9. Über erzwungene Schwingungen eines polarisierbaren Quecksilbertropfens; von P. G. Gundry.

(Hierzu Taf. III.)

1. Das Problem der kleinen Oszillationen einer Flüssigkeitskugel unter der Wirkung ihrer Oberflächenspannung ist theoretisch zuerst von Rayleigh¹) ausgearbeitet worden. Das Resultat dieser Untersuchung ergibt, daß die stationären Schwingungsformen, welche symmetrisch um eine Achse liegen, den zu dieser Achse symmetrischen Kugelfunktionen der verschiedenen Ordnungen entsprechen, d. h. daß die Polargleichung des Schnittes der Kugel in ihrer gestörten Form mit einer Ebene durch die Achse geschrieben werden kann:

$$r = r_0 + r_n Z_n \sin 2 \pi \frac{t}{\tau},$$

wo Z_n die Kugelfunktion der $n^{\rm ten}$ Ordnung ist. Die Periode au irgendeiner der möglichen Schwingungen ist durch die Formel

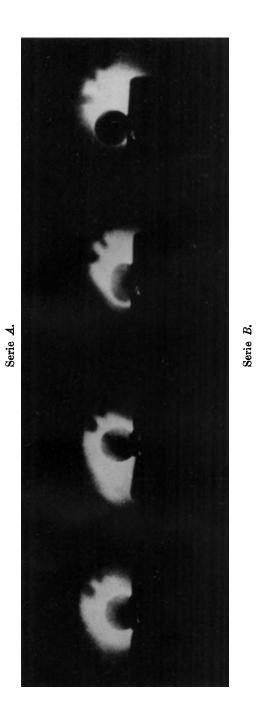
$$\tau = \sqrt{\frac{3\pi\varrho \cdot V}{n \cdot (n-1) \cdot (n+2) \cdot \alpha}}$$

gegeben, wo V das Volumen der Kugel, ϱ ihre Dichtigkeit und α die Oberflächenspannung bedeutet. n ist eine ganze Zahl von zwei aufwärts. Wenn die Kugel von einer anderen Flüssigkeit von der Dichte σ umgeben ist, ergibt sich für die Schwingungsdauer die Zeit

(1)
$$\tau = \sqrt{\frac{3 \pi V}{\alpha} \cdot \frac{(n+1) \varrho + n \sigma}{(n+1) n (n-1) \cdot (n+2)}}.$$

Hierbei wird angenommen, daß die andere Flüssigkeit unbegrenzte Ausdehnung hat. Es läßt sich jedoch zeigen, daß, wenn sie durch eine feste konzentrische kugelförmige Grenze von einem Radius, der den der inneren Kugel um das Zwanzigfache übertrifft, begrenzt ist, die durch diese Einschränkung hervorgerufene Korrektion kleiner als 1:100 000 ist.

¹⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 29. p. 97. 1879; Scientific Papers 1. p. 400.



P. G. Gundry.

Die Oszillationen von Tropfen sind experimentell von Lord Rayleigh 1) und Lenard 2) untersucht worden. Bei Rayleighs Versuchen, bei denen die periodische Abplattung und Verlängerung in einem Strom von fallenden Tropfen beobachtet wurde, betrug die Abweichung zwischen der beobachteten und berechneten Schwingungsdauer mehr als 20 Proz. der übermäßigen Amplitude zugeschrieben. Lenard benutzte diese Methode als Mittel zur Bestimmung der Oberflächenspannung und erhielt sehr gut übereinstimmende Resultate. Er fand auch, daß die Resultate übereinstimmend blieben, wenn die Amplitude stark variiert wurde. Alle diese Versuche wurden mit Tropfen, die von Gasen umgeben waren, gemacht und zwar unter Benutzung der ellipsoidischen Grundschwingung. Die Oberschwingungen, welche wohl vorhanden sind, wenn der Tropfen von einer Öffnung herabfällt, sind in einer kurzen Entfernung von dieser abgeklungen, so daß von dort an beinahe rein ellipsoidale Schwingungen zur Beobachtung gelangen. Bei Lenards Versuchen wurde nahe der Öffnung die erste, Z. entsprechende Oberschwingung der ellipsoidalen Form übergelagert beobachtet und ihre Schwingungsdauer berechnet. Soweit mir bekannt ist, sind die reinen Z_8 , Z_4 , Z_5 . . . entsprechenden Oberschwingungen nicht beobachtet worden.

