11. Bemerkung über die Theorie der Oberflächenspannung von H. Hulshof¹⁾; von G. Bakker.

Durch van der Waals wurde der ordentlichen Versammlung der naturphilosophischen Abteilung der Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam am 29. Januar 1900 eine Arbeit H. Hulshofs über Oberflächenspannung vorgelegt. Später ist diese Arbeit erschienen in dieser Zeitschrift am 30. Oktober 1900. Der Verfasser sagt am Ende: „Der Hauptinhalt des hier Mitgeteilten wurde schon unter dem Namen des Verfassers von Prof. van der Waals für den Bericht der ordentlichen Versammlung der naturphilosophischen Abteilung der Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam am 29. Januar 1900 vorgelegt und darin aufgenommen. Die Erwähnung erachte ich hier für erwünscht, da eine geraume Zeit nachher Mitteilungen über diesen Gegenstand gemacht worden sind von einem Autor, der meine Mitteilung an die Koninkl. Akad. van Wetensch. nicht erwähnt hat.“

Dies gibt mir Anlaß zu folgenden Bemerkungen. Hulshof berechnet erstens die Kohäsion (den Molekulardruck) in der Richtung senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche und findet:

$$(1) \quad a \rho^2 + c_2 \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} + \frac{c_2}{2} \left(\frac{d \rho}{d h} \right)^2.$$

Er vermehrt nun diesen Ausdruck um den äußeren Druck p_1 und setzt die Summe gleich $p + a \rho^2$, wenn p den Druck darstellt, der zu einem Zustande in homogener Phase der Dichtigkeit ρ gehört. Also findet er:

$$(2) \quad p_1 - p = -c_2 \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} + \frac{c_2}{2} \left(\frac{d \rho}{d h} \right)^2,$$

ein Resultat, welches van der Waals in seiner thermodynamischen Theorie der Kapillarität abgeleitet hat. Von ganz anderen Betrachtungen ausgehend, wie van der Waals, findet

1) H. Hulshof, Ann. d. Phys. 4. p. 187 ff. 1901.

er also dieselbe Beziehung zwischen p_1 und p . Ich muß aber bemerken, daß diese Beziehung, welche also durch Hulshof am 8. Februar 1900 publiziert ward, durch mich auf ähnliche Weise deduziert ist.¹⁾ Ich fand die Beziehung:

$$p - p_1 = c_2 \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{2c_4}{4!} \varrho \frac{d^4 \varrho}{dh^4} + \frac{2c_6}{6!} \varrho \frac{d^6 \varrho}{dh^6} + \dots$$

$$- \frac{1}{2} \left\{ c_2 \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 - \frac{2c_4}{4!} \left(\frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right)^2 + \frac{2c_6}{6!} \left(\frac{d^4 \varrho}{dh^4} \right)^2 - \dots \right.$$

$$\left. - \frac{2c_4}{4!} \frac{d\varrho}{dh} \frac{d^3 \varrho}{dh^3} - \frac{2c_6}{6!} \left\{ \frac{d\varrho}{dh} \frac{d^5 \varrho}{dh^5} - \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} \right\} \dots \right.$$

Vernachlässigt man nun wie van der Waals und Hulshof alle Glieder, ausgenommen

$$c_2 \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \quad \text{und} \quad - \frac{c_2}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2,$$

so kommt man auf die Beziehung (2) zurück. Daß aber diese Vernachlässigung im allgemeinen nicht gestattet ist, habe ich gezeigt.²⁾ Für die Potentialfunktion $-f \frac{e^{r/\lambda}}{r}$ z. B. würde bei dieser Auffassung die Kapillarkonstante identisch Null zum Wert haben.

