**3. Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, insbesondere von Kohlensäure;
von G. Bakker.**

§ 1.

In meiner Arbeit vom 5. Nov. 1917 fand ich mit Hilfe der klassischen Theorie des stetigen Agens für die Dicke der Kapillarschicht in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf die folgende Formel (wenigstens für niedrige Temperaturen):

$$(1) \quad \zeta = \gamma \frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \cdot {}^1)$$

Hierin ist γ eine Zahl zwischen 15 und 17. H bedeutet die Oberflächenspannung, a ist der Koeffizient in dem Ausdruck der Kohäsion oder des sogenannten Molekulardruckes, ζ ist die Dicke der Kapillarschicht und ϱ_1 , ϱ_2 stellen die Densitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar. Mit Hilfe dieser Formel findet man für die Dicke ζ der Kapillarschicht in der Nähe des Schmelzpunktes $\zeta = 1,5$ bis 2 Millimikron. Ist $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht, so gehört zu diesem Wert von ζ ein Wert von $\mathfrak{N} = 3$ bis 4.

Die rein thermodynamisch abgeleitete Relation:

$$(2) \quad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = \left(H - T \frac{dH}{dT} \right) S + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r_i}{u} \cdot {}^2),$$

wo ε die Energie der Kapillarschicht, ε_1 und ε_2 die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, S die Oberfläche und v das spez. Volumen der Kapillarschicht darstellen (alles pro Einheit der Maße), während v_1 und v_2 die spez. Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, $u = v_2 - v_1$ und r_i die innere Verdampfungswärme bedeuten, gab nun weiter im Anschluß des Wertes $\mathfrak{N} = 3$ bis 4, gefunden für Temperaturen in der Nähe

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 254. 1918. Vgl. Ztschr. f. phys. Chemie 86. S. 145. 1913.

2) Ebenda S. 258.

des Schmelzpunktes, daß die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten in der Kapillarschicht mit zunehmender Temperatur nur sehr langsam wächst. Bei Temperaturen von $0,7 T_k$ bis $0,8 T_k$ wird diese Zahl von der Ordnung 5 bis 6. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur berechneten wir für die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht größere Werte; für $T = 0,97 T_k$ bis $T = 0,99 T_k$ haben wir nämlich 12 bis 15 erhalten. *Allein in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur* fanden wir beträchtlich größere Werte. Bei Äther z. B. kann für $T = 0,997 T_k$ die Zahl $\mathfrak{N}$ zwischen 27 und 92 liegen und für Kohlensäure bei $T = 0,999 T_k$ liegt der Wert von $\mathfrak{N}$ zwischen 300 und 1800.

In der besagten Arbeit gab ich eine zweite Methode, die sich auf die folgende Eigenschaft *des Druckes in der Längsrichtung* der Kapillarschicht gründet.

Wenn für eine *homogene* Phase ε die Energie, η die Entropie, T die absolute Temperatur, v das spez. Volumen und p den Druck darstellen, so nennt man bekanntlich den Ausdruck:

$$\varepsilon - T\eta + pv$$

das thermodynamische Potential dieser Phase. Wir setzen:

$$\varepsilon - T\eta + pv = \mu.$$

In Fig. 1 ist ein Teil der Isotherme dargestellt. Geben die Punkte H und K durch ihre Lage den Zustand (Druck und spez. Volumen) einer flüssigen bzw. einer dampfförmigen Phase für einen Körper bei einer bestimmten Temperatur an und sind diese Phasen miteinander im Gleichgewicht, so ist für diese Phasen der Wert des thermodynamischen Potentials gleich groß. Nennen wir die Werte dieses Potentials in den Punkten H und K bzw. μ_H und μ_K , so ist also: $\mu_H = \mu_K$.

Es gibt nun aber noch einen dritten Punkt F auf dem labilen Teil der Isotherme, wo wieder das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie H und K , und wofür man also hat:

$$\text{Fläche } NHGMN = \text{Fläche } LFGML.$$

Fig. 1.

Die beiden *homogenen* Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes (Punkte H und K) berühren einander nicht unmittelbar, sind aber getrennt durch eine äußerst dünne Übergangsschicht, die Kapillarschicht. Die Größe des Druckes in dieser Kapillarschicht in einer Richtung *parallel ihrer Oberfläche*, und die wir durch p_T ¹⁾ darstellen wollen, kann nun angegeben werden durch die Ordinate des Punktes F , also durch RF .²⁾ Der Druck in der Kapillarschicht *senkrecht* zu ihrer Oberfläche ist dagegen dem Dampfdruck p_N ³⁾ gleich und wird also angegeben durch die Ordinate von H oder K . Da nun weiter die Oberflächenspannung H als die Abweichung von dem Gesetz von Pascal betrachtet werden kann⁴⁾, so erhält man für H :

$$(3) \quad H = (p_N - p_T)\zeta,$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht darstellt. Man kann auch wie folgt reden.⁵⁾ Bedeutet p_T den mittleren Druck in der Richtung *parallel der Oberfläche* der Kapillarschicht, und ist ζ ihre Dicke, so ist die Zunahme der freien Energie bei der Vergrößerung der Oberfläche *um eine Einheit* gegeben durch den Ausdruck:

$$- p_T \zeta. \quad 6)$$

Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumänderung ist aber andererseits eine Quantität freie Energie:

$$- p_N \zeta$$

verloren gegangen. Es findet also im ganzen eine Zunahme der freien Energie statt, die gegeben ist durch den Ausdruck:

$$(p_N - p_T)\zeta.$$

Stellen wir deshalb die Kapillarenergie (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar, so ist also:

$$H = (p_N - p_T)\zeta.$$

1) Da p_T selbstverständlich ein Mittelwert ist, schrieb ich in vorhergehenden Arbeiten $\bar{p}_T$.

2) G. Bakker, Ztschr. f. physik. Chemie 48. S. 36. 1904 und Ann. d. Phys. 20. S. 52. 1906.

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. S. 40. 1906 und Ztschr. f. physik. Chemie 33. S. 483. 1900.

4) Ebenda, S. 41 bzw. S. 483.

5) Statt der Betrachtungen a. a. O.

6) Pro Einheit der Oberfläche ist nämlich ζ numerisch das Volumen.

Die Dicke der Kapillarschicht wird deshalb gegeben durch (Fig. 1):

$$(4) \quad \zeta = \frac{H}{p_N - p_T} = \frac{H}{KB - FR} = \frac{H}{FS}.$$

Auf diese Weise kann man mit Hilfe der Zustandsgleichung die Dicke der Kapillarschicht berechnen. Für Kohlensäure findet man mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes¹⁾:

$$\begin{array}{cccc} t = & 0 & 10 & 20 & 25 \\ \zeta = & 1,6 \mu\mu & 1,5 \mu\mu & 2,5 \mu\mu & 7,06 \mu\mu. \end{array}$$

Da Kamerlingh Onnes die Gleichung für 25° nicht unmittelbar gibt und die Berechnung der Virialkoeffizienten sehr mühsam ist, habe ich für die Berechnung von ζ bei 25° die Gleichung von Sarrau benutzt. Für die Oberflächenspannung benutzte ich die Daten von Verschaffelt.

Eine dritte Methode war rein thermodynamisch, also ganz ohne Hilfe des klassischen Agens und stützte sich allein auf die thermodynamische Relation (2) oben. Auf diese Weise fand ich wieder, daß die Dicke ζ der Kapillarschicht für Temperaturen unterhalb $\vartheta = 0,9$ (reduzierte Temperatur) von der Ordnung $1,5 \mu\mu$ ist. Allein in der Nähe der kritischen Temperatur wird die Dicke größer. So berechnete ich z. B. für Kohlensäure:

Tabelle 1.

	$t =$	-25°	-10°	0°	10°	20°	28°	30°	$31,12^\circ$
	$\frac{T}{T_k} =$	0,815	0,864	0,897	0,920	0,963	0,989	0,995	0,999
N zwischen	{	3,2	3,4	3,6	4,9	7,07	13,5	27	348
		3,8	3,9	4	5,3	7,4	13,77	27,2	348
ζ zwischen	{	1,07	1,107	1,23	1,63	2,39	4,6	10,8	176 $\mu\mu$
		1,97	1,91	2,03	2,64	3,83	7,13	16,52	211 $\mu\mu$

Indessen ist bei dieser Methode zur Vereinfachung eine Vernachlässigung begangen, die wir unten betrachten wollen; die obigen Zahlen für die Dicke der Kapillarschicht und für die Zahl ihrer Molekelschichten sind dadurch ein wenig zu klein.²⁾ Wir wollen darum trotz der Mühseligkeit der Methode

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 293.