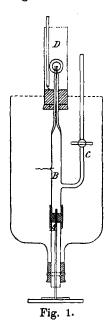
2. Die vorliegende Arbeit war in der Absicht unternommen worden, mit Hilfe von schwingenden Tropfen die Oberflächenspannung von Quecksilber in Elektrolyten zu messen. Die verwendete Methode war eine Resonanzmethode. Ein Wechselstrom wurde durch einen Elektrolyten geschickt, in dem die eine Elektrode der Quecksilbertropfen war. Hierdurch wird die Polarisation und damit die Oberflächenspannung periodisch geändert. Wenn die Periode des Wechselstromes mit der Periode einer Eigenschwingung des Tropfens übereinstimmt, wird diese Eigenschwingung erregt. Es ergab sich, daß in Anbetracht der störenden Ursachen, die aus der Unterstützung des Tropfens entspringen, und die theoretisch nicht berücksichtigt sind, die Methode ungeeignet zur genauen Messung der Oberflächenspannung ist. Die Mitteilung der

¹⁾ Lord Rayleigh, l. c.

²⁾ P. Lenard, Wied. Ann. 30. p. 209. 1887.

ausgeführten Versuche ist aus den Gesichtspunkten entsprungen, daß ich keine Erwähnung dieser Resonanzerscheinung gefunden habe, die einige interessante Eigentümlichkeiten hat und auch daraus, daß es allein durch eine Resonanzmethode möglich ist, die reinen Oberschwingungen zu erhalten.

3. Der Apparat, der gebraucht wurde, um den Tropfen zu erzeugen und zu halten, ist in der nebenstehenden Fig. 1 dargestellt. Die Stahlschraube A bewegt sich in einer Mutter,



die in eine Glasröhre B eingekittet ist. Diese letztere war mit einer Kapillaren von ungefähr 1 mm innerem Durchmesser verbunden, deren Ende zu ungefähr 1/5 mm innerer Weite ausgezogen war. Das Ende dieser Röhre war schwach konkav gemacht Der Schraubenkopf von 7 cm Durchmesser hatte eine Kreisteilung in 180 Teile. Mittels der seitlichen Röhre C. die voll Quecksilber gehalten wurde, war es möglich, durch Öffnen des Hahnes das Quecksilber in den engen Teil der Kapillaren zu bringen. Indem man alsdann den Hahn schloß und die Schraube drehte, konnte man einen Tropfen von beliebiger Größe aus der Röhre herausdrücken, welcher auf ihrem Ende liegen blieb. äußere Gefäß Fig. 1 füllte man mit Eis, um die Temperatur des Quecksilbers und Stahls konstant zu halten. Die elektrische Verbin-

dung mit dem Tropfen wurde durch einen Platindraht hergestellt, der in die Röhre eingeschmolzen war. Das Ende der Kapillaren reichte durch einen Gummipfropfen in die Röhre D von 3 cm Durchmesser hinein, die ein planes Fenster hatte, durch das der Tropfen beobachtet wurde. In dieser Röhre D befand sich der Elektrolyt, und eine Schicht Quecksilber auf dem Boden derselben bildete die zweite Elektrode, in die ein Platindraht hineintauchte. Der Tropfen wurde durch ein horizontal aufgestelltes Mikroskop mit ungefähr 60 facher Vergrößerung beobachtet. Ich fand eine große Neigung des Tropfens, von dem Faden in der Kapillaren infolge der plötzlichen Druck-

verminderung bei seiner Bildung abzureißen. Eine kleine Spur von Luft, die an der Schraube haftet, bewirkt, daß der Tropfen infolge dieser Druckverminderung aus der Röhre herausschießt und nach kurzer Zeit abreißt. Es stellte sich als notwendig heraus, die Röhre auf solche Weise zu füllen, daß die Spur Luft auf ein Minimum reduziert wurde. Der Wechselstrom wurde erzeugt durch einen kleinen mit Saitenunterbrecher betriebenen Schlittenapparat (Länge der Primärspule 8½, der Sekundärspule 6½ cm; die Sekundärspule hat etwa 5000 Windungen), wobei die Stromstärke durch Verschiebung der Sekundärspule die Frequenz durch Regulierung der Saitenspannung mittels Schraube verändert werden konnte.

Der Elektrolyt war in den meisten Fällen verdünnte Schwefelsäure.

