16. *Erwiderung der Bemerkung von G. Bakker;
von H. Hulshof.*

Am Schlusse meiner Abhandlung über die Oberflächenspannung in diesen Annalen.¹⁾ schrieb ich, daß der Hauptinhalt des Stückes schon in den Berichten der Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam (29. Januar 1900) mitgeteilt worden, und daß es mir erwünscht vorkomme darauf hinzuweisen, da geraume Zeit später über diesen Gegenstand Bemerkungen gemacht worden sind von einem Autor, der meine Mitteilung an die K. A. van W. nicht erwähnt hat. Hierbei zielte ich hin auf eine Abhandlung Bakkers „Zur Theorie der Kapillarität“ in der Zeitschrift für physik. Chemie **33**. 1900. In dieser Abhandlung findet man den Hauptinhalt des von mir in den Berichten der K. A. v. W. Mitgeteilten wieder, in Einzelheiten davon verschieden; eine frühere Arbeit von Bakker wird darin mit meiner Auffassung in Übereinstimmung gebracht. Nicht nur in der Zeitschrift für physik. Chemie, sondern auch in den Archives Néerl. und in mehreren Lieferungen des Journal de Physique hat Bakker meine Erklärung der Oberflächenspannung mitgeteilt, ohne dabei meinen Namen zu nennen. In diesen Annalen findet sich ferner ein Aufsatz Bakkers:²⁾ „Bemerkung über die Theorie der Oberflächenspannung von H. Hulshof“. Ich gebe auf diese Bemerkung folgende Antwort.

Zuerst sagt Bakker, daß von ihm in der Zeitschrift für physik. Chemie **28**. p. 717. 1899 schon auf *ähnliche* Weise eine Beziehung deduziert sei, als von mir in den Berichten der K. A. v. W. mitgeteilt worden. Diese Behauptung Bakkers erweist sich aber als falsch, wenn man sein Stück liest. Hier leitet Bakker den Wert des Molekulardruckes in einem Punkte der kapillaren Schicht aus der Vorstellung her, daß dieser Druck entstehe, indem die verschiedenen Schichten, woraus die

1) H. Hulshof, Ann. d. Phys. **4**. p. 186 ff. 1901.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. **14**. p. 609. 1904.

Grenzschicht besteht, zufolge der gegenseitigen Attraktion nach innen getrieben würden. Also wird der Molekulardruck in einem Punkte durch Kräfte bestimmt, welche zum Teil weit außerhalb dieses Punktes wirken. *Bei dieser Auffassung ist der Molekulardruck eine Größe, welche in allen Richtungen denselben Wert hat.* Bakker gibt denn auch für den Wert des Molekulardruckes in diesem Punkte nur *einen einzigen Wert* an. Meiner Auffassung nach bestimmt man den Molekulardruck in einem Punkte (als die direkte Folge der Attraktion der Teilchen) aus dem Zustande der unmittelbaren Umgebung dieses Punktes, und ist der Molekulardruck infolge der nicht homogenen Stoffverteilung in der kapillaren Schicht in verschiedenen Richtungen verschieden. Also sind eben in der Sache, um welche es sich bei der Erklärung der Oberflächenspannung handelt, unsere Meinungen prinzipiell und vollkommen verschieden, so daß statt *ähnlich* gelesen werden soll: *ganz verschieden*. Es ist aber höchst merkwürdig, daß Bakker im April 1904 so etwas schreiben kann, denn hieraus geht hervor, daß er den wirklich tiefgehenden Unterschied zwischen beiden Auffassungen nicht begreift, obwohl er einige Monate nach meiner Mitteilung an die K. A. v. W. auf dieselbe Weise, als ich es tat, den Molekulardruck in der kapillaren Schicht bestimmt hat.

Auf Veranlassung meines Vorwurfes, daß Bakker meine Mitteilung an die K. A. v. W. nicht erwähnt hat, bemerkt Bakker weiter: „Dieses Resultat (daß in der kapillaren Schicht der Molekulardruck infolge der Attraktion in verschiedener Richtung einen verschiedenen Wert hat), welches aber *nicht* neu war, wie Hulshof meinte, wird fast selbstverständlich durch folgende Betrachtung — — —.“ Bakker hat also gemeint, dieses Resultat übernehmen zu dürfen, da es nicht neu sei. Hiermit erkennt er also an, daß es nicht von ihm ist. Das Resultat, welches, wie Bakker sagt, nicht neu ist, war aber November 1899¹⁾ dem Bakker unbekannt, da für ihn der Molekulardruck damals noch eine Größe war, die in allen Richtungen denselben Wert hat, was hervorgeht aus der

1) G. Bakker, Abhandl. der koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam p. 321.