Weiter wird durch Hulshof die Kohäsion (der Molekular-
druck) in der Richtung der Flüssigkeitsoberfläche berechnet.
Er findet:

$$(4) \quad a \varrho^2 + \frac{c_2}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2},$$

wo wieder die übrigen Glieder fortgelassen sind, und er sagt nun: „Wir kommen also zum Schlusse, daß in der kapillaren Schicht der Molekular-
druck infolge der Attraktion, welche die Teilchen aufeinander ausüben, in verschiedener Richtung einen verschiedenen Wert hat.“

Dieses Resultat, welches aber *nicht* neu war, wie Hulshof meinte, wird fast selbstverständlich durch folgende Betrachtung.

Denken wir uns z. B. zwei lange, schmale Streifen aus einem leichten, festen Stoff verfertigt. Verbinden wir diese

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. p. 717. 1899.

2) Also das erste und vierte Glied.

3) l. c. 34. p. 170 u. 178. 1900.

bezeichnen. Die Differenz der (horizontalen) Wirkungen gegen q_e und $A E$ ist deshalb:

$$\int_0^{h_1} (p_1 - p_2) dh.$$

Eine ähnliche Betrachtung bei $F B$ gibt dasselbe Resultat. Also:

$$(5) \quad 2 \int_0^{h_1} (p_1 - p_2) dh = 2 H \quad \text{oder} \quad H = \int_0^{h_1} (p_1 - p_2) dh. ^1)$$

Man sieht das noch leichter ein, wenn man (wie z. B. bei niedrigen Temperaturen gestattet wäre) den äußeren Druck p_1 vernachlässigt. Man erhält dann unmittelbar:

$$- \int_0^{h_1} p_2 dh = H.$$

Der Mittelwert von p_2 wird in diesem Falle negativ, da H immer positiv ist, was übrigens nichts anderes bedeutet, als daß die Kohäsion in der Richtung der Oberfläche größer ist als der thermische Druck.²⁾ Aus Gleichung (5) folgt wieder nach meiner Auffassung über den thermischen Druck:

$$(6) \quad H = \int_1^2 (S_2 - S_1) dh,$$

wenn S_1 und S_2 die Kohäsionen sind bez. in der Richtung und senkrecht zur Richtung der Oberfläche der Kapillarschicht.

Daß die Grundgedanken in der Arbeit von Hulshof ähnlich sind denjenigen in meiner Arbeit vom März 1899, sieht man auch, wenn ich bemerke, daß in meiner Arbeit die *Grundgleichung* der van der Waalsschen Theorie der Kapillarschicht durch Betrachtungen abgeleitet ist, ähnlich denen in Hulshofs Arbeit.

Den Ausdruck (Gleichung (6)) für H gibt Hulshof:³⁾

$$(7) \quad \sigma = c_2 \int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh = - c_2 \int_1^2 \varrho \left(\frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right) dh,$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 33. p. 483. 1900.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 146 u. 147. 1894.

3) Hulshof schreibt nach Laplace σ statt H .

ein Ausdruck, welcher wieder im allgemeinen nicht richtig sein kann. Für die Potentialfunktion z. B., welche van der Waals in seiner Theorie auffindet

$$\varphi(r) = -f \frac{e^{-\frac{r}{k}}}{r},$$

wird z. B.

$$\sigma = c \int_1^2 \left(\frac{d\varphi}{dh} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{2a} \frac{df}{d\varphi} \right)^2 dh.^2)$$

Die Beziehung (7) von van der Waals und Hulshof würde also geben:

$$\int_1^2 \left(\frac{d\varphi}{dh} \right)^2 dh = \int_1^2 \left(\frac{d\varphi}{dh} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{2a} \frac{df}{d\varphi} \right)^2 dh.$$

Der Faktor von $(d\varphi/dh)^2$ im rechten Glied ist immer positiv, und die beiden Ausdrücke können nur gleichen Wert haben, wenn:

$$f = \mu - \mu_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \mu = \text{Konstante} = \mu_1$$

und das würde ganz und gar im Widerspruch sein mit der Gestalt der theoretischen Isotherme.

