

**9. Ueber die Oberflächenspannung;
von H. Hulshof.**

Der Zweck dieser Abhandlung ist zu zeigen, dass man aus den Annahmen, worauf die Zustandsgleichung sich stützt, in der Supposition von continuirlicher Dichtigkeitsänderung in der capillaren Schicht, zum Schluss kommen kann, dass eine Oberflächenspannung existirt. Die Grösse dieser Oberflächenspannung wird für die Oberflächenenergie einen Wert liefern, welcher ganz derselbe ist als der von der thermodynamischen Theorie von J. D. van der Waals gefundene, nämlich die Molecularconstante σ .¹⁾

Wir wollen uns eine Flüssigkeit denken, über welcher sich gesättigter Dampf befindet. Die Oberflächenschicht sei horizontal, wiewohl wir äussere Kräfte wie zum Beispiel die Schwerkraft ausschliessen. Den Uebergang der Flüssigkeitsphase zu der Dampfphase nehmen wir continuirlich an. Die Voraussetzung von continuirlicher Dichtigkeitsänderung bringt mit sich, dass in der capillaren Schicht alle Dichtigkeiten zwischen der Dichtigkeit der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes anwesend sind. Doch darf man daraus nicht schliessen, dass die Zustände, durch die Isotherme vorgestellt, in der capillaren Schicht auftreten werden. Denn die Zustände, durch die verschiedenen Punkte der Isotherme vorgestellt, setzen bestimmt homogene Zerteilung der Materie voraus. Nur die Grössen, welche durch die Geschwindigkeit der molecularen Bewegung und durch die Dichte bestimmt sind, werden in der Uebergangsschicht denselben Wert haben als bei homogener Stoffzerteilung. Ebenso wie dies mit der Entropie der Fall ist (J. D. van der Waals), wird auch der thermische Druck (θ) nur abhängig sein von der Dichte (ρ) und von der Temperatur (t).

¹⁾ J. D. van der Waals, Zeitschr. f. Physik. Chem. **13**. p. 657 bis 725. 1894.

Der thermische Druck ist die Summe des **Moleculardrucks** und des äusseren Drucks (p). Wenn wir als Isotherme nehmen nicht die Linie $p = f_1(v, t_1)$, sondern $\vartheta = f_2(v, t_1)$, worin $v = 1/\rho$, werden wir also sagen können, dass in diesem Falle die Zustände, vorgestellt durch die Punkte der Isotherme zwischen dem homogenen Flüssigkeits- und Dampfvolumen in der Uebergangsschicht anwesend sind.

Der Moleculardruck ist die directe Folge der Attraction der Teilchen und soll also in einem Punkte bestimmt werden aus dem Zustande der Umgebung. Wenn die moleculare Wirkung sich nur ausdehnt zu Entfernungen, welche so klein

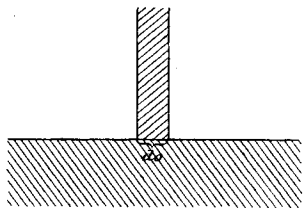


Fig. 1.

sind als gewöhnlich angenommen wird, lässt sich dies sofort erklären; aber auch wenn die Attractionssphäre grösser sein sollte, lässt sich eine moleculare Wirkung denken, welche diese Voraussetzung rechtfertigt. Man definiere den Moleculardruck pro Flächenelement do als *die Kraft, mit der aller Stoff, an der einen Seite der platten Fläche, worin do liegt, die stoffliche Säule, welche do zur Grundfläche hat, an der anderen Seite der Fläche liegend und senkrecht darauf ruhend, anzieht in der Richtung senkrecht auf dieser Fläche.*

In homogenen Phasen liefert diese Definition des Moleculardrucks vollkommen den gleichen Wert als die Definition, welche denselben an den Grenzen berechnet. Wenn die Stoffzerteilung nicht homogen ist, wird der Moleculardruck in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte haben. *Der Thatsache, dass in der Uebergangsschicht der Moleculardruck in der Richtung des Flüssigkeitsspiegels einen anderen Wert haben wird als in der Richtung senkrecht auf dem Flüssigkeitsspiegel, wird das Vorhandensein der Oberflächenspannung zugeschrieben werden müssen.*

Zur Berechnung der Grösse des Moleculardrucks werden wir die moleculare Structur ausser Acht lassen und uns den Stoff continuirlich über den von demselben eingenommenen Raum verteilt denken. Wir folgen dabei vorläufig den Weg, den in der thermodynamischen Theorie van der Waals betritt zur

Berechnung der potentiellen Energie. Wir bestimmen zuerst die Attraction, welche eine flache Schicht mit einer Dicke du und mit einer constanten Dichte ρ ausüben wird auf die Masseneinheit, in einer Entfernung u von dieser Schicht. Wir schneiden zu dem Ende aus der flachen Schicht einen Ring und zwar so, dass der Mittelpunkt dieses Ringes zusammenfällt mit dem Fusspunkt der Senkrechte, aus dem Punkte, wo die Masseneinheit concentrirt ist, auf die flache Schicht niedergelassen. Der Radius dieses Ringes sei t und der Inhalt $2\pi t dt du$, dann wird der Component der Attraction in der Richtung senkrecht auf der flachen Schicht sein

$$\rho 2\pi t dt du \frac{u}{r} \Phi(r),$$

wenn ρ die constante Dichtigkeit in der Schicht, r die Entfernung unserer Masseneinheit von den Teilen des Ringes und $\Phi(r)$ die Kraft ist, mit welcher zwei Masseneinheiten in einer Entfernung r sich anziehen.

