

Über Randwinkel und Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern.

Von Agnes Pockels.

Einleitung

Die Beobachtungen, welche hier mitgeteilt werden sollen, stammen in der Hauptsache schon aus den Jahren 1897 und 1898 und wurden damals nicht publiziert, weil die zu verschiedenen Zeiten angestellten Randwinkelmessungen nicht befriedigend übereinstimmten. Ich habe zwar die Ursache dieser Widersprüche seither noch nicht aufklären können, und die Beobachtungen entbehren auch noch immer der erwünschten Vollständigkeit. Da indessen seit den Quinckeschen Beobachtungen von 1877 auf diesem Gebiete überhaupt wenig gearbeitet zu sein scheint und sich noch jetzt über die Benetzbarkeit von Glas durch Wasser so verschiedene Ansichten gegenüberstehen können, wie diejenigen von Lord Rayleigh (1) und J. Aitken (2), so dürfte es doch nicht überflüssig sein, die bisher von mir erhaltenen Ergebnisse zusammenzustellen.

Die Grundbedingung für die Brauchbarkeit derartiger Untersuchungen ist die Herstellung vollkommen reiner Oberflächen, und auf diese wurde daher mehr Wert gelegt als auf genaue Winkelmessung. Ehe man an die letztere heran-geht, gilt es znnächst festzustellen, ob zwischen dem betreffenden Substanzpaare überhaupt ein Randwinkel existiert oder die Flüssigkeit sich auf dem festen Körper ausbreitet. Um die Oberfläche eines festen Körpers rein zu erhalten, bieten sich außer der von Quincke und Lord Rayleigh angewandten Reinigung durch starke Säuren zwei Wege dar: entweder Neubildung der Oberfläche durch Spaltung, Zertrümmerung oder Abfeilen, oder starke Erhitzung bis zur Rotglut. Die letztere Methode wurde auf Glas und Platina angewandt und soll zunächst beschrieben werden.

Herstellung reiner Oberflächen, Kontroll-verfahren und Beobachtungsmethode

Bei Glas erwiesen sich am geeignetsten Mikroskopdeckgläschen von 1/5 mm Dicke, die ca. 4 Sekunden vertikal in einer Spiritusflamme leicht hin und her bewegt wurden, so daß sie eben anfangen am unteren Rande anzuschmelzen (3). Bei etwas zu langem Aufenthalt in der Flamme freilich trat sehr leicht eine Verbiegung des Glases ein. Es wurde nur solches Glas zum Glühen benutzt, das bereits vorher dem Aus-sehen nach vollkommen rein und klar war, was durch wiederholtes festes Abreiben zwischen zwei Fingern mit Wasser und Seife oder auch Schlemmkreide und nachfolgendes Trockenreiben mit einem feinen Leinentuche erreicht wurde.

Vorher wurden auch bereits mit Stücken von Fensterglas ziemlich befriedigende Resultate erreicht, doch war bei diesen wegen der größeren Dicke eine viel längere Erhitzung notwendig, um die organische Verunreinigung der Oberfläche zu zerstören, und dabei zersprangen die Platten in den meisten Fällen.

Ob die Oberfläche eines metallischen oder mineralischen Körpers vollkommen rein oder durch fettige bzw. harzige Substanzen verunreinigt ist, erkennt man am leichtesten und sichersten, indem man den Körper in eine frisch gebildete Wasseroberfläche eintaucht, welche mit Lycopodium, Kohlenpulver oder nach dem Ver-fahren von H. Devaux (4) mit Talk bestäubt ist.

Ist der Körper nur im geringsten verunreinigt, so wird der schwimmende Staub beim Eintauchen abgestoßen. Es bildet sich um den festen Körper ein staubfreier Kreis, welche Erscheinung ich früher mit dem Namen „Lösungsstrom“ bezeichnet habet (5), da ich sie der Lösung der verunreinigenden Substanz in der Oberflächenschicht des Wassers zuschreibe. Das Ausbleiben des Lösungsstroms dagegen beweist absolute Reinheit der festen Oberfläche von Fett oder ähnlich wirkenden Substanzen.

(1) Nature **86**, 416 and **90**, 436.

(2) Nature **86**, 516 and **90**, 619.

(3) A. Pockels, Naturw. Rundschau **13**, 190 and Winkelmanns Handbuch der Physik I, p. 1186.

(4) H. Devaux, Journ. d. Phys. 11, 699.

(5) A. Pockels, Nature **43**, 437; Ann. d. Phys. (4) **8**, 854.

Die auf obige Weise gewaschenen und mit Leinen getrockneten Glasplättchen sowie mit weichem Leder abgeriebenes Platinblech gaben nun stets einen starken Lösungsstrom; nach dem Glühen in der Flamme jedoch blieb der-selbe vollständig aus.