2) Wenn wir also in der Tabelle für ζ bei -25° einen Wert finden zwischen 1,07 und 1,97 $\mu\mu$, so müssen wir uns diese beiden Zahlen ein wenig größer denken.

die Berechnung aufs neue durchführen, aber nun ohne Vernachlässigung.

Wie schon oben bemerkt, habe ich die Gleichung (2) rein thermodynamisch abgeleitet. *In dieser Relation wird also keine einzige Annahme über das Wesen der Kapillarschicht gemacht.* Sie hat weiter ebensogut Geltung für eine gekrümmte wie für eine ebene Kapillarschicht. Immer stellen ϵ , S und v die Energie, Oberfläche bzw. das Volumen der Kapillarschicht *pro Einheit der Maße* dar; ϵ_1 und ϵ_2 sind die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, $\bar{r}_i$ ist die innere Verdampfungswärme und $u = v_2 - v_1$ ist die Differenz der spez. Volumina von Dampf und Flüssigkeit, während H die Oberflächenspannung darstellt. Hierbei denken wir uns die Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigtem Dampf, oder genauer ausgedrückt: wir denken uns die Flüssigkeit und Dampf getrennt durch die Kapillarschicht. Wir konstruierten nun in der Kapillarschicht eine Fläche konstanter Dichte; eine Fläche also, die durch Punkte geht, wo die mittlere Dichte denselben Wert hat. Weiter wurde diese Fläche so gelegt, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) bis zu der besagten Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmaße der Materie sich nicht änderte. Ich habe die hier definierte Fläche Teilfläche genannt. Wir können das zum Ausdruck bringen, indem wir sagen: Die Kapillarschicht hat sich aus den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf ohne Änderung der Gesamtmaße und das Gesamtvolumen der Materie gebildet. Ist die Kapillarschicht eben bzw. kugelförmig, so ist die Teilfläche ebenso eben bzw. kugelförmig. Wir wollen uns in dieser Arbeit auf eine *ebene* Kapillarschicht beschränken. Durch zwei Ebenen in der homogenen Phase (Flüssigkeit und Dampf) parallel der Teilfläche haben wir endlich die Kapillarschicht begrenzt.

Die Relation (2) hat nun immer Geltung; wir legen aber selbstverständlich die Grenzflächen derart, daß keine Molekeln, die sich durch ihre Lage von denen der homogenen Phasen unterscheiden, vernachlässigt werden. Wählen wir die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände von der Teilfläche, so wird die mittlere Dichte der Kapillarschicht die halbe Summe der Dichte von Flüssigkeit und Dampf. Ist $\bar{\rho}$ diese mittlere

Dichte und stellen ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten von Flüssigkeit bzw Dampf dar, so wird also:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

und für das spez. Volumen erhalten wir:

$$v = \frac{2v_1v_2}{v_1 + v_2}.$$

Wir betrachten also die Sache, als ob die Kapillarschicht geformt wird aus zwei gleich dicken Molekelschichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so daß diese Schichten gerade die Kapillarschicht ausfüllen können.¹⁾ Wir nennen die Materie dieser Schichten die Materie, durch welche die Kapillarschicht gebildet ist. Stellt ζ die Dicke der Kapillarschicht dar, so ist selbstverständlich $v = \zeta S$ ²⁾ oder:

$$\zeta = \frac{v}{S} = \frac{2}{(\varrho_1 + \varrho_2)S},$$

und die Relation (2) erhält die Form:

$$(5) \quad \frac{2 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{\varrho_1 + \varrho_2} \cdot \frac{1}{S} = \varepsilon - \frac{s_1 + s_2}{2} + \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i.$$

In dieser Relation sind H (Oberflächenspannung) ϱ_1 , ϱ_2 und r_i durch das Experiment zu finden. Kennen wir aber die Zustandsgleichung des betrachteten Körpers, so können wir weiter s_1 und s_2 berechnen. Wäre z. B. die Zustandsgleichung von der allgemeinen Form:

$$(I) \quad p = Tf(v) - \frac{\psi(t)}{(v + \beta)^2}$$

mit $\beta = \text{Konstante}$, so wird:

$$(II) \quad \varepsilon_1 = \psi(t) - \frac{A}{v_1 + \beta} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \psi(t) - \frac{A}{v_2 + \beta},$$

wobei nun $\psi(t)$ und A Temperaturfunktionen sind. Es bleibt also noch übrig die Bestimmung von ε .

Die Differentiation von (2) gibt:

$$d\varepsilon - Td\eta + p_T dv = H \left\{ dS - \frac{Sdv}{v} - \frac{1}{R} \left(dw - \frac{w dv}{v} \right) \right\}^3)$$

1) Diese Auffassung bleibt möglich, selbst wenn die Kapillarschicht aus einer einzelnen Doppelschicht besteht.

2) S = Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Maße. Vgl. oben!

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. S. 778. 1915.

wo p_T den mittleren Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche darstellt, während R der Radius der Kapillarschicht ist.¹⁾ Weiter ist

$$w = \frac{2v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}.$$

Für die *ebene* Kapillarschicht ist aber $R = \infty$ und $\zeta S = v$; deshalb in diesem Falle:

$$(6) \quad T d\eta = d\varepsilon + p_T dv - H v \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{\zeta} \right\} dt.$$

Für den Druck p_T in der Längsrichtung der Kapillarschicht haben wir oben schon bemerkt, daß er durch die Ordinate R des Punktes F in der Fig. 1 dargestellt werden kann. Wenn die Zustandsgleichung für einen bestimmten Körper theoretisch vollkommen streng abgeleitet wäre, so könnten wir für solch einen Körper die verschiedenen thermodynamischen Größen, wie Energie, Entropie, thermodynamisches Potential usw., berechnen. So finden wir z. B. unter Annahme der Zustandsgleichung (I), wovon die van der Waalssche Gleichung und die von Clausius und Sarrau besondere Fälle sind, für die Energie den Ausdruck (II) oben:

$$\varepsilon = \psi(t) \frac{A}{v + \beta} \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \text{Temperaturfunktion,} \\ \beta = \text{Konstante} \end{array} \right\}.$$

Substituieren wir nun in diesem Ausdruck für v einen Wert zwischen den Abszissen von G und P in Fig. 1, so wollen wir, obgleich die Phasen zwischen G und P labil sind, dennoch von ε sprechen als von der Energie dieser Phasen. Jedem Punkt des labilen Teiles der theoretischen Isotherme ist also in diesem Sinne ein Wert von ε , η usw. zugeordnet. Markieren wir insbesondere die Größen für den Punkt F ²⁾ durch den Index 3, so hat man die bekannte Relation:

$$(7) \quad d\mu_3 = -\eta_3 dt + v_3 dp_3,$$

wo μ_3 das thermodynamische Potential für den Punkt F bedeutet.

Ist μ das thermodynamische Potential für die Kapillarschicht, so findet man mit Hilfe von (6):

$$(8) \quad d\mu = -\eta dt + v dp_T + H v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) dt;$$

1) R stellt den Radius der Teilfläche dar und ist in meinen Arbeiten über die kugelschalenförmige Kapillarschicht scharf definiert.

2) Auf jeder Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur denken wir uns den Punkt F angegeben. Fig. 1 zeigt also nur eine.

denn:

$$\mu = \varepsilon - T\eta + p_T v.$$

Nun ist $\mu = \mu_3$ ¹⁾; deshalb:

$$(9) \quad (\eta_3 - \eta) dt = v_3 dp_3 - v dp_T - H v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) dt.$$

Obgleich für keinen einzigen Körper eine Zustandsgleichung hinreichend genau theoretisch abgeleitet ist, kennen wir jedoch empirische Formeln, welche die Daten des Experiments genügend befriedigen. An erster Stelle nennen wir die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes.²⁾

Für CO_2 sind selbst für vier Temperaturen in dem Sättigungsgebiet die Koeffizienten dieser Gleichung berechnet. Berechnet man nun die Abszisse des Punktes F , so findet man, daß innerhalb der Fehler des Experiments, der reziproke Wert dieser Abszisse, also „die Dichte des Punktes F “, die halbe Summe der Dichten von Flüssigkeit bzw. Dampf ist.³⁾ In diesem Falle aber ist gleichzeitig: $p_T = p_3$ und $v = v_3$ und die Relation (9) gibt:

$$(10) \quad (\eta_3 - \eta) dt = - H v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) dt \text{ oder } \eta_3 - \eta = - H v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right).$$

Nun war: $\mu = \mu_3$ oder $\varepsilon - T\eta + p_T v = \varepsilon_3 - T\eta_3 + p_3 v$ und weiter ist $p_T v = p_3 v_3$, also:

$$\varepsilon - T\eta = \varepsilon_3 - T\eta_3,$$

und aus (10) erhält man deshalb:

$$\varepsilon = \varepsilon_3 + H T v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right).$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für die Energie der Kapillarschicht in (5), so finden wir für die Dicke ζ der Kapillarschicht die Differentialgleichung:

$$(5a) \quad \left\{ \frac{2 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{q_1 + q_2} \cdot \frac{1}{\zeta} = \frac{1}{2} \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} r_i + \varepsilon_3 - \frac{s_1 + s_2}{2} + H T v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right), \right.$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. S. 780. 1915 und 54. S. 288. 1918.