Durch die ganze Schicht wird also eine Attraction ausgeübt:

$$\rho \int_{t=0}^{t=\infty} 2\pi t dt du \frac{u}{r} \Phi(r).$$

Bei Integration nach t , während u constant bleibt, gilt, da $r^2 = u^2 + t^2$, dass $2r dr = 2t dt$ und die Attraction kann deshalb auch dargestellt werden durch

$$\rho \int_{r=u}^{r=\infty} 2\pi u du \Phi(r) dr.$$

Wir setzen $d\zeta(r) = -\Phi(r) dr$, und nehmen hierbei an, dass $\zeta(\infty) = 0$, und also geht unser Ausdruck für die Attraction über in

$$\rho 2\pi u \zeta(u) du.$$

Wir setzen nun $2\pi u \zeta(u) du = -d\psi(u)$, sodass

$$\psi(u) = \int_u^{\infty} 2\pi u \zeta(u) du,$$

worin wieder für Werte von u , grösser als die Wirkungssphäre $\psi(u)$ sowohl als $\zeta(u)$ Null wird.

Die Attraction durch die ganze flache Schicht, mit der Dicke du , ausgeübt auf die Masseneinheit in der Richtung senkrecht auf der Schicht wird deshalb

$$- \rho d \psi(u).$$

Hieraus geht hervor, dass $\psi(u)$ vorstellt die normale Componente der Attraction, ausgeübt auf die Masseneinheit durch alle Schichten, welche weiter als u von dieser Einheit entfernt sind, wenn in allen Schichten die Dichtigkeit die Dichtigkeitseinheit ist.

Denken wir uns jetzt eine, durch eine platte Fläche begrenzte, Flüssigkeitsmasse, deren Dichte ρ überall, also auch in der Grenzschicht, constant ist, und berechnen wir jetzt die Kraft, mit welcher eine unendlich dünne Säule zur Dicke do , die wir senkrecht auf der Oberfläche mit dem Flüssigkeitsspiegel zur abgrenzenden Fläche aus der Flüssigkeitsmasse herausgeschnitten denken, nach innen gezogen

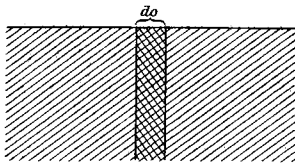


Fig. 2.

wird. Wir nehmen aus dieser Säule ein Stück, zur Dicke du , in einer Entfernung u von der Oberfläche. Diese Masse $\rho do du$ erleidet nur als Resultante der verschiedenen Anziehungen eine Attraction senkrecht auf der Oberfläche in Folge der Anwesenheit der Schichten, welche weiter als $2u$ von dem Flüssigkeitsspiegel entfernt sind. Die Kraft, womit dieser Teil der Säule nach innen gezogen wird, ist mithin

$$\rho^2 do \psi(u) du$$

und die Kraft, womit die ganze Säule nach innen gezogen wird, ist

$$do \rho^2 \int_0^{\infty} \psi(u) du. ^1)$$

1) Dieses bestimmte Integral

$$\int_0^{\infty} \psi(u) du$$

ist die Grösse K von Laplace für eine Dichtigkeit gleich der Einheit.

Wenn wir nun aber die Säule nicht nehmen in der Flüssigkeitsmasse, sondern ruhend senkrecht auf dem Flüssigkeitsspiegel (Fig. 1), dann werden wir für die Attraction, welche die Säule von der Flüssigkeit erleiden würde, einen Wert finden, ebenso gross als wenn die Säule aus der Flüssigkeit herausgeschnitten wäre. Schneiden wir doch in einer Entfernung u , über dem Flüssigkeitsspiegel, zur Dicke du , ein Stück aus dieser Säule, mit einer Masse $\rho d o du$, dann wird dieser Teil der Säule eine Attraction

$$\rho^2 d o \psi(u) du$$

erleiden und die ganze Säule also eine Attraction

$$\rho^2 d o \int_0^{\infty} \psi(u) du.$$

In homogenen Phasen werden die beiden Definitionen des Moleculardruckes also für die Grösse desselben denselben Wert liefern.

