

## 8. Theorie der gekrümmten Kapillarschicht; von G. Bakker.

### § 1. Die Gleichungen von Lord Kelvin.

In diesen Annalen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß in einer ebenen Kapillarschicht einer Flüssigkeit, welche nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf ist, der hydrostatische Druck in einer Richtung *senkrecht* zu ihrer Oberfläche dem Dampfdruck ( $p_1$ ) gleich ist. Der hydrostatische Druck  $p_2$  in einer Richtung *parallel* ihrer Oberfläche änderte sich dagegen von Punkt zu Punkt und hätte also einen Gradient. Die Ab-

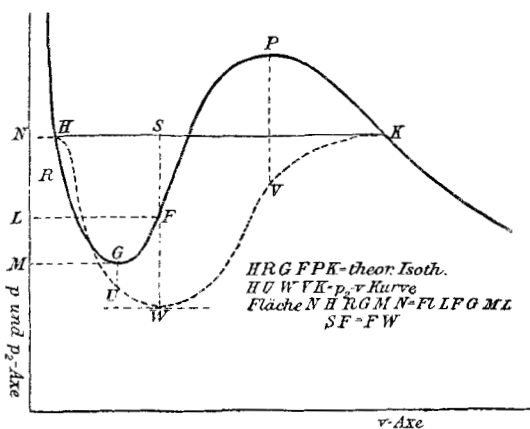


Fig. 1.

hängigkeit zwischen diesem Druck  $p_2$  und  $1/\rho$ , wenn  $\rho$  die Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht darstellt, würde gegeben durch die Kurve  $HUWVK$  der Fig. 1, wo die Kurve  $HGFPK$  die theoretische Isotherme von Thomson-van der Waals darstellt. Wir wollen nun diese Betrachtungen ausdehnen auf eine *kugelschalförmige* Kapillar-

<sup>1)</sup> G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 40 u. 61. 1906.

schicht. Hierzu können wir z. B. erstens eine kugelförmige Dampfblase im Innern einer Flüssigkeit betrachten. Die Kapillarschicht ringsum des Dampfes ist in diesem Falle eine kugelförmige Schale. Die Oberfläche der Kapillarschicht ist deshalb *konkav nach der des Dampfes hin*. Da die Kapillarkräfte nur auf unmeßbar kleine Abstände wirken, so soll das Potential in einem Punkte im Innern der Flüssigkeit nur abhängen von der Materie innerhalb einer Wirkungssphäre, deren Zentrum der betrachtete Punkt ist. In einem Punkt eines homogenen Teiles der Flüssigkeit ist also das Potential der Dichte in dem betrachteten Punkte proportional, und ist für die Potentialfunktion der Kräfte zwischen den *Elementen* des betrachteten Agens die Funktion:

$$-f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

angewiesen. Das habe ich früher<sup>1)</sup> auf folgende Weise gezeigt. Da das Potential  $V$  der Dichte in dem betrachteten Punkt proportional ist, so haben wir im Inneren der Flüssigkeit:

$$V = -C\rho,$$

wo  $C$  eine Konstante und  $\rho$  die Dichte in dem betrachteten Punkt darstellt. Sind  $q$  und  $f$  neue Konstanten, so können wir auch setzen:

$$q^2 V = -4\pi f\rho,$$

was für die folgenden Rechnungen bequemer ist.

Die Kraft ist im Inneren des homogenen Agens (wir wollen es in der Folge Flüssigkeit nennen) Null, deshalb:

$$-\frac{dV}{dx} = 0, \quad -\frac{dV}{dy} = 0, \quad -\frac{dV}{dz} = 0,$$

und auch:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = 0 \quad \text{oder} \quad \Delta^2 V = 0.$$

Denken wir uns, daß die Flüssigkeit die Gestalt eines Würfels hat, und wählen wir ein Koordinatensystem, dessen Achsen durch den Mittelpunkt des Würfels gehen, während sie den Kanten parallel laufen. Dann können wir für einen Punkt

---

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 33. p. 485 u. 486. 1900.

außerhalb des Würfels über eine bestimmte Entfernung von der Kante die Kraftlinien als parallel und senkrecht zu den Seitenflächen betrachten. Wir haben also z. B. für einen Punkt auf der positiven Seite der  $X$ -Achse in unmittelbarer Nähe außerhalb des Würfels:

$$-\frac{dV}{dy} = 0 \quad \text{und} \quad -\frac{dV}{dz} = 0 \quad \text{und} \quad -\frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0.$$

In einer Richtung parallel der positiven  $X$ -Achse muß das Potential schnell bis zu Null abnehmen. Eine einfache (vielleicht die einfachste) Funktion, welche dieser Forderung genügt, ist  $Ae^{-qz}$ , wenn nur  $q$  groß genug gewählt wird. Also haben wir, wenn

$$\frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0 \quad \text{und} \quad \varrho = 0$$

$$V = Ae^{-qz},$$

oder durch zweimalige Differentiation:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = q^2 V.$$

Auf ähnliche Weise zeigen wir, wenn

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0 \quad \text{und} \quad \varrho = 0,$$

daß

$$\frac{d^2V}{dy^2} = q^2 V \text{ etc.}$$

Weiter fanden wir schon, daß, wenn  $\varrho$  von Null verschieden ist, und

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0,$$

$$q^2 V = -4\pi f \varrho.$$

Alle diese Forderungen lassen sich nun als eine einzige Differentialgleichung schreiben:

$$(1) \quad \Delta^2 V = q^2 V + 4\pi f \varrho.$$

L. c. habe ich nun folgenden Satz bewiesen:

Ist irgend ein homogenes Massensystem gegeben, und ist ferner  $V$  eine im ganzen Raume gegebene Funktion von  $x, y, z$ , welche folgenden drei Bedingungen genügt:

1.  $V$  und seine ersten Derivierten nach  $x, y, z$  sind überall stetig;

2. mit Ausnahme gewisser Stellen (die aber keine *räumliche* Ausdehnung haben) ist im ganzen Raum:

$$\Delta^2 V = q^2 V + 4 \pi f \varrho,$$

wo  $\varrho$  die Dichtigkeit des Massensystems im Punkte  $x, y, z$  bezeichnet;

3. die Produkte

$$x V, \quad y V, \quad z V, \quad x^2 \frac{dV}{dx}, \quad y^2 \frac{dV}{dy}, \quad z^2 \frac{dV}{dz}$$

werden nirgends unendlich, so ist  $V$  das Potential des Massensystems in bezug auf den Punkt  $x, y, z$ , wenn

$$-f \frac{e^{-qr}}{r}$$

die Potentialfunktion darstellt.

In der Theorie der Kapillarität gibt es kein Agens, das über Flächen zerstreut oder in Punkten konzentriert ist. Ich habe aber dem Satz in seiner allgemeineren Fassung den Vorzug gegeben.

Auf die durch C. Neumann gefundene Eigenschaft dieser Potentialfunktion und das von mir umgekehrte Problem habe ich bereits verwiesen; ebenfalls auf die van der Waalsschen Betrachtungen.<sup>1)</sup> Alle diese Betrachtungen zusammen weisen die Funktion

$$-f \frac{e^{-qr}}{r}$$

an als Potentialfunktion der Kräfte zwischen den *Volumen*elementen des Agens, das die Materie repräsentiert.