- 4. Die Resonanzerscheinung erhielt man leicht auf folgende Weise. Ein Tropfen von geeigneter Größe wurde aus der Kapillaren herausgedrückt und der Induktor in Tätigkeit gesetzt. Vergrößerte man jetzt die Spannung der Saite, so erreichte man einen Punkt, bei dem der Tropfen zu schwingen begann, stärker und stärker, wenn man die Unterbrechungszahl steigerte. Es wurde indessen rasch eine Spannung erreicht, bei welcher die Schwingungsamplitude ein Maximum zeigte, so daß eine Drehung der Schraube in der einen oder anderen Richtung die Schwingungsamplitude verringerte. Bei anderen Versuchen wurde die Unterbrechungszahl konstant gehalten, aber die Masse des Tropfens durch Drehung derjenigen Schraube verändert, welche das Quecksilber aus der Kapillaren herausdrückte. Man erhielt dann ein Maximum der Schwingungsamplitude bei einer bestimmten Tropfengröße, bei welcher sowohl Vergrößerung als Verkleinerung des Tropfens ein rapides Abnehmen bez. Verschwinden der Amplitude bewirkte. In den unten beschriebenen Versuchen wurde immer die letztere Methode als die zuverlässigere angewendet.
- 5. Zur Messung der Unterbrechungszahl wurde eine photographische Methode angewendet. Der Funke an der Unterbrechungsstelle einer elektrisch betriebenen Stimmgabel wurde über dem Funken des Saitenunterbrechers angeordnet. Die beiden Funken wurden mit einer Kamera photographiert, die schnell um eine vertikale durch den Mittelpunkt des Objektivs

gehende Achse rotierte. Auf diese Art wurde eine Reihe von Bildern der beiden Funken auf der Platte erhalten. Durch Vergleichung der mittleren Entfernung zweier aufeinander folgender Bilder jeder Serie auf korrespondierenden Teilen der Platte, besonders an den Stellen, welche einer gleichförmigen Rotation entsprachen, konnte aus der bekannten Schwingungszahl der Stimmgabel (128 Schwingungen in der Sekunde) die Schwingungszahl der Saite bis auf ungefähr 1 Proz. ermittelt werden.

- 6. Die genaue Messung der Masse des Tropfens bereitete infolge seiner Kleinheit große Schwierigkeiten. Für große Tropfen wurde sie aus der zur Bildung des Tropfens nötigen Drehung der Schraube ermittelt, indem einer ganzen Umdrehung eine Masse von 0,058 g entsprach. Für sehr kleine Tropfen wandte ich folgendes Verfahren an. Dem Tropfen wurde die für die Resonanz geeignete Größe gegeben, wobei seine Schwingungen so groß wurden, daß er von der Säule abriß. Der Tropfen wurde dann aufgefangen. Dies wurde drei- oder viermal wiederholt, bis genügend Quecksilber für eine genaue Wägung vorhanden war. Dabei konnte man beobachten, daß das Abreißen des Tropfens sehr nahe am äußersten Ende der Kapillaren stattfand.
- 7. Für die fundamentale oder ellipsoidale Schwingung ist n=2 und die Schwingungszahl N also durch die Formel gegeben:

$$\sqrt{\frac{8}{3} \frac{\alpha}{\pi m} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2}{3} \frac{\sigma}{\varrho}}},$$

für welche man setzen kann:

$$\sqrt{\frac{8}{3}\frac{\alpha}{\pi m}\cdot\frac{1}{1,05}},$$

da σ angenähert gleich 1, und ρ gleich 13,6 ist.

Da die erregenden Schwingungen nicht sinusförmig waren, mußte man erwarten, daß, wenn m die Masse des Tropfens mit der natürlichen Schwingungszahl N ist, nicht nur ein Tropfen von der Masse m, sondern auch Tropfen von der Masse $m/2^2$, $m/3^2$... in Resonanz mit einer erregenden Schwingung von der Frequenz N seien, da Tropfen dieser Massen die Schwingungszahlen 2N, 3N etc. haben. Es zeigte

