen Auge gesehene Spiegelbild von  $i$  fällt mit  $i$  zusammen wenn  $ioi' = 180^\circ$ , d. h. wenn der Strahl auf die Normale in  $o$  senkrecht ist, also die Oberfläche tangirt. Soll nun durch dies Zusammenfallen die Einstellung von  $i$  in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche bedingt werden, so muß sowohl der auffallende als der austretende, in das Auge gelangende Strahl  $oi'$  dies Niveau in möglichster Annäherung streifend berühren, der spiegelnde Punkt  $o$  muß also, wie es unsere Zeichnung angiebt, schon in dem ebenen Theil der Oberfläche liegen, oder doch demselben sehr angenähert seyn. Wird dagegen die Spitze  $J$  in einem Punkte  $O$  gespiegelt, welcher noch dem gekrümmten Theil der Flüssigkeits-Oberfläche angehört und von diesem aus in der Richtung  $OJ'$  reflectirt, so sieht dann zwar auch, wenn  $JOJ' = 180^\circ$  ist, ein unterhalb des Niveaus in  $J'$  stehendes Auge das Spiegelbild von  $J$  mit  $J$  zusammenfallen, aber  $J$  ist nicht, wie es seyn sollte in jenes Niveau, sondern mehr oder weniger oberhalb desselben eingestellt.

Die richtige Einstellung der Index-Spitze in jenes Niveau ist von besonderer Wichtigkeit, jede Abweichung von derselben wird Veranlassung zu einem bedeutenden Fehler;

um diesen zu vermeiden muß also das Auge des Beobachters nach einer die ebene Oberfläche streifenden Linie gerichtet seyn. Anfangs wurde dieser Umstand nicht genügend berücksichtigt, vielmehr das Auge um eine möglichst deutliche Spiegelung zu erhalten, immer etwas zu tief gestellt, dadurch mußte, da nun der eingetauchte Theil  $v$  der Platte immer für größer gehalten wurde, als er in Wirklichkeit war, auch  $\alpha$  durch die Berechnung aus den Beobachtungen zu groß gefunden werden.

Nach Erkenntniß dieses Fehlers wurde die Einstellung immer so bewirkt, daß nur noch das Spiegelbild der äußersten Spitze von  $i$  gesehen werden konnte, daraus folgte, daß die Strahlen  $io$  und  $oi'$  wirklich den ebenen Theil der Oberfläche streiften. Nur die unter Berücksichtigung dieses Umstandes angestellten Beobachtungs-Reihen konnten absolut richtige Werthe für  $\alpha$  geben. Die älteren Beobachtungen, bei denen immer derselbe Fehler der Einstellung begangen war, gaben Resultate, welche zwar mit einem angenähert constanten Fehler behaftet sind, aber doch in ihrer Vergleichung noch Bedeutung und Interesse haben; ich theile daher auch aus diesen, wenn auch nicht die einzelnen Werthe, doch wenigstens die Mittelzahlen mit, um zu zeigen, daß auch für diese, welche alle um nahe gleich viel zu groß ausgefallen seyn müssen, der Gang der Veränderlichkeit ihres Werthes je nach Beschaffenheit der Substanz (ebenso auch später je nach der Beschaffenheit der Gestalt) der festen Wand, derselbe ist wie für die nach dem richtigen Beobachtungs-Verfahren erhaltenen.

Nächst dieser Fehlerquelle, welche aus einer unvollkommenen Einstellung der Indexspitze in das Niveau der Flüssigkeit hervorgeht, (dieselbe ist von um so nachtheiligerem Einflusse, je größer  $\frac{q}{\lambda}$ , wenn  $q$  der Querschnitt,  $\lambda$  der Umfang des eingetauchten Körpers, also bei Platten je größer  $\frac{ld}{2(l+d)}$  wenn  $l$  die Länge,  $d$  die Dicke der Platte, oder, da  $d$  gegen  $l$  sehr klein ist, je größer  $d$ ) ist eine andere



zu erwähnen, welche ihren Grund hat in der Ungenauigkeit der Wägungen, d. h. der Aequilibrirung eingetauchter Platten durch der andern Schaale aufgelegte Gewichte. Eine eigentliche Wägung ist nämlich in diesem Falle nicht möglich, da das Herausziehen oder Einsenken der Platte bei gestörtem Gleichgewicht durch den Widerstand, welcher aus der Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche hervorgeht, oder wenn man lieber will, durch die innere Flüssigkeits-Reibung verhindert wird. Man konnte indessen bei der von mir angewendeten Wage eine Tendenz zum Ausschlagen der Zunge nach der einen oder andern Seite noch mit Leichtigkeit wahrnehmen, wenn das Uebergewicht 2 Mgr. betrug. Da nun das gefundene Gewicht durch  $\lambda$  (in unserem Fall fast  $\approx 200^{\text{mm}}$ ) dividirt wurde, um  $\alpha$  zu finden, so entsteht hierdurch in dem Werth von  $\alpha$ , der in Mgr. ausgedrückt angegeben wird, höchstens eine Unsicherheit von 0,01. Bei Anwendung der später zu erwähnenden Cylinder ging übrigens die zu erreichende Genauigkeit der Wägung viel weiter und zwar um so mehr, je kleiner der Radius desselben war. Diese Fehlerquelle ist daher gegen die vorerwähnte aus der Einstellung der Spitze ins Niveau als verschwindend zu betrachten.

Die Einstellung der Index-Spitze auf den Strich der Platte kann natürlich mit großer Schärfe ausgeführt werden; hierbei aber, so wie bei Beobachtung der Verrückung der Zunge an der Wage nach der einen oder nach der andern Seite, kann man sich mit Vortheil einer Lupe bedienen.

Zunächst kam es nun darauf an, die Brauchbarkeit der Methode dadurch zu prüfen, daß für einige bekannte Fälle die Werthe der gesuchten Constanten bestimmt, und mit den von andern Beobachtern gefundenen verglichen wurden. Zu dem Ende wurden Beobachtungen mit einer in der erwähnten Weise getheilten Glasplatte zuerst in Wasser, dann in Alkohol angestellt; die erhaltenen Werthe wurden unter Berücksichtigung der verschiedenen Bedeutung der Constanten mit den von Gay-Lussac und von Hagen

mitgetheilten Zahlen verglichen. Für *Wasser*, dessen Oberfläche stets erneuert wurde, ergab sich mir als Mittel aus einer längeren Beobachtungs-Reihe  $\alpha = 7,945$ , aus Gay-Lussac's Resultaten leitet Poisson für seine Constante  $a^2$ , welche gleich unserem  $2\alpha$ , ab:  $a^2 = 15,1299$  also  $\alpha = 7,565$ . Hagen fand, indem er die Pariser-Linie zur Einheit nahm, für seine Constante  $m$ , welche die analoge Bedeutung hat wie unser  $\alpha$ , im Maximum 1,485, hieraus durch Reduction auf Millimeter  $\alpha = 7,558$ . Ebenso erhielt ich für Alkohol als Mittel aus 20 Ablesungen, die in Folge des oben erwähnten Fehlers bei der Einstellung ebenso wie die zuvor angeführten mit *Wasser*, einen etwas zu großen Werth geben mußten,  $\alpha = 2,9716$ . Nach Gay-Lussac's Versuchen ist, wie Poisson angiebt,  $a = 2,4655$ , also  $\frac{a^2}{2} = \alpha = 3,0393$ , Hagen dagegen findet  $m = 0,573$  und daraus folgt:  $\alpha = 2,9163$ .

Nach diesen Ergebnissen durfte man sich von der neuen Methode allerdings brauchbare Resultate versprechen; zur Anstellung vergleichender Versuche, welche den Einfluß der Verschiedenheit der Substanz und der Gestalt nachweisen sollten, schien aber *Wasser*, theils wegen der von Hagen und Anderen beobachteten Veränderlichkeit der Oberfläche die auch in unseren Bestimmungen wiederzuerkennen war, theils wegen der Schwierigkeit der Benetzung nicht anwendbar; viel geeigneter zeigte sich Alkohol, bei welchem beide nachtheilige Umstände sehr wenig hervortreten. Eine vollständige Benetzung, welche bei *Wasser* immer nur nach sorgfältiger und mühsamer Reinigung der Platten erreicht wird, trat bei diesem immer ein, sobald nur die Platten durch vorgängiges Abspülen mit Alkohol von anhaftenden Staubtheilchen u. dergl. gereinigt waren. Anfangs wurde der als absoluter im Handel vorkommende, immer noch etwas wasserhaltige Alkohol angewendet, später wurde durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk wasserfreier Alkohol dargestellt, welcher sich indess im Verlauf der Untersuchung, bald wieder durch Wasseranzie-

hung ein wenig veränderte. Vor jeder Beobachtungs-Reihe wurde das spec. Gewicht neu bestimmt und der gefundene Werth bei der Berechnung von  $\alpha$  benutzt.