In der Gleichung (1) sind die Größen  $V$  und  $\varrho$  (Potential und Dichte) als Funktionen rechtwinkliger Koordinaten betrachtet. Indessen ist es bei verschiedenen Untersuchungen von Interesse, diese Gleichung auf folgende Weise durch eine andere zu ersetzen. Dazu leiten wir aber vorher eine Form ab für die potentielle Energie der Volumkräfte. Ist  $V$  das Potential, so wird die fragliche Größe:

$$2) \quad W = \frac{1}{2} \int V \varrho d\tau \quad (d\tau = \text{Volumenelement}).$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 43 u. 44. 1906.

Das Integral betrachten wir als eins über den ganzen Raum. Unsere Differentialgleichung

$$(1) \quad \Delta^2 V = q^2 V + 4\pi f \rho$$

gibt:

$$\rho = \frac{\Delta^2 V - q^2 V}{4\pi f}.$$

Durch Substitution in (2) also:

$$W = \frac{1}{8\pi f} \int V \Delta^2 V d\tau - \frac{q^2}{8\pi f} \int V^2 d\tau.$$

Weiter ist:

$$\int V \Delta^2 V d\tau = \int V \frac{d^2 V}{dx^2} d\tau + \int V \frac{d^2 V}{dy^2} d\tau + \int V \frac{d^2 V}{dz^2} d\tau.$$

Durch partielle Integration wird:

$$\int V \frac{d^2 V}{dx^2} d\tau = \iint \frac{dV}{dx} V dy dz - \int \left( \frac{dV}{dx} \right)^2 d\tau.$$

Da  $V$  und  $dV/dx$  für unendliche Entfernung gleich Null werden, so können wir auf bekannte Weise zeigen, daß das Flächenintegral:

$$\iint \frac{dV}{dx} V dy dz$$

gleich Null ist.

$$\int V \frac{d^2 V}{dx^2} d\tau = - \int \left( \frac{dV}{dx} \right)^2 d\tau.$$

Durch Substitution dieses Ausdruckes und des analogen für

$$\int V \frac{d^2 V}{dy^2} d\tau \quad \text{und} \quad \int V \frac{d^2 V}{dz^2} d\tau$$

erhält man:

$$(2) \quad W = - \frac{1}{8\pi f} \int \left\{ \left( \frac{dV}{dx} \right)^2 + \left( \frac{dV}{dy} \right)^2 + \left( \frac{dV}{dz} \right)^2 \right\} d\tau - \frac{q^2}{8\pi f} \int V^2 d\tau.$$

Die Energie pro Volumeinheit wird daher:

$$W_1 = - \frac{R^2 + q^2 V^2}{8\pi f},$$

wo  $R$  die Kraft auf die Masseneinheit bedeutet.

Die Größe  $q$  ist der reziproke Wert einer Linie. Setzen wir also  $q = 1/\lambda$ , dann geht die letzte Formel über in:

$$W_1 = - \frac{1}{8\pi f} \left( R^2 + \frac{V^2}{\lambda^2} \right).$$

Für  $q=0$  oder  $\lambda=\infty$  wird die Potentialfunktion  $-f(e^{-q r}/r)$  die Newtonsche Funktion  $-(f/r)$ , und wir erhalten die bekannte Maxwellsche Formel

$$W_1 = -\frac{R^2}{8\pi f}$$

für ein elektrostatisches Feld.

Um nun Gleichung (1) durch eine andere zu ersetzen, zerteilen wir den ganzen Raum durch drei Systeme orthogonaler Flächen in Zellen. Diese Flächensysteme schneiden einander bekanntlich nach dem Satz von Dupin in Krümmungslinien.<sup>1)</sup> Nennen wir die Differentialen der Bogen dieser Krümmungslinien  $du$ ,  $dv$  und  $dn$ . Für die Energie des betrachteten Agens

$$(2) \quad W = -\frac{1}{8\pi f} \int R^2 d\tau - \frac{q^2}{8\pi f} \int V^2 d\tau$$

können wir auch schreiben:

$$W = -\frac{1}{8\pi f} \iiint \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial u} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial v} \right)^2 + \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)^2 \right\} du dv dn \\ - \frac{q^2}{8\pi f} \iiint V^2 du dv dn.$$

Die Variation der Energie wird also:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta W = & -\frac{1}{4\pi f} \iiint \left\{ \frac{\partial V}{\partial u} \delta \frac{\partial V}{\partial u} + \frac{\partial V}{\partial v} \delta \frac{\partial V}{\partial v} \right. \\ & \left. + \frac{\partial V}{\partial n} \delta \frac{\partial V}{\partial n} \right\} du dv dn \\ & - \frac{q^2}{4\pi f} \iiint V \delta V du dv dn. \end{aligned} \right.$$

Setzen wir:

$$du dv = dS_1, \quad du dn = dS_2, \quad dv dn = dS_3,$$

so ist:

$$\iiint \frac{\partial V}{\partial u} \delta \frac{\partial V}{\partial u} dS_3 du = \iiint \frac{\partial V}{\partial u} \frac{\partial \delta V}{\partial u} du dS_3 \\ = \iint \frac{\partial V}{\partial u} dS_3 \delta V - \iiint \delta V \frac{\partial \left( \frac{\partial V}{\partial u} dS_3 \right)}{\partial n} du.$$

---

1) Vgl. z. B. F. Joachimsthal, Anwendung der Differential- und Integralrechnung auf die allgemeine Theorie der Flächen und der Linien doppelter Krümmung. 2. Aufl. p. 117.

Die Integrale beziehen sich auf den ganzen Raum, und das Flächenintegral wird deshalb Null. Durch Entwicklung der anderen Glieder des ersten Raumintegrals von (3) erhält man:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta W = \frac{1}{4\pi f} \iiint \delta V \left\{ \frac{\partial \left( \frac{\partial V}{\partial u} dS_2 \right)}{\partial u} du + \frac{\partial \left( \frac{\partial V}{\partial v} dS_3 \right)}{\partial v} dv \right. \\ \left. + \frac{\partial \left( \frac{\partial V}{\partial n} dS_1 \right)}{\partial n} dn \right\} \\ - \frac{q^2}{4\pi f} \iiint V \delta V du dv dn. \end{aligned} \right.$$

Betrachten wir nun das krummlinige Parallelepipeton, welches über den durch einen betrachteten Punkt gehenden Differentialen  $du$ ,  $dv$  und  $dn$  konstruiert ist, und dessen Grundfläche  $dS_1 = du dv$  zwischen vier Elementen von Krümmungslinien enthalten ist. Nennen wir das gegenüber  $dS_1$  liegende Flächenelement  $dS_1'$ , so wird, wenn man kleine Größen höherer Ordnung vernachlässigt:

$$\frac{\partial}{\partial n}(dS_1) = \frac{dS_1' - dS_1}{\partial n}.$$

Man erhält also:

$$(5) \quad \frac{\partial \left( \frac{\partial V}{\partial n} dS_1 \right)}{\partial n} dn = \frac{\partial \frac{\partial V}{\partial n}}{\partial n} dS_1 dn + \frac{\partial V}{\partial n} (dS_1' - dS_1).$$

Nun sind  $du$ ,  $dv$  Elemente der Krümmungskurven im betrachteten Punkt der Fläche  $S_1$ . Deshalb:

$$(6) \quad dS_1 = du dv \left( 1 + \frac{dn}{R_1} \right) \left( 1 + \frac{dn}{R_2} \right) = dS_1 + \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) du dv dn.$$

Sind ferner  $dS_1$  Elemente von Niveauflächen und  $dn$  Differentiale von Kraftlinien, so wird:

$$\frac{\partial \frac{\partial V}{\partial u}}{\partial u} = 0, \quad \frac{\partial \frac{\partial V}{\partial v}}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial u} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial v} = 0,$$

und man erhält aus (4) mittels (5) und (6):

$$(7) \quad \delta W = \frac{1}{4\pi f} \int \delta V \left\{ \frac{\partial \frac{\partial V}{\partial n}}{\partial n} + \frac{\partial V}{\partial n} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - q^2 V \right\} d\tau$$

( $d\tau$  = Raumelement).

