

## 2. *Dünne Flüssigkeitshäute und kleine Flüssigkeitströpfchen; von G. Bakker.*

§ 1. Die Konfiguration einer ebenen Kapillarschicht in Berührung mit ihrem Dampf ist für eine bestimmte Temperatur völlig bestimmt.

Folgenderweise kann man zeigen, daß bei einer bestimmten Temperatur eine ebene Kapillarschicht in Berührung mit ihrem Dampf eine bestimmte Konfiguration hat. D. h.: es ist gleichgültig ob die Kapillarschicht die freie Oberfläche einer „großen“ Flüssigkeitsmasse oder die beiden Seiten eines schwarzen Fleckes in einer dünnen Flüssigkeitshaut begrenzt.

Wir betrachten mit Young den hydrostatischen Druck in einem Punkt einer Flüssigkeit in jeder Richtung als die Differenz zwischen dem thermischen Druck  $\Theta$  (repulsive force von Young) und der Kohäsion (force of cohesion von Young).<sup>1)</sup> Für einen Punkt einer ebenen Kapillarschicht in einer Richtung senkrecht auf ihre Oberfläche hat der hydrostatische Druck  $p_1$  denselben Wert als der Dampfdruck.<sup>2)</sup> Wird nun die Kohäsion in der genannten Richtung durch  $S_1$  dargestellt, so hat man also:

$$p_1 = \Theta - S_1.$$

Betrachtet man weiter (Stefan, Fuchs, Rayleigh, van der Waals) den thermischen Druck  $\Theta$  als eine Größe, welche unabhängig von der Richtung ist, und welche nur abhängt von der Densität in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht, so ist also  $S_1$  ebenso kraft Gleichung (1) eine Funktion der

1) Th. Young, Phil. Trans. 1805. Das solch eine Auffassung gestattet ist, kann man zeigen durch die Betrachtung eines Säulchens der Flüssigkeit normal auf ihre Oberfläche. Vgl. G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. p. 1. 1904.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 40. 1906.

Densität, denn  $p_1$  ist eine Konstante für eine bestimmte Temperatur. Vorher fand ich für den Ausdruck für  $S_1$

$$S_1 = a \varrho^2 + \frac{2 c_2^2}{1 \cdot 2} \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left( \frac{d \varrho}{dh} \right)^2 \right\} \\ + \frac{2 c_4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \left\{ \varrho \frac{d^4 \varrho}{dh^4} - \frac{d \varrho}{dh} \frac{d^3 \varrho}{dh^3} + \frac{1}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right\} + \dots$$

Hierin sind  $a$ ,  $c_2$ ,  $c_4$  usw. Konstanten, welche abhängen von der benutzten Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen den Volumenelementen des betrachteten Agens;  $\varrho$  bedeutet die Densität in dem betrachteten Punkt, während  $dh$  das Differential nach der Normale auf der Oberfläche der Schicht darstellt. Man könnte nun meinen, daß meine letzte Behauptung im Widerspruch mit diesem Ausdruck für  $S_1$  wäre. Es sei darum bemerkt, daß die Differentialausdrücke in der unendlichen Reihe für  $S_1$  selbst Funktionen von  $\varrho$  werden *sobald  $p_1$  gegeben ist* und daß ich das Folgende behaupten will:

Man denke sich einerseits eine ebene Kapillarschicht, welche die Grenze einer „großen“ Flüssigkeitsmasse bildet und andererseits verschiedene Kapillarschichten, welche die Grenzen sind sehr dünner Flüssigkeitslamellen bis zu den dünnsten schwarzen Flecken (alles bei einer bestimmten Temperatur). Betrachtet man nun in diesen verschiedenen Kapillarschichten die Punkte, wo die Densität denselben Wert hat (korrespondierende Punkte wollen wir sie nennen), so haben für die verschiedenen Kapillarschichten die korrespondierenden Kohäsionen  $S_1$  ebenfalls denselben Wert. — Die nämliche Eigenschaft, welche für  $S_1$  gefunden ist, kann aber auch für die Kohäsion in einer Richtung *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht bewiesen werden. Wenn n. l.  $V$  das Potential der Attraktionskräfte bedeutet und  $\varrho$  die Densität in einem Punkt, so ist:

$$d\Theta = - \varrho dV$$

und ist  $S_2$  die Kohäsion in einer Richtung *parallel* der Oberfläche der Kapillarschicht, so hat man weiter:

$$\frac{1}{2} V \varrho = - S_2 \text{ )}$$

---

1) G. Bakker, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **48**. p. 12. 1904.

und hieraus geht hervor, daß auch  $S_2$  in den korrespondierenden Punkten der verschiedenen betrachteten Kapillarschichten denselben Wert haben muß; denn für die Dampfphase, welche diese Kapillarschichten berühren, haben  $\Theta$ ,  $\rho$  und  $V$  denselben Wert. D. h.: die Integrationskonstanten sind gleichwertig. Kraft der Gleichung

$$p_2 = \Theta - S_2.$$

wo  $p_2$  den hydrostatischen Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht bedeutet, gilt die Eigenschaft von  $S_2$  auch für  $p_2$ .