Die Messung der Randwinkel geschah in folgender Weise. Die Glas- oder Platinplatte wurde auf eine zunächst horizontale Leiste gelegt, die um die Achse eines in Grade geteilten Quadranten drehbar war (eine feinere Teilung wäre zwecklos gewesen, da die aufeinander-folgenden Beobachtungen doch meistens um einen Grad oder mehr voneinander abwichen). Als Lichtquelle diente eine Kerzenflamme mit horizontalem Spalt davor. Von der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde nun ein Tropfen mittels eines durch Glühen gereinigten Drahtes auf die Platte gesetzt und diese solange in horizontaler Lage gelassen, bis die Ausbreitung des Tropfens beendet schien. Bei Wasser ist der richtige Zeitpunkt leider schwer festzustellen, da der Randwinkel hier nicht nur durch die Ausbreitung, sondern auch durch Verdunstung fort-während verkleinert wird; ich beobachtete die Wassertropfen etwa nach einer halben Minute.

Auge und Lichtquelle wurden zunächst so eingestellt, daß das Bild der letzteren im Tropfen gerade am hinteren Rande desselben erschien, und dann die Leiste vorn so weit gehoben, bis das Spaltbild in der Platte mit demselben Tropfenrande zusammenfiel, indem während der Drehung das Auge mit Hilfe einer Visiervor-richtung in unveränderter Lage erhalten wurde. Was so gemessen wird, ist der Randwinkel, bei welchem die betreffende Flüssigkeit stehen bleibt, wenn sie auf der Platte vordringt. Außerdem wurde aber stets noch derjenige Randwinkel untersucht, bis zu welchem sich der Tropfen zurückzieht, wenn er gewaltsam (mittels eines Drahtes) zu einer flachen Schicht aus-gebreitet wurde.

Bei manchen Flüssigkeiten, wie Benzol, stimmen beide Winkel ganz oder sehr nahe überein. Der Tropfen gleitet dann leicht auf der festen Fläche hin, ähnlich wie Quecksilber auf Glas. Bei anderen Flüssigkeiten wieder, wie Wasser oder Glyzerin, zeigt das Verhalten beim Vordringen und Zurückziehen einen bemerkenswerten Unterschied; dieselben haften oder kleben gewissermaßen an dem festen Körper. Von einem eigentlichen Randwinkel kann man überhaupt nur in solchen Fällen sprechen, wo auch beim Zurückziehen ein solcher hervortritt und somit ein wenn auch nur langsames Gleiten stattfindet.

Beobachtungen an Glas und Platina

1. Wasser

Der Randwinkel des Wassers beim Vor-dringen auf geglühtem und wieder abgekühltem Glas betrug niemals mehr als 2°, gewöhnlich 1°, oft schien er gleich Null zu sein. Die Ausbreitung ist jedoch eine begrenzte bei etwas unregelmäßigem Rande. Der Randwinkel beim Zurückziehen ist = 0, d. h. reines Glas ist durch Wasser benetzbar.

Als Beispiele seien einige Messungen des Randwinkels an Glas angeführt. θ_v , bedeutet den Randwinkel beim Vordringen, θ_z denjenigen beim Zurückziehen.

Fensterglas.

	Ungelüht	Gelüht
θ_v	27°, 25°, 22°, 27°	3-4°, 1-2°, 0°, 1°
θ_z	wurde nicht beobachtet	0°, 0°, 0°, 0°

Deckgläschen.

	Ungelüht	Gelüht
--	----------	--------

θ_v	33°, 25°, 29°, 24°	1°, 1°, 2°, 1 ½°, 0°
θ_z	13°, 10°, 19°, 12°	0°, 0°, 0°, 0°, 0°

Hier und bei den meisten anderen Flüssigkeiten sind auch die an nicht erhitzten Platten erhaltenen Winkel mit angeführt, um den Einfluß der Verunreinigung der festen Oberflächen erkennen zu lassen.

Man könnte nun erwarten, daß bei Wasser die Anomalie der Oberflächenspannung (Verminderung derselben durch Verunreinigung) einen beträchtlichen Einfluß auf den Randwinkel hätte, insofern als eine Abnahme der Oberflächenspannung die Ausbreitung befördern müßte. Es wurde daher Sorge getragen, daß die auf die Platte gebrachten Tropfen nur aus Gefäßen entnommen wurden, in welchen die Wasseroberfläche frisch gereinigt war.

Besonders hierüber angestellte Versuche ergaben jedoch bei mäßiger Anomalie kaum einen merklichen Einfluß; erst starke Verunreinigung der Tropfenoberfläche durch Ölsäure, Palmitin-säure, Seife oder Mastix brachte einen solchen hervor, und zwar eine Zunahme des Randwinkels. Gereinigtes Provenceröl hatte keine merkliche Wirkung, solange die Wasseroberfläche nicht mit Öl gesättigt war; befanden sich jedoch kleine Öltröpfchen auf derselben, so trat eine ganz andere Erscheinung ein. Der Wasser-tropfen breitete sich zunächst stark aus, um sich dann sogleich wieder zusammenzuziehen, oder es fand eine verzweigte Ausbreitung statt. Die von dem Tropfen bedeckt gewesenen Stellen der Glasoberfläche erwiesen sich nach dem Zurückziehen als mit Öl verunreinigt; das Öl hatte also das Wasser vom Glase verdrängt.