Für die potentielle Energie hat man allgemein den Ausdruck:

$$W = \frac{1}{2} \int V \varrho \, d\tau.$$

Variiert man nun allein die Dichte, so ist:

$$\int V \partial \varrho \, d\tau = \int \varrho \partial V \, d\tau,$$

und

$$(8) \quad \delta W = \frac{1}{2} \int V \delta \varrho \, d\tau + \frac{1}{2} \int \varrho \delta V \, d\tau = \int \varrho \delta V \, d\tau.$$

Durch Gleichsetzung von (7) und (8):

$$(9) \quad -\frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial V}{\partial n} + \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \frac{\partial V}{\partial n} = g^2 V + 4\pi f \varrho.$$

Für eine *homogene* Phase wird:

$$\frac{d^2 V}{dh^2} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dV}{dh} = 0.$$

Deshalb ändert sich die Differentialgleichung für solch eine *homogene* Phase in:

$$V + 4\pi f \lambda^2 \varrho = 0.$$

Nach Gauss und van der Waals ist aber in diesem Falle:

$$V = -2a\varrho,$$

wo  $a$  den Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes für die (innere) Kohäsion (Molekulardruck) bedeutet. Deshalb:

$$2\pi f \lambda^2 = a.$$

Wir haben also für eine kugelförmig *konkave* Kapillarschicht:

$$(10) \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} - \frac{2\lambda^2}{R} \frac{dV}{dh} = V + 2a\varrho,$$

wenn  $R$  der Radius der durch den betrachteten Punkt gelegten Kugelfläche von konstanter Dichte bedeutet und  $dh$  die Differentiale einer Strecke senkrecht auf die Oberfläche der kugelschalförmigen Kapillarschicht darstellt; positiv gerechnet in der Richtung:

Flüssigkeit  $\longrightarrow$  Dampf.

Ist  $\mu = \int v \, dp$ , wo  $p$  den Druck der *theoretischen Isotherme* bedeutet, für einen Punkt, welcher korrespondiert<sup>1)</sup> mit der

1) Ein Punkt der theoretischen Isotherme soll korrespondieren mit einem Punkt der Kapillarschicht, wenn das spezifische Volum des ersten Punktes denselben Wert hat als der reziproke Wert der Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht.



Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht, so wird  $\mu$  das thermodynamische Potential genannt; und ist  $\mu_1$  ihr Wert in der homogenen flüssigen Phase, welche die kugelschalförmige Kapillarschicht an der äußeren Seite begrenzt, so hat man auch hier wieder, wie schon früher von mir gezeigt worden ist<sup>1)</sup>:

$$(11) \quad V + 2 a \varrho = \mu_1 - \mu,$$

und deshalb:

$$(10a) \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} - \frac{2 \lambda^2}{R} \frac{dV}{dh} = \mu_1 - \mu.$$

Da für die *homogenen* Phasen (Flüssigkeit und Dampf), welche die kugelschalförmige Kapillarschicht bez. an der äußeren und inneren Seite begrenzen,  $d^2 V/dh^2$  und  $dV/dh$  verschwinden, so sind bei Gleichgewicht und bei quasi-stationären Zuständen die Werte von  $\mu$  in der flüssigen bez. dampfförmigen Phase einander gleich.

In Fig. 2 ist wieder  $HGP K$  die theoretische Isotherme, und die rechtlinige Strecke  $HK$  ist die sogenannte empirische

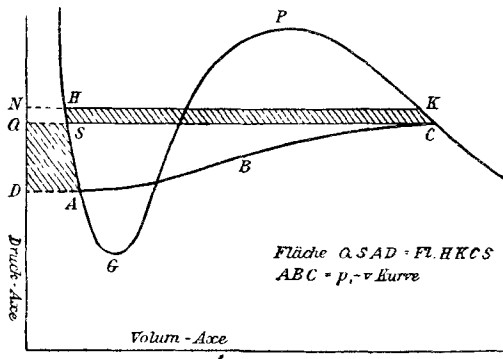


Fig. 2.

Isotherme. Fläche  $NHADN$  stellt also für den Punkt  $A$  (mit dem entsprechend gesetzten Zeichen) den Wert von  $\int v dp$  dar. Korrespondieren also die Punkte  $A$  und  $C$  mit den Punkten in den Grenzflächen der kugelschalförmigen Kapillarschicht, welche sie bez. an der äußeren und inneren Seite be-

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 49. 1906.

grenzen (die Kapillarschicht *umschließt* die Dampfblase), so hat man also:

$$\text{Fläche } NHADN = \text{Fläche } NKCQN.$$

(Weiter unten soll gezeigt werden, daß die Kurve, welche in der kugelschalförmigen Kapillarschicht die Beziehung zwischen  $p_1$  und  $v = 1/\rho$  darstellt, wirklich eine Gestalt hat, wie durch Kurve  $ABC$  angedeutet ist. Ist die Kapillarschicht eben, so sind die Drucke senkrecht auf ihrer Oberfläche überall dem gewöhnlichen Dampfdruck gleich;  $A$  fällt in diesem Falle mit  $H$ , und  $C$  mit  $K$  zusammen.)

Setzen wir:

$$NH = v, \quad NK = v_2, \quad DA = v_1', \quad QC = v_2'$$

und betrachten wir angenähert  $NHAD$  als ein Trapez, so hat man deshalb:

$$(12) \quad (v_1 + v_1')(v_1 - p_{\text{fl.}}) = (v_2 + v_2')(p_1 - p_{\text{df.}}),$$

wo  $p_{\text{fl.}}$  und  $p_{\text{df.}}$  bez. die Drucke in den flüssigen und dampfförmigen Phasen in der Nähe der kugelschalförmigen Kapillarschicht bedeuten.

Durch Differentiation von (10a) erhält man weiter:

$$\lambda^2 d \frac{d^2 V}{dh} - \frac{2\lambda^2}{R} d \frac{dV}{dh} = -v dp,$$

woraus, nach Substitution des Wertes von  $q$  aus (11):

$$\begin{aligned} dp = & -\frac{\lambda^4}{4a} d \left\{ \frac{d^2 V}{dh^2} \right\} - \frac{\lambda^4}{2aR} d \left\{ \frac{dV}{dh} \frac{d^2 V}{dh^2} \right\} \\ & + \frac{\lambda^4}{aR^2} d \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 + \frac{\lambda^2}{2a} V d \frac{d^2 V}{dh^2} + \frac{\lambda^2}{aR} V d \frac{dV}{dh}. \end{aligned}$$

Nach Integration:

$$(13) \quad p_{\text{df.}} - p_{\text{fl.}} = \frac{2}{R} \frac{\lambda^2}{2a} \int_1^2 \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 dh,$$

wo nun aber  $R$  ein Mittelwert ist zwischen dem Wert des kleinsten und größten Radius der kugelförmigen Fläche, welche die kugelschalförmige Kapillarschicht begrenzen.