Wir nehmen an, dass der Uebergang des gesättigten Dampfzustandes zum flüssigen Zustande continuirlich sei. Wir nehmen eine flache horizontale Grenzschrift und beabsichtigen, in einem Punkte der capillaren Schicht den Moleculardruck zu bestimmen und zwar in zwei Richtungen:

1. *in der Richtung senkrecht auf der Oberfläche der Flüssigkeit,*
2. *in der Richtung der Flüssigkeitsoberfläche.*

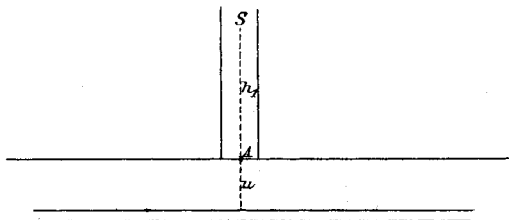


Fig. 3.

a) Bei der Bestimmung des Moleculardruckes in A in der Richtung senkrecht zur Oberfläche denken wir uns eine Fläche durch A , parallel mit der Oberfläche; ferner in A eine Säule, von der Dicke $d o$, senkrecht auf der durch A gehenden Fläche. Der Moleculardruck, den wir suchen, ist also für die Fläche $d o$

die Kraft, womit alle Flüssigkeitsteilchen unter A , die Säule, in soweit dieselbe auf der durch A gehenden Fläche ruht, anziehen in der Richtung senkrecht auf dieser Fläche. Die Kraft, mit welcher die Schicht von der Dicke du , parallel mit der Grenzfläche, in einer Entfernung u unter A , die Masseneinheit in S , welche h_1 Centimeter über A gelegen ist, anzieht, ist:

$$- d\psi(u + h_1),$$

in der Voraussetzung, dass die betrachtete Schicht die Einheit der Dichtigkeit hat.

Die Dichtigkeit in einer Schicht parallel mit der Oberfläche der Flüssigkeit ist überall die nämliche. Wir geben also die Dichtigkeit in einem Punkte als eine Function der Entfernung dieses Punktes zu der durch A gebrachten Fläche. Nennen wir die Normale h und rechnen wir die positive Seite, gerichtet nach der Seite der Dampfphase, so wird die Dichtigkeit in der betrachteten Schicht zur Dicke du sein:

$$\rho - u \frac{d\rho}{dh} + \frac{u^2}{1.2} \frac{d^2\rho}{dh^2} - \text{etc.},$$

worin ρ , $d\rho/dh$, $d^2\rho/dh^2$ die Werte haben, welche diese Größen im Punkte A haben. Die weiteren Glieder werden wir vernachlässigen.

Für alle Schichten unter der Fläche durch A wird also die Attraction sein:

$$\int_{u=0}^{u=\infty} - \left(\rho - u \frac{d\rho}{dh} + \frac{u^2}{1.2} \frac{d^2\rho}{dh^2} \right) d\psi(u + h_1).$$

Denken wir uns nun in S nicht die Masseneinheit, sondern nehmen wir hier ein Volumenelement zur Dicke dh_1 und der Einfachheit wegen mit einem Durchschnitt von 1 cm^2 , statt des Durchschnittes do , so kann, da die Dichtigkeit in diesem Volumenelement

$$\rho + \frac{d\rho}{dh} h_1 + \frac{d^2\rho}{dh^2} \frac{h_1^2}{1.2} + \text{etc.}$$

ist, die zu berechnende Attraction dargestellt werden durch:

$$\int_0^\infty \left(\rho + h_1 \frac{d\rho}{dh} + \frac{h_1^2}{1 \cdot 2} \frac{d^2\rho}{dh^2} \right) dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} - \left(\rho - u \frac{d\rho}{dh} + \frac{u^2}{1 \cdot 2} \frac{d^2\rho}{dh^2} \right) d\psi(u + h_1).$$

$$\int_{u=0}^{u=\infty} - \rho d\psi(u + h_1) = \rho \psi(h_1).$$

$$\int_{u=0}^{u=\infty} u \frac{d\rho}{dh} d\psi(u + h_1) = \left[u \frac{d\rho}{dh} \psi(u + h_1) \right]_0^\infty - \frac{d\rho}{dh} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) du.$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null; für $u = 0$, da der Factor u alsdann Null ist; für $u = \infty$ ist $\psi(u + h_1) = 0$.

$$\int_{u=0}^{u=\infty} - \frac{u^2}{1 \cdot 2} \frac{d^2\rho}{dh^2} d\psi(u + h_1) = \left[- \frac{u^2}{1 \cdot 2} \frac{d^2\rho}{dh^2} \psi(u + h_1) \right]_{u=0}^{u=\infty} + \frac{d^2\rho}{dh^2} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) u du.$$

Das integrierte Glied ist abermals Null für beide Grenzen. Das Integral wird also

$$\int_0^\infty \left(\rho + h_1 \frac{d\rho}{dh} + \frac{h_1^2}{1 \cdot 2} \frac{d^2\rho}{dh^2} \right) dh_1 \left[\rho \psi(h_1) - \frac{d\rho}{dh} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) du + \frac{d^2\rho}{dh^2} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) u du \right].$$

(1) (2) (3) (1) (2') (3')

$$(1) (1') \quad \int_0^\infty \rho dh_1 \rho \psi(h_1) = \rho^2 \int_0^\infty \psi(h_1) dh_1 = a \rho^2.$$

$$(1) (2) \quad \left\{ \begin{aligned} & - \int_0^{\infty} \varrho \, d h_1 \frac{d \varrho}{d h} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) \, d u \\ & = - \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} d h_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) \, d u. \end{aligned} \right.$$

Wir nehmen $\psi(x) \, d x = - d \pi(x)$, indem wir voraussetzen dürfen, dass $\pi(\infty)$ gleich Null, ebenso wie $\psi(\infty) = 0$ ist.