Weiter ist noch³⁾

$$\sigma \text{ oder } H = -\frac{\lambda^2}{2a} \int_1^2 V \frac{d^2 V}{dh^2} dh \quad \text{und} \quad \lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = \mu_1 - \mu^4)$$

und also:

$$\sigma \text{ oder } H = 0.$$

Es gab also keine Kapillarspannung.

Man kann auch ausgehen von der Beziehung bei van der Waals und Hulshof:

$$p_1 - p = -c_2 \varphi \frac{d^2 \varphi}{dh^2} + \frac{c^2}{1.2} \left(\frac{d\varphi}{dh} \right)^2.$$

1) Diese Funktion wurde eingehend diskutiert durch C. Neumann in seinen „Allgemeinen Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen mit besonderer Rücksicht auf die elektrischen Wirkungen“. Leipzig 1896. Verlag von B. G. Teubner.

2) J. D. van der Waals' Theorie p. 707 $f = \mu - \mu_1$.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 34. p. 170. 1900.

4) Gleichung (6), p. 171, l. c.

woraus folgen würde:

$$\begin{aligned} -dp &= -c_2 \varrho d \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - c_2 \frac{d\varrho}{dh} \frac{d^3 \varrho}{dh^2} dh + c_2 \frac{d\varrho}{dh} \frac{d^3 \varrho}{dh^2} dh \\ &= -c_2 \varrho d \frac{d^2 \varrho}{dh^2}, \end{aligned}$$

oder

$$v dp = d\mu = c_2 d \frac{d^2 \varrho}{dh^2}.$$

Wäre also μ = Konstante, so würde man haben:

$$d \frac{d^2 \varrho}{dh^2} = 0,$$

und da in den homogenen Phasen $d^2 \varrho / dh^2 = 0$, so wäre immer $d^2 \varrho / dh^2$ und wieder σ oder $H = 0$. Dieselben Vernachlässigungen gibt Hulshof (p. 182) für den Punkt, wo $d^2 \varrho / dh^2 = 0$:

$$p_1 - p_2 = \frac{c_2}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 {}^1),$$

woraus, wie Verfasser sagt, hervorgeht, daß der Schnittpunkt der Kurve

$$p_2 = f\left(\frac{1}{\varrho}\right)$$

mit der theoretischen Isotherme mehr nach der Seite der größeren Densitäten liegt, als der Schnittpunkt der theoretischen und empirischen Isotherme. Hier können also wieder dieselben Bemerkungen gemacht werden wie oben. Übrigens vergleiche man meine Arbeit vom 9. März 1899.²⁾

Weiter bemerkt Verfasser (p. 184 unten): „Wenn wir von einer Flüssigkeit die Oberfläche vergrößern, ziehen wir dabei keine Teilchen in die kapillare Schicht. Nach unserer Auffassung vom Wesen der Wärme kann dies nicht der Fall sein, sondern wird der Bewegungszustand, worin die Moleküle sich befinden, verursachen, daß sie sofort die Plätze, welche ihnen eingeräumt werden, einnehmen, während sie weiter die

1) Für die Neumannsche Potentialfunktion wird in jedem Punkte der Kapillarschicht:

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

aber nicht $V = -2a\varrho$.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 716 ff. 1899.

Vergrößerung der Oberfläche unterstützt werden, indem sie in der Richtung der Ausdehnung einen Druck $\int p_2 dh$ ausüben“.

Abgesehen davon, daß Betrachtungen über Wärmebewegungen vielleicht an dieser Stelle weniger an ihrem Platz sind, so ist die letzte Behauptung im allgemeinen nicht richtig, denn der Druck $\int p_2 dh$ ist für Temperaturen, welche der kritischen Temperatur nicht zu nahe sind, negativ. Bei niedrigen Temperaturen, wo der Dampfdruck p_1 vernachlässigt werden kann, sieht man das unmittelbar ein durch die obige Fig. 1. Man hat in diesem Falle:

$$H = - \int p_2 dh,$$

und da H positiv ist, wird der Mittelwert von p_2 negativ. (Die Kohäsion in der Richtung der Oberfläche wird größer als der thermische Druck.)