Für die Kohäsion, bez. *in der Richtung* und *senkrecht auf* der Richtung der Kraftlinien, fand ich<sup>1)</sup>:

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 42. 1906.

$$S_1 = -\frac{1}{8\pi f} \left\{ \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{k^2} \right\},$$

$$S_2 = -\frac{1}{8\pi f} \left\{ \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 + \frac{V^2}{k^2} \right\},$$

wo  $q$  durch  $1/\lambda$  ersetzt ist ( $\lambda$  ist deshalb eine Strecke).

Da nun weiter:

$$S_2 - S_1 = p_1 - p_2 \quad ^1),$$

so haben wir auch:

$$(14) \quad p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2.$$

Nun war die totale Abweichung von dem Pascalschen Gesetz oder dem Integral:

$$\int_1^2 (p_1 - p_2) dh,$$

die Oberflächenspannung oder die Kapillarkonstante  $H$  von Laplace.<sup>2)</sup> Wir können deshalb statt (13) schreiben:

$$(15) \quad p_{\text{at.}} - p_{\text{fl.}} = \frac{2H}{R}$$

und erhalten mit Hilfe von (12) die Gleichungen von Lord Kelvin in der Gestalt:

$$(16a) \quad p_{\text{at.}} = p_1 - \frac{v_1 + v_1'}{(v_2 + v_2') - (v_1 + v_1')} \frac{2H}{R}$$

und

$$(16b) \quad p_{\text{fl.}} = p_1 - \frac{v_2 + v_2'}{(v_2 + v_2') - (v_1 + v_1')} \frac{2H}{R}.$$

§ 2. Die Kurven, welche den hydrostatischen Druck  $p_1$ <sup>3)</sup> bez.  $p_2$  darstellen in ihrer Abhängigkeit von einer Strecke  $h$  in der Richtung des Radius und in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert  $v = 1/\rho$  der Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht.

Bestimmen wir nun erstens die Gestalt der Kurve, welche für die kugelschalförmige Kapillarschicht den hydrostatischen Druck  $p_1$  in einer Richtung senkrecht auf die Oberfläche der

1) G. Bakker, l. c. p. 44.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14, p. 612. 1904.

3) Also der Druck in der Richtung des Radius oder „in der Richtung der Dicke“ der kugelschalförmigen Kapillarschicht, eine Größe, welche für eine *ebene* Kapillarschicht dem gewöhnlichen Dampfdruck gleich ist.

Schicht (in der Richtung des Radius also) darstellt in ihrer Abhängigkeit von einer Strecke  $h$  in derselben Richtung. Wir denken uns, daß die Kapillarschicht eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, während sie selbst durch Flüssigkeit umgeben ist. Diese Strecke soll anfangen am Ende des äußeren Radius der kugelschalförmigen Kapillarschicht und enden am Ende des inneren Radius. Die ganze Strecke ist also die Dicke der Kapillarschicht und ihre Differentiale  $dh$  ist positiv in der Richtung Flüssigkeit–Dampf.

Bedeutet  $\theta$  den thermischen Druck in einem Punkt der Kapillarschicht, so ist in jeder Richtung der hydrostatische Druck die Differenz zwischen  $\theta$  und der Kohäsion. Senkrecht zur Kapillarschicht (also radial) hat man deshalb:

$$p_1 = \theta - S_1.$$

Nun ist in der Richtung der Kraftlinien (vgl. oben):

$$S_1 = \frac{V^2}{4a} - \frac{\lambda^2}{4a} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2.$$

Also:

$$p_1 = \theta + \frac{\lambda^2}{4a} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{4a}.$$

Durch Differentiation:

$$\frac{dp_1}{dh} = \frac{d\theta}{dh} + \frac{\lambda^2}{2a} \frac{dV}{dh} \frac{d^2V}{dh^2} - \frac{V}{2a} \frac{dV}{dh}.$$

Weiter ist:

$$d\theta = -\rho dV$$

und

$$(10) \quad \lambda^2 \frac{d^2V}{dh^2} - V - 2a\rho = \frac{2\lambda^2}{R} \frac{dV}{dh} \quad (\text{vgl. oben}).$$

Deshalb:

$$(17) \quad \frac{dp_1}{dh} = \frac{\lambda^2}{a} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 \cdot \frac{1}{R} = \frac{1}{4\pi f} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 \cdot \frac{2}{R} = \frac{2(p_1 - p_2)}{R}.$$

Wir erhalten also den einfachen Satz:

*Der Gradient des hydrostatischen Druckes  $p_1$  in einem Punkt einer kugelschalförmigen Kapillarschicht, in einer Richtung senkrecht zu ihrer Oberfläche, ist das Produkt der Abweichung von dem Pascalschen Gesetz mit der Krümmung.*

Ist die Krümmung Null, und die Kapillarschicht also eben, so erhält man das bekannte Resultat für eine ebene Kapillarschicht:

$$\frac{dp_1}{dh} = 0 \quad \text{oder} \quad p_1 = \text{Konstante} = \text{Dampfdruck}.$$

Durch Integration von (17) erhält man unmittelbar den Satz von Lord Kelvin:

$$p_{\text{af.}} - p_{\text{fl.}} = \frac{2}{R} \int_1^2 (p_1 - p_2) dh = \frac{2H}{R}.$$

Nun ist für jeden Punkt in der Kapillarschicht:

$$p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2$$

und also:

$$p_1 > p_2$$

und deshalb immer:

$$\frac{dp_1}{dh} > 0.$$

Der hydrostatische Druck  $p_1$  nimmt also von der flüssigen Phase bis zu der dampfförmigen Phase immer zu. Der Anfangswert  $p_{\text{fl.}}$  wird gegeben durch die Ordinate von dem Punkt  $A$ , während der Endwert  $p_{\text{af.}}$  durch die Ordinate von  $C$  gegeben ist (Fig. 3).

Ganz auf dieselbe Weise, wie ich früher für eine ebene Kapillarschicht gezeigt habe<sup>1)</sup>, kann man wieder beweisen,

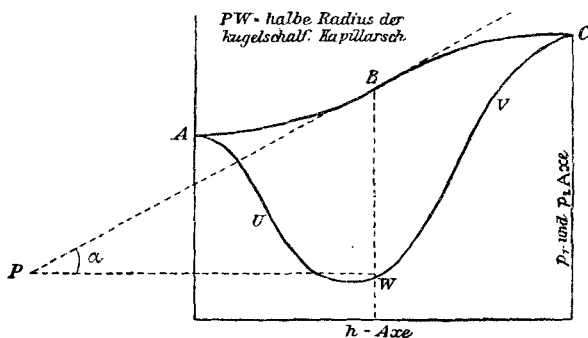


Fig. 3.

daß die Kurve, welche das Potential  $V$  als Funktion von  $h$  darstellt, einen Wendepunkt hat, oder daß  $dV/dh$  ein Maximum hat. Da nun  $dp_1/dh$  zu  $1/R (dV/dh)^2$  proportional ist (vgl. die Gleichung (17)), so soll also die Kurve, welche  $p_1$  als Funktion von  $h$  darstellt, ebenso einen Wendepunkt haben,

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 15. p. 545. 1904.

und die  $p_1 - h$ -Kurve hat eine Gestalt, wie in Fig. 3 die Kurve  $ABC$ .