In den korrespondierenden Punkten der verschiedenen ebenen Kapillarschichten haben also die Größen:

$$p_1, p_2 \text{ und } V$$

denselben Wert, falls nur der Zustand des Dampfes bestimmt ist.

Betrachten wir nun die Kapillarschicht als einen stetigen Übergang zwischen zwei Densitäten, so kann man sie betrachten als eine Reihe von Phasen. Jede Phase ist bestimmt durch ihre Densität und die hydrostatischen Drucke  $p_1$  und  $p_2$ . Da nun in den betrachteten Kapillarschichten  $\rho$ ,  $p_1$  und  $p_2$  gleichzeitig denselben Wert haben, sind auch korrespondierende Phasen (Phasen gleicher Densität) untereinander gleich, d. h.: *die Kapillarschichten sind kongruent*. Dieses Resultat ist auch mit der folgenden Betrachtung im Einklang. Wählen wir, wie ich zu tun pflegte, für die Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen den „Flüssigkeits“-Elementen die Potentialfunktion:

$$-f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}, \quad 1)$$

so ist die Kohäsion  $S_1$  in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht gegeben durch die Formel:

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

Deshalb:

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

1) Vgl. Ann. d. Phys. 23. p. 533—536. 1907.

2) Vgl. l. c. p. 543.

Da nun  $p_1$  eine Konstante ist, und  $\Theta$  und  $V$  bestimmt sind sobald die Densität in dem betrachteten Punkt gegeben ist, so gilt diese Eigenschaft auch für  $(dV/dh)^2$ . Weiter ist:

$$\frac{dV}{dh} = \frac{dV}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dh};$$

$d\rho/dh$  ist also ebenso in den korrespondierenden Punkten der verschiedenen betrachteten Kapillarschichten bei derselben Temperatur gleichwertig.

Noch könnte man sich eine *ebene* Kapillarschicht denken, welche mit *übersättigtem* Dampf im Gleichgewicht wäre. Ein solcher Zustand wäre aber im Widerspruch mit den Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen der Kapillarschicht und den homogenen Phasen (falls die Kapillarschicht *vollständig* ist), welche sie begrenzen. Hierfür ist n. l. die Gleichheit der Werte *sowohl der thermodynamischen Potentialen als die der Drucke* bzw. in den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes notwendig und das einzige Punktepaar der Isotherme, welches diesen Bedingungen genügt, sind die Punkte  $H$  und  $K$  in der Fig. 3 (vgl. unten) n. l.: die Schnittpunkte der empirischen und der theoretischen Isotherme. Wir haben also Dampf von *gewöhnlicher* Spannung.

Die einzige Möglichkeit wäre also eine *unvollständige* Kapillarschicht in Berührung mit Dampf, welcher *nicht* den *gewöhnlichen* Druck hätte. In meiner Theorie ist aber auch hierfür kein Platz. Denken wir uns n. l. einen schwarzen Fleck, welcher bestehen könnte aus zwei *unvollständigen* Kapillarschichten, welche einander berührten, womit gemeint ist, daß die Kapillarschichten mit den ebenen Flächen größter Densität gegeneinander liegen sollten. Die Ebene teilt nun den schwarzen Fleck in zwei kongruente dünneren Lamellen und schon aus Symmetriegründen muß in den Punkten dieser Ebene die Kraftintensität Null sein. Nun ist in meiner Theorie die Abweichung von dem Gesetz von Pascal dem Quadrat der Intensität des Kräftefeldes proportional. Bedeutet also  $p_1$  den hydrostatischen Druck in einer Richtung senkrecht auf der Oberfläche des schwarzen Fleckes und  $p_2$  den Druck in einer Richtung parallel seiner Oberfläche, so hat man:

$$p_1 = p_2$$

und

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

$p$  ist also der Mittelwert des hydrostatischen Druckes in einem Punkt der Kapillarschicht. Da nun weiter bei jeder *ebenen* Kapillarschicht (vollständig oder unvollständig) der hydrostatische Druck in einer Richtung senkrecht auf ihrer Oberfläche *eine Konstante* sein muß, so wird in der betrachteten Symmetrieebene  $p$  gleich dem betreffenden Dampfdruck. Leicht überzeugt man sich, daß die Kurve, welche  $p$  in ihrer Abhängigkeit zu  $1/\varrho$  darstellt, wieder die Form der Kurve  $C_4 B_4 A_4$  in der Fig. 3 hat, wenn der Zustand des Dampfes durch die Koordinaten des Punktes  $C_4$  gegeben ist. Denn auf ganz dieselbe Weise als bei der gekrümmten Kapillarschicht<sup>1)</sup> erhalten wir wieder:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{d\theta}{dv} \frac{\mu_1 - \mu}{2 a q},$$

wo  $\mu_1$  der Wert des thermodynamischen Potentials in dem Dampf bedeutet.