Der letzte Ausdruck wird

$$\begin{aligned} \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} d h_1 \int_{u=0}^{u=\infty} d \pi(u + h_1) &= \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} d h_1 \left[\pi(u + h_1) \right]_{u=0}^{u=\infty} \\ &= - \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} \pi(h_1) \, d h_1 = - \varrho \frac{d \varrho}{d h} \left[h_1 \pi(h_1) \right]_0^{\infty} \\ &\quad + \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} h_1 \, d \pi(h_1). \end{aligned}$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null; für $h_1 = 0$, da der Factor h_1 alsdann Null ist; für $h_1 = \infty$ ist $\pi(h_1) = 0$.

Der letzte Ausdruck wird also

$$\begin{aligned} & - \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} h_1 \psi(h_1) \, d h_1. \\ (1) (3) \quad & \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \varrho \, d h_1 \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) \, u \, d u \\ & = - \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} d h_1 \int_{u=0}^{u=\infty} u \, d \pi(u + h_1) \\ & = - \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} d h_1 \left[u \pi(u + h_1) \right]_{u=0}^{u=\infty} \\ & \quad + \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} d h_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \pi(u + h_1) \, d u. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null.

Wir nehmen $\pi(x) dx = -d\chi(x)$, indem wir die Annahme machen, dass $\chi(\infty) = 0$.

Der letzte Ausdruck wird also

$$\begin{aligned} & -\varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} d\chi(u+h_1) \\ &= -\varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty dh_1 \left[\chi(u+h_1) \right]_{u=0}^{u=\infty}. \end{aligned}$$

$\chi(u+h_1)$ ist gleich Null für $u = \infty$ und $\chi(h_1)$ für $u = 0$, also wird der Ausdruck

$$\begin{aligned} & + \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty \chi(h_1) dh_1 = \left[\varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} h_1 \chi(h_1) \right]_0^\infty \\ & + \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty h_1 \pi(h_1) dh_1. \end{aligned}$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null, also wird der letzte Ausdruck

$$\begin{aligned} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty \pi(h_1) d \frac{h_1^2}{2} &= \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \left[\pi(h_1) \frac{h_1^2}{2} \right]_0^\infty \\ &+ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) dh_1. \end{aligned}$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null und der Ausdruck wird

$$\begin{aligned} & \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) dh_1. \\ (2) (1') \quad \int_0^\infty h_1 \frac{d\varrho}{dh} \varrho \psi(h_1) dh_1 &= \varrho \frac{d\varrho}{dh} \int_0^\infty h_1 \psi(h_1) dh_1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad (2') \quad & \left\{ \begin{aligned}
 & - \int_0^{\infty} h_1 \frac{d\varrho}{dh} dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \frac{d\varrho}{dh} \psi(u+h_1) du \\
 & = - \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \int_0^{\infty} h_1 dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1) du \\
 & = \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \int_0^{\infty} h_1 dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} d\pi(u+h_1) \\
 & = \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \int_0^{\infty} h_1 dh_1 \left[\pi(u+h_1) \right]_{u=0}^{u=\infty} \\
 & = - \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \int_0^{\infty} \pi(h_1) h_1 dh_1 = - \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \int_0^{\infty} \pi(h_1) d \frac{h_1^2}{2} \\
 & = - \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \left[\pi(h_1) \frac{h_1^2}{2} \right]_0^{\infty} - \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) dh_1.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null und der Ausdruck wird

$$\begin{aligned}
 & - \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) dh_1. \\
 (2) \quad (3') \quad & \left\{ \begin{aligned}
 & \int_0^{\infty} h_1 \frac{d\varrho}{dh} dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \psi(u+h_1) u du \\
 & = \frac{d\varrho}{dh} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \int_0^{\infty} h_1 dh_1 \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u+h_1) u du.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist von der Dimension

$$\int_0^{\infty} h_1^3 \psi(h_1) dh_1$$

und wird von uns vernachlässigt werden.

$$(3) (1') \quad \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{1.2} \frac{d^2 \varrho}{d h^2} d h_1 \varrho \psi(h_1) = \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) d h_1.$$

$$(3) (2') \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} -\frac{h_1^2}{1.2} \frac{d^2 \varrho}{d h^2} d h_1 \frac{d \varrho}{d h} \int_{u=0}^{u=\infty} \psi(u + h_1) d u \\ = \frac{d \varrho}{d h} \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} d h_1 \int_0^{\infty} \psi(u + h_1) d h_1. \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck ist ebenfalls wie (3) (3') von einer solchen Dimension, dass wir ihn vernachlässigen können.

Für den Moleculardruck in der Richtung senkrecht zur Oberfläche finden wir also

$$\begin{aligned} a \varrho^2 - \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} h_1 \psi(h_1) d h_1 + \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) d h_1 \\ + \varrho \frac{d \varrho}{d h} \int_0^{\infty} h_1 \psi(h_1) d h_1 - \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) d h_1 \\ + \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) d h_1, \end{aligned}$$

oder

$$a \varrho^2 + \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^{\infty} h_1^2 \psi(h_1) d h_1 - \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{h_1^2}{2} \psi(h_1) d h_1.$$

Die Glieder, die sich gegenseitig aufheben, sind die, welche das Zeichen ändern, wenn wir die Richtung, in welcher wir h rechnen, umkehren.