sich, daß dies der Fall war. Die Schwingungen waren in dem Falle dieser kleineren Tropfen überdies viel leichter zu erzeugen als die des größeren Tropfens mit der Grundschwingung N. Um die Resonanz der größeren Tropfen zu erhalten, war es notwendig, die Sekundärspule fast ganz über die Primärspule zu schieben. Wenn die Sekundärspule zur Primärspule hin bewegt wurde, wurde ein Punkt erreicht, bei dem die Resonanz plötzlich begann, und die Amplitude nach einer kurzen Zeit so groß wurde, daß der Tropfen gewöhnlich von der Queck-Wenn die Sekundärspule von der Primärsilbersäule abriß. spule hinweg bewegt wurde, erreichte man einen Punkt, an welchem die Schwingungen plötzlich aufhörten, aber dieser Punkt lag immer weiter auswärts als der, bei dem die Schwingungen begannen, wenn die Sekundärspule einwärts bewegt wurde. Für das zwischen diesen beiden Punkten liegende Gebiet war es bisweilen möglich, die Schwingungen durch einen leisen Schlag auf die Röhre hervorzurufen. Mit der Vibration war immer eine Trübung der Flüssigkeit verbunden. Bei den kleineren Tropfen wurde anderseits die Resonanz bei großen Entfernungen zwischen den beiden Spulen beobachtet und die Schwingungen nahmen allmählich an Stärke zu, wenn die Sekundärspule zu der Primärspule hin bewegt wurde. Dabei wurde keine Trübung bemerkt. Ein Beispiel dieses Unterschiedes möge hier gegeben werden. Die Amplitude wurde durch eine Mikrometerskala im Okulare des Mikroskopes gemessen (1 Teilstrich = 0,0258 mm).

Kleine Tropfen. Masse = 0,0031 g. Große Tropfen. Masse = 0,0117 g.

Entfernung zwischen den Spulen in cm	Amplitude	Entfernung zwischen den Spulen in cm	Amplitude	
25,5	noch erkennbar	9	22	Sekundär-
$\boldsymbol{22}$	0,3	9,5	23	
17	1,0	10	24	spule
16	1,8	10,4	21	auswärts
15	2,4	11	22	bewegt
14	3,0 3,5 4,0	11,2	0)	2011.08
13	3,5	,		
12	4,0	11	0 1	Sekundär-
11	7,5	10	0	spule
10,5	9,0	9	0	> -
10,0	10,0	8,7	0	einwärts
10	13,0	8,5	22	bewegt

Entfernung zwischen den Spulen heißt dabei: Entfernung in Zentimetern der Sekundärspule von derjenigen Lage, in welcher sie die Primärspule symmetrisch bedeckt. Bei Entfernungen unter etwa 8 cm wurde die Primärspule von der sekundären teilweise überlagert. Beide Tropfen standen für dieselbe Schwingungszahl in Resonanz. Man sieht, daß der kleinere ungefähr ein Viertel der Größe des größeren hat. Nach dem Verhalten des größeren Tropfens scheint es, als wenn, sobald die Schwingungen anfangen, die Kraft, welche sie hervorbringt, vergrößert wird, so daß es nicht möglich ist, den Tropfen mit einer kleineren Amplitude in Resonanz schwingend zu erhalten, da dies ein instabiler Zustand ist. Dieses eigentümliche Verhalten wurde nur gefunden, wenn die unlösliche Substanz gebildet wurde. Die Schwingungen scheinen. indem sie die Diffusion unterstützen, einer schnelleren Bildung dieser Substanz günstig zu sein.

8. Nach der theoretischen Formel ist die Schwingungszahl N proportional mit $1/\sqrt{m}$, vorausgesetzt, daß die Oberflächenspannung konstant bleibt. Ich habe Messungen von N und m gemacht, um diese Beziehung zu bestätigen. In der folgenden Tabelle ist die Masse des in Resonanz stehenden Tropfens für verschiedene Schwingungszahlen angegeben. In jedem Falle sind zwei oder drei gesonderte Messungen der Masse mitgeteilt. Bei den ersten fünf Tropfen wurden jedesmal immer sechs Tropfen, bei den letzten drei wurden drei Tropfen zusammen gewogen. Bei diesen Messungen gelangten die Grundschwingungen zur Verwendung.