Geht man die Ableitung der letzten Gleichung l. c. nach, so sieht man leicht ein, daß sie *unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht ist*. D. h.: *Gibt es eine ebene Kapillarschicht, welche mit Dampf in Berührung ist, so ist die Abhängigkeit zwischen dem Druck  $p$  und  $1/\varrho$  wieder dieselbe, wie bei einer gekrümmten Kapillarschicht, welche mit Dampf von derselben Spannung in Berührung ist.*

Für eine ebene Lamelle, welche aus zwei kongruenten *unvollständigen* Kapillarschichten besteht, die mit den ebenen Flächen größter Densität gegeneinander liegen, wird also die  $p-v$ -Kurve gebildet durch zwei symmetrische Kurvenstücke. Betrachtet man n. l. das Stück der Kurve  $C_4 B_4 A_4$  zwischen dem Punkt  $C_4$  und dem Punkt, dessen Ordinate denselben Wert hat als in dem Punkt  $C_4$ , so wird der zweite Teil das Spiegelbild des ersten und man erhält eine Kurve, wie in der Fig. 1.



Fig. 1.

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 23. p. 546. 1907.

Auf diese Weise würde man aber in dem Punkt  $P$  zwei verschiedene Werte für  $d\varphi/dv$  erhalten, was unmöglich ist. Die Kurve, welche Bezug hat auf die Hälfte der Lamelle muß deshalb eine vollständige  $\varphi-v$ -Kurve sein. Für eine willkürliche Potentialfunktion der Attraktionskräfte ist es aber nicht notwendig, daß die Abweichung von dem Gesetz von Pascal dem Quadrat der Kraftintensität proportional ist. Auch können wir in dem allgemeinen Falle die Gleichung:

$$\frac{d\varphi}{dv} = \frac{d\theta}{dv} \frac{\mu_1 - \mu}{2\alpha\varrho}$$

nicht benutzen, denn diese Gleichung ist abgeleitet unter Anwendung einer speziellen Potentialfunktion<sup>1)</sup> für die Attraktionskräfte. In folgender Weise kommt man aber jetzt zum Ziel. Für eine ebene Kapillarschicht (vollständig oder unvollständig) ist wieder:

$$p_2 = \Theta - S_2$$

und

$$S_2 = -\frac{1}{2} \mathcal{V} \varrho \text{ (vgl. oben).}$$

Da nun  $\Theta$  und  $\mathcal{V}$  nur von der Densität in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht abhängen, sobald der Zustand des Dampfes gegeben ist, so ist die  $p_2-v$ -Kurve wieder bestimmt, wenn nur der Punkt  $C_4$  gegeben ist. Wir erhalten nun leicht mit Hilfe der  $p_2-v$ -Kurve dasselbe Resultat als soeben mit Hilfe der  $\varphi-v$ -Kurve und der Schluß des Beweises oben bleibt bestehen, d. h.: *es gibt keine unvollständigen Kapillarschichten*. Gewöhnlich nimmt man als „Dicke“ der Kapillarschicht eine Strecke an, welche die Hälfte der Minimaldicke eines schwarzen Fleckes ist. Daß dies nicht gestattet ist, folgt aus folgender Überlegung.

Denken wir uns n. l. daß ein schwarzer Fleck bestehen könnte aus zwei Kapillarschichten, welche einander berührten, womit gemeint ist, daß die Kapillarschichten mit den Ebenen größter Densität gegeneinander liegen sollen, so ist es sofort klar, daß das Potential  $\mathcal{V}$  in einem Punkte einen anderen Wert

---

1) Eine Potentialfunktion, welche jedoch ihrer Eigenschaften gemäß für das betreffende Ziel als angewiesen ist (vgl. Ann. d. Phys. 20. p. 43 u. 44. 1906).

haben würde, wie in dem korrespondierenden Punkt einer Kapillarschicht, welche eine „große“ Flüssigkeitsmasse begrenzt.

Nun haben wir oben gezeigt, daß bei einer bestimmten Temperatur eine ebene Kapillarschicht in Berührung mit ihrem Dampf immer dasselbe Ding ist. Ist also die Kapillarschicht, welche eine „große“ Flüssigkeitsmasse ist, stabil, so muß jede andere labil sein. *Eine Lamelle, wie wir uns einen Augenblick gedacht haben, kann also nicht bestehen.* Die kleinste Dicke einer Flüssigkeitslamelle ist deshalb *größer* als das zweifache einer Kapillarschicht, denn zwischen den zwei Kapillarschichten, welche die Lamelle begrenzen, muß sich immer noch so viel „Flüssigkeit“ befinden, daß die zwei betreffenden Kapillarschichten keinen Einfluß aufeinander ausüben. Der Abstand zwischen den inneren Seiten der zwei Kapillarschichten, welche einen schwarzen Fleck begrenzen, muß also wenigstens den Wert der „Attraktionssphäre“ haben und da dieser von derselben Größenordnung ist als die Dicke der Kapillarschicht, können wir schließen, *daß die Dicke der Kapillarschicht ca. ein Drittel der Minimaldicke einer Lamelle ist.*

§ 2. Dicke der ebenen Kapillarschicht und Spannung in dünnen Flüssigkeitshäuten.