Wir setzen

$$\int_0^{\infty} h_1 \psi(h_1) d h_1 = c_1 \quad \text{und} \quad \int_0^{\infty} h_1^2 \psi(h_1) d h_1 = c_2.$$

Für den Wert des Moleculardruckes in der Richtung senkrecht zur Oberfläche finden wir also

$$a \varrho^2 + c_2 \varrho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} - \frac{c_2}{2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2.$$

Vermehren wir diesen Moleculardruck mit dem äusseren Druck p_1 , dann dürfen wir die Summe gleichstellen mit $p + a \varrho^2$, wenn p den Druck darstellt, der zu einem Zustande in homogener Phase der Dichtigkeit ϱ gehört.

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

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

Dieses Verhältnis ist dasselbe, welches van der Waals in seiner „Thermodynamischen Theorie der Capillarität“ abgeleitet hat.

b) Berechnen wir jetzt den Moleculardruck in demselben Punkte A , aber in der Richtung des Flüssigkeitsspiegels. Wir denken uns zu dem Ende eine Fläche PQ durch A , senkrecht zur Oberfläche. In A denken wir uns senkrecht zu dieser

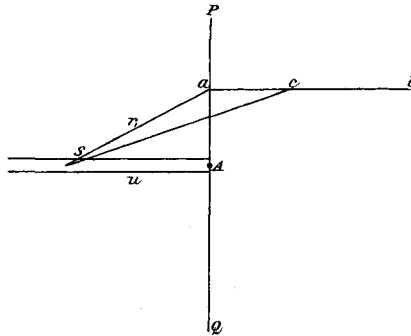


Fig. 4.

Fläche eine Säule von der Dicke $d\sigma'$. Die Kraft, womit diese Säule angezogen wird in der Richtung senkrecht zur Fläche von allem Stoff, der an der anderen Seite der Fläche liegt, ist der zu berechnende Moleculardruck. Der Stoff in der Säule hat überall dieselbe Dichte.

Die Masseneinheit in S wirkt auf die Masseneinheit in c mit einer Kraft $\Phi(r)$, wenn r die Entfernung Sa vorstellt. Die Componente dieser Kraft in der Richtung senkrecht auf PQ ist $\Phi(r) \cos cSA$ oder, wenn wir die Richtung ab z nennen, $\Phi(r)(dr/dz)$. Die materielle Linie ab , der Dicke $d\sigma$, mit einer Dichtigkeit, welche überall dieselbe, und zwar die

Dichtigkeitseinheit ist, wirkt also mit einer Kraft, von der die Componente in der Richtung senkrecht auf PQ ist

$$d o \int_{r=r_1}^{r=\infty} \Phi(r) \frac{dr}{d\lambda} dz = d o \int_{r_1}^{\infty} \Phi(r) dr = d o \zeta(r_1),$$

wobei wir wieder annehmen, dass $d\zeta(r) = -\Phi(r) dr$.

Denken wir uns jetzt in der Fläche PQ ein Polarcoordinatensystem mit A als Ursprung und einer Linie senkrecht auf der Zeichnungsfläche als feste Axe. Ein Flächenelement stellen wir vor durch $y dy d\varphi$. Die Dichte in A sei ρ , dann ist in einem willkürlichen Punkte dieser Fläche die Dichte

$$\rho + \frac{d\rho}{dh} y \sin \varphi + \frac{1}{2} \frac{d^2\rho}{dh^2} y^2 \sin^2 \varphi \text{ etc.}$$

Das Glied $(d\rho/dh)y \sin \varphi$ macht, dass in einem Punkte in der Fläche PQ über A ebensoviele Stoff weniger anwesend ist als in A , als in einem anderen Punkte in der Fläche PQ ebenso tief unter A mehr ist als in A .

Wären also die Glieder

$$\rho - \frac{d\rho}{dh} y \sin \varphi$$

allein da, so würde die Attraction, welche der Stoff rechts von PQ ausübte auf die Masseneinheit in S , in der Richtung senkrecht auf PQ dieselbe sein, als bei gleichmässiger Dichte und also sein

$$\rho \psi(u).$$

Dazu kommt jetzt

$$\int_{y=0}^{y=\infty} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \frac{1}{2} \zeta(r) \frac{d^2\rho}{dh^2} y^2 \sin^2 \varphi y dy d\varphi,$$

$$\int_0^{\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = \frac{\pi}{2},$$

also wird der Ausdruck

$$\frac{1}{2} \frac{d^2\rho}{dh^2} \int_{y=0}^{y=\infty} \zeta(r) \pi y^3 dy.$$

Wir wissen, dass $r^2 = y^2 + u^2$ und also $r dr = y dy$, sodass das Integral übergeht in

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_{r=u}^{r=\infty} 2 \pi \zeta(r) (r^2 - u^2) r dr &= -\frac{1}{4} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_{r=u}^{r=\infty} (r^2 - u^2) d\psi(r) \\ &= - \left[\frac{1}{4} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} (r^2 - u^2) \psi(r) \right]_u^\infty + \frac{1}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_u^\infty \psi(r) r dr. \end{aligned}$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null.