Die angewendeten Platten waren folgende (ihre Dimensionen hatte mein Freund Quincke die Gefälligkeit mit dem von ihm in Pogg. Ann. Bd. 105, S. 12 beschriebenen Kathetometer für mich zu bestimmen):

*Platte I. Spiegelglas.* Länge  $l = 94,844^{\text{mm}}$ , Dicke  $d = 1,6475^{\text{mm}}$ .

Mittler Abstand des unteren Plattenrandes

von Strich 1  $= 10,1915^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,2195^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,1355^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 25,3475^{\text{mm}}$

*Platte II. Spiegelglas.*  $l = 95,65^{\text{mm}}$   $d = 1,682^{\text{mm}}$ .

Mittler Abstand des unteren Randes

von Strich 1  $= 10,479^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,456^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,521^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 25,462^{\text{mm}}$

*Platte III. Messing.*  $l = 95^{\text{mm}}$ ,  $d = 2,018^{\text{mm}}$

Mittler Abstand des unteren Randes

von Strich 1  $= 10,094^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,123^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,096^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 24,976^{\text{mm}}$

*Platte IV. Silber.* (99 procentig)  $l = 100,875$   $d = 1,6272^{\text{mm}}$ .

Mittlerer Abstand des unteren Randes

von Strich 1  $= 10,122^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,123^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,144^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 25,090^{\text{mm}}$

*Platte V. Aluminium.*  $l = 100,6375^{\text{mm}}$   $d = 1,557^{\text{mm}}$ .

Abstand des unteren Randes

von Strich 1 =  $10,095^{\text{mm}}$

von Strich 2 =  $15,102^{\text{mm}}$

von Strich 3 =  $20,106^{\text{mm}}$

von Strich 4 =  $24,974^{\text{mm}}$

*Platte VI. Zink.*  $l = 95,1125$   $d = 1,692^{\text{mm}}$ .

Abstand des unteren Randes

von Strich 1 =  $9,9935^{\text{mm}}$

von Strich 2 =  $15,050^{\text{mm}}$

von Strich 3 =  $20,090^{\text{mm}}$

von Strich 4 =  $25,100^{\text{mm}}$

Die vier Metallplatten waren von Hr. Mechanikus Sauerwald angefertigt, hatten möglichst genau parallele Flächen und waren glatt abgerieben aber nicht polirt.

Bei den Beobachtungen wurde im Allgemeinen so verfahren, daß zuerst das Gewicht der Platte, nebst den auf Theilstrich 1 eingestellten Klemmen, in Luft bestimmt, dann Alkohol in den Glastrog gegossen und nun die Aufhängung der Platte durch die obenerwähnten Rollen am Ende des Bügels, der an der Unterseite der Wageschaale angebracht war, so regulirt wurden, daß die äußersten Spitzen beider Indices eben mit ihren Spiegelbildern zusammenfielen. Dann wurde die Wage ins Gleichgewicht gebracht, das erforderliche Gewicht notirt, darauf die Platte herausgenommen, die Indices auf Strich 2 eingestellt, Alkohol nachgegossen, um die Oberfläche immer zu erneuern, und wieder die Aufhängung der Platte bis zur geforderten, auf die erwähnte Weise erkennbaren, Stellung der Indexspitzen geändert. In gleicher Weise wurde dann auch bei Strich 3 und 4 verfahren.

In einigen Fällen fing man die Beobachtungsreihe mit dem obersten Strich, also mit 4 an und nahm dann Alkohol mit einem kleinen Glasheber heraus um das Niveau zu erniedrigen, namentlich geschah dies bei den später zu erwähnenden Cylindern, deren Aufhängung unveränderlich war und nicht durch Rollen regulirt werden konnte, doch

zeigte sich dieß minder zweckmäfsig, da der Alkohol dabei durch Wasser-Anziehung schneller verändert wurde.

Zur Berechnung der Capillaritätsconstanten  $\alpha$  im oben angeführten Sinne, wonach dieselbe das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeitsvolums pro Millimeter der Berührungslinie zwischen festem Körper und Flüssigkeit in Milligrammen ausdrückt, erhält man dann folgenden Ausdruck:  $II = P + 2(l + d)\alpha - ldhs - k$ , worin  $k$  Gewichtsverlust der beiden Klemmen in der angewendeten Flüssigkeit,  $l$  Länge,  $d$  Dicke der Platte,  $h$  Höhe des eingetauchten Plattenstückes und daraus:

$$\alpha = \frac{II - P + k + ldhs}{2(l + d)}$$

Hierbei ist angenommen, dafs die Capillar-Erhebung an der ganzen Oberfläche der Platte denselben Werth erhält, wovon freilich an den Kanten nicht unerheblich abgewichen wird. Bei der sehr bedeutenden Länge der Platten wird es indessen gestattet seyn, diese Abweichung zu vernachlässigen.

Indem ich mich nun zur Mittheilung der Beobachtungsergebnisse wende, will ich zuerst in Reihe I. die Mittel aus den älteren Beobachtungen, bei denen das Auge nicht genau in das Niveau der Flüssigkeits-Oberfläche gestellt wurde, anführen und zwar so, dafs ich für die Platten aus verschiedenen Substanzen, welche sämmtlich mit glatter Oberfläche angewendet wurden, die Werthe von  $\alpha$  angebe, und zwar zuerst so wie sie bei der Einstellung für die einzelnen Striche gefunden wurden, sodann die Mittel aus sämmtlichen verschiedenen Einstellungen. Das specifische Gewicht des für diese Versuche angewendeten Alkohols schwankte von 0,794 bis 0,809 bei 15°, ohne dafs sich den Dichtigkeits-Unterschieden entsprechende constante Verschiedenheiten im Werth der Capillarconstanten hätten nachweisen lassen.

Die für  $\alpha$  gefundenen Mittelwerthe waren folgende:

## Beobachtungsreihe I.

	Glas- platte I.	Messing- platte	Silber- platte	Zink- platte	Aluminium- platte
bei Strich 1	2,9671	2,8727	2,8092	2,7858	2,5391
bei Strich 2	3,1015	3,0855	2,8921	2,6972	2,6059
bei Strich 3	3,0321	3,1831	3,0367	2,7964	2,6626
bei Strich 4	3,1339	3,2546	3,1399	2,8457	2,6415
Allgem. Mittel	3,0587	3,0740	2,9695	2,7813	2,6123

Bevor ich an diese Zahlen weitere Bemerkungen knüpfte, lasse ich die Werthe der Beobachtungsreihe II. folgen, welche bei möglichst sorgfältiger Einstellung des Auges in das jedesmalige Niveau der Oberfläche für die verschiedenen Platten und für die verschiedenen Striche derselben Platte erhalten wurden, und zwar gebe ich hier die einzelnen Beobachtungsergebnisse, damit man sehe, wie weit die verschiedenen Beobachtungsreihen mit einander übereinstimmen. Dieser Zusammenstellung der durch Rechnung abgeleiteten Werthe von  $\alpha$  schicke ich überdies noch das unmittelbar durch Beobachtung gefundene Detail einiger Versuche voraus, bei denen die Glasplatte II. benutzt wurde, um durch diesen willkürlich herausgegriffenen Fall zu zeigen, wie groß etwa die Abweichungen der durch die einzelnen Wägungen erhaltenen Zahlen waren.

Beobachtungen vom 14. März mit Glasplatte II.

$s = 0,79307$  bei  $18^{\circ},2$ .

$P = 38,016$   $k = 0,6276$ .

		Beob. 1.	Beob. 2.
Eingetaucht bis No. 1	$II = 36,536$	36,537	
	No. 2 $II = 35,934$	35,926	
	No. 3 $II = 35,290$	35,290	
	No. 4 $II = 34,667$	34,669	

Beobachtungen vom 15. März mit Glasplatte II.

$s = 0,79279$  bei  $19^{\circ}$ .

$P = 38,050$  (bei etwas veränderter Aufhängung)

$k = 0,6273$

		Beob. 1.	Beob. 2.
Eingetaucht bis Strich 1	$II = 36,559$	36,557	
bis Strich 2	$II = 35,948$	35,948	
bis Strich 3	$II = 35,316$	35,317	
bis Strich 4	$II = 34,684$	34,687	

Hierauf lasse ich die Uebersicht aller aus den Beobachtungs-Resultaten der Reihen II. berechneten Werthe von  $\alpha$  folgen:

Beobachtungsreihe II. Temperatur der Flüssigkeit 17 bis 19°).  
Der bei diesen Beobachtungen angewendete Alkohol war immer wasserfrei (spec. Gew. 0,793 bei 17°,5) oder doch nur wenig durch Wasser-Anziehung während des Versuchs verändert.