2) H. Kamerling-Onnes und W. H. Keesom, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Art. V, 10. S. 728 usw.

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 287. 1918.

oder da $v = \frac{1}{\varrho} = \frac{2}{\varrho_1 + \varrho_2}$ (vgl. oben!):

$$(11) \left\{ \frac{2 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{(\varrho_1 + \varrho_2) r_i} \cdot \frac{1}{\zeta} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon_3}{r_i} + \frac{2HT}{(\varrho_1 + \varrho_2) r_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right), \right.$$

oder kürzer:

$$(12) \quad - \frac{2T^2}{\varrho_1 + \varrho_2} \frac{d \left\{ \frac{H}{\zeta T} \right\}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Stellen wir die Densität der Energie ε/v durch E dar. und markieren wir die flüssige, die dampfförmige Phase und die des Punktes F (Fig. 1) wieder durch die Indizes 1, 2 bzw. 3. so läßt sich (12) schreiben:

$$(12a) \quad T^2 \frac{d \left\{ \frac{H}{\zeta T} \right\}}{dt} = \frac{E_1 + E_2}{2} - E_3.$$

Hierin ist nun, um es noch einmal zu wiederholen, H die Oberflächenspannung, ζ die Dicke der Kapillarschicht, T die absolute Temperatur und sind E_1 , E_2 und E_3 die Energiedensitäten der flüssigen, dampfförmigen Phase, bzw. die der Phase F (Fig. 1).

Wie schon oben bemerkt, habe ich nun in einer vorherigen Arbeit die Dicke ζ der Kapillarschicht berechnet unter Vernachlässigung des letzten Gliedes in (11).¹⁾ Da nun $d\frac{1}{\zeta}/dt$

positiv ist, und also: $\frac{d\frac{1}{\zeta}}{dt}$ negativ, sind daher die früher berechneten zu klein. Setzen wir:

$$\frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon_3}{r_i} = A \quad \text{und} \quad \frac{2HT}{(\varrho_1 + \varrho_2) r_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) = -B,$$

so müssen wir die früher berechneten Werte durch: $\frac{A}{A+B}$ multiplizieren.

A. a. O. habe ich meine Berechnungen für CO_2 , Äther und Benzol gemacht unter Benutzung von zwei Formeln für

1) Ann. d. Phys. 54. S. 289—293. 1918.

die Energie. Erstens benutzte ich die Gauss- van der Waals-
sche Formel:

$$(I) \quad \varepsilon = -a\rho + f(t)$$

und zweitens die Formel von Mills:

$$(II) \quad \varepsilon = -A\sqrt[3]{\rho} + F(t).$$

In (I) ist a eine Temperaturfunktion, in (II) ist A eine
Konstante; $f(t)$ und $F(t)$ sind Temperaturfunktionen. Auf
diese Weise fand ich für Kohlensäure, wie schon oben in einer
Tabelle für CO_2 angegeben ist:

Tabelle 2.

$t = -25^\circ$	-10°	0°	10°	20°	28°	30°	$31,12^\circ$
$\zeta_I = 1,07$	1,107	1,26 ¹⁾	1,63	2,39	4,6	10,8	176 $\mu\mu$
$\zeta_{II} = 1,97$	1,91	2,48 ¹⁾	2,64	3,83	7,13	16,52	211 $\mu\mu$
Im Mittel also:							
$\zeta = 1,52$	1,51	1,87	2,13	3,11	5,86	13,66	193 $\mu\mu$

Wäre die Zustandsgleichung von der Form:

$$p = Tf(v) - \frac{\varphi(t)}{(v + \beta)^2},$$

wovon die van der Waalssche Gleichung und die von Clausius
und Sarrau besondere Fälle sind, so wird aber (vgl. oben):

$$\varepsilon = \psi(t) - \frac{A}{v + \beta} \quad \{A = \text{Temperaturfunktion}\}$$

und der Ausdruck

$$\frac{\frac{s_1 + s_2}{2} - s_3}{r_1} \quad \text{wird: } \frac{1}{2}\beta \frac{q_1 - q_2}{2 + \beta(q_1 + q_2)}, \quad \text{da } q_3 = \frac{q_1 + q_2}{2} \cdot 2)$$

Unter Vernachlässigung des letzten Gliedes von (11) er-
halten wir also:

$$(13) \quad \zeta = \frac{4 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{r_1(q_1 - q_2)} \cdot \frac{2 + \beta(q_1 + q_2)}{2}.$$

Entnimmt man nun der Gleichung von Sarrau für CO_2
die Konstante $\beta = 0,357$, so findet man:

$t = -25^\circ$	-10°	0°	10°	20°	25°	28°	30°	$31,12^\circ$
$\zeta = 1,27$	1,30	1,49	1,91	2,79	3,21	5,33	12,53	200,64

1) In meiner vorherigen Arbeit war $\zeta_I = 1,23$ und $\zeta_{II} = 2,03$. Infolge
des verbesserten Wertes für die Oberflächenspannung H fallen sie hier
größer aus.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 288. 1918.

Diese Zahlen schließen sich deshalb sehr gut den Werten von ζ_1 und ζ_{II} an, denn sie liegen gerade zwischen ihnen. Wir wollen darum diese Zahlen als erste angenäherte Werte der Dicke der Kapillarschicht betrachten und mit ihnen die Term $-B$ berechnen.

Zwischen -25° und -10° findet man:

$$-\frac{A}{dt} \frac{\frac{1}{\zeta}}{\frac{1}{1,27} - \frac{1}{1,30}} = \frac{0,03 \cdot 10^7}{24,76 \cdot 15} = 800 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

und zwischen -10° und 0° :

$$-\frac{A}{dt} \frac{\frac{1}{\zeta}}{\frac{1}{1,3} - \frac{1}{1,49}} = 0,00981 \cdot 10^7 = 98100 \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

Für -10° nehmen wir deshalb:

$$-\frac{d}{dt} \frac{1}{\zeta} = 49450 \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

Benutzen wir für die Oberflächenspannung (H), die Verdampfungswärme (r) und die Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes wieder ebenso wie in vorhergehenden Arbeiten die Daten nach Verschaffelt, Regnault-Zeuner, Kuenen, Amagat und Mathias, so berechnen wir für B :

$$B = \frac{2 \cdot 6,49 \cdot 263 \cdot 49,45 \cdot 10^8}{0,973 \cdot 228,1 \cdot 10^7} = 0,07606.$$

Für A können wir schreiben:

$$A = \frac{1}{2} \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2} - \frac{1}{2} \beta \frac{e_1 - e_2}{2 + \beta(e_1 + e_2)} = \frac{e_1 - e_2}{(e_1 + e_2) \left\{ 2 + \beta(e_1 + e_2) \right\}}.$$

Mit Hilfe des schon früher berechneten Wertes von $\frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2}$ ¹⁾ finden wir:

$A = 0,362$ und also:

$$\zeta = \frac{A}{A - B} \cdot 1,3 = \frac{0,362}{0,362 - 0,07606} \cdot 1,3 = 1,26 \cdot 1,3 = 1,64.$$

Indessen haben wir bei der Berechnung von $-\frac{d}{dt} \frac{1}{\zeta}$ zu klein genommen. Der berechnete Wert dieses Differential-

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 276. 1918.

quotienten ist deshalb zu *groß* und ebenso *B*. Korrigieren wir nun *B* durch Multiplikation durch $\frac{1,30}{1,64}$, so erhalten wir:

$$\zeta = \frac{0,362}{0,362 - 0,0604} \times 1,3 = 1,2 \cdot 1,30 = 1,56 \mu\mu.$$

Da bei der letzten Berechnung *B* nun wieder ein wenig zu *klein* genommen ist, liegt der wirkliche Wert zwischen 1,64 und 1,56. Wir nehmen deshalb als Wert der Dicke der Kapillarschicht von CO_2 : $\zeta = \frac{1,64 + 1,56}{2} = 1,6 \mu\mu$.