Masse des Tropfens in g	Schwingungs- zahl	Masse × (Schwingungszahl)*
0,00528 0,00528 0,00525	190	189
0,00628 0,00626 0,00625	170	180
0,00837 0,00860 } 0,00848	154	200
$0,01130 \ 0,01093$ 0,0111	139	215

Masse des Tropfens in g	Schwingungs- zahl	Masse × (Schwin- gungszahl) ²
0,0145 0,0143 0,0145 } 0,0144	120	207
$\left. \begin{array}{c} 0,0173 \\ 0,0175 \end{array} \right\} \ 0,0174$	111	215
0,0195 0,0187 0,0186	107	215
$\left. \begin{array}{c} 0,0210 \\ 0,0209 \end{array} \right\} \ \ 0,0209$	103	221

Es liegen hier in den experimentellen Verhältnissen jedoch störende Ursachen von Bedeutung vor. Es scheint nach einigen photographischen Momentaufnahmen, die ich von dem schwingenden Tropfen gemacht habe, daß seine Form von der ellipsoidalen in dem Falle der kleinen Tropfen viel mehr als bei größeren abwich. Dies ist wahrscheinlich durch die Berührung mit der Quecksilbersäule in der Kapillaren verursacht. Eine andere störende Ursache liegt in der Schwere des Tropfens und in der Oberfläche, auf die der Tropfen gestützt wird, auf welche beide theoretisch keine Rücksicht genommen werden kann.

9. Wie man sieht, ergibt sich für Tropfen zwischen 0,01 und 0,02 g Masse eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Nach dem Werte 214 für $m.N^2$ berechnet sich der Wert für die Oberflächenspannung nach der Formel (1)

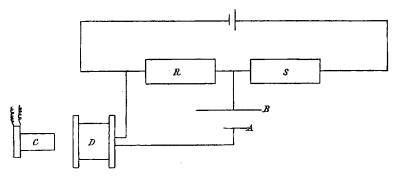
$$\frac{3}{8}\pi \times 1,05 \times 214 = 264$$
 Dynen pro cm.

Der von Paschen¹) gefundene Wert für eine Schwefelsäure von gleicher Stärke beträgt 312 Dynen pro Zentimeter.

10. Es wurden auch Versuche gemacht über den Effekt dauernder kathodischer Polarisation. Da die Masse des für eine gegebene Schwingungszahl in Resonanz stehenden Tropfens proportional der Oberflächenspannung ist, so sollte eine Kurve, in der die Ordinaten die Massen (oder Volumina) der in Resonanz stehenden Tropfen und die Abszissen die respektiven

¹⁾ F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 36. 1890.

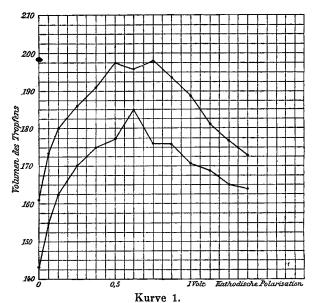
polarisierenden elektromotorischen Kräfte sind, den kapillarelektrischen Kurven gleichartig sein. Die benutzte Anordnung ergibt sich aus der Fig. 2.



A Quecksilbertropfen. B Große Elektrode. C Primärspule. D Sekundärspule.

Fig. 2.

R und S sind Widerstände, die so variiert werden können, daß R+S konstant bleibt. Die mittlere polarisierende elektromotorische Kraft wurde zu R/R+S imes elektromotorische Kraft der Batterie genommen.



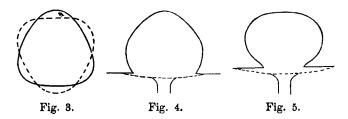
Was die mittlere polarisierende elektromotorische Kraft in diesem Falle ist, ist einigermaßen ungewiß, und es ist allein zulässig, die Resultate in der Art zu verwerten, daß man den qualitativen Einfluß einer Änderung der mittleren polarisierenden elektromotorischen Kraft auf die Schwingungen des Tropfens in Betracht zieht. Die beiden Kurven (1) entsprechen zwei verschiedenen Schwingungszahlen. Das Volumen des Tropfens ist in Teilstrichen des Schraubenkopfes ausgedrückt angegeben. Man bemerkt eine qualitative Gleichartigkeit der Kurven mit denen von Lippmann; das gleiche fand statt bei einer verdünnten Lösung von Kaliumhydroxyd.

Die Schwingungen waren in diesem Falle diejenigen der ersten Oberschwingung (n=3) (vgl. unten). Es ist zu bemerken, daß die Schwingungen in der Nachbarschaft des Maximums der Oberflächenspannung sehr viel schwächer als an anderen Stellen waren.