Für die Dicke einer ebenen Kapillarschicht fand ich die Formel:

$$h = \frac{\alpha}{\sqrt{1-m}} - \beta, \quad 1)$$

wo  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten darstellen, während nach der van der Waalsschen Schreibart  $m$  das Verhältnis zwischen der absoluten Temperatur und der absoluten kritischen Temperatur darstellt.

Für Äther wird die Formel:

$$h = \left\{ \frac{6,014}{\sqrt{1-m}} - 4,93 \right\} \text{ Millimikron.}$$

Das gibt bei einer Temperatur von  $T = \frac{1}{2} T_*$  oder  $m = \frac{1}{2}$ :

$$h = 3,57 \mu\mu.$$

Die Dicke einer ebenen Kapillarschicht von Äther bei einer Temperatur von  $-39,3^\circ \text{ C.}$  wäre also  $3,6 \mu\mu.$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 499. 1905.

Wäre Wasser gleichförmig mit Äther, was aber nicht der Fall ist, denn Wasser hat assoziierende Molekeln bis zu  $230^{\circ}$  (van Laar), so würde man bekanntlich bei übereinstimmenden Temperaturen für das Verhältnis der Dicken ihrer Kapillarschichten, das Verhältnis der Ausdrücke

$$\sqrt[3]{\frac{T_{\text{Äther}}}{T_{\text{Wasser}}}}$$

nehmen können. Man erhält

$$\frac{h_{\text{Äther}}}{h_{\text{Wasser}}} = \frac{236}{151} = \text{rund } 1,5.$$

Man würde also für Wasser bei  $T = \frac{1}{2} T_{\text{Äther}}$  oder  $t = 46^{\circ} \text{C.}$  erhalten:

$$h = \frac{3,6}{1,5} = 2,4 \mu\mu.$$

Da es nun nicht wahrscheinlich ist, daß bei niedrigen Temperaturen die *Größenordnung* der betrachteten Größe für Wasser sich durch Bildung von Doppelmolekeln ganz und gar ändert, so glaube ich, daß meine Formel für  $h$ , wenigstens der Größenordnung nach, die Dicke der Kapillarschicht angibt.<sup>1)</sup>

Der berechnete Wert ist übrigens in vollkommenstem Einklang mit den Beobachtungen von E. S. Johannott jun. Dieser Physiker hat durch seine erste Arbeit über dünne Flüssigkeitshäute<sup>2)</sup> gefunden, daß die schwarzen Flecken in dünnen Flüssigkeitslamellen aus verschiedenen Teilen bestehen können. Eine erste Serie von schwarzen Flecken hatte in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von anderen Physikern, u. a. von Reinold und Rücker, eine Dicke zwischen 40 und  $12 \mu\mu$ . War die Atmosphäre des Raumes, in welchem die Flüssigkeitshäutchen gebildet werden, nicht genügend gesättigt, so erhielt er eine Schicht von ca.  $6 \mu\mu$ . In einer zweiten Arbeit<sup>3)</sup> hat Johannott seine Untersuchung mit Hilfe eines Interferometer von Michelson fortgesetzt. Um eine Dicke zu erhalten, welche mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden könnte, stellte er in einem langen Messing-

1) Vgl. G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 500. 1905.

2) E. S. Johannott jun., Phil. Mag. 47. p. 501. 1899.

3) l. c. 11. p. 746—753. 1906.



kasten 221 Seifenwasserhäute her, parallel hintereinander.<sup>1)</sup> Es zeigte sich, daß sowohl die schwarze Haut erster Ordnung, als auch die der zweiten Ordnung keine konstante Dicke hatte. Die Temperatur in dem Messingkasten variierte denn auch

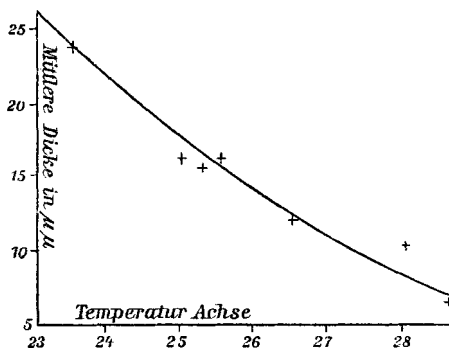


Fig. 2.

z. B. bei der ersten Serie seiner Beobachtungen zwischen 23,5 und 28,7°. Macht man von dieser Serie eine graphische Darstellung für die mittlere Dicke der Lamellen, so erhält man Fig. 2.

Bei genauer Beobachtung mit dem Mikroskop konnte der Verfasser oft fünf verschiedene Stufen der schwarzen Flecken unterscheiden.

Der Minimalwert der Dicke der Flüssigkeitslamellen war ca. 6  $\mu\mu$ . Da nun, wie oben bemerkt, ein schwarzer Fleck niemals dünner werden kann als ca. das Dreifache einer Kapillarschicht, findet man also für die Dicke der Kapillarschicht ca. 2  $\mu\mu$  und der oben von mir berechnete Wert ist deshalb mit den aus den Untersuchungen von Johonnott im vollsten Einklang.