Strich	Glasplatte	Silberplatte	Messingplatte	Zinkplatte	Aluminiumplatte
1	2,4226	2,7399	2,5547	2,4493	2,4175
	2,4226	2,5936	2,4568	2,4234	2,3685
	2,4391	2,6751	2,6248	2,3537	2,3862
	2,4288	2,6751	2,6042	2,3124	2,3862
	2,4241	2,6709	2,5601	2,3847	2,3862
	2,4274				2,3889
2	2,5927	2,7444	2,7010	2,5019	2,4272
	2,5516	2,6761	2,6701	2,4348	2,4420
	2,5567	2,6761	2,6866	2,3351	2,5045
	2,5515	2,6804	2,6357	2,3558	2,4165
	2,5515	2,6944	2,6734	2,4069	2,3920
	2,5608				2,4451
3	2,6346	2,7614	2,6341	2,6218	2,4361
	2,6346	2,6980	2,7371	2,5701	2,4508
	2,5567	2,6209	2,6727	2,4095	2,4067
	2,5927	2,6209	2,6320	2,4818	2,3871
	2,5972	2,6753	2,6690	2,5208	2,3969
	2,6032				2,4155
4	2,5911	2,8965	2,8237	2,4632	2,5085
	2,6014	2,8477	2,7979	2,5459	2,4596
	2,6400	2,7331	2,7928	2,4844	2,5090
	2,6142	2,7331	2,8134	2,4689	2,4845
	2,6297	2,8026	2,8069	2,4906	2,4356
	2,6153				2,4794
Mittel	2,5517	2,7108	2,6774	2,4508	2,4322

Betrachten wir zunächst nur die allgemeinen Mittel, so ergibt sich aus diesen, daß die Capillar-Constante des Alkohols den größten Werth hat für *Silber*, einen jenem ersteren sehr nahe gleichkommenden für *Messing*, daß aber dieser Werth abnehmend kleiner wird für Glas, für Zink und für Aluminium. Ein ähnliches Resultat ergaben die

minder genauen Beobachtungen der ersten Reihe, nur erhielt hier Glas eine etwas andere Stellung. Dabei ist aber zu bemerken, daß mit Glas die ersten, mithin unvollkommensten Beobachtungen, überdies nur 2 Reihen, angestellt wurden, ferner daß gerade bei jenen der noch etwas wasserhaltige käufliche Alkohol benutzt wurde.

Außerdem zeigt sich aber noch in auffallender Weise, daß die Capillar-Constante der einzelnen Platten fast immer zunehmend größere Werthe annimmt, wenn sie aus Beobachtungen an höher gelegenen Strichen berechnet wird. Selbstverständlich dürfte dies nicht der Fall seyn; ein solches Vorkommen weist also darauf hin, daß bei unserer Berechnung noch eine Berichtigung angebracht werden muß, um die Constanz der Werthe von  $\alpha$  für alle Plattenstriche zu erreichen. Welcher Art diese Berichtigung seyn wird, darauf wurde schon Oben hingedeutet. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß auf der Platten-Oberfläche eine Flüssigkeitsschicht verdichtet wird; diese kann ein wahrnehmbares Gewicht besitzen, letzteres muß dann von dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit in Abzug gebracht werden. Ist  $\beta$  das auf der Oberflächen-Einheit verdichtete Flüssigkeitsgewicht, so wird  $2(l+d)h\beta$  von  $vs$  abzuziehen seyn um den wahren Gewichtsverlust  $V$  der Platte zu finden.

Anderseits kann man aber auch die Unterschiede der aus den Ablesungen an Strich 1 und an Strich 4 erhaltenen Werthe für die Größe  $\alpha$  benutzen, um das Gewicht der auf der Flächen-Einheit der verschiedenen Platten verdichteten Flüssigkeit zu berechnen. Es wird nämlich unsere obige Formel unter Berücksichtigung dieser Oberflächen-Verdichtung:

$$2) \quad II = P + 2(l+d)(\alpha' + h\beta) - l d h s - k$$

$$\text{also für Strich 1} \quad \alpha' + h\beta = \frac{II - P + l d h s + k}{2(l+d)}$$

$$\text{für Strich 4} \quad \alpha' + h'\beta = \frac{II' - P + l d h' s + k}{2(l+d)}$$

$$\text{Daraus:} \quad \beta = \frac{l d s (h - h') + II - II'}{2(l+d)(h - h')}.$$



Benutzt man zu dieser Berechnung die sämmtlichen Beobachtungen aller Reihen, so erhält man folgende Mittelzahlen für  $\beta$  — denen indessen, weil die aus den einzelnen Reihen sich ergebenden Werthe bisweilen ziemlich grofse Unterschiede zeigen, nur geringes Vertrauen zu schenken ist.

Die auf 1 □ Millimeter einer Platte verdichtete Gewichtsmenge Alkohol in Milligrammen ausgedrückt, ist bei der Temperatur unserer Versuche ( $17^{\circ} - 19^{\circ}$ )

Für Glas	$\beta = 0,0125932$
für Silber	$\beta = 0,0151214$
für Messing	$\beta = 0,0232646$
für Zink	$\beta = 0,007089$
für Aluminium	$\beta = 0,0071589.$

Diese Zahlen können nun wieder benutzt werden, um aus den mit  $\alpha$  bezeichneten, noch mit einem Fehler behafteten Werthen nach der Gleichung:  $\alpha' = \alpha - h\beta$ , worin  $h$  der Abstand irgend eines Strichs vom unteren Plattenrand, den wahren Werth  $\alpha'$  des Capillaritätscoëfficienten, der für jeden Strich derselbe seyn mufs, zu berechnen. Auf diese Weise sind folgende berichtigte Zahlen für die  $\alpha'$  der verschiedenen Platten gefunden:

*Für Glas*

bei Strich 1.	$\alpha' = 2,2954$
bei Strich 2.	$\alpha' = 2,3662$
bei Strich 3.	$\alpha' = 2,3438$
bei Strich 4.	$\alpha' = 2,2947.$
Mittel:	$\alpha' = 2,3250.$

*Für Silber*

bei Strich 1.	$\alpha' = 2,5178$
bei Strich 2.	$\alpha' = 2,4657$
bei Strich 3.	$\alpha' = 2,3707$
bei Strich 4.	$\alpha' = 2,4232.$
Mittel:	$\alpha' = 2,4444.$

*Für Zink*

bei Strich 1.	$\alpha' = 2,3139$
bei Strich 2.	$\alpha' = 2,3002$
bei Strich 3.	$\alpha' = 2,3784$
bei Strich 4.	$\alpha' = 2,3127$
Mittel:	$\alpha' = 2,3263.$

*Für Aluminium*

bei Strich 1.	$\alpha' = 2,3166$
bei Strich 2.	$\alpha' = 2,3370$
bei Strich 3.	$\alpha' = 2,2716$
bei Strich 4.	$\alpha' = 2,3006.$
Mittel:	$\alpha' = 2,3065.$

*Für Messing*

bei Strich 1.	$\alpha' = 2,3253$
bei Strich 2.	$\alpha' = 2,3216$
bei Strich 3.	$\alpha' = 2,2015$
bei Strich 4.	$\alpha' = 2,2248.$
Mittel:	$\alpha' = 2,2683.$

Die für die verschiedenen Striche derselben Platten gefundenen Werthe von  $\alpha'$  stimmen auch jetzt noch nicht genau überein, was zum Theil seinen Grund darin haben mag, daß zur Berechnung von  $\beta$  auch die minder zuverlässigen Beobachtungen der Reihen I. benutzt wurden. Namentlich sind für Messing die Abweichungen bedeutend; hier aber ist auch wohl der angewendete Werth von  $\beta$  entschieden zu groß. Nimmt man statt dessen  $\beta = 0,0135$ , wie es sich dann aus den Beobachtungen der Reihe II. ergeben würde, so erhält man in besserer Uebereinstimmung

für Strich 1.	$\alpha' = 2,4238$
für Strich 2.	$\alpha' = 2,4692$
für Strich 3.	$\alpha' = 2,3977$
für Strich 4.	$\alpha' = 2,4697.$
Mittel:	$\alpha' = 2,4476.$

und dies wollen wir als den berichtigten mittleren Werth des Capillaritätscoëfficienten des Alkohols für Messing betrachten.

Durch diese Berichtigung — deren Zulässigkeit freilich

noch zweifelhaft erscheint — rücken sich nun die für die Capillarconstante des Alkohols an den verschiedenen festen Körpern gefundenen Werthe einander näher, demnach bleibt immer ein nicht unbeträchtlicher Unterschied bei wenig veränderter Reihenfolge, nämlich um dies nochmals zusammenzustellen:

$\alpha'$ für Messing	= 2,4476
$\alpha'$ für Silber	= 2,4444
$\alpha'$ für Zink	= 2,3263
$\alpha'$ für Glas	= 2,3250
$\alpha'$ für Aluminium	= 2,3065.