Beim Behauchen zeigte sich auf geglühten Glasplatten stets ein transparenter, auf ungeglühten ein undurchsichtiger Niederschlag, entsprechend dem verschiedenen Randwinkel, und daß zugleich im ersten Falle der Lösungsstrom fehlte, im letzteren vorhanden war, beweist, daß es sich bei dem Aitkenschen Hauchbildversuch tatsächlich um eine Reinigung des Glases durch das Bestreichen mit der Flamme handelt, wie dies Lord Rayleigh annimmt (1). Ein weiterer Beweis gegen Aitkens Ansicht liegt noch darin, daß bei gleicher Dauer der Einwirkung der Flamme der Randwinkel bei dünnen Plättchen viel leichter zum Verschwinden gebracht wird als bei dem dickeren Fensterglase, das nicht auf so hohe Temperatur erhitzt wird, während Gase und Staubteilchen doch in beiden Fällen den gleichen Effekt hervorbringen müßten.

Auf frisch geglühtem Platinblech war gleich nach dem Abkühlen der Randwinkel θ_v des Wassers ebenfalls $< 2^\circ$, meist unmeßbar klein, und beim Zurückziehen = 0, während auf ungeglühtem, das mit weichem Leder abgerieben war, $\theta_v = 53-60^\circ$ und auch θ_z beträchtlich war.

Ein Unterschied gegenüber dem Verhalten auf Glas ist indessen der, daß auf Glas, wenn dasselbe nach dem Glühen an der Luft liegt, der Randwinkel nur langsam wiedererscheint, während er bei Platin viel schneller zunimmt. Nach 5-10 Minuten war hier θ_v , schon merklich größer, nach einer halben Stunde schon beträchtlich — θ_v allerdings noch 0 —, ohne daß die Blechplatte beim Eintauchen in die Wasseroberfläche einen Lösungsstrom gegeben hätte. Einige Beobachtungen über den Einfluß der nach dem Glühen verflissenen Zeit auf den Randwinkel beim Vordringen auf Glas seien hier noch angeführt.

Zeit	θ_v
Nach ½ Minute	Höchstens 1°, unregelmäßig ausgezacketer Rand
Nach 10 Minuten	ebenso
Nach 3 Stunden	3°, 4°
Nach 24 Studen	3 ½°, 5°

(1) Nature **86**, 416.

2. Glyzerin

Dasselbe verhält sich gegen Glas und Platin ähnlich wie Wasser; reine Oberflächen sind durch dasselbe benetzbar, von verunreinigten zieht es sich zurück. Nur sind die Winkel im allgemeinen größer als bei Wasser und wegen der großen Viskosität die Einstellung auf den definitiven Wert langsamer, so daß zwischen dem Aufsetzen des Tropfens und der Ablesung mindestens 1/4 Stunde verstreichen mußte.

	Glas		Platin
	ungeglüht	geglüht	geglüht
θ_v	27°, 26°	6°, 5°, 4°	21°, 18°, 18°
θ_z	8°, 9°	0°, 0°, 0°	0°, 0°, 0°

3. Weingeist, Terpentinöl, Petroleum (1)

Diese Flüssigkeiten breiten sich auf reinen Glas- und Platinflächen unbegrenzt aus bis zur Erzeugung von Farben dünner Blättchen. Auf ungeglühten Platten fand ebenfalls in keinem Falle ein Zurückziehen statt; beim Vordringen wurde jedoch folgendes beobachtet.

Ungeglühtes Glas, θ_v

Weingeist	0°, unregelmäßige Ausbreitung
Terpentinöl	0°, unregelmäßige Ausbreitung
Petroleum	5°, 4°, 8°, 10°

Ungeglühtes Platin, θ_v

Weingeist	13°, 20°
Terpentinöl	begrenzte Ausbreitung bei unregelmäßigem Rande
Petroleum	15°, 20°

4. Benzol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff

Der Randwinkel dieser Flüssigkeiten stellt sich sehr schnell auf seinen definitiven Wert ein, er ist daher beim Zurückziehen ebenso groß oder beinahe so groß als beim Vordringen, und die Tropfen gleiten auf der festen Fläche hin, ohne sie zu benetzen.

(1) Das benutzte Petroleum war bestgereinigtes, ins Handel als „Kaiseröl“ bezeichnetes, das sich auf Wasser nicht ausbreitet, sondern

linsenförmig stehen bleibt. Vgl. Wied. Ann. **67**, 674.

Glas.

Flüssigkeit		Ungeglüht	Geglüht
Benzol	θ_v	10 – 15°	6° konst.
	θ_z	9 – 11°	6° konst.
Äther	θ_v		5 – 8°
	θ_z		5 – 8°
CS ₂	θ_v	20°	11 – 14°
	θ_z	11°	11° konst.