Verfasser vergleicht weiter die Vergrößerung der Oberfläche z. B. beim Ausrecken eines Häutchens bei der Vergrößerung des Volumens eines zylinderförmigen Faßes, das geschlossen ist mittels eines Saugers (ohne Gewicht und ohne Reibung) und gefüllt mit Flüssigkeit und Dampf, während der äußere Druck größer ist als der Dampfdruck. Die Wirkung des positiven Dampfdruckes wird nun verglichen mit der Größe $\int p_2 dh$, und aus obigen Betrachtungen geht wieder hervor, daß diese Vergleichung im allgemeinen falsch ist. Was bei beiden Vorgängen gemeinsam in seinen Wirkungen ist, ist vielmehr der thermische Druck. Ist $\bar{p}_2$ der Mittelwert des Druckes in der Richtung der Oberfläche des Häutchens, so ist:

$$\bar{p}_2 = \bar{\theta} - \bar{S}_2,$$

wenn $\bar{\theta}$ und $\bar{S}_2$ die Mittelwerte vom thermischen Druck bez. Kohäsion in der Richtung der Oberfläche des Häutchens darstellen. Bei niedrigen Temperaturen können wir den Dampfdruck als thermischen Druck auffassen und was nun das Gemeinsame ist in den Wirkungen bei den zwei betrachteten Prozessen, ist $\bar{\theta}$ und p_1 , oder wenn auch p_1 ersetzt wird durch die Differenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion des Dampfes, und wir also setzen:

$$p_1 = \theta - S,$$

so sind es die Größen $\bar{\theta}$ und θ , welche miteinander verglichen werden können. Daß $\bar{\theta} < \bar{S}_2$ und immer $\theta > S$ sein kann, ist gleichgültig.

Ich kann also nicht Hulshof beistimmen, wenn er sagt:

„Was wir als Druck in der Richtung der kapillaren Schicht zu betrachten haben, wird zur Ausreckung mitwirken.“

Weiter sagt Verfasser:

„Die besondere Energie, welche wir durch Wärmezufuhr in diesem Falle nicht haben geben können, ist die Arbeit, welche wir beim Ausrecken des Häutchens verrichtet haben“ . . .

„Es ist nun leicht ersichtlich, weshalb wir diese Energie durch Wärmezufuhr allein nicht geben können und daß diese Energie dem Betrage entsprechen muß, womit das thermodynamische Potential in der Übergangsschicht

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 v,$$

berechnet über eine Säule mit einem Durchschnitt von 1 cm^2 und mit einer Höhe von der Dicke der kapillaren Schicht, das thermodynamische Potential der gleich großen homogenen Massen der Flüssigkeits- oder Dampfphase übertrifft.“

Die erste dieser zwei Behauptungen folgt unmittelbar aus den Betrachtungen von H. Helmholtz über den Begriff der freien Energie in „Die Thermodynamik chemischer Vorgänge“¹⁾, und was die zweite Behauptung anbetrifft, so hat van der Waals genügend gezeigt, daß diese Energie der auswendigen Arbeit durch das Integral

$$\int (\varepsilon - \tau_1 \eta + p v) \rho dh.$$

gegeben ist.

Am Ende bemerkt Hulshof:

„So hat also die Weise, in welcher wir den Molekulardruck definiert haben, uns in den Stand gesetzt, mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals zu zeigen: daß wirklich eine Oberflächenspannung besteht.“

Vielleicht wäre es besser gewesen, wenn Hulshof statt von der *Zustandsgleichung* zu reden, geredet hätte von van der Waalschen *Gedanken*, denn seine Bemerkung auf p. 180:

1) H. Helmholtz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 22—39. 1882.