Wir finden also als Componente der Attraction in der Richtung senkrecht auf PQ

$$\varrho \psi(u) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_u^\infty \psi(r) r dr$$

und für die Attraction der ganzen Säule

$$\begin{aligned} d\sigma' \int_0^\infty \varrho du \left[\varrho \psi(u) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_u^\infty \psi(r) r dr \right] &= d\sigma' \varrho^2 \int_0^\infty \psi(u) du \\ &\quad - d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty du \int_u^\infty r d\pi(r). \end{aligned}$$

Dieses letzte Glied wird

$$\begin{aligned} &- d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty du \left[r \pi(r) \right]_u^\infty + d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty du \int_u^\infty \pi(r) dr \\ &= d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty u \pi(u) du - d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty du \int_u^\infty d\chi(r) \\ &= d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty u \pi(u) du - d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty du \left[\chi(u) \right]_u^\infty \\ &= d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty u \pi(u) du + d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty \chi(u) du \\ &= d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty u \pi(u) du + d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \left[u \chi(u) \right]_0^\infty \\ &\quad + d\sigma' \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \int_0^\infty u \pi(u) du. \end{aligned}$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen Null, also geht unser Ausdruck über in

$$\begin{aligned} d \sigma' \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} \int_0^{\infty} u \pi(u) d u &= d \sigma' \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \pi(u) d u^2 \\ &= d \sigma' \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} \left[\frac{1}{2} \pi(u) u^2 \right]_0^{\infty} + \frac{1}{2} d \sigma' \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} \int_0^{\infty} u^2 \psi(u) d u. \end{aligned}$$

Das erste Glied ist für beide Grenzen Null und demnach wird die Attraction, ausgeübt auf die ganze Säule,

$$d \sigma' \left\{ \rho^2 \int_0^{\infty} \psi(u) d u + \frac{1}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} \int_0^{\infty} u^2 \psi(u) d u \right\},$$

wofür wir also setzen dürfen

$$d \sigma' \left\{ a \rho^2 + \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2} \right\}.$$

Der Moleculardruck im Punkte A in der Richtung senkrecht auf der capillaren Schicht ist also

$$a \rho^2 + \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2}.$$

Wir finden folglich für die Grösse des Moleculardruckes in einem Punkte der Uebergangsschicht, wo die Dichte ρ ist:

a) In der Richtung senkrecht auf der capillaren Schicht

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

b) In der Richtung der capillaren Schicht

$$a \rho^2 + \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{d h^2}$$

Wir kommen also zum Schlusse, dass in der capillaren Schicht der Moleculardruck infolge der Attraction, welche die Teilchen aufeinander ausüben, in verschiedener Richtung einen verschiedenen Wert hat. In dieser Thatsache muss die Erklärung

der Existenz der Oberflächenspannung gesucht werden. *Die Folge der Attraction wird also sein, dass in der Richtung des Flüssigkeitsspiegels die Oberfläche der Flüssigkeit sich zu verkleinern streben wird mit einer Kraft, entsprechend der Differenz des Moleculardruckes in der Richtung der capillaren Schicht und in der Richtung senkrecht darauf, also*

$$\frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} - c_2 \rho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} + \frac{c_2}{2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2 = - \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} + \frac{c_2}{2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2.$$

Die Kraft, welche die Oberfläche zu verkleinern sucht, *dieser moleculare Ueberdruck in der Richtung der Grenzschicht*, wird gerechnet pro Flächeneinheit, sodass wir für die Oberflächenspannung finden:

$$\int \left\{ - \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \varrho}{d h^2} + \frac{c_2}{2} \left(\frac{d \varrho}{d h} \right)^2 \right\} d h,$$

welches Integral über die ganze Dicke der capillaren Schicht genommen werden soll.

Wenn wir auf die moleculare Structur und den Bewegungszustand der Teilchen achten, können wir uns die Existenz der Oberflächenspannung auch in anderer Weise vorstellen. Die kinetische Gastheorie fordert ja, dass die durchschnittliche kinetische Energie der progressiven Bewegung der Teilchen bei gleicher Temperatur constant ist und dass keine bevorzugte Richtung für die Bewegung besteht. Die Zustandsgleichung giebt uns das Verhältnis

$$\vartheta = \frac{R t}{v - b}.$$

In einem Punkte der Uebergangsschicht wird ϑ (der thermische Druck, die Summe des Moleculardruckes und des äusseren Druckes) einen Wert haben, welcher in allen Richtungen derselbe ist, was nicht für den Moleculardruck gilt und also auch nicht für dasjenige, was wir als äusseren Druck rechnen müssen. *Demnach wird die Attraction der Teilchen und der Bewegungszustand, worin sie sich befinden, zur Folge haben, dass in der capillaren Schicht ein solcher Zustand eintritt, dass dasjenige, was wir als Druck rechnen müssen, in verschiedenen Richtungen verschieden ist.* Nennen wir den Druck

in der Richtung senkrecht auf dem Flüssigkeitsspiegel p_1 , den in der Richtung parallel mit dem Flüssigkeitsspiegel p_2 , dann wird gelten müssen

$$p_1 + a \rho^2 + c_2 \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2} - \frac{c_2}{2} \rho \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 = p_2 + a \rho^2 + \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2},$$

oder

$$p_1 - p_2 = - \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2} + \frac{c_2}{2} \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2.$$