Danach scheint, was sich auch gegenseitig bedingen möchte, an den verschiedenen untersuchten festen Substanzen nicht nur ein verschiedenes Quantum Alkohol pro Flächeneinheit verdichtet, sondern auch ein verschiedenes Quantum pro lineare Einheit der Berührungslinie gehoben zu werden. — Ob sich dasselbe Resultat auch für andere Flüssigkeiten ergibt, diess zu entscheiden, muß fernerer Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zur Beantwortung der Frage 2 nach dem Einfluß der physikalischen Oberflächen-Beschaffenheit, also des Grades der Politur, welche die Platten besitzen, sind unsere bisherigen Versuche noch nicht ausreichend. Wägungen, angestellt mit der durch Abreiben mit Sandpapier rauh gemachten Messingplatte, welche nach dem bei der Einstellung beobachteten Verfahren der Beobachtungs-Reihe I. angehören, geben etwas kleinere Werthe für  $\alpha$ , als für die glatten Platten gefunden waren, nämlich:

für Strich 1	$\alpha = 2,6346$
für Strich 2	$\alpha = 2,8624$
für Strich 3	$\alpha = 2,9273$
für Strich 4	$\alpha = 3,0165$
Im Mittel	$\alpha = 2,8602,$

was mit Wertheim's Angaben übereinstimmen würde, welcher ebenfalls die gehobene Flüssigkeitsmenge um so größer findet, je besser die Politur der Platte <sup>1)</sup>, doch sind

1) *Ann. de Ch. et Ph. T. 63, p. 172.*

unsere Beobachtungen hierüber noch zu wenig zahlreich, um etwas Bestimmtes aussagen zu können.

Wir wenden uns nun zu dem Einfluß der Krümmung der Berührungslinie zwischen Flüssigkeit und festem Körper.

Wertheim hatte gefunden <sup>1)</sup>, daß das Volum der gehobenen Flüssigkeit pro 1 Millimeter der Berührungslinie an der Außenseite eines Cylinders (W. giebt nicht an, aus welcher Substanz seine Platten und Cylinder gefertigt waren) kleiner ist als an der ebenen Fläche einer Platte und zwar um so mehr je kleiner der Durchmesser des Cylinders. Für Alkohol wurden von ihm folgende zusammengehörige Werthe des gehobenen Volums und der Cylinderdurchmesser gefunden:

*Volumen* von 1 Millimeter der Berührungslinie bei 10 bis 15° getragen, in Cubik-Millimeter:

Platte	3,169
Cylinder $d = 34,25$	3,021
$d = 14,92$	2,764
$d = 4,86$	2,730
$d = 1,648$	1,732
$d = 0,676$	1,398
$d = 0,332$	0,774

Meine Absicht war, dies für die Theorie, wie auch W. hervorhebt, so ungemein wichtige Resultat nach der von mir angewendeten Methode zu prüfen. Ich liefs mir zu dem Ende Cylinder von verschiedenem Durchmesser aus Messing, Zink und Aluminium anfertigen und dieselben mit ringförmigen parallelen Strichen zum Zweck der Einstellung und an dem einen Ende mit genau centrirten Oesen behufs der horizontalen Aufhängung an der Unterseite der Wagschaale versehen. — Auf den dickeren Cylindern waren Ringe aus Messing, an welche 3 Indices aus Messing angelöthet waren, verschieblich, um mit Hülfe derselben in der früher erwähnten Weise durch Spiegelung der Indexspitzen die Einstellung der Striche in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche zu bewirken. Bei den dünneren Cylindern

1) *Ann. de Ch. et Ph. T. 63, p. 197.*

liefs sich das Spiegelbild der Striche selbst zur Einstellung benutzen. Die so vorgerichteten Cylinder wurden mittelst eines Fadens von passender Länge an dessen beiden Enden sich zwei Oesen befanden, direct an den Haken *H* der Schaafe auf Tafel II, Fig. 12 aufgehängt. Fig. 14 ebendasselbst giebt eine Anschauung eines solchen Cylinders mit aufgesetzter Klemme. In Fig. 15 ist die ringförmige, bei *a* aufgeschnittene und dadurch federnde Klemme besonders dargestellt.

Die Dimensionen der zu den Versuchen angewendeten Cylinder und die Abstände der auf denselben eingerissenen Theilstriche waren folgende:

*Messingcylinder I.* Durchmesser  $d = 14,918$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	9,821 Millim.
	von Strich 2	14,886
	von Strich 3	16,866
	von Strich 4	24,914

*Messingcylinder II.*  $d = 14,945$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	9,979 Millim.
	von Strich 2	15,027
	von Strich 3	20,032
	von Strich 4	25,092

*Messingcylinder III.*  $d = 5,009$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	10,202 Millim.
	von Strich 2	15,261
	von Strich 3	20,267
	von Strich 4	25,222

*Messingcylinder IV.*  $d = 1,529$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,927 Millim.
	von Strich 2	9,957
	von Strich 3	14,902
	von Strich 4	19,950
	von Strich 5	24,518

*Zinkcylinder I.*  $d = 15,037$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	10,089 Millim.
	von Strich 2	15,111
	von Strich 3	20,143
	von Strich 4	25,180

*Zinkeylinder II.  $d = 5,0115$  Millimeter.*

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	9,993 Millim.
	von Strich 2	15,008
	von Strich 3	20,037
	von Strich 4	25,070

*Zinkeylinder III.  $d = 0,996$  Millimeter.*

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,996 Millim.
	von Strich 2	10,036
	von Strich 3	15,035
	von Strich 4	20,014
	von Strich 5	25,056

*Aluminiumcylinder I.  $d = 2,521$  Millimeter.*

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,960 Millim.
	von Strich 2	9,986
	von Strich 3	15,015
	von Strich 4	20,043
	von Strich 5	25,076

*Aluminiumcylinder II.  $d = 1,3305$  Millimeter.*

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	5,156 Millim.
	von Strich 2	10,214
	von Strich 3	15,224
	von Strich 4	20,235
	von Strich 5	25,269

*Aluminiumcylinder III.  $d = 0,7205$  Millimeter.*

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,964 Millim.
	von Strich 2	9,994
	von Strich 3	14,978
	von Strich 4	20,001
	von Strich 5	25,041

Der Messingcylinder I. war hohl bei einer Wandstärke von etwa 1 Millimeter, aber oben geschlossen; alle anderen Cylinder waren massiv.

Die Beobachtungen wurden wie oben erwähnt angestellt; sie zerfallen wieder in zwei Reihen, von denen die erstere die älteren Wägungen umfaßt, bei denen noch nicht dafür gesorgt war, daß das Auge streifend an der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche hinblickte, sondern mehr von unten

her gesehen wurde. Diese, welche mit einem Fehler behaftet sind und dadurch zu groß ausfallen mußten, theile ich nur zur Bestätigung der anderen genaueren mit und gebe daher auch nur die Mittel. Bei der 2ten Beobachtungsreihe, bei welcher nur die Spitze vom Spiegelbilde des Indexdrahtes gesehen, also das Zusammenfallen von Gegenstand und Bild durch einen die ebene Flüssigkeits-Oberfläche streifenden Strahl beobachtet wurde, gab ich die Werthe des Coëfficienten  $\alpha$ , welche sich aus den einzelnen Beobachtungen durch Berechnung nach einer, der für Platten angewendeten analogen Formel ergeben. Es ist nämlich, wenn hier  $d$  den Durchmesser der Cylinder bedeutet, die anderen Buchstaben ihre frühere Bedeutung behalten,

$$\Pi = P + d\pi\alpha - \frac{d^2\pi}{4}hs - k$$

$$\text{also } \alpha = \frac{\Pi - P + k + \frac{d^2\pi hs}{4}}{d\pi}$$

### Beobachtungsreihe I. für Cylinder.

	Messingcylinder		Zinkcylinder	
	I.	III.	I.	II.
	$d=14,918$	$d=5,009$	$d=15,037$	$d=5,0115$
bei Strich 1	3,4492	3,0237	4,0041	3,0044
bei Strich 2	3,7469	3,0119	4,6874	3,1886
bei Strich 3	3,7255	3,0074	4,5521	3,2330
bei Strich 4	3,7556	3,1674	4,6255	3,2373
Mittel	3,6698	3,0526	4,4685	3,1658

Beobachtungsreihe II. für Cylinder. (Der bei  
wasserfrei oder nur wenig durch Wasser-  
Temperatur der Flüs-