„Die Zustandsgleichung gibt uns das Verhältnis

$$\vartheta = \frac{R t}{v - b}, \text{ „}$$

und seine Bemerkung auf p. 182, „daß

$$p = \frac{R T}{\frac{1}{\varrho} - b} - a \varrho^2, \text{ „}$$

hat im wesentlichen mit seinen Betrachtungen wenig zu schaffen. Vielmehr sind es die van der Waalsschen *Gedanken im allgemeinen*, welche ihn und mich geleitet haben. Wie die Kapillarkonstante von Laplace (oder die Kapillarenergie) mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnet werden kann, habe ich schon gezeigt.¹⁾

Anhang.

Allein schon die große Charakterdifferenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion macht es wahrscheinlich, daß der Radius der sogenannten Wirkungssphäre groß ist im Verhältnis zu den Molekularabständen. In Flüssigkeitstheorien, wie die von Laplace, Poisson, Gauss und ihren Nachfolgern, wo die Flüssigkeit ersetzt wird durch ein homogenes Agens, muß also das Potential im Innern einer homogenen Phase der Dichte proportional sein. Die einfachste Form der Potentialfunktion, welche dieser Voraussetzung genügt, während das Potential außerhalb der Flüssigkeit rasch zu einer Konstante herabsinkt, ist für zwei „Flüssigkeits“-Elemente:

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

falls q groß genug gewählt wird.

Die Differentialgleichung für das Potential wird für diese Potentialfunktion:

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

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 34. p. 176. 1900; Journ. de phys. 1. p. 112. p. 1902.

2) G. Bakker, Abhandl. d. Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam p. 313. 1899.

oder, wenn θ durch $p^1) + a \rho^2$ ersetzt wird:

$$(5b) \quad \frac{\lambda^2}{4a} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 = p_1 - p - a \rho^2 + \frac{V^2}{4a}.$$

Für den betrachteten Punkt ist (Gleichung (3)):

$$V = -2a\rho$$

und deshalb:

$$(6) \quad \frac{dV}{dh} = \frac{2\sqrt{a}}{\lambda} \sqrt{p_1 - p}.$$

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

$$(7b) \quad S_1 = -\frac{1}{8\pi f} \left\{ \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 - \frac{V^2}{\lambda^2} \right\}, ^2)$$

und in der Richtung der Oberfläche:

$$(7b) \quad S_2 = \frac{1}{8\pi f} \left\{ \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2} \right\} \cdot ^2)$$

Nun ist:

$$p_1 = \theta - S_1 \quad \text{und} \quad p_2 = \theta - S_2$$

und deshalb:

$$(8) \quad p_1 - p_2 = S_2 - S_1 - \frac{1}{4\pi f} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2 = \frac{\lambda^2}{2a} \left(\frac{dV}{dh} \right)^2.$$

Aus (6) und (8) folgt also für den betrachteten Punkt (F in Fig. 2):

$$p = \frac{1}{2}(p_1 + p_2).$$

Weiter wird für diesen Punkt dV/dh ein Maximum³⁾ und also hat auch (Gleichung (8)) $p_1 - p_2$ in diesem Punkte seinen Maximalwert. Ein einfacher Verlauf für p_2 in Fig. 2 wäre also die Kurve HWK , wo $FW = FS$ und die Tangente in W in der Richtung der v -Achse ist.

'sGravenhage, April 1904.

1) p ist also der Druck einer homogenen Phase für eine Densität, welche der Dichte im betrachteten Punkte der Kapillarschicht gleich ist.

2) G. Bakker, Abhandl. d. Koningl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam p. 322. 1899.

3) $\frac{d}{dv} \frac{dV}{dh} = \frac{d^2 V}{dh^2} \frac{dh}{dv}$ und $\frac{dh}{dv}$ bleibt endlich.

(Eingegangen 28. April 1904.)