Zur Berechnung der Oberflächenspannung denke man sich senkrecht auf der capillaren Schicht eine platte Fläche, mit einer Dimension von 1 cm in der Richtung des Flüssigkeitsspiegels, mit einer Höhe, der Dicke der capillaren Schicht entsprechend. Die Druckdifferenz $p_1 - p_2$, integriert über diese Fläche, wird den Wert der Oberflächenspannung geben. Die Arbeit, welche dazu nötig ist, die Oberfläche um 1 cm² zu vergrößern, kann durch den nämlichen Ausdruck dargestellt werden:

$$\sigma = \int \left\{ - \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2} + \frac{c_2}{2} \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 \right\} dh.$$

Die beiden Glieder dieses Integrales haben denselben Wert:¹⁾

$$\frac{c_2}{2} \int \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 dh = \frac{c_2}{2} \int \frac{d\rho}{dh} d\rho = \frac{c_2}{2} \left[\rho \frac{d\rho}{dh} \right]_{vi} - \frac{c_2}{2} \int \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2} dh.$$

Das integrierte Glied ist Null, da das Integral über die ganze Dicke der capillaren Schicht ausgedehnt werden muss, und $d\rho/dh$ ebensowohl in der Flüssigkeits- als in der Dampfphase Null ist.

Deshalb

$$\sigma = - c_2 \int \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2} dh$$

oder

$$\sigma = c_2 \int \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 dh.$$

Wir kommen also zur Folgerung, dass wirklich in der capillaren Schicht eine Spannung existirt, welche die Oberfläche zu verkleinern suchen wird, da die zweite Form, unter welcher wir den Ausdruck für σ gebracht haben, positiv ist.

1) van der Waals, Zeitschr. f. Phys. Chem. 13. 1894.

Diese Spannung herrscht ausschliesslich in der Uebergangsschicht und wird bei unveränderter Temperatur einen constanten Wert haben. Zu der Grösse dieser Spannung liefern die verschiedenen Schichten ganz verschiedene Beiträge. Wir können den Wert desjenigen, was wir als Druck in der Richtung senkrecht auf der Oberfläche und in der Richtung der capillaren Schicht zu betrachten haben, als Functionen von $1/\rho$, hinsichtlich der theoretischen und empirischen Isothermen, durch eine graphische Darstellung leicht annähernd darstellen.

p_1 bedeutet den Druck in der Richtung senkrecht auf der capillaren Schicht, den Druck des gesättigten Dampfes; p_2 den Druck in der Richtung der capillaren Schicht; p den Druck, welcher zu einer homogenen Phase der Dichte ρ gehört.

$$p_1 = \text{const.},$$

$$p = \frac{RT}{\frac{1}{\rho} - b} - a\rho^2.$$

Wir wissen, dass

$$\begin{aligned} p_1 + a\rho^2 + c_2\rho \frac{d^2\rho}{dh^2} - \frac{c_2}{2} \left(\frac{d\rho}{dh} \right)^2 &= p_2 + a\rho^2 \\ &+ \frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2\rho}{dh^2} = p + a\rho^2. \end{aligned}$$

Die Supposition eines continuirlichen Ueberganges des Dampfes zur Flüssigkeit schliesst in sich, dass $d^2\rho/dh^2$ an der Flüssigkeitsphase einen negativen, an der Dampfphase einen positiven Wert hat. Da, wo $d^2\rho/dh^2$ einen Wert gleich Null hat, ist $d\rho/dh$ maximal. Wo

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

die theoretische Isotherme schneidet, ist

$$\frac{d^2\rho}{dh^2} = 0.$$

Für das, zu diesem Schnittpunkt gehörende ρ , wird also gelten

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

woraus hervorgeht, dass der Schnittpunkt mehr nach der Seite der grösseren Densitäten liegt als der Schnittpunkt der theoretischen und empirischen Isothermen. Da

$$p_2 - p = -\frac{c_2}{2} \rho \frac{d^2 \rho}{dh^2},$$

so geht hervor, dass an der Seite der grösseren Densitäten die Linie

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

oberhalb und an der Seite der kleineren Densitäten unterhalb der theoretischen Isotherme liegt, sodass, in Hinsicht auf den Schnittpunkt der empirischen und theoretischen Isothermen, der Schnittpunkt der Linie

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

mit den empirischen Isothermen an der Seite der kleineren Densitäten liegt. Dieser letzte Schnittpunkt bildet die Grenze zwischen den Densitäten, welche die Oberflächenspannung vergrössern und verkleinern. *Die grösseren Densitäten liefern nämlich positive Beiträge und die kleineren Densitäten negative Beiträge für die Oberflächenspannung.* In den Schichten der kleineren Densitäten müssen wir den Druck in der Richtung der capillaren Schicht als grösser, in den Schichten mit grösserer Dichte als kleiner wie den Druck p_1 betrachten. *Dasjenige also, was als ausgedehnte Flüssigkeit betrachtet werden kann, wird die Oberflächenspannung vergrössern, was als zusammengepresster Dampf betrachtet werden muss, wird sie verkleinern.*¹⁾