Strich	Messing- Hohley- linder <small>mm</small> $d=14,918$	Messing- cylinder <small>mm</small> $d=14,955$	Messing- cylinder <small>mm</small> $d=5,009$	Messing- cylinder <small>mm</small> $d=1,529$	Zinkcy- linder <small>mm</small> $d=15,037$
1				2,4341 2,3550 2,3280 2,5593 <u>2,4191</u>	
2	3,0278 3,1408 3,1408 <u>3,1031</u>	2,7968 3,1161 3,1161 3,1161 2,9671 <u>3,0224</u>	2,6734 2,7688 2,7643 2,6563 2,4148 <u>2,3354</u> 2,6022	2,5569 2,2970 2,4010 2,3364 2,4610 <u>2,4105</u>	3,6431 3,6854 3,2536 3,5711 3,4005 <u>4,1414</u> 3,5992
3	3,4545 3,0512 3,1152 3,2036	2,9479 3,1608 3,2012 3,2012 3,0543 <u>3,1131</u>	2,6963 2,6328 2,5864 2,5991 2,5801 <u>2,5801</u> 2,6125	2,5257 2,3430 2,3950 2,3405 2,3517 <u>2,3912</u>	4,4094 4,5576 3,7722 3,8357 3,5491 <u>4,0166</u> 4,0234
4	3,6252 3,1259 3,2326 <u>3,3279</u>	4,0590 3,2714 3,3353 3,4417 3,5056 <u>3,5226</u>	2,7618 2,7834 2,7198 2,8914 2,4996 <u>2,5419</u> 2,6996	2,5756 2,4190 2,4986 2,3696 <u>2,4657</u>	4,1892 4,1046 3,8146 3,9606 3,8819 <u>4,0090</u> 4,1100
5	3,9282 3,2326 3,6593 <u>3,6067</u>	3,7589 3,8866 4,0568 4,1623 4,4612 <u>4,0651</u>	2,8469 2,8889 2,0248 2,7325 2,8215 <u>2,8850</u> 2,8666	2,7399 2,4530 2,4258 2,3322 <u>2,4877</u>	4,5343 4,8518 4,5025 4,2908 4,3139 <u>4,5257</u> 4,5032
Mittel	3,4103	3,4308	2,6952	2,4348	4,0590



diesen Beobachtungen angewendete Alkohol war immer Anziehung während der Versuche verändert.)

sigkeit 17 bis 19°.

Zinkey- linder <small>mm</small> $d = 5,0115$	Zinkey- linder <small>mm</small> $d = 0,996$	Aluminium- cylinder <small>mm</small> $d = 2,521$	Aluminium- cylinder <small>mm</small> $d = 1,3305$	Aluminium- cylinder <small>mm</small> $d = 0,7205$
	2,1860	2,3548	2,3398	2,1444
	2,5887	2,3548	2,3398	2,1003
	2,4768	<u>2,3548</u>	<u>2,3398</u>	<u>2,1224</u>
	2,4257			
	2,3077			
	2,2787			
	<u>2,3406</u>			
2,7611	2,3042	2,5960	2,3828	2,2885
2,7611	2,3074	2,5644	2,4307	2,4210
2,6487	2,3874	2,5802	2,4068	2,3548
2,8202	2,3042			
2,4499	2,3042			
2,4340	2,3138			
2,6458	<u>2,3202</u>			
2,8716	2,4129	2,5859	2,5312	2,3375
2,8716	2,4928	2,6490	2,5527	2,4700
2,7948	2,4193	2,6175	2,5420	2,4038
2,7439	2,4448			
2,7154	2,3362			
2,7154	2,3969			
2,7855	2,3426			
	<u>2,4065</u>			
2,9015	2,6781	2,6705	2,5360	2,4144
3,0285	2,7581	2,7004	2,5838	2,4806
3,0933	2,4480	2,6855	2,5600	2,4475
3,0361	2,4736			
3,7719	2,3618			
3,8036	2,3618			
2,9391	2,2955			
	<u>2,4824</u>			
3,0295	2,8220	2,7702	2,6197	2,4493
3,0295	2,5120	2,7955	2,5958	2,5376
3,1504	2,3969	2,7829	2,6078	2,4935
3,0869	2,5280			
2,5782	2,5647			
2,8322				
<u>2,9178</u>				
2,8221	2,4270	2,6042	2,4913	2,3644

Es fand sich nun hier allerdings die Angabe von Wertheim bestätigt, wonach die pro Millimeter der Contactlinie gehobene Flüssigkeitsmenge um so geringer werden sollte, je kleiner der Radius des Cylinders, an dessen Aufsenseite die Flüssigkeit aufsteigt, je größer also die Krümmung der Berührungcurve; zugleich ergab sich aber das bemerkenswerthe Resultat, daß für Cylinder von einem Durchmesser = 15 Millimeter circa dieser als Capillaritäts-Constante  $\alpha$  bezeichnete Werth größer wurde als für ebene Platten, dann für Durchmesser = 5 Millimeter circa ungefähr dieselbe Größe erreicht, wie für ebene Platten, endlich für noch kleinere Durchmesser mehr und mehr abnahm, jedoch bedeutend langsamer als dies nach Wertheim's Angaben der Fall seyn mußte. — Besonders auffallend war es noch, daß bei Anwendung des Messingcylinders I. und des Zinkcylinders I., welche nahezu gleichen Durchmesser haben, für den Zinkcylinder der Werth von  $\alpha$  bedeutend größer gefunden wurde als für den Messingcylinder, während doch bei Anwendung von Platten sich ein umgekehrtes Verhältniß herausgestellt hatte. Es schien, wenn auch unwahrscheinlich, doch nicht ganz unmöglich, daß dieser Unterschied davon herrühren könne, daß hier ein massiver Zinkcylinder mit einem Messing-Hohlcylinder verglichen wurde, ich ließ daher auch einen massiven Messingcylinder (II.) von nahezu gleichem Durchmesser verfertigen, erhielt aber an diesem dasselbe  $\alpha$  wie an dem Hohlcylinder.

Auch hier zeigte sich übrigens wieder die Zunahme der Werthe von  $\alpha$ , welche aus den Beobachtungen an den höheren Strichen hergeleitet wurde, bei denen also ein größeres Stück des Cylinders eingetaucht war. Man muß also, wie es scheint, wieder annehmen, daß unserem zur Berechnung angewendeten Ausdruck noch ein auf die Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers bezügliches Glied hinzuzusetzen sey.

Führt man die Berechnung des Verdichtungs-Coëfficienten  $\beta$  in derselben Weise, wie oben geschehen, unter Benutzung aller Beobachtungen der Reihen I. und II. aus, so

finden sich folgende Werthe von  $\beta$ , die nicht nur verschieden sind für die verschiedenen Substanzen, sondern auch für Cylinder von verschiedenem Durchmesser aus derselben Substanz:

Messingcylinder I. u. II.  $\beta = 0,02554$

III.  $\beta = 0,020054$

IV.  $\beta = 0,009001$

Zinkcylinder I.  $\beta = 0,041520$

II.  $\beta = 0,021642$

III.  $\beta = 0,016511$

Aluminiumcylinder I.  $\beta = 0,0133878$

II.  $\beta = 0,0133557$

IV.  $\beta = 0,010001$ .

Benutzt man dann diese Werthe von  $\beta$ , die aber, wegen nicht unerheblicher Abweichung der aus den einzelnen Beobachtungsreihen abgeleiteten, wenig zuverlässig sind, zur Berechnung des wahren Coëfficienten:

$\alpha' = \alpha - \beta h$ , so erhält man für die verschiedenen Cylinder folgende berichtigte Werthe der Capillaritäts-Constante  $\alpha'$ :

*Messing-Hohlcylinder I.*

bei Strich 1  $\alpha' = 2,8523$

bei Strich 2  $\alpha' = 2,8234$

bei Strich 3  $\alpha' = 2,8205$

bei Strich 4  $\alpha' = 2,9704$

Mittel:  $\alpha' = 2,8667$

*Messing-Vollcylinder II.*

bei Strich 1  $\alpha' = 2,7675$

bei Strich 2  $\alpha' = 2,7293$

bei Strich 3  $\alpha' = 3,0110$

bei Strich 4  $\alpha' = 3,4242$

Mittel:  $\alpha' = 2,9830$

*Messingcylinder III.*

bei Strich 1  $\alpha' = 2,3976$

bei Strich 2  $\alpha' = 2,3065$

bei Strich 3  $\alpha' = 2,2932$

bei Strich 4  $\alpha' = 2,3608$

Mittel:  $\alpha' = 2,3581$

*Messingcylinder IV.*

bei Strich 1	$\alpha' = 2,3741$
bei Strich 2	$\alpha' = 2,3209$
bei Strich 3	$\alpha' = 2,2571$
bei Strich 4	$\alpha' = 2,2861$
bei Strich 5	$\alpha' = 2,2670$
Mittel:	$\alpha' = 2,3010$

*Zinkcylinder I.*

bei Strich 1	$\alpha' = 3,1803$
bei Strich 2	$\alpha' = 3,3960$
bei Strich 3	$\alpha' = 3,2737$
bei Strich 4	$\alpha' = 3,4577$
Mittel:	$\alpha' = 3,3269$