Durch Multiplikation mit  $dh/dv$ , wo  $v = 1/\rho$  gleich den reziproken Wert der Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht bedeutet, findet man aus (17)

$$\frac{dp_1}{dv} = \frac{1}{4\pi f} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 \cdot \frac{2}{R} \frac{dh}{dv}.$$

Wie ich in diesen Annalen<sup>1)</sup> zeigte, ist es wahrscheinlich (fast selbstverständlich), daß für alle Punkte einer Kapillarschicht

$$\frac{dv}{dh} = \frac{d \frac{1}{\rho}}{dh}$$

dasselbe Zeichen hat. Die Natur der Kurve, welche  $p_1$  in ihrer Abhängigkeit von  $v = 1/\rho$  darstellt, ist also dieselbe wie für die zuletzt betrachtete Kurve, und auf diese Weise findet man die Kurve  $ABC$  in Fig. 2. Die  $p_1$ -Kurve ist also in Zusammenhang gebracht mit der theoretischen Isotherme  $HGVK$ ;  $HK$  ist die sogenannte empirische Isotherme.

§ 3. Die Kurve, welche den hydrostatischen Druck  $p_2$  in einer kugelschalförmigen Kapillarschicht, in einer Richtung senkrecht zu dem Radius, in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Dichte ( $v = 1/\rho$ ) in dem betrachteten Punkt darstellt.<sup>2)</sup>

Der Radius der kugelschalförmigen Kapillarschicht gibt die Richtung der Kraftlinien an. Der Druck  $p_2$  ist deshalb in einer Richtung senkrecht auf die Kraftlinien. Ist  $\theta$  der thermische Druck und  $S_2$  die Kohäsion in der angedeuteten Richtung, so hat man wieder:

$$p_2 = \theta - S_2.$$

Nun ist in einer Richtung senkrecht zu den Kraftlinien die Kohäsion gegeben durch die Formel:

$$S_2 = \frac{1}{8\pi f} \left\{ \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2} \right\}. \quad ^3)$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 478. 1905.

2) In dem Falle, wo der Radius der Oberfläche der Kapillarschicht „unendlich“ groß wird, und deshalb die Schicht als eben betrachtet werden kann, wird  $p_2$  also der hydrostatische Druck parallel ihrer Oberfläche.

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 619. 1904.

Also:

$$(18) \quad p_2 = \theta - \frac{1}{8\pi f} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{8\pi f \lambda^2}.$$

Weiter war in der Richtung der Kraftlinien<sup>1)</sup>:

$$S_2 = \frac{1}{8\pi f} \left\{ \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2} \right\}.$$

Für den hydrostatischen Druck in dieser Richtung hat man deshalb:

$$(19) \quad p_1 = \theta + \frac{\lambda^2}{4a} \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{4a},$$

denn:

$$a = 2\pi f \lambda^2 \quad (\text{vgl. oben p. 539}).$$

Wir erhalten also:

$$(20) \quad \frac{p_1 + p_2}{2} = \theta - \frac{V^2}{4a}.$$

$p_1 + p_2/2$  ist die halbe Summe der hydrostatischen Drucke bez. in der Richtung und *senkrecht* zu der Richtung der Kraftlinien.<sup>2)</sup> Wir wollen diese Größe durch  $p$  andeuten. Also:

$$(20a) \quad p = \theta - \frac{V^2}{4a}.$$

Durch Differentiation von (20a):

$$\frac{dp}{dv} = \frac{d\theta}{dv} - \frac{2V}{4a} \frac{dV}{dv} = \frac{d\theta}{dv} \left( 1 + \frac{Vv}{2a} \right),$$

denn:

$$d\theta = -\rho dV.$$

Weiter ist (vgl. oben Gleichung (11)):

$$(11) \quad V + 2a\rho = \mu_1 - \mu.$$

Also:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{d\theta}{dv} \frac{\mu_1 - \mu}{2a\rho}.$$

$\mu$  ist das thermodynamische Potential der homogenen Phase, welche mit der Densität in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht korrespondiert. Wenn der Index 1 Bezug hat auf die homogene Phase der Flüssigkeit, so ist also:

$$\mu - \mu_1 = \int_1 v dp.$$

1) Vgl. oben § 2.

2)  $p_1$  und  $p_2$  können auch bez. betrachtet werden als der Maximalwert und der Minimalwert des hydrostatischen Druckes in dem betrachteten Punkt.

Konstruieren wir also in Fig. 4 die Kurve, welche den Mittelwert  $p$  in ihrer Abhängigkeit zu  $v = 1/\rho$  darstellt, so hat diese Kurve  $AEC$  ihr Minimum gerade unter dem Punkt  $E$  der theoretischen Isotherme von James Thomson, wo  $\mu = \mu_1$  oder Fläche  $DAGM$  gleich Fläche  $LEFGM$ . Man kann aber noch weiter gehen und zeigen, daß das Minimum der Kurve  $AEC$  zusammenfällt mit dem genannten Punkte der theoretischen Isotherme. Wenn n. l.  $\mu = \mu_1$ , so ist zufolge Gleichung (11):

$$V = -2a\varrho$$

und Gleichung (20a) wird:

$$(21) \quad p = \theta - a\varrho^2.$$

Andererseits ist aber für die theoretische Isotherme:

$$p = \theta - a\varrho^2.$$

Deshalb:

$$p = p.$$

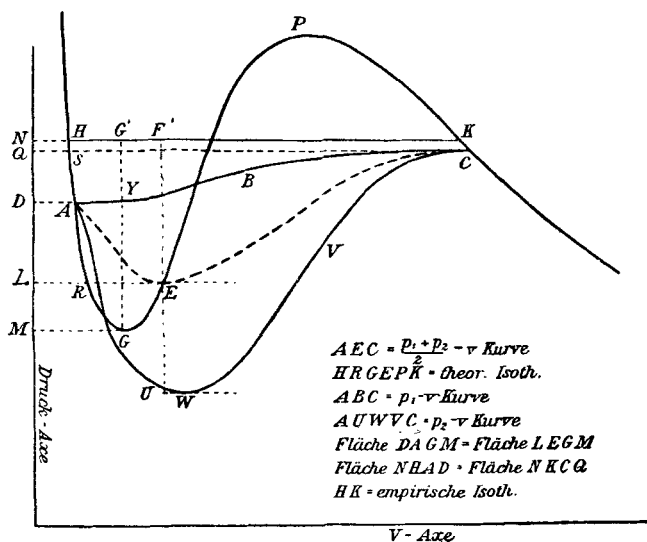


Fig. 4.

Für die Abhängigkeit von  $p_2$  und  $h$  erhalten wir eine ähnliche Kurve, wie die Kurve  $AUWVC$  in Fig. 4. Die entsprechende Kurve ist in Fig. 3 durch dieselben Buchstaben angedeutet. In dieser Fig. 3 ist:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BW}{PW} = \frac{p_1 - p_2}{P W}.$$



Andererseits haben wir:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dp_1}{dh} = \frac{2(p_1 - p_2)}{R}.$$

Deshalb:

$$R = \frac{1}{2} PW.$$

$PW$  ist also der „Durchmesser“ der kugelschalförmigen Kapillarschicht, welche zu dem Punktepaar  $A, C$  der Fig. 4 gehört.