Denken wir uns ein Flüssigkeitshäutchen, das wir ausrecken wollen. Um die Oberfläche des Häutchens mit der Oberflächeneinheit zu vergrössern, haben wir eine Arbeit zu verrichten

$$f(p_1 - p_2) dh.$$

Wenn wir von einer Flüssigkeit die Oberfläche vergrössern, ziehen wir dabei keine Teilchen in die capillare Schicht. Nach

1) Das nämliche schliesst van der Waals für die Oberflächenenergie.

unserer Auffassung vom Wesen der Wärme kann dies nicht der Fall sein, sondern wird der Bewegungszustand, worin die Moleculé sich befinden, verursachen, dass sie sofort die Plätze, welche ihnen eingeräumt werden, einnehmen, während sie weiter die Vergrösserung der Oberfläche unterstützen werden, indem sie in der Richtung der Ausdehnung einen Druck

$$\int p_2 dh$$

ausüben.

Wir können dasjenige, was geschieht, bei der Vergrösserung der Oberfläche, z. B. beim Ausrecken eines Häutchens, das wir eine constante Temperatur behalten lassen, vergleichen mit demjenigen, was geschieht, wenn wir eine Flüssigkeit, über welcher sich gesättigter Dampf befindet, in eine Umgebung bringen, von der die Spannung grösser ist als die Spannung des gesättigten Dampfes. Denken wir uns in einem cylinderförmigen Fass, das geschlossen ist mittels eines Saugers ohne Gewicht und ohne Reibung, eine Flüssigkeit, über welcher sich Dampf befindet. Die Temperatur wird durch die Umgebung, deren Druck immer derselbe ist und grösser als der des gesättigten Dampfes, constant gehalten. Der gesättigte Dampf wird zu seiner Flüssigkeit verdichtet werden, es wäre denn, dass wir den Sauger festhielten. Die Haut der Flüssigkeit wird sich zusammenziehen, es sei denn, dass wir dieses verhinderten. Heben wir den Sauger, so haben wir eine Arbeit zu verrichten, entsprechend dem Producte der Druckdifferenz der Umgebung und des gesättigten Dampfes und der Volumenvergrösserung des cylinderförmigen Raumes; die Flüssigkeit wird zum Teil verdunsten auf Kosten von der Wärme der Umgebung; der Druck des gesättigten Dampfes wird mitwirken zur Volumenvergrösserung des Cylinders. So haben wir auch beim Ausrecken eines Häutchens eine Arbeit zu verrichten, entsprechend dem Producte der Druckdifferenz des gesättigten Dampfes und was wir in den verschiedenen Punkten der capillaren Schicht in der Richtung der Grenzschicht (d. h. in der Richtung der Ausreckung) als Druck in Rechnung bringen müssen und des Raumes in der Richtung des Ausreckens durchlaufen; das Fluidum wird zum Teile zu anderen Densitäten übergeben auf Kosten der Wärme der Umgebung. Was wir als Druck in der Richtung der capillaren Schicht

zu betrachten haben, wird zur Ausreckung mitwirken (dieser Druck kann natürlich auch negative Werte haben) gleichfalls auf Kosten der Wärme der Umgebung. *Wir haben in beiden Fällen eine bestimmte Quantität mechanischer Arbeit zu verrichten, welche für das Zustandekommen der Zustandsveränderungen unerlässlich ist. Durch Wärmezufuhr allein können wir diese Zustandsänderungen nicht zustande bringen.*

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. *Diese Arbeit hat einen Wert, welcher vom Verlauf der Zustandsänderungen in der capillaren Schicht nicht abhängt.* Es ist nun leicht ersichtlich, weshalb wir diese Energie durch Wärmezufuhr allein nicht geben können und dass diese Energie dem Betrag entsprechen muss, womit das thermodynamische Potential in der Uebergangsschicht

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

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

So hat also die Weise, in welcher wir den Moleculardruck definirt haben, uns in den Stand gesetzt, mit Hülfe der Zustandsgleichung von van der Waals zu zeigen:

a) dass wirklich eine Oberflächenspannung besteht,

b) dass die Grösse der Oberflächenspannung zu einem Wert für die capillare Energie führt, welcher vollkommen derselbe ist als der, welchen die thermodynamische Theorie dafür angiebt. Dieses gilt auch ausserhalb der Grenzen, welche wir uns gesetzt haben, wenn wir also die Ausdrücke

$$\int_0^{\infty} \psi(u) u^3 du, \quad \int_0^{\infty} \psi(u) u^4 du \text{ etc.}$$

nicht vernachlässigt hätten,

c) dass die Grösse der Oberflächenspannung nicht abhängt von den Zustandsänderungen, welche in der capillaren Schicht eintreten können, sodass bei isothermischen Verän-

1) H. Hulshof. Inaugural-Dissertation.

derungen der Oberfläche also die Beschwerden, welche von der Thermodynamik gegen die Oberflächenspannungstheorie gewöhnlich angeführt werden, verschwinden können.

Der Hauptinhalt des hier Mitgeteilten wurde schon namens des Verfassers von Prof. van der Waals für den Bericht der gewöhnlichen Versammlung der naturphilosophischen Abteilung der Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam am 29. Jan. 1900 angeboten und darin aufgenommen. Diese 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.

Delft, October 1900.

(Eingegangen 30. October 1900.)