Die Tatsache, daß die Kapillarschichten, welche einen schwarzen Flecken begrenzen, einander nicht berühren können (vgl. oben), kann auch folgenderweise ausgedrückt werden: *die metastabilen Phasen der theoretischen Isotherme von Thomson-van der Waals können nicht untereinander im Gleichgewicht sein*. Es ist notwendig, daß eine ebene Kapillarschicht an

1) Vgl. Beibl. 31. p. 732. 1907.

beiden Seiten durch eine *homogene* Phase begrenzt wird. — Johonnott maß auch die Oberflächenspannung nach der Methode der Kapillarwage und fand, daß sie beim Auftreten sowohl des ersten wie des zweiten schwarzen Flecken keine Änderung erfuhr.

Auch diese letzte Tatsache folgt unmittelbar aus den obigen Betrachtungen. Besteht n. l. die dünnste Lamelle noch immer aus einer Quantität der homogenen flüssigen Phase, begrenzt durch zwei vollständige Kapillarschichten von bestimmter Konfiguration, so ist die Oberflächenspannung in jeder Flüssigkeitshaut immer das zweifache der Laplace'schen Kapillarkonstante. *Bei einer bestimmten Temperatur ist also die Oberflächenspannung unabhängig von der Dicke der Lamelle.*

In dieser Zeitschrift und in der Zeitschr. f. phys. Chem.<sup>1)</sup> habe ich die Bildung der schwarzen Flecken in dünnen Flüssigkeitshäutchen erklären wollen durch die Verschwindung von Phasen, welche *für sich allein labil* sein würden. Aus obigen Betrachtungen folgt aber, daß *die schwarzen Flecken dicker sind als das Zweifache der Kapillarschicht*, und wir können die Bildung der schwarzen Flecken nicht anders deuten als eine Folge örtlicher und momentaner Verminderung der Oberflächenspannung durch stärkere Verdampfung, wodurch die Kapillarschicht ringsum die betreffende Stelle augenblicklich eine Spannung erhält, welche größer ist als in dem betreffenden Punkt. Dadurch wird die betreffende Stelle dünner und zwar einfach hierdurch, daß örtlich ein wenig von der homogenen Phase der Flüssigkeit, welche das Innere des schwarzen Fleckes bildet, weggezogen wird. *Auf diese Weise wird es aber sofort klar, weshalb die Oberflächenspannung dünner Lamellen unabhängig ist von ihrer Dicke. Wir würden die Hypothese von Poynting und Thomson nicht mehr bedürfen.*<sup>2)</sup>

### § 3. Oberflächenspannung von kleinen Flüssigkeitströpfchen.

Bekanntlich gehört zu einem Flüssigkeitströpfchen von bestimmter Krümmung ein bestimmter Druck des Dampfes,

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. p. 38. 1906; Zeitschr. f. phys. Chem. 51. p. 346. 1905.

2) J. H. Poynting u. J. J. Thomson, Properties of Matter p. 166.

welcher das Tröpfchen umhüllt. Auf ähnliche Weise wie oben für eine *ebene* Kapillarschicht bewiesen ist, kann man wieder die Eindeutigkeit der *Konfiguration der Kapillarschicht*, welche das Tröpfchen begrenzt, zeigen. Allein wäre es schwer zu beweisen, daß das Tröpfchen immer eine Quantität der homogenen flüssigen Phase enthalten muß. Bei einer *ebenen* Kapillarschicht könnten wir n. l. *zwei* Fälle miteinander vergleichen. Nämlich den Fall, wo die Kapillarschicht einen schwarzen Flecken begrenzt und der Fall, wo sie die oberflächliche Schicht einer „großen“ Flüssigkeitsmasse bildet. Dabei war also die Quantität der flüssigen Phase unabhängig von der der Kapillarschicht. Bei einem Flüssigkeitströpfchen dagegen ist die Quantität der flüssigen Phase abhängig von der Krümmung des Tröpfchens. Wir können also (selbstverständlich bei einer bestimmten Temperatur) nicht zwei Tröpfchen von *derselben* Krümmung und *verschiedener* inneren Beschaffenheit miteinander vergleichen. Wir können aber aus anderen Gründen schließen, daß jedes Tröpfchen einen homogenen flüssigen Kern haben muß. Wir fanden n. l., daß bei einer *ebenen* Kapillarschicht *die metastabilen Phasen der Thomson-van der Waalsschen Isotherme nicht untereinander im Gleichgewicht sein könnten. An beiden Seiten der Kapillarschicht war die Stütze einer homogenen Phase notwendig.* Diese Tatsache haben wir nur zu betrachten, um unmittelbar zu schließen, daß ein Flüssigkeitströpfchen selbst bei seiner minimalen Größe einen flüssigen Kern haben muß.<sup>1)</sup> Als Stütze für das Gleichgewicht der zwei Kapillarschichten, welche eine *ebene* Flüssigkeitslamelle begrenzen, fanden wir eine innere homogene Flüssigkeitsschicht, deren Minimalwert von der Größenordnung der Attraktionssphäre war. Hieraus glaube ich schließen zu können, daß der Kern eines Flüssigkeitströpfchens *von minimaler Größe* einen Durchmesser hat, welcher ebenfalls von dieser Größenordnung ist. Da nun wieder die Dicke einer Kapillarschicht von der Größenordnung der Wirkungssphäre ist, schließen wir:

*Wenn bei einer bestimmten Temperatur ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen seine kleinst mögliche Größe hat, so ist der*

1) Findet man diese Schlußweise nicht streng genug, so kann man wieder auf ähnliche Weise als bei der *ebenen* Kapillarschicht die *p-v*-Kurve betrachten.