*Zinkcylinder II.*

bei Strich 1	$\alpha' = 2,4295$
bei Strich 2	$\alpha' = 2,4607$
bei Strich 3	$\alpha' = 2,5055$
bei Strich 4	$\alpha' = 2,3752$
Mittel:	$\alpha' = 2,4427$

*Zinkcylinder III.*

bei Strich 1	$\alpha' = 2,2581$
bei Strich 2	$\alpha' = 2,1545$
bei Strich 3	$\alpha' = 2,1583$
bei Strich 4	$\alpha' = 2,1520$
bei Strich 5	$\alpha' = 2,1510$
Mittel:	$\alpha' = 2,1748$

*Aluminiumcylinder I.*

bei Strich 1	$\alpha' = 2,2884$
bei Strich 2	$\alpha' = 2,4465$
bei Strich 3	$\alpha' = 2,4165$
bei Strich 4	$\alpha' = 2,4172$
bei Strich 5	$\alpha' = 2,4472$
Mittel:	$\alpha' = 2,4032$

*Aluminiumcylinder II.*bei Strich 1  $\alpha' = 2,2709$ bei Strich 2  $\alpha' = 2,2704$ bei Strich 3  $\alpha' = 2,3387$ bei Strich 4  $\alpha' = 2,2897$ bei Strich 5  $\alpha' = 2,2703$ Mittel:  $\alpha' = 2,2880$ *Aluminiumcylinder III.*bei Strich 1  $\alpha' = 2,0728$ bei Strich 2  $\alpha' = 2,2549$ bei Strich 3  $\alpha' = 2,2540$ bei Strich 4  $\alpha' = 2,2475$ bei Strich 5  $\alpha' = 2,2431$ Mittel:  $\alpha' = 2,2145$ 

Auch nach Einführung der Berichtigung für die Oberflächen-Verdichtung bleibt also das oben ausgesprochene Resultat, wonach die Capillar-Constante abnimmt mit abnehmendem Durchmesser, jedoch bedeutend weniger schnell als dies von Wertheim angegeben wird, im Wesentlichen unverändert. Ebenso bleibt auch jetzt für die Cylinder von größtem Durchmesser der Werth jener Constanten größer als für die Platten, ferner bei gleichem Durchmesser für den Zinkcylinder größer als für den Messingcylinder. — Am besten stimmen die für die Aluminiumcylinder gefundenen Resultate untereinander, überhaupt zeigte sich immer, daß sich beim Aluminium Einstellung und Ablesung mit besonderer Sicherheit ausführen liefs, deshalb lassen die mit diesem Metall angestellten Versuche den Gang des Phaenomens vielleicht am besten erkennen.

Auch hier muß ich übrigens die Bemerkung wiederholen, daß die Beobachtungen in ihrer bisherigen Ausführung noch nicht die erforderliche Schärfe zu besitzen scheinen, um das Gewicht der auf der Flächen-Einheit des festen Körpers verdichteten Flüssigkeit daraus mit Sicherheit zu bestimmen, eine Aufgabe, die ich mir ursprünglich auch gar nicht gestellt hatte, auf welche ich vielmehr erst bei

Berechnung meiner Resultate geführt wurde. Demnach wage ich es auch nicht mit Bestimmtheit zu behaupten, daß für den Verdichtungs-Coëfficienten  $\beta$  wirklich eine solche Abhängigkeit von der Krümmung der Oberfläche bestehe, wie sich aus meinen Beobachtungswerthen zu ergeben scheint. Jedenfalls glaube ich aber nachgewiesen zu haben, daß eine Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten in unserem Sinne, sowohl von der Substanz als von der Gestalt des festen Körpers, an welchem die benetzende Flüssigkeit aufsteigt, angenommen werden muß. Um dies recht anschaulich zu machen lasse ich schließlic noch eine Zusammenstellung aller von mir gefundenen Mittelwerthe folgen:

# Werthe der Capillar-Constanten des Alkohols.

	Ohne Berücksichtigung der Oberflächen - Verdichtung.					Unter Berücksichtigung der Oberflächen - Verdichtung.				
	Silber	Messing	Glas	Zink	Aluminium	Silber	Messing	Glas	Zink	Aluminium
Platte	2,7108	2,6774	2,5517	2,4508	2,4322	2,4444	2,4476	2,3250	2,3263	2,3065
Cylinder <i>d</i>										
15,037 <sup>mm</sup>				4,0590					3,3269	
14,955		3,4308					2,9830			
14,918		3,4103					2,8667			
5,0115				2,8221			2,3581		2,4427	
5,009		2,6952			2,6042					2,4032
2,521										
1,529		2,4348			2,4913		2,3010			2,2880
1,3305										
0,996										
0,7205				2,4270	2,3644				2,1748	2,2145

Wie weit unsre Beobachtungs-Resultate mit den entsprechenden anderer Forscher übereinstimmen, oder in wie weit sie von denselben abweichen, ebenso auch in welcher Beziehung sie zu den Grund-Annahmen der Capillarität stehen, wollen wir demnächst besprechen, zuvor aber noch eines anderen beiläufig bemerkten Verhaltens der Flüssigkeiten zu eingetauchten festen Körpern Erwähnung thun.

Es ist bekanntlich von Hagen und anderen Beobachtern nachgewiesen, daß sich die Capillaritäts-Constante oder, wie Hagen dies ausdrückt, die Oberflächen-Spannung des Wassers allmählich ändert, wenn die Oberfläche nicht erneuert wird. — Hagen giebt nicht bestimmt an, ob diese Aenderung auch für die ebene Oberfläche des ruhig stehenden Wassers (wenn nicht die Bemerkung Poggend. Ann. 77, S. 450 so zu deuten ist) oder nur für die capillar gehobene, gekrümmte Oberfläche des Wassers, in welches ein benetzbarer fester Körper längere Zeit eingetaucht bleibt, eintritt.

Für Alkohol konnte Hagen eine solche Oberflächen-Aenderung nicht wahrnehmen, obwohl sie von anderen Beobachtern hier ebenfalls behauptet ist. Es entstand nun die Frage, ob unser Verfahren geeignet sey eine solche Veränderung der Oberflächen-Beschaffenheit beim Alkohol nachzuweisen. — Ob die Veränderungen, welche etwa auf der ebenen Oberfläche ruhig stehenden Alkohols sich vollziehen möchten, durch eingetauchte Platten nach unserer Methode nachgewiesen werden können, erschien zweifelhaft, da beim Eintauchen die Oberfläche nothwendig erschüttert und theilweis erneuert werden mußte, dagegen war es leicht, die sich während des Eingetauchtseyns der Platte realisirenden Veränderungen künstlich zu machen, indem man von Zeit zu Zeit das zur Aequilibrirung der eingetauchten Platte erforderliche Gewicht ermittelte. Nahm dieß Gewicht allmählich zu oder ab, so ergab sich daraus eine Zu- oder Abnahme der capillar gehobenen Flüssigkeitsmenge, mithin eine Zu- oder Abnahme der Capillar-Constanten der Flüssigkeit.



Die Versuche der erstern Art wurden so angestellt, daß man die Platte in bekannten Zeit-Intervallen bis an denselben Strich eintauchte und zusah ob das aequilibrirende Gewicht bei den aufeinanderfolgenden Eintauchungen ein anderes wurde. — Dabei ergab sich immer eine geringe Abnahme des letzteren, es wäre daher anzunehmen, daß die Capillaritäts-Constante an der Oberfläche des ruhig stehenden Alkohols allmählich abnimmt. Uebrigens hat man hier neben der nicht zu vermeidenden theilweisen Erneuerung der Oberfläche in der Nähe der eingetauchten Platte auch noch mit der Unsicherheit der Einstellung des Strichs in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche bei jeder Wägung zu kämpfen, wodurch eine scharfe Bestimmung des Verlaufes jener Abnahme sehr erschwert wird, ich verzichte deßhalb auch auf ausführlichere Zahlen-Angaben.