Betrachten wir wieder Fig. 3, so kann man für jedes Punktepaar auf den Kurven  $ABC$  und  $AUWVC$ , welche dieselbe Abszisse haben, das entsprechende Dreieck  $PBW$  konstruieren. Man findet dann immer:

$$R = \frac{1}{2} PW.$$

Für eine *ebene* Kapillarschicht wird

$$p_1 = \text{Dampfdruck} = \text{Konstante}$$

und die Kurven  $ABC$  in den Figg. 3 und 4 werden Rechte der  $h$ - bez.  $v$ -Achse parallel und gehörigerweise:

$$PW = 2R = \infty.$$

#### § 4. Die Kapillarschicht, welche ein Flüssigkeitströpfchen umhüllt.

Bis jetzt haben wir eine kugelförmige Dampfmasse betrachtet, welche durch Flüssigkeit umgeben war. Betrachten wir nun eine kugelförmige Flüssigkeitsmasse umgeben von Dampf. Die Kapillarschicht, welche die Flüssigkeitsmasse umhüllt, ist nun *konvex nach dem Dampf hin* und die Differentialgleichung für das Potential der Kohäsionskräfte wird statt (10a) oben:

$$(22) \quad \lambda^2 \frac{d^3 V}{dh^2} + \frac{2\lambda^2}{R} \frac{dV}{dh} = \mu_1 - \mu.$$

und die Differenz zwischen  $p_{af.}$  und  $p_n.$  findet man aus (13) durch Änderung von  $R$  in  $-R$ . Also:

$$(23) \quad p_n - p_{af.} = \frac{2}{R} \cdot \frac{\lambda^2}{2a} \int_1^2 \left( \frac{dV}{dh} \right)^2 dh = \frac{2H}{R}.$$

Hier ist deshalb bekanntlich der Druck in der Flüssigkeit größer als der Druck in dem Dampf. In Gleichung (22) ist  $\mu_1$  das thermodynamische Potential in der kugelförmigen Flüssigkeitsmasse, und auf dieselbe Weise als oben findet man wieder, daß in der Flüssigkeit und in dem Dampf, wo:

$$\frac{d^2 V}{dh^2} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dV}{dh} = 0,$$

das thermodynamische Potential denselben Wert hat.

Nur *innerhalb* der kugelschalförmigen Kapillarschicht, welche die kugelförmige Flüssigkeitsmasse begrenzt, ändert sich das thermodynamische Potential  $\mu$ .

Die Gleichungen von Lord Kelvin für  $p_n$  und  $p_{af}$  erhält man, wenn man in (16a) und (16b)  $R$  durch  $-R$  ersetzt. Sowohl  $p_n$  wie  $p_{af}$  ist nun *größer* als der gewöhnliche Dampfdruck. Sind  $A$  und  $C$  in der Fig. 5 die Punkte, welche auf der Isotherme bez. korrespondieren mit den Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes (die Flüssigkeit und der Dampf ist also bez. innerhalb und außerhalb der kugelschalförmigen Kapillarschicht), so gibt die Gleichheit der thermodynamischen Potentiale:

$$\text{Fläche } DASQ = \text{Fläche } SCKH,$$

wo wieder  $HK$  das geradlinige Stück der empirischen Isotherme darstellt. Leicht finden wir die Gleichung, welche mit (12) korrespondiert.

Den Gradient des hydrostatischen Druckes  $p_1$  senkrecht auf der Oberfläche der Kapillarschicht (also in der Richtung der Kraftlinien), welche die kugelförmige Flüssigkeitsmasse umhüllt, erhalten wir aus (17), wenn wir wieder  $R$  durch  $-R$  ersetzen. Deshalb:

$$(24) \quad \frac{dp_1}{dh} = - \frac{2(p_1 - p_2)}{R}.$$

Da nun auch hier wieder die Abweichung  $p_1 - p_2$  von dem

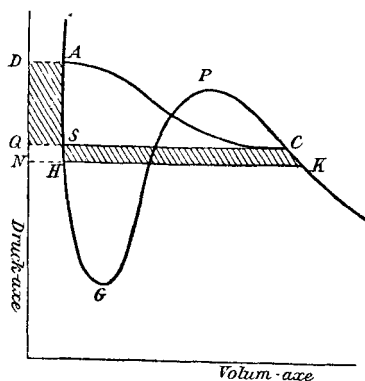


Fig. 5.

Pascalschen Gesetz dem Quadrat der Kraftintensität proportional ist, wird  $dp_1/dh$  negativ.

Daß die  $p_1-h$ -Kurve einen Wendepunkt hat, läßt sich wieder auf dieselbe Weise wie oben zeigen. Nimmt die Dichte immer stetig ab, wenn man Punkte betrachtet in der Richtung:

Flüssigkeit  $\rightarrow$  Dampf,

d. h. wenn der Gradient  $d\rho/dh$  negativ oder der Gradient  $dv/dh$  positiv ist, so hat also die Kurve  $ABC$  durch den hydrostatischen Druck  $p_1$  senkrecht zur Oberfläche der kugelschalenförmigen Kapillarschicht wirklich eine Gestalt, wie in Fig. 5 dargestellt ist. Durch Integration von (24) erhält man wieder die Gleichung von Lord Kelvin:

$$p_{df} - p_n = - \frac{2H}{R}.$$

Die  $p_2-v$ -Kurve kann wieder auf dieselbe Weise studiert werden wie oben.

#### § 5. Zusammenfassung der Betrachtungen über kugelförmige Dampfblasen und kugelförmige Flüssigkeitströpfchen.

Fassen wir erstens die Betrachtungen über die  $p_1-v$ -Kurven in *einer* Figur zusammen, und bedenken wir, daß bei den letzten Betrachtungen der größten Werte für den Dampfdruck  $p_{df}$  korrespondiert mit dem Punkt  $P$  in der Fig. 5, und daß in dem ersten Falle, wo *der Dampf* sich im Innern der Kapillarschicht befindet, Punkt  $G$  in der Fig. 5 korrespondiert mit dem kleinsten Werte des Druckes *in der Flüssigkeit, welche nun den Dampf umhüllt*, so erhalten wir die folgende Fig. 6 für die gesamten  $p_1-v$ -Kurven.

Die Kurve  $A_1 C_1$  hat Bezug auf eine Dampfblase, wobei der Druck *in der Flüssigkeit* rings um die Blase ein Minimum ist. Den zugehörigen Radius der kugelförmigen Blase berechnet man aus (16b):

$$(25) \quad R_{df} = \frac{v_2 + v_2'}{v_2 + v_2' - (v_1 + v_1')} \frac{2H}{p_1 - p_{\min}},$$

wo  $p_n = p_{\min}$  korrespondiert mit dem Punkt  $A_1$ . Es ist aber fraglich, ob die Abweichung des Pascalschen Gesetzes schon

ihren Maximumwert angenommen hat und  $H$  also die Kapillarkonstante von Laplace darstellt. Wir schreiben darum:

$$R_{\text{af.}} = \frac{v_2 + v_2'}{v_2 + v_2' - (v_1 + v_1')} \cdot \frac{2 H'}{p_1 - p_{\text{min.}}}.$$

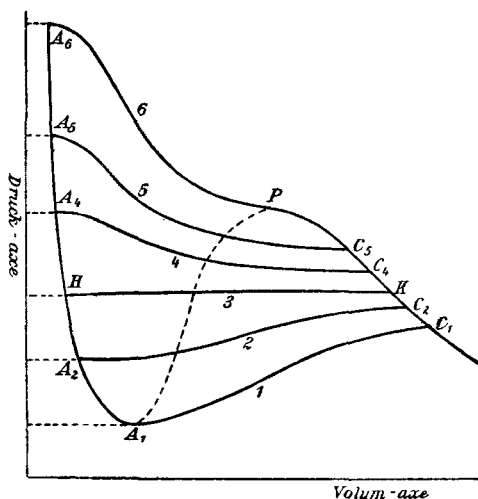


Fig. 6.