Beim Äther verbreitete sich um den eigentlichen Tropfen noch eine dünne Schicht, während der Randwinkel des ersteren von 5° auf 8° stieg. Benzol hatte auf geglühtem Glas einen ganz konstanten Winkel (in der Tabelle ist es jedesmal durch „konst.“ bemerkt, wenn alle Beobachtungen den gleichen Winkel ergaben); als ich jedoch die Beobachtungen ein Jahr später wiederholte, betrug derselbe 9°, obgleich auch hier wieder alle Beobachtungen unter sich übereinstimmten und die Temperatur dieselbe war. Vielleicht könnte dies auf eine Verschiedenheit der Glassorte zurückzuführen sein.

Platina.

Flüssigkeit		Ungeglüht	Geglüht
Benzene	θ_v	10°, 8°, 10°, 8°	4 ½°, 5°, 4°, 3 ½°, 4°
	θ_z	4°, 5°	ebenso
Ether	θ_v		5 – 10°
	θ_z		5 – 10°
CS ₂	θ_v	10°, 10°	6 – 7 ½°
	θ_z		6 – 7 ½°

Die Winkel von Äther und Schwefelkohlenstoff auf Platin konnten teils wegen der raschen Verdunstung, teils wegen der zu großen Beweglichkeit der Tropfen, welche bei der Drehung der Platte sofort bergab liefen, nur annähernd geschätzt werden. Es sei hier noch eine Erscheinung erwähnt, welche nur auf sehr reinen Oberflächen zu beobachten ist. Benetzt man eine geglühte Glas- oder Platinplatte teilweise mit Wasser und nähert der-selben einen an einem Drahte hängenden Wein-geisttropfen, so zieht sich die Wasserschicht zu einem Tropfen zusammen und wird, wenn man den Weingeisttropfen bewegt, scheinbar von diesem abgestoßen. Auch Benzol und Äther bringen durch die von ihnen ausgehenden Dämpfe eine mehr oder weniger vollständige Verdrängung des Wassers hervor. Wie weit nun der eigene Randwinkel des Benzols und anderer flüchtiger Flüssigkeiten durch diesen Dampfstrom bedingt ist, muß zunächst dahin-gestellt bleiben.

5. Öl, Ölsäure

Die Beobachtungen an diesen Flüssigkeiten wurden wegen der langsamen Einstellung des definitiven Randwinkels eine Stunde nach dem Aufsetzen bzw. Ausbreiten des Tropfens gemacht. Das als gereinigtes Provenceröl bezeichnete Öl ist solches, welches durch wiederholtes Ausschütteln mit Alkohol soweit von freier Fettsäure befreit war, daß es sich auf reiner Wasser-oberfläche nicht ausbreitet (1).

(1) A. Pockels, Nature **50**, 223; Wied. Ann. **67**, 671.

Glas.

Flüssigkeit		Ungeglüht	Geglüht
Gewöhnl.	θ_v		33 ½°, 32°, 33 ½°
Provenceröl	θ_z		18°, 16°, 21°
Gereinigt.	θ_v	33°, 27°, 30°	27 ½°, 28 ½°, 29°, 27°
Provenceröl	θ_z	24°, 19 ½°, 22°	24°, 25°, 27°, 25 ½°
Ölsäure	θ_v	29°, 29°, 28°	33°, 30°, 29°, 29°
	θ_z	25°, 29°, 24°	26°, 27°, 27°, 28 ½°

Platin, geglüht.

Gereinigt.	θ_v	25°, 27°
Provenceröl	θ_z	13°, 16°
Ölsäure	θ_v	25°, 24°
	θ_z	18°, 13°

Während bei fast allen Flüssigkeiten das Glühen θ_v und θ_z einander näher bringt, war die Reinheit der Platte, wie man sieht, bei Öl und Ölsäure nicht von Bedeutung. Dagegen machte die Reinigung des Öls von freien Fettsäuren dasselbe wesentlich beweglicher, so daß man den Tropfen langsam über die Platte hingleiten lassen konnte, während er bei ungereinigtem Öl stark an derselben haftete.

Der besseren Übersicht wegen mögen die für geglühtes Glas und Platin gefundenen Mittelwerte in Graden nochmals in einer Tabelle zusammengestellt werden. Zur Berechnung der-selben sind zum Teil noch mehr als die oben angeführten Beobachtungen verwendet worden.

Flüssigkeit	Glas		Platin	
	θ_v	θ_z	θ_v	θ_z
Wasser	<1	0	<1	0
Glyzerin	5	0	19	0
Gereinigtes Öl	28	25,3	26	14,5
Ungereinigtes Öl	33	18,7		
Ölsäure	30,25	17,12	24,5	15,5
Terpentinöl	0	0	0	0
Petroleum	0	0	0	0
Weingeist	0	0	0	0
Äther	5	5	7 ½ ?	7 ½ ?
Benzol	6	6	4,1	4,1
Schwefelkohlenstoff	12,7	11	7	7

Bei Benzol auf Glas wurde der zuerst bestimmte kleinere Wert genommen; da dieser mit der auch für die übrigen Flüssigkeiten benutzten Glassorte erhalten war.