Auch für 0, 10, 20, 25, 28 und 30° habe ich die Berechnung durchgeführt. Stellt *B* den erst berechneten Wert und *B'* die korrigierten, sind ζ' und ζ'' der erste und zweite berechnete Wert der Dicke der Kapillarschicht und ist $\zeta = \frac{\zeta' + \zeta''}{2}$ = Dicke der Kapillarschicht, so finde ich folgende Tabelle:

<i>t</i>	$-\frac{d}{dt} \frac{1}{\zeta}$	<i>A</i>	<i>B</i>	ζ'	<i>B'</i>	ζ''	$\zeta = \frac{\zeta' + \zeta''}{2}$
- 10°	$494,5 \cdot 10^2$	0,362	0,07606	1,64	0,0604	1,56	1,6
0°	$123,05 \cdot 10^3$	0,343	0,1457	2,59	0,084	1,98	1,78
10°	$144,10^3$	0,3104	0,190	3,28	0,076	2,54	2,91
20°	$108,10^3$	0,256	0,0602	3,63	0,046	3,40	3,51

Die Werte *oberhalb* 20° für ζ' und ζ'' haben eine zu große Differenz, um die halbe Summe als Wert für die Dicke ζ der Kapillarschicht betrachten zu können, und ich habe sie deshalb nicht in die Tabelle aufgenommen. Es war eine Folge des

großen Wertes von $\frac{A}{dt}$, daß *B* und *B'* oberhalb 20° eine zu große Differenz zeigten.

Es gibt aber noch eine andere Weise, um ζ zu berechnen, wenigstens wenn die Formel für die Energie bekannt ist. Benutzen wir für die Energie die Formel:

$$\varepsilon = \psi(t) - \frac{A}{v + \beta}$$

als Folge der Zustandsgleichung von Clausius oder Sarrau, und setzen wir der Kürze halber $\frac{H}{\zeta T} = z$, so wird die Differentialgleichung (12) oben:

$$(14) \quad \frac{dz}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{q_1 - q_2}{2 + \beta(q_1 + q_2)} \cdot \frac{r_1}{T^2}.$$

Berechnet man mit Hilfe der schon früher benutzten Daten mit $\beta = 0,357$ nach Sarrau für Kohlensäure den absoluten Wert des rechten Gliedes, so findet man:

$t = 0^\circ$	10°	20°	30°	$31,12^\circ$
$-\frac{dz}{dt} = 4787,7$	$3299,7$	$1792,7$	$251,9$	$7,736$

Mit Hilfe der bekannten Interpolationsformel von Lagrange finden wir folgendes Polynom, das diesen Werten genügt:

$$-\frac{dz}{dt} = 4787,1 - 97,752t - 9,2812t^2 + 0,50242t^3 - 0,0084132t^4.$$

Für $t = 31,115$ wird der Ausdruck Null. Die Integration gibt:

$$z = -4787,1t + 48,876t^2 + 3,0937t^3 - 0,125605t^4 + 0,0016826t^5 + \text{Konstante}.$$

Nun ist:

$$z = \frac{H}{T}$$

und können wir weiter die Oberflächenspannung H auffassen als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal, d. h.: $H = (p_N - p_T)\zeta$, wenn p_N den Dampfdruck und p_T den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht darstellt.¹⁾

Wir haben also:

$$z = \frac{p_N - p_T}{T}$$

und

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dp_N}{dt} - \frac{dp_T}{dt} \right) - \frac{p_N - p_T}{T^2}.$$

Nun wird bei der kritischen Temperatur: $p_N = p_T$ aber auch:

$$\frac{dp_N}{dt} = \frac{dp_T}{dt},$$

deshalb:

$$\frac{dz}{dt} = 0, \text{ für } t = t_*.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 33. S. 483. Vgl. auch oben! (Formel 3).

2) Ebenda 51. S. 362. 1905; p_T ist a. a. O. durch p'_T angegeben.

Für diese Temperatur, wobei also $\frac{dx}{dt} = 0$, fanden wir nach obiger Formel für $\frac{dx}{dt} : t = 31,115$. (Nach Amagat $t_x = 31,35$). Hieraus finden wir für die Konstante der Formel für z : Konstante = 77172. Also:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} z = \frac{H}{\zeta T} &= 77172 - 4787,1 t + 48,876 t^2 + 3,0937 t^3 \\ &\quad - 0,125685 t^4 + 0,0016826 t^5. \end{aligned} \right.$$

Für $t = 0$ wird deshalb:

$$\frac{H}{\zeta T} = 77172.$$

Mit $H = 4,5^1$ (dyne, cm) erhalten wir also:

$$\zeta = \frac{4,5}{77172 \cdot 273} = 2,1 \cdot 10^{-7} = 21 \mu\mu.$$

Für $t = 10$ wird: $\frac{H}{\zeta} = 36193,7 \cdot 283 = 1,0243 \cdot 10^7$ oder $\zeta = \frac{1,712}{1,0234} \cdot 10^{-7} = 1,67 \mu\mu$. Auf derselben Weise habe ich ζ für $t = 20^\circ$ und 30° berechnet und finde ich resümierend:

$t = 0^\circ$	10°	20°	30°
$\zeta = 2,1$	1,67	3,55	26,1 $\mu\mu$.

Da die Formel (15) durch Integration einer empirischen Relation entstanden ist, können wir nicht erwarten, daß die Werte für ζ völlig genau sind. Der Größenordnung nach schließen sich aber die Werte von ζ gut an die Werte mit Hilfe der vorletzten Methode gefundenen, nämlich:

$t = -10^\circ$	0°	10°	20°
$\zeta = 1,6$	1,78	2,91	3,51 $\mu\mu$.

Um auch für tiefere Temperaturen den Wert von ζ zu finden, habe ich den Wert von $-\frac{dx}{dt}$ auch für -30° und -10° berechnet. Für $t = -30^\circ$ findet man:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{q_1 + q_2}{2 + \beta(q_1 + q_2)} \cdot \frac{r_i}{2 T^2} = \frac{2,0744}{2,39727} \cdot \frac{59,98 \cdot 4,2 \cdot 10^7}{4 \cdot 243^2} = 9229,1.$$

¹⁾ $H = 4,5$ ist genauer als der früher durch mich benutzte Wert: $H = 4,41$.

Für $t = -10^\circ$ findet man: $-\frac{d\lambda}{dt} = 6417,94$. Für $0, 10, 20$ und 30° ist der Differentialquotient schon oben berechnet. Statt 251,9 bei 30° muß es aber heißen: 254,9. Ich fand es aber nicht nötig, die obige Rechnung zu wiederholen, da $1,5\%$ in dem Wert für $-\frac{d\lambda}{dt}$ bei 30° keine nennenswerte Änderung in dem Wert von ζ veranlaßt.¹⁾ Wir erhalten also:

$t = -30^\circ$	10°	10°	20°	30°
$-\frac{d\lambda}{dt} = 9229,1$	6417,94	3299,7	1792,7	254,9

Die Interpolationsformel von Lagrange gibt:

$$-\frac{d\lambda}{dt} = 4843,97 - 156,678 t + 0,1793 t^2 + 0,00782 t^3 - 0,00033 t^4.$$

Integration gibt:

$$\frac{H}{T} = -4843,97 t + 78,339 t^2 - 0,0598 t^3 - 0,001955 t^4 + 0,000065 t^5 + \text{Konstante.}$$

Nehmen wir als kritische Temperatur $t_k = 31,35$ (Amagat), so wird die Konstante: 76626,75, und wir erhalten:

$$\frac{H}{T} = 76626,75 - 4843,97 t + 78,339 t^2 - 0,0598 t^3 - 0,001955 t^4 + 0,000065 t^5. \quad 2)$$

Hieraus finden wir für die Dicke ζ der Kapillarschicht von Kohlensäure die folgende Berechnung:

$t = -30^\circ$	-10°	0°	10°	20°
$\frac{H}{T} = 290902,5$	132934,1	76626,75	35935,1	10500
$\zeta = 1,46$	1,85	2,15	2,66	3,97

Die Berechnung von ζ bei 30° gibt:

$$\frac{H}{T} = 76626,7 - 145319,1 + 70505,1 - 1614,6 - 1583,55 + 1579,5 = 194,1.$$

Die Zahl 194,1 kommt also gegenüber den Gliedern 76626,7, 145319,1 und 70505,1 nicht in Betracht und die Berechnung wird unzuverlässig.

1) Überdies sind die experimentellen Daten über die Verdampfungswärme nur bis auf einzelne Prozente genau bekannt.

2) Oben fanden wir für die Konstante in Formel (15): 77172. Die Differenz ist deshalb noch kein Prozent.