Wählen wir ein bestimmtes Beispiel, die absolute Temperatur sei:

$$T = \frac{27}{32} T_{\kappa}.$$

Für diese Temperatur fand ich <sup>1)</sup>, daß die Dicke  $h$  einer ebenen Kapillarschicht gegeben werden kann durch:

$$(26) \quad h = \frac{3 H}{2 p_1},$$

wo  $H$  die Laplacesche Konstante und  $p_1$  den Dampfdruck darstellt.

Nach der Gleichung von van der Waals<sup>2)</sup> tangiert bei dieser Temperatur die Isotherme die Volumenachse, und deshalb:

$$p_{\text{min.}} = 0.$$

Weiter ist in diesem Falle der Quotient  $v_2/v_1$  von der Größenordnung 19.

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 51. p. 358 u. 361. 1905.

2) J. D. van der Waals, Kontinuität, p. 105. 1899.

Deshalb:

$$(26) \quad R_{\text{df.}} = \frac{19}{18} \cdot \frac{2H'}{p_1} = \frac{19}{18} \cdot \frac{2H'}{\frac{3H}{2h}} = \text{ungefähr } \frac{4}{3} \frac{H'}{H} h.$$

Andererseits wissen wir, daß der Radius der Dampfblase (Mittelwert der Radii der zwei Kugelflächen, welche die kugelschalförmige Kapillarschicht begrenzen) *wenigstens* dem mittleren Abstand zwischen zwei Dampf molekeln gleich sein muß, denn eine Dampfblase ist eine *Sammlung* von Molekeln. Da weiter die Kohäsion des Dampfes sehr geringfügig ist, ist dieser mittlere Abstand von der Größenordnung der Wirkungssphäre.

Deshalb:

$$R_{\text{df.}} \geq \text{Radius der Wirkungssphäre.}$$

In der Gleichung (26) darf also  $H'$  nur wenig von  $H$  differieren. In jedem Falle muß  $H'$  von derselben Größenordnung sein als  $H$ .

Die Kurve  $A_6 C_6$  ist der andere Grenzfall. Sie hat Bezug auf ein Flüssigkeitströpfchen, umgeben von Dampf. Auf ähnliche Weise, als  $R_{\text{df.}}$  bezeichnet ist, findet man für diesen Fall:

$$(27) \quad R_{\text{fl.}} = \frac{v_1 + v_1''}{v_2 + v_2'' - (v_1 + v_1')} \frac{2H''}{p_{\text{max.}} - p_1}.$$

$H''$  ist auch hier nicht notwendig die gewöhnlich betrachtete Kapillarkonstante von Laplace.  $v_1$  und  $v_2$  sind bez. die Abszissen von  $H$  und  $K$  in der Fig. 6, und  $v_1''$  und  $v_2''$  sind bez. die Abszissen von  $A_6$  und  $P$ . Für eine  $p_1 - v$ -Kurve in der Nähe von  $HK$  dagegen werden die Differenzen  $p_{\text{df.}} - p_1$  und  $p_1 - p_{\text{fl.}}$  sehr klein, und können  $H'$  und  $H''$  durch  $H$  ersetzt werden;  $R_{\text{fl.}}$  und  $R_{\text{df.}}$  werden also sehr groß, um bei der Limite, wenn  $A_4$  und  $C_4$  oder  $A_2$  und  $C_2$  also mit  $H$  und  $K$  zusammenfallen, unendlich zu werden, wobei die gekrümmte kugelschalförmige Kapillarschicht in eine ebene übergeht.

Bei jedem Punkt des Kurvenstückes  $PK$  der theoretischen Isotherme (Fig. 6) haben wir uns ein Flüssigkeitströpfchen von einem bestimmten Durchmesser gedacht. Ist z. B.  $C_5$  der betrachtete Punkt, so geben bez. die Ordinate und die Abszisse dieses Punktes den Druck  $p_{\text{df.}}$  und den reziproken Wert der

Dichte des Dampfes an, welcher das Flüssigkeitströpfchen umhüllt, während der Radius des Tröpfchens durch die Gleichung:

$$R_{fl.} = \frac{2 H}{p_{fl.} - p_{df.}}$$

gefunden wird.

Der Druck  $p_{fl.}$  der *Flüssigkeit innerhalb* des Tröpfchens wird angegeben durch die Ordinate des Punktes  $A_6$ , wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat als in dem Punkt  $C_5$ . Der reziproke Wert der Dichte im Innern des Flüssigkeitströpfchens wird weiter durch die Abszisse von  $A_6$  gegeben. Eine ähnliche Betrachtung gilt für jedes Punktepaar unterhalb des geradlinigen Stückes der empirischen Isotherme. Bei jedem Punkt des Kurvenstückes  $HA_1$  der Fig. 6 denken wir uns nun eine kugelförmige Dampfblase. Der Druck und der reziproke Wert der Dichte der *Flüssigkeit*, welche die Dampfblase umhüllt, sind bez. gegeben durch die Ordinate und die Abszisse des betrachteten Punktes, z. B.  $A_2$ ; die Koordinaten des Punktes  $C_2$ , wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat als für den Punkt  $A_2$ , geben wieder die entsprechende Größe für die Dampfblase, während der Radius der Dampfblase gegeben ist durch:

$$R_{df.} = \frac{2 H}{p_{df.} - p_{fl.}}$$

Ebenso wie bei einer ebenen Kapillarschicht fanden wir, daß für einen Punkt in einer kugelschalförmigen Kapillarschicht der hydrostatische Druck bez. ein Maximum und Minimum ist *in der Richtung* und *senkrecht* zu der Richtung der Kraftlinien. Die Kurve  $AEC$  (Fig. 4), welche den Mittelwert:

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

dieser Drucke in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Dichte in dem betrachteten Punkt darstellt, schneidet, wie wir fanden, die theoretische Isotherme in einem Punkt  $E$  (Fig. 4), wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat als in den Punkten  $A$  und  $C$ , und *in diesem Punkte* hat die  $p-v$ -Kurve  $AEC$  gerade ihre Minimumordinate. Wir haben also den folgenden Satz:

*Jedes Punktepaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, Fig. 7 (wie  $A_8$  und  $C_8$ ,  $A_1$  und  $C_1$  etc.),*



irgend einen Punkt dieser kugelschalförmigen Kapillarschichten in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Dichte darstellt, so bilden die Minima dieser Kurven gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

Hiermit ist also eine physische Bedeutung für den labilen Teil der theoretischen Isotherme gegeben.