Es ist wohl anzunehmen, daß außer den wenigen von mir bisher untersuchten Flüssigkeiten noch viele andere, besonders organische Stoffe an Glas ausgesprochene Randwinkel haben werden, und es leuchtet ein, daß diese bei Bestimmungen der Oberflächenspannung aus Steighöhen berücksichtigt werden müssen. Bei Wasser und wässrigen Lösungen darf man wohl, wenn die Kapillarröhre frisch ausgezogen oder gut gereinigt ist, von ihrer Benetzbarkeit überzeugt sein, doch Benzol und Ölsäure zum Beispiel werden gerade ein sehr reines Glasrohr von vornherein nicht benetzen, und es ist auch

sehr fraglich, ob sich in allen Fällen durch läteleä. Berührungsdauer oder Einreiben mit der Flüssigkeit eine Benetzung herbeiführen läßt. Für jede neue Flüssigkeit, deren Steighöhe man messen will, müßte daher zunächst der Randwinkel θ_z an Glas bestimmt werden, wovon ich bei den umfangreichen Beobachtungen von Walden und Swinnel (1) und anderen neueren Messungen nichts erwähnt finde.

Beobachtungen an anderen festen Stoffen

Um noch andere Metalle außer Platina in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, wurden Zink- und Kupferstreifen, bei denen selbstverständlich das Erhitzungsverfahren nicht anwendbar ist, durch Abfeilen von der alten Oberflächenschicht befreit. Hierzu durfte jedoch keine neue, noch ungebrauchte Feile genommen werden, sondern nur eine solche, die auf demselben Material schon längere Zeit abgebraucht war, da man sonst keine reine Oberfläche erhält. Das Prüfungsmittel für die Reinheit war auch hier der Lösungsstrom; doch brauchten nicht die Metallstreifen selbst eingetaucht, sondern nur die zuletzt erhaltenen Feilspäne auf eine reine Wasseroberfläche gestreut zu werden. Sinkt der Feilstaub sofort unter, so ist seine Oberfläche und somit auch diejenige der abgefeilten Platte rein; im anderen Falle schwimmen die Metallteilchen eine Zeitlang und stoßen sich vermöge ihrer Lösungsströme ab.

Die Randwinkel konnten auf den Kupfer- und Zinkstreifen nur angenähert ermittelt werden, denn infolge der Feilstriche erschien das Spaltbild ganz unscharf; doch wurde auf Polieren der Platte verzichtet, da bei allen Polierverfahren eine Verunreinigung schwer zu vermeiden ist. Folgendes sind die Resultate an den reinsten Oberflächen, welche ich durch Abfeilen erhalten konnte, in Graden.

Wasser auf Zink.

Zeit	θ_v	Mittel	θ_z
Sogleich nach dem Feilen	0, 0, 4, 0, 5, 3, 0, 0, 3, 3	1,8°	0°
Nach einigen Minuten	6, 8	7°	0°
Nach ½ Std.	9, 10, 20, 18, 13, 10, 11, 10, 9	12,2°	0°
Nach mehreren Stunden	Im ersten Augenblick nach dem Aufsetzen über: 17, 14, 17, 14, 16, 15, 13, 20	15,7°	0°

Wasser auf Kupfer.

Zeit	θ_v	Mittel	θ_z
Sogleich nach dem Feilen	2, 3, 4, 0, 4, 1, 3, 3, 0, 0, 5, 0, 0, 3, 3, 2	2,1°	0°
Nach ¼ Std.	20, 10, 15	15°	0°
Nach ½ Std.	20, 25, 30, 25	25°	0°
Nach 1 ½ bis 2 Stunden	über 30°	>30°	0°
Auf oxydiertem Kupfer	ca. 45°	45°	0°

Die oxydierte Kupferplatte war durch Erhitzung in einer Alkoholflamme bis zum Anlaufen gleich nach dem Abfeilen hergestellt.

Wie man sieht, sind frisch abgefeiltes Zink und Kupfer durch Wasser benetzbar ($\theta_v = 0$) und bleiben dies auch noch nach Stunden, während - θ_v , gerade wie bei geglühtem Platin, mit der Zeit rasch zunimmt. Diese, wie es scheint, besonders bei Metallen auftretende und schon von Quincke (2) festgestellte schnelle Zunahme des Randwinkels beim Vordringen kann nicht wohl durch

(1) Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 271, 1912 and **79**, 703, 1911.

(2) Wied. Ann. 2, 161, 1877.

Verunreinigung mit festen oder flüssigen Substanzen verursacht sein, da sich diese erst nach viel längerer Zeit wieder einstellt. Es dürften hier vielleicht Schichten adsorbierter Gase eine Rolle spielen, wie dies bereits Waidele (1) 1843 zur Erklärung der Moserschen Hauchbilder angenommen hatte.

Es mögen noch die Ergebnisse mit einigen anderen Flüssigkeiten folgen.