Geben wir nun die gefundenen Werte für die Dicke (ζ) der Kapillarschicht durch die Indizes I, II, III bzw. IV an. derart, daß ζ_i der Wert ist nach Formel (13), korrigiert mit

Hilfe der Werte für $\frac{d\zeta}{dt}$, ζ_{II} der Wert erhalten durch Integration von (14) zwischen 0° und 30° , ζ_{III} der Wert erhalten durch dieselbe Integration zwischen -30° und $+30^\circ$, während ζ_{IV} den Wert darstellt nach Formel: $\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}$, so haben wir resümierend¹⁾:

Tabelle 3.

t	$=$	-30°	-10°	0°	10°	20°	25°	30°
ζ_I	$=$		1,6	1,78	2,91	3,51 $\mu\mu$		
ζ_{II}	$=$			2,1	1,67	3,55		26,1 $\mu\mu$
ζ_{III}	$=$	1,46	1,85	2,15	2,66	3,97 $\mu\mu$		
ζ_{IV}	$=$			1,6	{ 1,5 K. Onnes 1,6 Sarrau		2,5	7,06 $\mu\mu$

Die Differenzen, die wir hier zwischen den Werten von ζ bei derselben Temperatur finden, beweisen nichts gegen die Richtigkeit meiner Theorie, sind aber eine Folge der Verschiedenheit der gefolgten Methoden und benutzten Formeln.

Daß die Berechnung mit Hilfe der Integration von (14) auf dasselbe hinausläuft als die Benutzung der Formel: $\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}$, sehen wir sofort. Markieren wir wieder die Größen der flüssigen, dampfförmigen Phasen und die der Phase F (Fig. 1) mit den Indizes 1, 2 bzw. 3, so hat man:

$$-\eta_3 dt + v_3 dp_3 = d\mu_3, \quad -\eta_1 dt + v_1 dp_N = d\mu_1 \quad \text{und:} \\ -\eta_2 dt + v_2 dp_N = d\mu_2,$$

wo nun p_N den Dampfdruck darstellt; p_N ist deshalb der Druck in der Kapillarschicht, in einer Richtung senkrecht zu ihrer Oberfläche.

Also:

$$\eta_3 - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = v_3 \frac{dp_3}{dt} - \frac{v_1 + v_2}{2} \frac{dp_N}{dt}.$$

1) Hierbei ist p_T die Ordinate RF des Punktes F in der Fig. 1, und ist bei der Berechnung von RF die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes benutzt. Für 10° ist auch Sarraus Gleichung benutzt.

Weiter ist:

$$\varepsilon_3 - T \eta_3 + p_3 v_3 = \mu_3 = \varepsilon_1 - T \eta_1 + p_1 v_1 = \mu_1 = \varepsilon_2 - T \eta_2 + p_2 v_2 = \mu_2$$

und deshalb:

$$\varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - v_3 \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) + \frac{v_1 + v_2}{2} \left(T \frac{d p_N}{d t} - p_N \right) = 0$$

oder:

$$(16) \quad \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) v_3 = \frac{1}{2} \frac{v_1 + v_2}{v_3 - v_1} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Wir können diese Gleichung auch in der folgenden Form schreiben:

$$(16a) \quad \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) = \varepsilon_3 - \frac{r_i \varepsilon_3 - v_3 \varepsilon_1}{r_i - v_1} \quad ^1)$$

Nun fanden wir, wenigstens für Kohlensäure, für die Dichte in dem Punkt *F*: $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$, und das ist in unserer Theorie der Kapillarschicht auch der Wert ihrer mittleren Dichte; also $v_3 = v = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2}$. Die Relation (16) können wir also schreiben:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2} \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) = \frac{1}{2} \frac{v_1 + v_2}{v_3 - v_1} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Schreiben wir die Clapeyron-Clausius'sche Formel in der Gestalt:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2} \left(T \frac{d p_N}{d t} - p_N \right) = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2} \cdot \frac{r_i}{v_2 - v_1},$$

und ziehen wir die letzten Gleichungen voneinander ab, so finden wir:

$$(17) \quad - \frac{2 T^2}{\varrho_1 + \varrho_2} \frac{d \frac{p_N - p_3}{T}}{d t} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Setzen wir deshalb $p_3 = p_T$ ²⁾ und bedenken wir, daß:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T} \quad \text{oder} \quad p_N - p_T = \frac{H}{\zeta},$$

so finden wir in (17) wieder Gleichung (14) zurück.

Nehmen wir für die Temperaturen, wo verschiedene Werte von ζ berechnet sind, ihre Mittelwerte, so erhalten wir nach

1) Diese Relation ist das Gegenstück von der Gleichung Clapeyron-Clausius, denn sie leistet für den Punkt *F* in der Fig. 1 dasselbe wie die Clapeyron-Clausius'sche Gleichung für die Punkte *H* und *K*.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 48. S. 36. 194. Vgl. oben!

obiger Tabelle für die Dicke der Kapillarschicht von Kohlensäure:

$t =$	-30°	-10°	0°	10°	20°	25°	30°
$\zeta =$	1,46	1,72	1,91	2,21	3,51	7,06	26,1 $\mu\mu$

während wir in einer vorhergehenden Arbeit (vgl. oben) fanden:

$t =$	-25°	-10°	0°	10°	20°	28°	30°	31,12
ζ zwischen	$\left\{ \begin{array}{l} 1,07 \\ 1,97 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,12 \\ 1,91 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,26 \\ 2,48 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,63 \\ 2,64 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,39 \\ 3,83 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,6 \\ 7,13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10,8 \\ 16,52 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 176 \mu\mu \text{ (a)} \\ 211 \mu\mu \text{ (b)} \end{array} \right.$
Mittelwerte:	1,52	1,51	1,87	2,13	3,11	5,86	13,66	193 $\mu\mu$

Wie schon oben bemerkt, sind alle diese Zahlen sub (a) und sub (b) zu klein zufolge der Vernachlässigung der Änderung von ζ mit der Temperatur; in der Nähe der kritischen Temperatur muß dieser Einfluß am größten werden, und das ist gerade, was wir sehen.

§ 2.

Ich möchte hier nun eine dritte Methode angeben und verwerten, die zwar nicht so genau ist als die, welche in § 1 durch mich auf Kohlensäure angewendet wurde, welche aber den Gegenstand *von einer ganz anderen Seite beleuchtet* und wenigstens der Größenordnung nach die Dicke der Kapillarschicht richtig angibt.

Wenn nämlich θ in einem Punkte der Kapillarschicht den kinetischen Druck¹⁾ darstellt und S_N und S_T sind die Kohäsionen in einer Richtung senkrecht bzw. parallel zu der Oberfläche der Kapillarschicht, so ist, da θ unabhängig von der Richtung ist:

$$p_N - p_T = \theta - S_N - (\theta - S_T) = S_T - S_N.$$

Wenn wir also der Kürze halber die Mittelwerte von S_T und S_N ohne Striche schreiben, so ist deshalb nach (3) § 1:

$$(18) \quad \zeta = \frac{H}{p_N - p_T} = \frac{H}{S_T - S_N}.$$

Nehmen wir vorläufig an, daß die Kohäsionen in der Flüssigkeit bzw. in dem Dampf durch die Laplaceschen Formeln $\alpha \rho_1^2$ und $\alpha \rho_2^2$ gegeben werden, so würde in dem Falle, daß der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf völlig diskontinuierlich wäre, die Kohäsion S_N durch den Ausdruck

1) Druck = kinetischer Druck - Kohäsion.

$\alpha \varrho_1 \varrho_2$ dargestellt werden.¹⁾ Auf diese Weise würden wir für die Oberflächenspannung nach (18) erhalten:

$$H = \zeta(S_T - S_N) = \zeta \left\{ \alpha \varrho_1 \varrho_2 - \frac{\alpha(\varrho_1^2 + \varrho_2^2)}{2} \right\} = \frac{1}{2} \alpha \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2.$$

Ist der Übergang aber *nicht* völlig diskontinuierlich, so gibt eine analoge Betrachtung wie a. a. O., jedesmal auf zwei aufeinanderfolgende Molekularschichten angewandt, als Ausdruck für die Oberflächenspannung H statt ein *einziges* Glied, eine *Summe* von Gliedern wie $\frac{1}{2} \alpha \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2$. Wir wollen nun annehmen, daß die mittlere Dichte in einer Molekelschicht die halbe Summe ist der mittleren Dichten in den anliegenden Schichten, so daß die Differenz der Dichten von zwei aufeinanderfolgenden Schichten gegeben ist durch:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}},$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt.