Liefs man dagegen die bis zu einem bestimmten Strich eingetauchten Platten im Alkohol stehen und suchte nun von Zeit zu Zeit die aequilibrirenden Gewichte, so sah man dieselben continuirlich und nicht unbedeutend zunehmen, wie die unten mitgetheilten Zahlen ergeben werden, dabei wurde eine Gränze der Zunahme innerhalb der innegehaltenen Zeiträume niemals erreicht. Der Gedanke lag nahe, daß hier eine Wasser-Anziehung durch den absoluten Alkohol erfolge und dadurch die Capillar-Constante allmählich erhöht werde. Daß dies nicht der Fall sey, erwies sich aber einmal dadurch, daß der Vorgang derselbe blieb als ein Gefäß mit gebrautem Kalk und ein zweites mit concentrirter Schwefelsäure innerhalb des geschlossenen Wagekastens neben dem Glastrog mit Alkohol aufgestellt wurde, sodann auch dadurch, daß wenn die Platte schließlicb herausgenommen und nach etwa halbstündigem Stehen an der Luft wieder eingetaucht wurde, dann der ursprüngliche Werth der Capillar-Constanten für Alkohol genau oder doch angenähert wieder erhalten wurde, woraus sich also ergab, daß der Alkohol unverändert geblieben war. Die folgenden Beobachtungsreihen zeigen, daß sich ein solches

Verhalten sowohl bei Silber- als auch bei Glas- und Messingplatten beobachten liefs:

*Silberplatte in Alkohol.*

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Platte

um 12<sup>h</sup> 35<sup>m</sup> 101,515 Gr.

um 1 10 101,536

um 3 101,580

um 4 101,616

Die Platte wurde herausgehoben, wieder eingetaucht

um 4<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> 101,516

*Glasplatte in Alkohol.*

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Platte

um 2<sup>h</sup> 5<sup>m</sup> 35,270 Gr.

um 2 30 35,290

um 3 35,298

um 3 45 35,334

um 5 30 35,430

Die Platte wurde herausgehoben, wieder eingetaucht

um 6<sup>h</sup> 2<sup>m</sup> 35,298

*Glasplatte in Alkohol (Aetzkalk und concentrirte Schwefelsäure im Wagekasten.)*

Tara der bis Strich 3 eingetauchten Platte

um 7<sup>h</sup> 50<sup>m</sup> 35,930 Gr.

um 8 35 35,936

um 9 15 35,960

um 10 35,985

*Messingplatte in Alkohol.*

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Messingplatte

um 9<sup>h</sup> 18<sup>m</sup> 94,726 Gr.

um 9 43 94,745

Zahlreiche andere Beobachtungsreihen ergaben ein entsprechendes Resultat.

Es entstand nun die Frage, ob sich nur der Capillaritäts-Coëfficient  $\alpha$  oder vielleicht nur der Verdichtungs-

Coëfficient  $\beta$  oder auch beide zusammen, verändern. Wenn die auf der Oberfläche einer eingetauchten Platte verdichtete Flüssigkeitsmenge mit der Zeit zunehmen sollte, so müßte sich dies auch an ganz untergetauchten Platten nachweisen lassen, zu dem Ende wurden Versuche mit der Silberplatte angestellt. Das Resultat war ein negatives. Die Tara einer ganz untergetauchten Platte (89,856 Gr.) blieb nämlich, als die Beobachtung anfangs in viertelstündigen, dann in halbstündigen Intervallen wiederholt wurde, länger als zwei Stunden vollkommen unverändert, danach scheint der Werth von  $\beta$  nach der Zeit constant zu seyn, es müßte also  $\alpha$ , unabhängig von  $\beta$ , bei längerem Eingetauchtseyn der Platte allmählich zunehmen. — Dießs Ergebniss steht freilich im Widerspruch mit den später anzuführenden theoretischen Betrachtungen, aus welchen hervorgehen würde, daß  $\alpha$  eine Function von  $\beta$  ist. Wir müssen für jetzt noch darauf verzichten, diesen Widerspruch zu beseitigen.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Resultate unserer Bestimmungen mit denen anderer Forscher zu vergleichen. Was zuerst den Werth der Capillar-Constanten des Alkohols nach unserer Auffassung betrifft, so kann derselbe verglichen werden mit den von Gay-Lussac, Hagen und Wertheim gegebenen Zahlen. Nach Wertheim ist das Volum, welches von 1<sup>mm</sup> der Berührungslinie zwischen Platte und Alkohol getragen = 3,169 Cubikmlm.; nehmen wir das spec. Gewicht des von ihm angewendeten Alkohols = 0,7945, so erhalten wir nach unserer Bezeichnung  $\alpha = 2,5178$ . Nach unsern Beobachtungen ist ohne Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung

für Glas  $\alpha = 2,5517$

für Messing  $\alpha = 2,6774$

unter Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung

für Glas  $\alpha = 2,3250$

für Messing  $\alpha = 2,4176$

Die Beobachtungen von Hagen und Gay-Lussac ergeben direct nur die Höhe, bis zu welcher sich der Alkohol an der benetzten Wand erhebt, daraus wird eben durch

theoretische Betrachtungen ein angenähert richtiger Werth für das gehobene Volum abgeleitet. Diese Berechnung ergibt unter Zurückführung auf die von uns angewendeten Einheiten, wie schon Oben angeführt, aus den Beobachtungen von Hagen  $\alpha = 2,9163$ , aus den Beobachtungen von Gay-Lussac  $\alpha = 3,0393$ . Dabei ist zu bemerken, daß Hagen einen Alkohol vom specif. Gewicht 0,7967, Gay-Lussac einen solchen vom specif. Gewicht 0,81961 anwendete <sup>1)</sup>. Daß die Capillaritäts-Erhebung unabhängig sey von der Substanz des festen Körpers, an welchem die Flüssigkeit aufsteigt, ist bis jetzt von allen Beobachtern behauptet worden. Schon Oerstedt <sup>2)</sup> kam bei seinen Untersuchungen über Capillarität zu diesem Resultat, in neuerer Zeit glaubte Hagen <sup>3)</sup> dasselbe für Messing, Glas, Buxbaum und Thonschiefer, Wertheim <sup>4)</sup> für Platin, Messing, Kupfer und Glas bestätigen zu können. Nach unseren Beobachtungen würde für Messing und Glas schon eine geringe Verschiedenheit der Erhebung anzunehmen seyn. Wertheim schiebt eine solche, wo er sie wahrgenommen hat, auf einen verschiedenen Grad der Oberflächen-Politur.

Schließlich wollen wir noch in Betracht ziehen wie die Resultate unserer Untersuchung mit der bisherigen Capillaritäts-Theorie zu vereinigen seyen, und welche Veränderung sie für dieselbe bedingen werden.

Wertheim <sup>5)</sup> glaubt den Einfluß der Krümmung der Oberflächen aus einer Verschiedenheit der Dicke der adhärenrenden Schicht erklären zu können, und bringt diese Erklärung in Zusammenhang mit einer an und für sich sehr interessanten Thatsache, wonach eine Eisenchlorür-Auflösung zwischen zwei parallelen Eisenplatten höher aufsteigt, wenn dieselben magnetisch erregt sind, als wenn dieß nicht

1) *Poisson Théorie de l'action cap.* 234.

2) Die Beschreibung seiner Methode in *Pogg. Ann.* Bd. 53, S. 614.

3) *Pogg. Ann.* Bd. 67, S. 31.

4) *Ann. de Ch. et Ph.* T. 63, p. 173.

5) *l. c.* S. 200.

der Fall ist. Aber er giebt keine Gründe an für die Annahme, daß die adhärende Schicht auf Cylindern von größerem Durchmesser eine größere Dicke haben soll, als auf solchen von kleinerem (für polirte Platten in Vergleich mit rauh gemachten sucht er dieß auf eine freilich auch wenig befriedigende Weise wahrscheinlich zu machen); außerdem erscheint auch der Beweis, welchen er dafür angiebt, daß an einer dickeren Schicht die Flüssigkeit höher aufsteigen müsse, nicht genügend begründet.

Dagegen glaube ich mich mit der Poisson'schen Theorie in Uebereinstimmung zu befinden, wenn ich den aus meinen Beobachtungen gefolgerten Umstand, daß auf Oberflächen verschiedener Substanz und auf solchen gleicher Substanz aber verschiedener Krümmung, verschiedene Flüssigkeits-Mengen verdichtet werden, zur Erklärung der in diesen Fällen beobachteten Unterschiede der Capillaritäts-Constanten benutze, indem ich daran die Annahme knüpfe, daß dabei die an den Oberflächen haftenden Schichten nicht sowohl von verschiedener Dicke als vielmehr aus verschieden verdichteter Flüssigkeit gebildet sind. Denn es ist gerade der Vorzug der Poisson'schen Capillaritätstheorie, daß sie den Vorgang der capillaren Erhebung als abhängig nachweist, nicht nur von der schnellen Abnahme der Dichte an der freien Oberfläche der Flüssigkeit, sondern auch von der Verdichtung der letzteren an der festen Wand <sup>1)</sup>. Wir brauchen aber nicht bei dieser allgemeinen Bemerkung stehen zu bleiben, es ist vielmehr leicht auch eingehender zu zeigen, daß es mit der Poisson'schen Theorie sehr gut übereinstimmt, wenn wir das capillar gehobene Volum nicht mehr der Länge der Berührungslinie einfach proportional fanden, sobald wir nur berücksichtigen, daß die Verdichtung der Flüssigkeit an den verschiedenen Theilen der Wand, welche wir betrachten, entweder weil dieselben aus verschiedenen Substanzen gefertigt sind, oder weil sie eine verschiedene Krümmung oder auch, wie Wertheim will, einen verschiedenen Grad der

1) *Théorie* p. 36.

Oberflächen-Politur besitzen, einen verschiedenen Werth erhält.