Flüssigkeit	Zink		Kupfer	
	θ_v	θ_z	θ_v	θ_z
Benzol	3°	>0°	0°	0°
Alkohol	breiten sich aus		breiten sich aus	
Petroleum	breiten sich aus		breiten sich aus	
Oil	11,5°	11,7°	14°	0°

Von Zink zogen sich Benzol- und Öltropfen zurück, von Kupfer nicht. Die Ölwerte sind Mittel aus je 4 bis 8 Beobachtungen.

Einige Beobachtungen wurden auch an glatten Bruchflächen von Anthrazitkohle und westfälischer Steinkohle gemacht. Weingeist und Petroleum breiteten sich auf beiden Kohlenarten aus; mit Terpentinöl und Benzin wurde an westfälischer Kohle dasselbe beobachtet. Auch für Benzol war der Randwinkel $\theta_v = 0$. Bei Öl war $\theta_z = 0$, θ_v beinahe aber nicht ganz 0, bei Wasser dagegen der Randwinkel beim Vordringen stets sehr groß und auch beim Zurück-ziehen > 0 , so daß, besonders auf ganz frischen Bruchflächen, ein langsames Gleiten der Tropfen beobachtet werden konnte. Wasser verhält sich auf Kohle somit ähnlich wie auf verunreinigten Glasoberflächen.

Über den Randwinkel von gesättigten Lösungen an Kristallen der gelösten Salze wurde eine besondere Untersuchung ausgeführt, deren Ergebnisse seinerzeit veröffentlicht worden sind (2). Sowohl Bruch- und Spaltflächen als frisch gebildete Kristallflächen von Steinsalz und Alaun waren stets durch die gesättigte Lösung des betreffenden Salzes benetzbar und θ_v meist gleich Null oder doch sehr klein, und es möge hier noch hinzugefügt werden, daß reines Wasser sich auf diesen und anderen löslichen Stoffen, wie Soda, Zucker, Borax, ebenfalls bis zum Verschwinden des Randwinkels ausbreitet und in den meisten Fällen rascher und 'energischer als die Lösung. Doch dürften im allgemeinen nur solche lösliche Stoffe durch das Lösungsmittel benetzt werden, welche die Oberflächenspannung des letzteren erhöhen; Kampfer und Salizylsäure zum Beispiel, welche die normale Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, werden von demselben nicht benetzt.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Flüssigkeiten gegen Eis im Vergleich mit demjenigen auf Wasser. Daß Eis durch Wasser benetzbar ist, lehrt die alltägliche Erfahrung. Um auch θ_v zu untersuchen, wurden teils Bruch-flächen eines zerschlagenen Eisblocks benutzt, teils reine, rasch erstarrte Wasseroberflächen. Sollten Winkel gemessen werden, so wurde, um eine ebene spiegelnde Fläche zu erhalten, in folgender Weise verfahren.

Ein flaches Messinggefäß wurde bis zum Rande mit Wasser gefüllt, die Oberfläche des letzteren durch Überlaufen gereinigt, darauf eine gut benetzte Glas- oder Messingplatte gelegt und, nachdem diese festgefroren, sie in der Hand solange wieder erwärmt, bis sie sich abschieben ließ. Dann wurde das Eis nochmals dem Froste ausgesetzt und dann im Goniometer Wasser von 0° darauf gebracht.

Sowohl auf diesen Flächen als auf Bruchflächen war der Randwinkel beim Vordringen sehr klein, wenn die Wassertropfen eine Temperatur nahe an 0° und das Eis eine wenig unter 0° liegende hatten. Den Randwinkel ganz zum Verschwinden zu bringen, wie auf Glas, gelang jedoch nicht, und wenn die Eisstücke sehr kalt waren, erreichte er Werte bis zu 10°.

(1) Pogg. Ann. 59, 255, 1843.

(2) Naturwiss. Rundsch. 14, 383, 1899.

Mit anderen Flüssigkeiten wurde, meist auf Bruchflächen; folgendes beobachtet:

Äthylalkohol breitet sich rasch aus, indem er das Eis auflöst.

Äthyläther breitet sich aus (auf erstarrten Wasseroberflächen war nur $\theta_z = 0$).

Benzin (Benzol erstarrt natürlich sogleich) breitet sich zu Farben aus, wie auf flüssigem Wasser.

Reines Petroleum (das auf Wasser linsenförmig stehen bleibt) breitet sich weder aus noch zieht es sich zurück, was man als „neutrales Verhalten“ bezeichnen kann. War dasselbe durch Harz oder anderweitig verunreinigt, so breitete es sich manchmal aus (ebenso wie auf Wasser).

Schwefelkohlenstoff (erstarrte Wasseroberfläche) verhielt sich neutral. (Auf Wasser Linsen).

Terpentinöl (erstarrte Wasseroberfläche) breitet sich langsam aus (auf Wasser zu Farben).

Gereinigtes Provenceröl (beide Methoden) breitet sich nicht aus und zieht sich nach gewaltsamer Ausbreitung langsam zurück. Randwinkel unregelmäßig.