*Radius seiner kugelschalförmigen Kapillarschicht* (eine Strecke, deren Größe gelegen ist zwischen den zwei Radien der Kugelflächen, welche die betreffende Kapillarschicht begrenzen) *von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke*. Diese Größe wird gegeben durch die Gleichung von Kelvin:

$$(1) \quad R = \frac{2H}{p_a - p_{af}},$$

wo  $H$  die Abweichung von dem Gesetz von Pascal für eine kugelschalförmige Kapillarschicht bedeutet, während  $p_a$  und  $p_{af}$  bzw. die Drücke in den zugehörigen flüssigen und dampf-

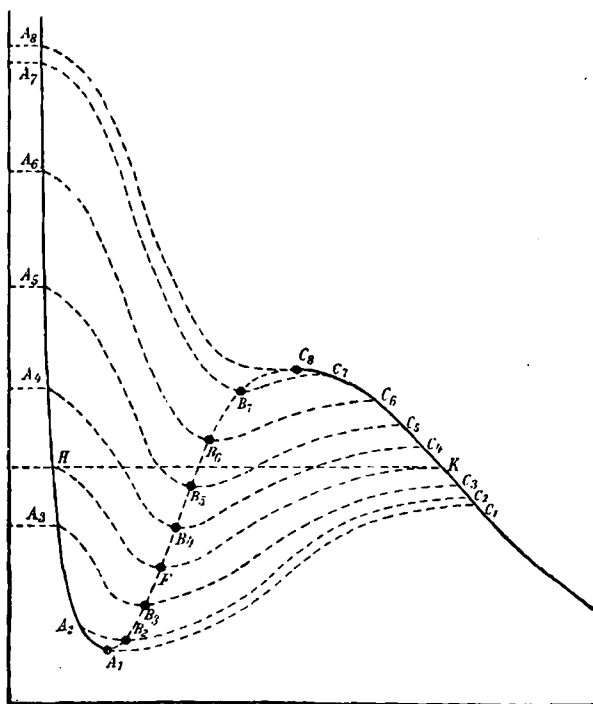


Fig. 3.

förmigen Phasen darstellen. Ich habe nun für unseren Fall mit Hilfe von Formel (1) diese Größe  $R$  berechnet und wirklich einen Wert gefunden, welcher von der Ordnung von der Dicke der Kapillarschicht ist. Der Zustand n. l. der flüssigen Phase im Innern eines Tröpfchens (in dem homogenen flüssigen

Kern), wenn es seine kleinstmögliche Größe hat und der des Dampfes, welcher das Tröpfchen umhüllt, ist gegeben durch die Punkte  $A_8$  und  $C_8$  der Fig. 3.

Diese Figur hat n. l. die folgende Bedeutung:

Die Kurve  $A_8 H A_1 F C_8 C_1$  ist die theoretische Isotherme für die betreffende Temperatur. Die Strecke  $HK$  gibt durch ihre Ordinaten den gewöhnlichen Dampfdruck an. Die Abszissen der Punkte  $H$  und  $K$  geben also bzw. die Volumina der flüssigen und dampfförmigen Phasen, welche unter dem gewöhnlichen Druck miteinander im Gleichgewicht sind. Die Kapillarschicht zwischen den beiden Phasen ist deshalb eben. Die Punktepaare der Isotherme, wie die Punkte  $A_4, C_4, A_5, C_5$  usw. dagegen haben Bezug auf die Phasen, welche eine kugelschalförmige Kapillarschicht begrenzen, also bzw. auf den Kern innerhalb und den Dampf außerhalb eines kugelförmigen Flüssigkeitströpfchens. Für jedes Punktepaar hat das thermodynamische Potential denselben Wert. Jedes Punktepaar oberhalb des geradlinigen Stückes  $HK$  der empirischen Isotherme entspricht also einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktepaares eindeutig bestimmt ist. Ebenso entspricht jedes Punktepaar, wie  $A_3, C_3; A_2, C_2$  usw. unterhalb des geradlinigen Stückes  $HK$  der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Die Kurven  $A_8 C_8, A_7 B_7 C_7$  usw. stellen nun für die kugelschalförmigen Kapillarschichten, welche die betrachteten kugelförmigen Flüssigkeitströpfchen und Dampfblasen umhüllen, die Abhängigkeit dar zwischen dem Mittelwert

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

der hydrostatischen Drucken und dem reziproken Wert der Dichte in irgend einem Punkt dieser Kapillarschichten. (Vgl. weiter Ann. d. Phys. 23. p. 554. 1907.)