Es ist nämlich nach Poisson <sup>1)</sup> das Gewicht des gehobenen Flüssigkeits-Volums  $= -\frac{1}{2} \int H \cos w \, ds$ , hierfür setzt Poisson  $-\frac{1}{2} H c \cos w$ , wo  $c$  die Länge der Contact-Linie, indem er  $H = 2(q + q_1) \xi \cos w = \frac{q - \pi}{q + q_1}$  über die ganze Contactlinie als constant annimmt. Hierin ist  $q$  gleich einem dreifachen Integral, welches die Einwirkung der innern Flüssigkeit auf einen Punkt innerhalb der Flüssigkeits-Oberfläche dargestellt, und unter Einführung der bekannten Annahme über die Molecular-Attraction, wonach dieselbe in endlichen Entfernungen unendlich klein werden soll, auf ein einfaches Integral zurückgeführt werden kann.  $q_1$  hat dieselbe Bedeutung bezüglich der Oberflächen-Schicht von abnehmender Dichte,  $\pi$  dagegen bezüglich derjenigen Flüssigkeits-Schicht, welche der Wand unmittelbar anliegt, und sich also im verdichteten Zustande befindet. Hiernach wird  $w$ , d. h. der Winkel, welchen eine Senkrechte zur Wandfläche mit der Senkrechten zu dem, der verdichteten Flüssigkeits-Schicht an der Wand angränzenden letzten Element der freien Oberfläche bildet, abhängig seyn von dem Verdichtungsgrade jener Wandschicht. Die bisherige Theorie hat nun zwar  $\cos w$  als constant angenommen — eine Annahme die zunächst durch Angabe derjenigen Variabeln präcisirt werden muß, bezüglich welcher die Constanz statt haben soll —  $\cos w$  soll offenbar constant seyn bezüglich der Coordinaten, durch welche die Lage von verschiedenen Punkten bestimmt wird, an welchen Krümmung, Oberflächen-Beschaffenheit und Substanz der festen Wand verschieden seyn kann.

Sehen wir indessen zu, wie die verschiedenen Bearbeiter der Capillaritäts-Theorie zur Annahme dieser Constanz von  $w$  gelangen.

Bei Laplace und Thomas Young wird dieselbe eigentlich nur als Voraussetzung eingeführt, nicht erwiesen,

1) *Théorie* p. 74.

Poisson <sup>1)</sup> sucht einen Beweis dafür zu geben, dieser setzt aber voraus, daß die Verdichtung an allen Stellen der Wand gleich und die Krümmung der letzteren auf die capillare Erhebung von verschwindendem Einflusse sey, was gerade durch unsere Beobachtungen widerlegt wird.

Gewöhnlich nimmt man an, daß von Gaußs der strenge Beweis des Satzes  $\cos w = \text{constant}$  geführt sey, es ist aber dagegen zu bemerken, daß die Theorie von Gaußs wesentlich auf der Voraussetzung der Incompressibilität der Flüssigkeiten beruht. Sobald man sich zu der Annahme genöthigt sieht, daß sich auf festen Wänden wägbare Mengen von Flüssigkeit im verdichteten Zustande befinden, so daß also durch eine größere oder geringere Erhebung der benetzenden Flüssigkeit an den Wänden auch das Gesamtvolum der ersteren verändert wird, verliert die Gaußs'sche Theorie ihre Strenge und kann in ihren Folgerungen nur noch auf angenäherte Richtigkeit Anspruch machen.

Poisson hat ferner aus seiner Theorie die Folgerung gezogen <sup>2)</sup>, daß für alle benetzenden Flüssigkeiten  $\cos w = -1$  also  $w = 180^\circ$  seyn müsse, indessen erscheint diese Folgerung ebenfalls nicht strenge, denn sie beruht auf der Voraussetzung, daß in diesem Falle die Flüssigkeit an einer mit ihr selbst identischen Wandschicht aufsteige; dieß ist aber nicht richtig, denn die Wandschicht ist hier zwar von derselben chemischen Beschaffenheit, aber physikalisch durch die Verdichtung eine andere geworden, eine Aenderung, die je nach dem Grade dieser Verdichtung eine mehr oder weniger große Verschiedenheit zwischen jener Schicht und der innern Flüssigkeit hervorgerufen haben kann. Wobei freilich zu berücksichtigen ist, daß die verdichtete Wandschicht wahrscheinlich nicht sprungweise, sondern vielmehr durch Schichten abnehmender Dichte in die innere homogene Flüssigkeits-Masse übergehen wird. Es würde sich aber zeigen lassen, daß unter dieser Voraussetzung in dem Ausdrücke für  $\Delta$  die Größe  $H$  von der Beschaffenheit der

1) *Théorie* p. 43.

2) *Théorie* p. 105.

Wand abhängig, mithin eine Function der Coordinaten werden müßte.

Nach diesen Bemerkungen scheint die Annahme  $\cos w = \text{constant}$  nicht gerechtfertigt, vielmehr muß man daraus schließen, daß der Winkel  $w$ , unter welchem sich die capillare Oberfläche der Wandschicht anschließt, von der Verdichtung in der letzteren abhängt, daß in Folge dessen auch das am Element der Berührungs-Curven gehobene Flüssigkeits-Gewicht,  $d = - \frac{1}{2} \int H \cos w ds$ , nicht für alle Elemente denselben Werth behält.

Wertheim hat bereits genügend hervorgehoben wie hiermit ein Fundamentalsatz der Capillaritäts-Theorie, welchen Laplace <sup>1)</sup> dahin ausspricht, daß ein jedes gekrümmtes Stück der Wandfläche eben so wirkt, als wenn es auf eine Ebene abgewickelt als unrichtig nachgewiesen sey. Aber auch diejenige Annahme über das Wirkungs-Gesetz der Molecular-Kräfte, auf welche Laplace und Andere nach ihm als ganzes Gebäude ihrer theoretischen Untersuchungen über Capillarität gegründet haben, wird durch die hier mitgetheilten Thatsachen zweifelhaft.

Ist nämlich die Verdichtung der an der Oberfläche fester Körper haftenden Flüssigkeitsschichten von deren Krümmung abhängig, so kann dieß nur darin seinen Grund haben, daß die Molecular-Wirkung in endlichen Entfernungen nicht unendlich klein ist, denn wäre dieß der Fall, so würde auf jedem Punkte eine gekrümmte Oberfläche eben so wirken wie die an dieselbe gelegte tangirende Ebene, mit welcher sie ja auf unendlich kleinem Abstand von jenem Punkte zusammenfällt.

Es scheint aber überdieß nach unseren Beobachtungen, so weit die Angaben über das Gewicht der verdichteten Schichten Vertrauen verdienen — noch entschiedener, wenn man die Annahme solcher wägbaren Schichten ganz fallen läßt — daß die Krümmung der Oberfläche nicht nur indirect durch den Unterschied dieser Verdichtung, sondern

1) *Méc. cél. Vol. T. 4 p. 481.*



auch direct durch eine Abhängigkeit der Molecular-Wirkung von derselben das Gewicht der capillar gehobenen Flüssigkeitsmenge bedingt, dann würde man sich aus einem analogen Grunde, wie den angeführten, um so mehr genöthigt sehen, jene Voraussetzung über das Wirkungs-Gesetz der Molecular-Kräfte fallen zu lassen.

Der Umstand, daß die Capillaritäts-Constante des Alkohols an Zinkplatten kleiner ist als an Messingplatten, aber an einem Zinkcylinder von 15<sup>mm</sup> Durchmesser bedeutend größer als an einem Messingcylinder von gleicher Dicke, läßt vermuthen, daß, während die attractive Wirkung des Zink-Molecüls in der Einheit des Abstandes kleiner ist, als die des Messing-Molecüls, dieselbe für Zink langsamer abnimmt mit zunehmender Entfernung als beim Messing; die Constanten des Molecular-Gesetzes, durch welche die Geschwindigkeit dieser Abnahme bedingt wird, könnten also verschiedene Werthe haben für verschiedene Substanzen.

Um über alle diese Punkte näheren Aufschluß zu erhalten, wird es nothwendig seyn, daß sich das Augenmerk des Beobachters bei einer nach der vorstehend beschriebenen Methode angestellten Untersuchung, vorzugsweise auf die Oberflächen-Verdichtung richte, auf welche ich erst im Verlauf der Berechnung also nach dem Abschluß des experimentellen Theils meiner Arbeit aufmerksam wurde. Diefs wird aber nicht möglich seyn, ohne eine schärfere Einstellung durch optische Hülfsmittel zu erzielen. Hierauf soll demnächst meine Bemühung gerichtet seyn. Aufserdem gedenke ich noch andere Metalle, namentlich Platin, in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen, zugleich aber auch durch anzustellende Versuche zu ermitteln, ob auch bei anderen Flüssigkeiten sich derselbe Einfluß der Substanz und der Krümmung der festen Wand ergibt, wie beim Alkohol.

---