Ungereinigtes Provenceröl, das sich auf Wasser zu Farben ausbreitet, verhielt sich ebenso (erstarrte Wasseroberfläche).

Ölsäure (Bruchflächen) zieht sich rascher zurück.

Theoretische Folgerungen

Wenn, wie aus dem neutralen Verhalten des Wassers auf Eis zu schließen ist, der Aggregatzustand auf die Adhäsion keinen wesentlichen Einfluß hat, so ist es theoretisch verständlich, daß die meisten Flüssigkeiten sich auf Eis analog verhalten als auf Wasser. Bei Öl und Ölsäure indessen findet scheinbar eine Abweichung statt. Dieselben breiten sich zwar, wenn sie sehr rein sind, auf reiner Wasseroberfläche auch nicht oder nur vorübergehend aus; sie würden sich jedoch ausbreiten, wenn die Wasseroberfläche in der Umgebung des Tropfens normal bleiben könnte. Nur dadurch, daß sich um den aufgesetzten Öltropfen sofort eine „unsichtbare Ölschicht“ (Lösungsstrom) verbreitet, welche die Oberflächenspannung um 18 Proz. erniedrigt, wird die Ausbreitung des Tropfens selbst verhindert.

Da nun auf Eis weder ein Lösungsstrom noch die rasche Verbreitung einer monomolekularen Ölschicht denkbar ist, die Eisoberfläche in der Umgebung des Tropfens vielmehr jedenfalls unverändert bleibt, so müßte man hier eine Ausbreitung des ganzen Öltropfens erwarten, welche jedoch nicht erfolgt.

Die Bedingung für die Ausbreitung einer Flüssigkeit (1) auf einer anderen (2) ist:

$$\gamma_1 > \gamma_2 + [\gamma'_1 + \gamma'_2 - 2\alpha],$$

wo γ_1, γ_2 die Oberflächenspannungen der freien Oberflächen, γ'_1, γ'_2 diejenigen der an die andere Flüssigkeit grenzenden Oberflächen sind, und 2α die Arbeit, welche von der gegenseitigen Adhäsion bei Vergrößerung der Grenzfläche um die Einheit geleistet wird (1). Der Ausdruck in Klammern ist die totale Spannung der Grenzfläche. γ'_2 ist, wenn 2 eine ölartige Flüssigkeit ist, gleich γ_2 zu setzen; ist auch $\gamma'_1 = \gamma_1$, so vereinfacht sich die Ausbreitungsbedingung zu

$$2\alpha > 2\gamma_2,$$

oder in Worten: die Adhäsion muß größer sein als die Kohäsion des aufgesetzten Tropfens, wenn dieser sich auf der unteren Flüssigkeit ausbreiten soll. Ist umgekehrt die Kohäsion größer, so schwimmt der

(1) Die von Lord Rayleigh in der Abhandlung "On the theory of surface forces" Phil. Mag. 1890, Oktober u. November, S. 462, mit $2T_{12}$ bezeichnete Energiegröße.

Tropfen mit Rand-winkel, und $\alpha = \gamma_2$ bedeutet, daß sich derselbe bis zu unmerklichem Randwinkel verflacht, ohne sich jedoch über die ganze Fläche auszubreiten.

Für feste Unterlagen, wo γ_1 und $\gamma'_1 = 0$ sind, gilt selbstverständlich auch diese einfache Beziehung (1).

Für gereinigtes Öl auf Eis folgt also aus dem Zurückziehen des Tropfens $\gamma_2 > \alpha$, und dasselbe würde für öl auf Wasser gelten, falls nicht der Aggregatzustand einen beträchtlichen Einfluß auf die wechselseitige Molekularattraktion zwischen den beiden Stoffen hat, was nicht wahrscheinlich ist.

Fällt nun ein Tropfen gereinigtes Provenceröl auf eine nicht zu große reine Wasseroberfläche, so wird in seiner Umgebung γ_1 sofort gleich 6,24 mg/mm oder 0,82 der normalen Oberflächenspannung des Wassers, und der Öltropfen bleibt linsenförmig liegen. Er beginnt aber so-fort sich auszubreiten, sobald durch rasche Aus-dehnung der Oberfläche die Spannung derselben etwas über 6,24, etwa auf 6,5 mg/mm erhöht wird. In diesem Augenblicke ist

$$\gamma_1 = \gamma_2 + [\gamma'_1 + \gamma'_2 - 2\alpha],$$

oder

$$\gamma_1 - \gamma'_1 = 2\gamma_2 - 2\alpha,$$

Schließt man nun aus der Nichtausbreitung des Öls auf Eis, daß die rechte Seite positiv ist, so muß es die linke auch sein, also $\gamma'_1 < 6,5$ mg/mm, d. h. man muß die Oberflächenspannung des Wassers unterhalb des Öltropfens ebenso klein (ebenso stark anomal) annehmen als neben dem Tropfen. Die früher von mir gemachten Beobachtungen über die mit der Zeit abnehmende Grenzflächenspannung Öl—Wassers (2) wären dann so zu deuten, daß die sogleich nach dem Aufgießen des Öls gemessene Grenzflächen-spannung bereits eine anomale ist, die dann durch die Wirkung von Nebenbestandteilen des Öls allmählich noch weiter erniedrigt wird.