*Bemerkung.* Ich habe meine obigen Betrachtungen von irgend einer Spezialform der Zustandsgleichung frei gehalten. Wollen wir aber zeigen, wie z. B. die Gleichung der  $p-v$ -Kurve mit Hilfe einer Zustandsgleichung gefunden wird, so können wir nicht besser tun, als dieser Untersuchung die van der Waalssche Zustandsgleichung zugrunde zu legen, denn ich glaube, daß wir alle einverstanden sind über die Bemerkung von Traube<sup>1)</sup>, wo er sagt: „Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, daß ich die Aufstellung von van der Waals' Zustandsgleichung als eine der ersten Großtaten der physikalischen Chemie betrachte. Berücksichtigt man, daß  $a$  und  $b$  keine Konstanten sind, so gilt jene Isothermengleichung mit wesentlich größerer Annäherung, als man bisher annahm; auf jeden Fall ist sie im allgemeinen jenen komplizierten Gleichungen vorzuziehen, die man an ihre Stelle gesetzt hat, welche vielleicht der Wahrheit näher kommen, aber zum Rechnen weit weniger geeignet sind.“

Die Gleichung der Kurve  $AEC$  in Fig. 4, welche die Beziehung zwischen  $p = (p_1 + p_2/2)$  und  $v$  darstellt, wird nun auf folgende Weise abgeleitet. In der Gleichung (20a) ersetzen wir den thermischen Druck  $\theta$  durch den van der Waalsschen Ausdruck:

$$\frac{RT}{v-b}$$

und erhalten:

$$(28) \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{V^2}{4a}.$$

einem Punkt abhängig von der Richtung und also das Pascalsche Gesetz verletzt. In der Richtung, wo die Dichte sich am meisten ändert (in der Richtung des Gradienten der Dichte), ist der hydrostatische Druck ein Maximum, in einer Richtung senkrecht auf die erste dagegen ein Minimum. Die Größe  $p$  ist nun die halbe Summe dieser zwei hydrostatischen Drucke.

1) J. Traube, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 7. Nr. 9. p. 200.



Nun ist *auch* in einer gekrümmten Kapillarschicht:

$$d\theta = -\rho dV^1)$$

oder:

$$dV = -v d\theta = -v d \frac{RT}{v-b} = -RTv d \frac{1}{v-b}.$$

Ist nun  $V_1'$  der Wert des Potentials, welches korrespondiert mit dem Punkt  $A$  der Fig. 4, so findet man durch Integration:

$$V - V_1' = RT \log \frac{v-b}{v_1'-b} - RTb \left( \frac{1}{v-b} - \frac{1}{v_1'-b} \right).$$

Deshalb erhalten wir folgende Gleichung, welche den Mittelwert  $p$  der hydrostatischen Drucke in einem Punkte einer gekrümmten Kapillarschicht in ihrer Abhängigkeit zu dem reziproken Werte der Dichte ( $v = 1/\rho$ ) darstellt:

$$(29) \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{1}{4a} \left\{ RT \log \frac{v-b}{v_1'-b} + RTb \frac{v-v_1'}{(v-b)(v_1'-b)} - \frac{2a}{v_1'} \right\}^2.$$

$v_1'$  hat nun Bezug auf den Punkt  $A$  statt auf den Punkt  $H$ , wie es bei der *ebenen* Kapillarschicht war;  $p$  und  $v$  sind selbstverständlich die laufenden Koordinaten.

#### Zusammenfassung.

1. Der Gradient des hydrostatischen Druckes  $p_1$ , senkrecht auf die Oberfläche einer kugelschalförmigen Kapillarschicht, ist das Produkt der Abweichung von dem Pascalschen Gesetz mit der Krümmung, oder wenn  $dh$  die Differentiale einer Strecke senkrecht auf die Oberfläche bedeutet, und  $p_2$  der Druck senkrecht auf diese Strecke ist:

$$\frac{dp_1}{dh} = \frac{2(p_1 - p_2)}{R},$$

wo  $2/R$  die Krümmung darstellt. Für eine ebene Kapillarschicht ist  $R = \infty$ , und deshalb:

$$p_1 = \text{Konstante} = \text{Dampfdruck.}$$

---

1) Was einfach aussagt, daß die Differenz zwischen den thermischen Drucken auf zwei gegenüberliegenden Seitenflächen eines Flüssigkeitselementes Gleichgewicht haben muß mit den Attraktionskräften, welche durch die Materie ringsum dieses Elementes auf das Flüssigkeitselement wirken.

2. Durch Integration der letzten Gleichung erhält man:

$$p_{\text{dr.}} - p_{\text{fl.}} = \frac{2}{R} \int_1^2 (p_1 - p_2) dh = \frac{2H}{R};$$

das ist die bekannte Gleichung von Lord Kelvin, welche die Abhängigkeit zwischen der Differenz der hydrostatischen Drucke  $p_{\text{fl.}}$  in der Flüssigkeit und  $p_{\text{dr.}}$  in dem Dampfe, in der Nähe einer gekrümmten Kapillarschicht einerseits und der Krümmung andererseits angibt.

3. Die Kurve, welche die Abhängigkeit zwischen dem hydrostatischen Druck  $p_1$  in der Richtung der Strecke  $h$  (senkrecht auf die Oberfläche der Schicht also) und dem reziproken Wert der Dichte in einem Punkte einer gekrümmten Kapillarschicht darstellt, hat einen Wendepunkt. (Vgl. die Kurven  $A_5 C_5$  etc. der Fig. 6.)

4. Die Kurve  $AEC$ , welche die Abhängigkeit darstellt (Fig. 4) zwischen der halben Summe der zwei Drucke  $p_1$  und  $p_2$  in einem Punkt, bez. in der Richtung der Kraftlinien und in einer Richtung *senkrecht auf* diese einerseits, und den reziproken Wert der Dichte  $v = 1/\rho$  in diesem Punkte andererseits, geht durch den Punkt  $E$  der theoretischen Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat, wie in den homogenen Phasen  $A$  und  $C$ . In dem Punkt  $E$  hat die Kurve  $AEC$  ihre Minimumordinate, oder wie man auch sagen kann:

Jedes Punktepaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, Fig. 7 (wie  $A_8$  und  $C_8$ ,  $A_7$  und  $C_7$  etc.) entspricht oberhalb des geradlinigen Stückes  $HK$  der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen, derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktepaares eindeutig bestimmt ist (n. l. durch den Druck und den reziproken Wert der Dichte). Ebenso entspricht jedes Punktepaar unterhalb des geradlinigen Stückes  $HK$  der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage des Punktepaares (wie  $A_3$  und  $C_3$ ,  $A_2$  und  $C_2$  etc.) eindeutig bestimmt. Konstruiert man

nun für jede kugelschalförmige Kapillarschicht, welche im ersten Falle das kugelförmige Flüssigkeitströpfchen, und im zweiten Falle die kugelförmige Dampfblase umhüllt, die Kurve, welche den Mittelwert  $p = (p_1 + p_2)/2$  der Maximal- und Minimaldrucke für irgend einen Punkt dieser kugelschalförmigen Kapillarschichten in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Dichte darstellt, *so bilden die Minima dieser Kurven gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.*

*Bemerkung:* In der Zeitschr. f. phys. Chem. 59. p. 231. 1907 habe ich die obigen Betrachtungen auf die Theorien des Siedens und des Kondensierens angewendet und u. a. gefunden, daß das Sieden einer Flüssigkeit gebunden ist an Differenzen zwischen den Temperaturen in den verschiedenen „Punkten“ der Masse.

(Eingegangen 22. Mai 1907.)

---