In dem Falle, wo das betrachtete Tröpfchen bei der betreffenden Temperatur so klein wie möglich ist, stellt also die Ordinate von  $A_8$  den Druck  $p_n$  im Innern seines flüssigen Kernes dar, während die Abszisse dieses Punktes den reziproken Wert der Dichte dieser homogenen Phase angibt.

Ebenso stellt die Ordinate des Punktes  $C_8$  den Druck des Dampfes rings um das Tröpfchen dar, während die Abszisse den reziproken Wert der Dampfdichte gibt.

Die Formel von Kelvin gibt für den „Radius“ eines Tröpfchens:

$$R = \frac{2H}{p_a - p_{af}}.$$

$H$  bedeutet wie schon bemerkt, die Abweichung von dem Gesetz von Pascal<sup>1)</sup> in der *kugelschalförmigen* Kapillarschicht, welche das Tröpfchen begrenzt und  $p_a - p_{af}$  ist für unseren Fall die Differenz zwischen den Ordinaten von  $A_8$  und  $C_8$ .

Da es sich nicht um einen ganz exakten Wert handelt, sondern nur um die *Größenordnung* von  $R$ , können wir ohne Bedenken die van der Waalssche Isothermengleichung benutzen. Die Gleichwertigkeit der thermodynamischen Potentialen in den Punkten  $A_8$  und  $C_8$  gibt angenähert:

$$(1) \quad 2(p_a - p_1)v_1 = (p_{af} - p_1)(v_2 + v_{\max}).$$

$p_a$  und  $p_{af}$  haben die bekannten Bedeutungen,  $p_1$  ist der gewöhnliche Dampfdruck,  $v_2$  und  $v_1$  sind die Abszissen von  $K$  und  $H$  und stellen also bzw. die gewöhnlichen Dampf- und Flüssigkeitsvolumina dar. Weiter ist  $v_{\max}$  die Abszisse von  $C_8$  und sind die Abszissen von  $A_8$  und  $H$  als gleichwertig betrachtet.

Wählen wir für unsere Berechnung als Temperatur die Temperatur, wofür die Isotherme die Volumachse tangiert, so ist nach van der Waals<sup>2)</sup>  $T = 0,844 T_{\infty}$ . Machen wir nun unsere Berechnung z. B. für Äther, so ist  $t = 121,5^\circ \text{C}$ . Nach der van der Waalsschen Gleichung hat man für die Summe der drei Densitäten, welche zu einem bestimmten Druck gehören:

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 = 3 \varrho_{\infty},$$

oder, wenn  $v_1$ ,  $v_3$  und  $v_2$  in Reihenfolge ihrer Größe die zugehörigen spezifischen Volumina darstellen:

$$(2) \quad \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_3} + \frac{1}{v_2} = \frac{3}{v_{\infty}}.$$

1)  $H$  ist deshalb die Größe, welche man für eine *ebene* Kapillarschicht die Laplacesche Kapillarkonstante nennen sollte.

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

Für den gewöhnlichen Dampfdruck  $p_1$  sind die Größen  $v_1$  und  $v_2$  bzw. das gewöhnliche Flüssigkeits- und Dampfvolum (die Abszissen der Punkte  $H$  und  $K$ ), während  $v_3$  zu dem dritten Schnittpunkt der Isotherme mit der Strecke  $HK$  gehört. Die Größe  $v_*$  ist das kritische Volum. Für Äther bei der betrachteten Temperatur ist  $v_1 = 1,7 \text{ cm}^3$ ,  $v_2 = 27,3$  und  $v_* = 3,8$ . Hieraus findet man mit Hilfe der Gleichung (2)

$$v_3 = 6,12.$$

Der gewöhnliche Dampfdruck  $p_1$  von Äther bei der betrachteten Temperatur ( $121,5^\circ \text{ C.}$ ) ist:

$$7896,2 \text{ mm} = 10,528 \times 10^6 \text{ dyne pro cm}^2$$

und die Ordinate des Punktes, welcher in Fig. 2 der Punkt  $A_1$  ist, wird hier Null, da die Isotherme die Volumachsen tangiert. Die Regel von Maxwell-Clausius gibt weiter in roher Annäherung:

$$(3) \quad p_1 (v_3 - v_1) = (p_{\text{af.}} - p_1)(v_2 - v_3).^{1)}$$

Durch Substitution der Werte für  $p_1$ ,  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v_3$  findet man:

$$p_{\text{af.}} = 12,725 \times 10^6 \text{ dyne pro cm.}$$

Um einen Wert für  $v_{\text{max.}}$  in der Gleichung (1) zu finden, wenden wir die Gleichung (2) an für den Druck, welcher gegeben wird durch die Ordinate des Punktes  $C_3$ . Das gibt:

$$\frac{1}{v_1} + \frac{2}{v_{\text{max.}}} = \frac{3}{v_*},$$

woraus folgt:

$$v_{\text{max.}} = 10 \text{ cm}^3.$$

Gleichung (1) wird also:

$$2(p_{\text{af.}} - 10,528 \times 10^6) \times 1,7 = 2,197 \times 10^6(27,3 + 10),$$

und hieraus erhalten wir:

$$p_{\text{af.}} = 34,63 \times 10^6 \text{ dyne pro cm}^2,$$

und deshalb:

$$p_{\text{af.}} - p_{\text{af.}} = (34,63 - 12,72) 10^6 = 21,91 \times 10^6.$$

---

1) Man beachte, daß es hier nur das Suchen nach der Größenordnung einer Größe betrifft.