Weise, wie er denselben definiert. Für Prof. van der Waals, der meine Mitteilung der K. A. v. W. anbot, war das Resultat und die unmittelbar daraus hervorgehende Erklärung der Oberflächenspannung wohl neu, so daß es Bakker wahrscheinlich schwer werden wird, aus der Literatur zu beweisen, daß es nicht neu war, was er doch eigentlich in einem solchen Falle tun sollte. Anstatt nämlich die Stelle anzuführen, wo meine Auffassung zu finden wäre, stellt Bakker eine Betrachtung an. Ob nun diese Betrachtung eine Betrachtung von Bakker selbst genannt werden darf, möge Folgendes zeigen. Ich hatte gesagt: in der kapillaren Schicht ist der Molekulardruck in der Richtung jener Schicht und senkrecht darauf verschieden, dasselbe gilt also von demjenigen, was man als Druck in jenen Richtungen zu betrachten hat; es gibt also eine Oberflächenspannung. Bakker sagt nun *nachher*: es gibt eine Oberflächenspannung, also eine Druckdifferenz, also eine Molekulardruckdifferenz in beiden Richtungen. Nun besteht zwar ein geringer Unterschied, denn im ersten Falle wird aus der Ursache zu der Folge, und im zweiten Falle wird aus der zu beweisenden Folge zum Vorhandensein der Ursache konkludiert, aber der Unterschied ist doch nicht so groß, daß Bakker das Recht hätte, diese Sache als etwas Neues von ihm in vier Zeitschriften zu veröffentlichen und sich in der fünften Zeitschrift mit der Behauptung zu entschuldigen, daß die ältere Darlegung von mir nicht neu sei. Die Sache ist sehr einfach und selbstverständlich, wenn man sie einmal weiß. Eben wegen der Selbstverständlichkeit derselben ist die Auffassung wahrscheinlich richtig, was die Hauptsache betrifft, und eben deshalb wiederum wünsche ich mein gutes Recht, die Priorität zu behaupten.

Es ist klar, daß ich darauf hinweisen mußte, daß sowohl der Wert als das Wesen der Oberflächenspannung, wie sie aus der gegebenen Erklärung hervorgingen, in Übereinstimmung waren mit der thermodynamischen Theorie. Diese Theorie hat die älteren Theorien mit ihrer scheinbaren und unerklärten Oberflächenspannung verworfen, da in denselben den Zustandsänderungen, welche eintreten, wenn die Größe oder die Form der Oberfläche verändert wird, nicht Rechnung getragen worden ist. Bei von Helmholtz und van der Waals habe ich *Stütze*

suchen müssen, habe sie also nicht übersehen, wie Bakker behauptet.

Sonderbar ist es auch, daß Bakker behauptet, es sei mir unbekannt, daß bei genügend niedriger Temperatur der Druck in der Grenzschicht in der Richtung jener Schicht negativ sein muß. In meiner Abhandlung, über welche er spricht, ja sogar in demselben Satz, den er anführt, schrieb ich wörtlich¹⁾: „Was wir als Druck in der Richtung der kapillaren Schicht zu betrachten haben, wird zur Ausreckung mitwirken (dieser Druck kann natürlich auch negative Werte haben), gleichfalls — — —.“ Meine Vergleichung ist denn auch vollkommen richtig, denn der Nachdruck muß gelegt werden auf die Druckdifferenzen und nicht auf die absoluten Werte des Druckes.

Bakker schließt seine Bemerkung, indem er sagt, daß es die van der Waalsschen Gedanken im allgemeinen seien, die mich und ihn geleitet hätten. Ich meine aber, daß von mir und nicht von Bakker mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung, nachdem diese für die nicht homogenen Phasen der kapillaren Schicht brauchbar gemacht worden war, die Frage der Oberflächenspannung behandelt worden ist.

Es waren nicht van der Waalssche, sondern Maxwell'sche Gedanken, durch welche Bakker sich bei der Behandlung der Frage hat leiten lassen. Doch hat Bakker auch auf diesem Wege die Frage nicht gelöst vor meiner Mitteilung an die K. A. v. W. Er sagt zwar in einem Anhang zu seiner Bemerkung p. 619:

„Weiter ist die Kohäsion in der Richtung der Kraftlinien und also senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht:

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

und in der Richtung der Oberfläche

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

und verweist nun nach einer Mitteilung von seiner Hand an

1) H. Hulshof, Ann. d. Phys. 4. p. 184 u. 185. 1901.

die K. A. v. W. p. 322. 1899, aber wenn man hieraus schließen wollte, daß Bakker damals schon gewußt habe, daß der Molekulardruck (Kohäsion) in der kapillaren Schicht in verschiedener Richtung verschieden ist, dann würde man sich sehr irren. Im angeführten Stück spricht Bakker gar nicht von Kohäsion, und wie aus der vorigen Seite derselben Abhandlung hervorgeht, war der Molekulardruck für ihn damals noch eine Größe, die in allen Richtungen denselben Wert hat.

Delft, Dezember 1904.

(Eingegangen 31. Dezember 1904.)