11. Die n=3 entsprechende Schwingung ist bei dieser Methode gut zu beobachten. Die Verhältnisse der Unterstützung des Tropfens scheinen für diese Schwingung günstig zu sein, die leicht hervorgerufen wird. Die Gleichung der Kurve, welche durch Rotation um eine vertikale Achse die Form des Tropfens bei seiner Schwingung gibt, lautet:

$$r = r_0 + r_3 \left(\frac{5}{2} \cos^3 \Theta - \frac{3}{2} \cos \Theta \right),$$

wo r_0 und r_3 von der Größe des Tropfens und der Amplitude abhängt. Fig. 3 zeigt die theoretische Form des Tropfens



an den Enden seiner Schwingung. Figg. 4 und 5 sind die Umrisse von vergrößerten Photographien des Tropfens, die durch Momentaufnahmen erhalten wurden.

Aus der Formel (1) ergibt sich, daß die Massen der beiden Tropfen, welche für dieselbe Schwingungszahl in den Formen der fundamentalen Schwingung und der der ersten Oberschwingung in Resonanz sind, in dem Verhältnis

$$\frac{(3+2) \cdot 3 \cdot (3-1)}{(2+2) \cdot 2 \cdot (2-1)} = \frac{30}{8} = 3,75$$

stehen müssen. Durch das Experiment gefundene Verhältnisse sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen. Die angegebenen Zahlen sind proportional dem Volumen der betreffenden Tropfen, indem sie die Teilstriche darstellen, um welche die Schraube gedreht wurde, um die Tropfen hervorzubringen. Die verschiedenen Reihen entsprechen verschiedenen Schwingungszahlen.

Fundamentale Schwingung	Erste Oberschwingung	Verbältnis
23	89	3,86
35	136	3,89
41	160	3,90
48	191	3,98
56	230	4,11

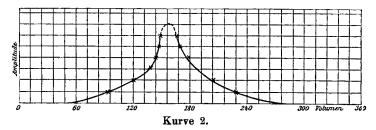
Wenn man die Größe des Tropfens über die zur Resonanz in der ersten Oberschwingung erforderliche vergrößerte, waren auch Resonanzen in anderen Formen zu beobachten. Diese waren in den meisten Fällen nicht symmetrisch um die vertikale Achse. Eine symmetrische Schwingung war indessen für ein Tropfenvolumen ungefähr gleich dem Vierfachen des der ersten Oberschwingung entsprechenden zu beobachten. Ersichtlich ist das Verhältnis der Massen von Tropfen, welche die n=5 und n=3 entsprechenden Schwingungen geben:

$$\frac{(5+2) \cdot 5 \cdot (5-1)}{(3+2) \cdot 3 \cdot (3-1)} = 4,7$$

nach der Formel (1). Es zeigte sich, daß, wenn die Schwingung der dritten Oberschwingung (n = 5) einigermaßen entspricht, doch nur eine schwache Annäherung an die theoretische Form zu beobachten war.

Die Schwingungen sind, besonders in dem Falle der Oberschwingungen, stark gedämpft. Dies ist aus dem Mangel an

Schärfe der Resonanz zu ersehen. Die folgende Kurve 2 zeigt die Amplituden für Tropfen verschiedener Größe, die die Formen der ersten Oberschwingung hatten.



Die maximale Amplitude entspricht sieben Teilstrichen des Okularmikrometers.

12. Die Photographien der schwingenden Tropfen wurden aufgenommen mit einer Kamera, die um eine durch das Zentrum des Objektives gehende vertikale Achse rotierte. Als Beleuchtungsquelle wurde das Licht eines kräftigen Funkens zwischen Aluminiumelektroden benutzt, der einer großen Leidener Flasche entnommen wurde. Dieser Funken wurde direkt hinter dem zylindrischen Gefäße angebracht, das den Elektrolyten enthielt, so daß der Funken als eine Lichtfläche erschien, in der der Tropfen als dunkles Bild zu sehen war. In den aufgenommenen Photographien ist der Tropfen in sehr verschiedenen Phasen seiner Schwingung zu sehen und unter diesen wurden diejenigen, welche entgegengesetzten äußersten Schwingungsphasen zu entsprechen schienen, ausgeschnitten und vergrößert. Die Serie A (Taf. III) stellt Photographien eines Tropfens von ungefähr 0,026 g Masse dar, der seine Grundschwingung ausführt. Die Serie B zeigt einen Tropfen von ungefähr 0,042 g Masse, der seine erste Oberschwingung ausführt.

Die obigen Versuche sind in dem Physikalischen Institute der Universität Berlin gemacht worden und ich ergreife die Gelegenheit, Hrn. Geheimrat Warburg meinen Dank für wertvolle Ratschläge während der Arbeit auszusprechen.

(Eingegangen 3. Mai 1904.)