Für die Oberflächenspannung erhält man also:

$$H = \sum_1^{\mathfrak{N}} \frac{1}{2} \alpha \zeta_p \left\{ \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}} \right\}^2$$

oder, da $\sum_1^{\mathfrak{N}} \zeta_p = \zeta =$ totale Dicke der Kapillarschicht:

$$(19) \quad H = \frac{1}{2} \alpha \zeta \left\{ \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}} \right\}^2.$$

Ist N die Zahl der Molekeln in einem g-Molekel (Avogadro'sche Konstante) und M das Molekulargewicht, so ist der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit bzw. des Dampfes:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} \quad \text{und} \quad \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

Wenn also die Flüssigkeit und der Dampf, bzw. n_1 und n_2 Molekelschichten zur Bildung der Kapillarschicht „beigetragen“ haben²⁾, so wird die Dicke der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} + n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chemie 93. S. 167. 1918.

2) Vgl. oben! (§ 1).

Da wir, wie gewöhnlich, die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände der Teilfläche legen wollen, ist:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} = n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

Stellen wir die Gesamtzahl $n_1 + n_2$ der Molekelschichten, welche die Kapillarschicht bilden sollen, durch n dar, so erhalten wir (Kraft der Lage der Teilfläche) also für ihre Dicke ζ :

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \zeta &= \frac{2n_1}{\sqrt[3]{\varrho_1}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} = \frac{2n_2}{\sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} = \frac{2(n_1 + n_2)}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \\ &= \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}. \end{aligned} \right.$$

Die Zahlen $\mathfrak{N}$ und n sind selbstverständlich von derselben Größenordnung. (Wie immer denken wir uns, daß die Teilfläche so gelegt wird, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) bis zu der besagten Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmaße und das Gesamtvolumen der Materie sich nicht änderte. Wir haben das oben in § 1 zum Ausdruck gebracht, indem wir sagten: Die Kapillarschicht hat sich aus den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf ohne Änderung der Gesamtmaße und des Gesamtvolumens der Materie gebildet.

Bei der Bildung der Kapillarschicht schicken sich die n -Molekelschichten zu $\mathfrak{N}$ neue Schichten. Wir setzen:

$$(21) \quad \mathfrak{N} = q n$$

und wollen zeigen, daß für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes q für Kohlensäure zwischen 1 und 1,5 liegt; bei höheren Temperaturen kommt q immer höher an 1. Denken wir uns nämlich erstens eine *homogene* Phase, welche dieselbe Dichte hat als die mittlere Dichte $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ der Kapillarschicht. Der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln ist in diesem Falle gegeben durch:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}.$$

Wir würden also als Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht erhalten:

$$n' = \frac{\zeta}{\sqrt{\frac{M}{N \frac{q_1 + q_2}{2}}}}$$

Im Zusammenhang mit (20) erhalten wir also:

$$n' = \frac{\sqrt[3]{\frac{q_1 + q_2}{2}}}{\sqrt[3]{\frac{q_1}{2} + \sqrt[3]{\frac{q_2}{2}}}} n.$$

Wir setzen: $n' = q' n$.

In einer vorhergehenden Arbeit habe ich schon die Zahl q' nicht allein für Kohlensäure, sondern auch für Benzol und Äther berechnet und benutzt. Ich fand¹⁾:

Tabelle 4.

Benzol.								
$t = 5,4^\circ$	20°	50	80	100	150	200	250	275
$q' = 1,59$	1,48	1,43	1,38	1,35	1,26	1,17	1,09	1,04
Äther.								
$t = 0^\circ$	20°	50	80	120	150	170	190	193
$q' = 1,440$	1,398	1,33	1,27	1,18	1,12	1,07	1,02	1,01
Kohlensäure.								
$t = -25^\circ$	-10°	0	10	20	28	30	31,12	
$q' = 1,2$	1,14	1,11	1,09	1,05	1,02	1,009	1,001	

oder resümierend, wenn wir q' in ihrer Abhängigkeit zu der reduzierten Temperatur ϑ angeben:

	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	Äther	Äther	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	Äther	C ₆ H ₆	
$\vartheta =$	0,493	0,575	0,584	0,627	0,629	0,664	0,691	0,753	
$q' =$	1,59	1,43	1,44	1,398	1,38	1,35	1,33	1,26	
	Äther	CO ₂	Äther	C ₆ H ₆	CO ₂	CO ₂	Äther	CO ₂	
$\vartheta =$	0,755	0,815	0,841	0,842	0,864	0,897	0,905	0,929	
$q' =$	1,27	1,2	1,18	1,17	1,14	1,11	1,12	1,09	
	C ₆ H ₆	Äther	CO ₂	C ₆ H ₆	CO ₂	Äther	CO ₂	Äther	CO ₂
$\vartheta =$	0,931	0,948	0,963	0,976	0,989	0,990	0,995	0,997	0,999
$q' =$	1,09	1,07	1,05	1,01	1,02	1,02	1,009	1,01	1,001

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. S. 582—585. 1916.

Da nun der wirkliche Wert $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten der Kapillarschicht zwischen n und n' liegt, nehmen wir $q = \frac{1+q'}{2}$ und finden:

	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	Äther	Äther	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	Äther	C ₆ H ₆
$\vartheta =$	0,493	0,575	0,584	0,627	0,629	0,664	0,691	0,753
$q =$	1,3	1,21	1,22	1,2	1,19	1,17	1,16	1,13
	Äther	CO ₂	Äther	C ₆ H ₆	CO ₂	CO ₂	Äther	CO ₂
$\vartheta =$	0,755	0,815	0,841	0,842	0,864	0,897	0,905	0,929
$q =$	1,13	1,1	1,09	1,08	1,07	1,05	1,06	1,04
	C ₆ H ₆	Äther	CO ₂	C ₆ H ₆	CO ₂	Äther	CO ₂	Äther
$\vartheta =$	0,931	0,948	0,963	0,976	0,989	0,990	0,995	0,997
$q =$	1,04	1,03	1,02	1,01	1,01	1,01	1,004	1,005

Da nun $\vartheta = 0,493$ für Benzol den Schmelzpunkt ($5,4^\circ$) angibt, sehen wir also, daß der Koeffizient q in (21) vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur von 1,3 bis 1 abnimmt.

Elimination von ζ und n zwischen (19), (20) und (21) gibt für $\mathfrak{N}$:

$$(22) \quad \mathfrak{N} = \frac{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{q \left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2} \right) H} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}$$

Indessen haben wir bei dieser Betrachtung als Formel für den Molekulardruck den Laplaceschen Ausdruck: $a\varrho^2$ gewählt. Wollen wir aber unsere Ergebnisse vergleichen mit denen in § 1 oben, so müssen wir in Formel (22) $\varrho_1 - \varrho_2$ ersetzen durch $\frac{1}{v_1 + \beta} - \frac{1}{v_2 + \beta}$, da wir oben für die *homogene* Phase von CO_2 die Zustandsgleichung:

$$p = T f(v) - \frac{a}{(v + \beta)^2}$$

benutzt haben. Da aus der letzten Gleichung für die innere Verdampfungswärme r_i folgt:

$$r_i = \left(a - T \frac{da}{dt} \right) \left(\frac{1}{v_1 + \beta} - \frac{1}{v_2 + \beta} \right),$$

so erhalten wir für $\mathfrak{N}$:

$$(23) \quad \mathfrak{N} = \frac{1}{q \left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2} \right) H} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \frac{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)}{\left(1 - T \frac{da}{a dt} \right) (1 + \beta \varrho_1)(1 + \beta \varrho_2) H}$$

Nach Sarrau ist für Kohlensäure

$$\beta = 0,357 \text{ und } a = 4317,7 \cdot 10^6 \cdot 1,00285^{-T}.$$

Mit Hilfe dieser Werte berechnen wir¹⁾:

Kohlensäure.

$t =$	-25°	-10°	0	10	20	28	30
$1 - \frac{T}{a} \frac{d\alpha}{dt} =$	1,71	1,749	1,778	1,806	1,835	1,858	1,883
$(1 + \beta \varrho_1)(1 + \beta \varrho_2) =$	1,382	1,385	1,372	1,367	1,360	1,357	1,361

Weiter wird:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N}} = 10^{-7} \sqrt[3]{\frac{44}{620}} = 0,414 \cdot 10^{-7}$$

und deshalb nach (20):

$$\zeta = \frac{0,828 \cdot 10^{-7} n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}$$

Benutzen wir für r_i die Werte nach Regnault-Zeuner (bei 30° nach Mollier), während die Werte für die Oberflächenspannung nach den Angaben von Verschaffelt berechnet sind, so finden wir nach (23), (21) und (20):

I	{	$t = -25^{\circ} \quad -10^{\circ} \quad 0 \quad 10 \quad 20 \quad 28 \quad 30$							
		$\mathfrak{R} =$	3	3,6	4,2	5,1	7	11,4	28
		$n =$	2,7	3,4	4	4,9	6,9	11,3	26
		$\zeta =$	1,6	2	2,3	2,8	3,2	6,1	14 $\mu\mu$

Unter Vernachlässigung der *Änderung* der Dicke ζ der Kapillarschicht mit der Temperatur, d. h. wenn wir die Term

$$H v T \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right)$$

in (5a)²⁾ weglassen, *wodurch die Werte von ζ zu klein ausfallen*, fanden wir nach (13), § 1:

II	$t = -25^{\circ}$	-10°	0	10	20	28	30
	$\zeta = 1,27$	1,3	1,49	1,91	2,79	5,33	12,53 $\mu\mu$

Wenn wir Reihe I mit Reihe II vergleichen, sehen wir, daß auch wirklich die Zahlen sub I größer sind, wie die Zahlen sub II.