Nach der von mir aufgestellten Hypothese, wonach Öle und viele andere sonst in Wasser unlösliche Stoffe sich bis zu einer gewissen Sättigungskonzentration in der Oberflächenschicht lösen und hierdurch die Oberflächenspannung erniedrigen, ist es ja eigentlich selbstverständlich, daß diese Lösung nicht nur in der Umgebung eines schwimmenden Tropfens, sondern auch unterhalb desselben vor sich geht und jede einen Öltropfen berührende Wasserober-fläche sofort mit Öl gesättigt ist. Führt man dagegen, wie W. B. Hardy (3), H. Devaux (4) und andere Physiker die Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers auf die Ausbreitung unsichtbarer zusammenhängender Ölschichten zurück, so dürfte es schwierig sein, die Anomalie der Grenzfläche zu erklären. Man kann sich doch nicht vorstellen, daß unter der dicken Ölschicht noch eine besondere dünne von dem-selben Öl auf dem Wasser ruht! Es bleibt dann eben nur die Annahme übrig, daß die Adhäsion zwischen Öl und Wasser beträchtlich größer ist als diejenige zwischen öl und Eis.

Wo ein bestimmter Randwinkel vorhanden ist, berechnet sich die einfache Adhäsion α aus

$$\alpha = \gamma \frac{(1 + \cos \theta)}{2}$$

Dieselbe wäre also zum Beispiel für Benzol—Glas

$$3,3 \frac{(1 + \cos 6^\circ)}{2} = 3,3 \frac{1,9945}{2} = 3,29 \frac{\text{mg}}{\text{mm}} = 32,2 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$$

(1) Man spricht zwar in gewissem Sinne auch von einer Oberflächenspannung fester Körper, doch da dieselbe sich nicht durch wirkliche Verkleinerung der Oberfläche betätigen kann, so kommt sie für die Ausbreitung eines auf der starren Fläche ruhenden Tropfens nicht in Betracht.

(2) A. Pockels, Wied. Ann. **67**, 668, 1899.

(3) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 610, 1912.

(4) H. Devaux, Journ. de Phys. **11**, 699, 1912.

für Äthyläther—Glas

$$2,1 \frac{(1 + \cos 5^\circ)}{2} = 2,09 \frac{\text{mg}}{\text{mm}} = 20,5 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$$

für Schwefelkohlenstoff—Glas

$$3,8 \frac{(1 + \cos 12^\circ)}{2} = 3,75 \frac{\text{mg}}{\text{mm}} = 36,7 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$$

für Öl—Glas

$$3,66 \frac{(1 + \cos 26,6^\circ)}{2} = 3,47 \frac{\text{mg}}{\text{mm}} = 34 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$$

Hierbei sind die von mir selbst bei einer Temperatur von ungefähr 10° durch das Abreißgewicht von Blechringen bestimmten Werte von γ zugrunde gelegt; für kleinere γ wird natürlich auch α entsprechend kleiner.

Übersicht der Hauptergebnisse über Benetzbarkeit

Wasser benetzt: Eis, Glas, Metalle, lösliche Salze, welche seine Oberflächenspannung erhöhen, und überhaupt die meisten an-organischen Stoffe;

bildet Randwinkel an: Kohle, festem Benzol, Fetten, Harzen und vielen anderen organischen Substanzen.

Glyzerin benetzt: Glas, Platin.

Olivenöl benetzt: Kohle, Kupfer;

bildet Randwinkel an: Eis, Glas, Platin, Zink.

Ölsäure bildet Randwinkel an: Eis, Glas, Platin.

Benzol benetzt: Kohle, Kupfer;

bildet Randwinkel an: Glas, Zink, Platin.

Benzin

Petroleum } benetzen Eis, Glas, Platin, Kohle.

Terpentinöl }

Schwefelkohlenstoff benetzt Eis;

bildet Randwinkel an: Glas, Platin.

Äthyläther benetzt: Eis, Kohle;

bildet Randwinkel an: Glas, Platin.

Alkohol benetzt: Eis, Glas, Platin, Zink, Kupfer, Kohle.

Es wäre zu wünschen, daß diese noch sehr unvollständige Untersuchung bald auf möglichst viele Flüssigkeiten und feste Körper ausgedehnt würde. Dies selbst zu tun, wird mir indessen wohl in den nächsten Jahren nicht gestattet sein.

(Eingegangen 7. November 1913.)

https://digitalisate.sub.uni-hamburg.de/recherche/detail?tx_dlf%5Bid%5D=36916&tx_dlf%5Bpage%5D=67&tx_dlf_navigation%5Baction%5D=main&tx_dlf_navigation%5Bcontroller%5D=Navigation&cHash=c49d9a285fab642d2de9d0e576b7d23