Tabelle 3, § 1, gibt eine Zusammenfassung der Werte für die Dicke der Kapillarschicht, nach verschiedenen Methoden gefunden. Bei der Berechnung von ζ_i , ζ_{II} und ζ_{III} ist zur Bestimmung

1) Die Werte von ϱ_1 und ϱ_2 sind nach Amagat.

2) Diese Relation befindet sich zwischen (10) und (11).

der Energie die Gleichung von Sarrau benutzt, ebenso wie hier. Allein bei 30° haben wir dort einen anderen Wert für r_i adoptiert. (Nach Mathias statt nach Mollier.) Die Mittelwerte von ζ , ζ_{II} und ζ_{III} von Tabelle 3, § 1, sind deshalb bis 20° vergleichbar mit denen, berechnet in diesem Paragraph nach I. Wir erhalten als Mittelwerte von ζ , ζ_{II} und ζ_{III} :

III	$t = -30^\circ$	-10°	0	10	20
	$\zeta = 1,46$	1,7	2	2,6	3,6

Wie wir sehen, sind die Werte von ζ nach II und III genügend im Einklang miteinander, wenigstens wenn wir den großen Unterschied in den gefolgten Methoden beachten. Weiter bemerken wir, daß in der hier befolgten Methode die Dicke ζ der Kapillarschicht berechnet ist durch Formeln, wo die innere Verdampfungswärme r_i in dem Zähler steht, während die Oberflächenspannung H sich in dem Nenner befindet, *im Gegensatz zu den Formeln*, benutzt in § 1, wo gerade die innere Verdampfungswärme (r_i) in dem Nenner, bzw. die Oberflächenenergie $\left(H - T \frac{dH}{dt}\right)$ in dem Zähler steht.

Außerhalb Kohlensäure gibt es leider wenige Körper, wofür die Daten, nötig für die obigen Berechnungen, über ein genügend ausgedehntes Temperaturgebiet gegeben sind. Wir müssen uns auf Benzol und Äther beschränken. Für den ersten Körper kennen wir die Oberflächenspannung (H) und die Densitäten ρ_1 und ρ_2 vom Schmelzpunkt bis 280° , also bis einzelne Grade unterhalb der kritischen Temperaturen ($288,5^\circ$ nach Young), während die innere Verdampfungswärme über demselben Temperaturgebiet durch mich berechnet ist.¹⁾ Eine genügend exakte Zustandsgleichung gibt es aber für diesen Körper nicht; ebensowenig für Äther, wofür wir die übrigen nötigen Daten zwischen 0° und 193° (krit. Temp. nach Amagat: $194,4^\circ$) kennen. Aus Mangel an einer besseren Zustandsgleichung wollen wir für Benzol und Äther die van der Waals'sche Zustandsgleichung benutzen. Weiter können wir dann nach unserer Theorie die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht und ihre Dicke ζ berechnen.

¹⁾ G. Bakker, Zeitachr. f. physik. Chemie 90. S. 99—104. 1905. und Ann. d. Phys. 54. S. 275. 1918.

Benzol.¹⁾

Für Benzol ist bei 5,4° (Schmelzpunkt) die innere Verdampfungswärme $r_i = 346,6 \cdot 10^7$ erg., $\varrho_1 = 0,894$, $\sqrt[3]{\varrho_1} = 0,9633$, während ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden kann. Weiter ist M (Molekulargewicht) = 78 und für N (Avogadro'sche Konstante oder Zahl der Molekeln in einem g-Molekel) nehmen wir: $6,2 \cdot 10^{23}$. Das gibt $\sqrt[3]{\frac{M}{N}} = 0,50107 \cdot 10^{-7}$. Bei Benutzung der Formel von Clausius für a wird $1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} = 2$ und deshalb hat man für die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten nach Formel (23) ($\beta = 0$):

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{q \left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2} \right)} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \cdot \frac{r_i (\varrho_1 - \varrho_2)}{\left(1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} \right) H}$$

$$= \frac{1}{1,29} \cdot 0,50107 \cdot \frac{346,6 \cdot 0,894^{2/3}}{2 \cdot 31,31} = 2. \quad 2)$$

Nach der van der Waalschen Formel von a (in seiner Zustandsgleichung) wird $1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} = \frac{T + T_\infty}{T_\infty} = 1,49$ und das würde geben $\mathfrak{N} = 2,7$. Im Mittel wird also: $\mathfrak{N} = 2,4$ bei $t = 5,4$ (Schmelzpunkt.)

Nach Ramsay und Shields ist die Oberflächenspannung H gegeben durch:

$$H = 2,1043 (t_\infty - t - 6,5) \varrho_1^{2/3} M^{-2/3}.$$

Bei 50° können wir ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen und erhalten mit $q = 1,21$ (Tabelle IV)³⁾:

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{1,21 \sqrt[3]{\varrho_1}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \frac{r_i \varrho_1}{2} \frac{\sqrt[3]{M^2}}{2,1043 (t_\infty - t - 6,5) \varrho_1^{2/3}}$$

$$= \frac{1}{1,21} \cdot 0,50107 \cdot \frac{391,39 \cdot 78^{2/3}}{2 \cdot 2,1043 \cdot 282} = 3.$$

1) Wir benutzen im folgenden die Daten derselben Forscher wie in den vorhergehenden Arbeiten.

2) $q = \frac{1 + q'}{2}$ und nach Tabelle IV ist $q' = 1,59$.

3) $t = 50^\circ = t_\infty = 0,575$.

Mit der van der Waalsschen Formel für α wird

$$1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} = 1,57 \quad \text{und hieraus} \quad \mathfrak{N} = 3 \cdot \frac{2}{1,57} = 3,8.$$

Im Mittel ist also $\mathfrak{N} = 3,4$.

Auch für 80, 100, 150, 200, 250, 275 und 280° habe ich die Berechnung durchgeführt und im Mittel (halbe Summe der beiden Werte) gefunden (resümierend):

$t = 5,4^\circ$	50	80	100	150	200	250	275	280 ¹⁾
$\mathfrak{N} = 2,4$	3	3,2	3,4	3,5	4	6,4	10,8	16

Indessen haben wir bei der Ableitung von Formel (19) als Ausdruck für die Differenz der Dichten von zwei aufeinanderfolgenden Schichten den Ausdruck $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}}$ benutzt, während man doch oberflächlich meinen könnte, daß es heißen muß: $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N} - 1}$. Da $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt, so gibt es allerdings $\mathfrak{N} - 1$ Abstände zwischen den äußersten Schichten; es ist aber nicht rational, als Dicke der Kapillarschicht einfach den Abstand zwischen den äußersten Molekelschichten zu nehmen, denn exakter ist es bei diesem Abstand noch hinzuzufügen einen *halben* Molekelabstand, sowohl der flüssigen als der dampfförmigen Phase. Der richtige Ausdruck für die Differenz der Dichten von zwei aufeinanderfolgenden Schichten ist deshalb: $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}}$.

In einer Arbeit von 1915²⁾ fand ich schon für die Zahl der Molekelschichten, die „die Kapillarschicht geformt haben“:

$t = 20^\circ$	50	80	100	150	200	250	275
$n = 3,7$	3—4	3—5	3,5—5	3,5—5	4—6	6—8	9—12

Äther.

Ganz auf dieselbe Weise wie oben habe ich die Berechnung zwischen 0 und 193° (krit. Temp. 194,5°) für Äther durchgeführt und berechnet:

$t = 0^\circ$	20	50	80	120	170	190	193
$\mathfrak{N} = 2,3$	3,3	3,3	4,2	5	7,8	16,5	21,5

1) Für $t = 280^\circ$ ist q' in Tabelle IV nicht berechnet. Wir finden $q' = 1,014$ und deshalb $q = 1,007$.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chemie 90. 105. 1915; vgl. Ann. d. Phys. 54. S. 277. 1918.

Mit Hilfe der Theorie des klassischen Agens fand ich früher¹⁾:

$$n = 3,7 \quad 4,7 \quad 3-5 \quad 4-6 \quad 6,5 \quad 10,6 \quad 10-16 \quad 27$$

Zusammenfassung.

In § 1 ist auf zwei Weisen die folgende thermodynamische Gleichung abgeleitet:

$$T^2 \frac{d \left\{ \frac{H}{\zeta T} \right\}}{dt} = \frac{E_1 - E_2}{2} - E_3.$$

Hierin ist H die Oberflächenspannung, ζ die Dicke der Kapillarschicht, T die absolute Temperatur und sind E_1 , E_2 und E_3 die Energiedensitäten der flüssigen, dampfförmigen Phase bzw. die der Phase F (Fig. 1).²⁾

In F hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie für die homogene Phase der Flüssigkeit und des Dampfes.

Durch Entwicklung von (I) entsteht links ein Glied, das den Differentialquotient $\frac{d\zeta}{dt}$ enthält. Vernachlässigt man dieses Glied, so erhält man eine vereinfachte Relation, welche die Dicke ζ der Kapillarschicht ein wenig zu klein angibt. Die Größenordnung ist aber richtig. Diese Berechnung habe ich in einer vorhergehenden Arbeit für Kohlensäure, Äther und Benzol durchgeführt.

Für die Energie ϵ der homogenen Phase benutzte ich erstens die Gauss-van der Waalssche Formel:

$$(II) \quad \epsilon = -a\varrho + f(t)$$

und zweitens die Formel von Mills:

$$(III) \quad \epsilon = -A\sqrt[3]{\varrho} + F(t).$$

In (II) ist a eine Temperaturfunktion und in (III) ist A eine Konstante; $f(t)$ und $F(t)$ sind Temperaturfunktionen. Als Mittel der zwei Berechnungen fand ich:

$$IV) \quad \begin{cases} t = -25^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 & 28 & 30 & 31,12 \\ \zeta = 1,52 & 1,51 & 1,87 & 2,13 & 3,11 & 5,86 & 13,66 & 193 \mu\mu \end{cases}$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chemie 90. S. 118. 1915; vgl. Ann. d. Phys. 54. S. 279. 1918.

2) Energiedensität = Energie der Volumeinheit. Ist für eine Phase ϵ die Energie pro Einheit der Maße und v das spez. Volumen, so ist also $E = \frac{\epsilon}{v}$.

In *dieser* Arbeit habe ich nun für die Energie ϵ die Formel benutzt, wie sie aus der Zustandsgleichung von Clausius¹⁾ folgt, nämlich:

$$\epsilon = \psi(t) - \frac{A}{v + \beta},$$

wo β eine Konstante und A eine unbekannte Temperaturfunktion darstellt. Ebenso ist $\psi(t)$ eine unbekannte Temperaturfunktion.

Mit $\beta = 0,357$ nach Sarrau finde ich für CO_2 in § 1:

$$(V) \begin{cases} t = -25^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 & 25 & 28 & 30 & 31,12 \\ \zeta = 1,27 & 1,30 & 1,49 & 1,91 & 2,79 & 3,21 & 5,33 & 12,5 & 200,6 \mu\mu. \end{cases}$$

Diese Zahlen schließen sich deshalb sehr gut den Werten nach (IV) an. In dieser Arbeit habe ich darum diese Zahlen als erste angenäherte Werte für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 betrachtet. Durch ein Annäherungsverfahren wurde nun weiter mit Hilfe der *vollständigen* Relation (I) für ζ berechnet:

$$(VI) \begin{cases} t = -10^\circ & 0 & 10 & 20 \\ \zeta = 1,6 & 1,78 & 2,91 & 3,51 \mu\mu. \end{cases}$$

Auch durch Integration von (I), sowohl zwischen 0° und 30° als zwischen -30 und $+30$ wird ζ berechnet.

Die Mittelwerte von ζ , die nach dieser verschiedenen Weise hier für Kohlensäure gefunden sind:

$$(VII) \begin{cases} t = -30^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 \\ \zeta = 1,46 & 1,7 & 2 & 2,6 & 3,6 \end{cases}$$

Wie es sein muß, sind die Werte nach (V) kleiner wie die nach (VII).

In § 2 wurde *auf ganz andere Weise* die Dicke ζ der Kapillarschicht bestimmt. Stellen wir nämlich wieder die Kapillarenergie²⁾ (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar und sind p_N und p_T die Drucke in einer Richtung senkrecht, bzw. parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, so ist:

$$(VIII) \quad H = (p_N - p_T) \zeta \quad \text{oder} \quad \zeta = \frac{H}{p_N - p_T}.$$

1) In ihrer verallgemeinerten Form: $p = Tf(v) - \frac{\varphi(t)}{(v + \beta)^2}.$

2) Exakter: Die *Änderung* der *Freien* Energie bei der Bildung der Kapillarschicht.

Wenn S_N und S_T die Kohäsionen in den besagten Richtungen darstellen, so ist also, da der kinetische Druck *unabhängig* von der Richtung ist:

$$p_N - p_T = S_T - S_N.$$

Wenn wir deshalb der Kürze halber die Mittelwerte von S_T ohne Strich schreiben, so ist nach (VIII):

$$(IX) \quad \zeta = \frac{H}{S_T - S_N}.$$

Ist $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht, so finden wir mit Hilfe von (IX):

$$H = \zeta (S_T - S_N) = \frac{1}{2} a \zeta \left\{ \frac{q_1 - q_2}{\mathfrak{N}} \right\}^2,$$

wobei wir vorläufig angenommen haben, daß die Kohäsionen in der Flüssigkeit bzw. in den Dampf durch die Laplaceschen Formeln $a q_1^2$ und $a q_2^2$ gegeben werden.

Setzt man weiter:

$$\frac{\sqrt[3]{\frac{q_1 + q_2}{2}}}{\frac{\sqrt[3]{q_1} + \sqrt[3]{q_2}}{2}} = q' \quad \text{und} \quad \frac{q' + 1}{2} = q,$$

so findet man für die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten in der Kapillarschicht:

$$(X) \quad \mathfrak{N} = \frac{a(q_1 - q_2)^2}{q \left(\sqrt[3]{q_1} + \sqrt[3]{q_2} \right) H} \sqrt[3]{\frac{M}{N}},$$

wo N die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel (Avogadro'sche Konstante) und M das Molekulargewicht darstellt.

Wollen wir aber unsere Ergebnisse für Kohlensäure in § 2 vergleichen mit denen in § 1, so müssen wir den Ausdruck $a q^2$ oder a/v^2 ersetzen durch den Ausdruck $\frac{a}{(v + \beta)^2}$ von Clausius und Sarrau. Mit Hilfe der Werte von β und a nach Sarrau finde ich für CO_2 mit Hilfe der auf diese Weise korrigierten Formel (X):

$$(XI) \quad \begin{cases} t = -25^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 & 28 \\ \mathfrak{N} = & 3 & 3,6 & 4,2 & 5,1 & 7 & 11,4 \\ n = & 2,7 & 3,4 & 4 & 4,9 & 6,9 & 11,3 \\ \zeta = & 1,6 & 2 & 2,8 & 2,8 & 3,2 & 6,1 \mu\mu. \end{cases}$$

Wie wir sehen, sind die Werte nach (XI) sehr gut im Einklang mit den Werten (VII) in § 1, nach einer ganz anderen Methode gefunden.

Außerhalb Kohlensäure gibt es nur zwei Körper, wofür die Daten, nötig für meine Berechnungen, gegeben sind. Wir müssen uns auf Benzol und Äther beschränken. Aus Mangel an einer besseren Zustandsgleichung haben wir weiter für diesen Körper die van der Waalsche Zustandsgleichung benutzt. Auf diese Weise fand ich nach meiner Theorie für die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht von

Benzol ¹⁾								
$t = 5,4^\circ$	50	80	100	150	200	250	275	280
$\mathfrak{N} = 2,4$	3	3,2	3,4	3,5	4	6,4	10,8	16

Auf ähnliche Weise habe ich für Äther berechnet:

Äther ²⁾							
$t = 0^\circ$	20	50	80	120	170	190	193
$\mathfrak{N} = 2,4$	3,3	3,3	4,2	5	7,8	16,4	21,5

1) Schmelzpunkt: $5,4^\circ$. Kritische Temperatur: $288,5^\circ$.

2) Schmelzpunkt: $-117,5^\circ$. Kritische Temperatur: $194,5^\circ$.

(Eingegangen 3. September 1919).