Die Gleichung von Kelvin:

$$R = \frac{2H}{p_h - p_{at.}}$$

gibt nun:

$$(4) \quad R = \frac{H}{10.95} \times 10^{-6} \text{ cm.}$$

Wie schon oben bemerkt, ist  $H$  nicht die gewöhnlich betrachtete Größe der Laplaceschen Kapillartheorie, aber die Abweichung von dem Gesetz von Pascal für eine gekrümmte Kapillarschicht. Zwei Betrachtungen lehren aber, daß die Größe  $H$  in der Gleichung (4) wenigstens von derselben Größenordnung ist als die Laplacesche Konstante. Wie ich n. l. schon bemerkte, besitzt ein Flüssigkeitströpfchen, selbst wenn es seine kleinstmögliche Größe hat, noch immer einen flüssigen (homogenen) Kern, dessen Durchmesser wenigstens von der Größenordnung des Radius der Wirkungssphäre sein muß. Die übereinander gelegenen Teile der betreffenden kugelschalförmigen Kapillarschicht des Tröpfchens beeinflussen einander also wenig und man kann also erwarten, daß die Größe  $H$  der Gleichung (4) noch immer von der Größenordnung der Kapillarkonstante ist. Wir sehen, daß auch mit Hilfe der Formel, welche ich fand für die Abweichung von dem Gesetz von Pascal, nämlich:

$$H = - \frac{\lambda}{\sqrt{a}} \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{p_1 - \theta + \frac{V^2}{4a}} \cdot \frac{1}{\varrho} \frac{d\theta}{d\varrho} d\varrho^1),$$

wo  $\lambda$  und  $a$  Konstanten sind;  $p_1$  ist der Druck in einem Punkt der Kapillarschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche.  $V$  ist das Potential der Attraktionskräfte in dem betrachteten Punkt und  $\theta$  ist der thermische Druck. Für eine ebene Kapillarschicht ist  $p_1 = \text{Konstante} = \text{gewöhnlicher Dampfdruck}$  und  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  sind bzw. die reziproken Werte der Abszissen der Punkte  $H$  und  $K$  der Fig. 3. Für unseren Fall dagegen müssen wir integrieren zwischen den Punkten  $A_8$  und  $C_8$  statt zwischen  $H$  und  $K$ , während  $p_1$  nun einen veränderlichen Wert hat zwischen den Ordinaten der Punkte  $A_8$  und  $C_8$ . Da  $V^2$  abnimmt mit  $\varrho$ , wird also  $p_1 + V^2/4a$  im Mittel größer als in dem Falle einer ebenen Kapillarschicht. Im Mittel ist aber  $\theta$  ebenso größer. Weiter sind die Abszissen der Punkte  $A_8$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. p. 29. 1904.



und  $H$  fast gleich, so daß die untere Grenze der Integrale in beiden Fällen (ebene Kapillarschicht und Kapillarschicht *größter* Krümmung) als gleich betrachtet werden kann. Endlich ist der Beitrag zu den Elementen des Integrals, welche korrespondieren mit den Punkten rechts in der Fig. 2, viel geringer als die der Punkte links, so daß der Einfluß der Differenz zwischen den Abszissen der Punkte  $C_s$  und  $K$  nur gering sein kann. (Selbstverständlich ausgesondert in der Nähe der kritischen Temperatur.) *Es scheint also, daß wirklich  $H$  bei einer bestimmten Temperatur sowohl für eine ebene Kapillarschicht als für eine Kapillarschicht, deren Krümmungsradius von der Größenordnung des Radius der Wirkungssphäre ist, immer von derselben Größenordnung bleibt.*

Bei der betrachteten Temperatur  $T = 0,844 T_x$  oder  $121,5^\circ \text{C.}$  ist für den betrachteten Körper die gewöhnliche Oberflächenspannung (die Laplacesche Konstante)  $5,17$  dyne pro cm.

Die Gleichung (4) gibt also für die Größenordnung des Radius des Tröpfchens:

$$R = \frac{5,17}{10,95} \times 10^{-6} = \text{rund } 5 \times 10^{-7} \text{ cm} = 5 \mu\mu.$$

Wir finden also wirklich einen Wert, wie wir erwartet haben, denn berechnet man mit der oben gegebenen Formel die Dicke einer ebenen Kapillarschicht von Äther bei der betreffenden Temperatur, so findet man:

$$h = \left( \frac{6,014}{\sqrt{1 - 0,844}} - 4,93 \right) \mu\mu = \text{rund } 10 \mu\mu.$$

Nun ist die berechnete Größe  $R$  in der Gleichung von Kelvin eine Strecke zwischen den zwei Radien der Kugelflächen, welche die kugelschalförmige Kapillarschicht des Tröpfchens begrenzen. Den *Radius des Tröpfchens* finden wir deshalb größer als  $5 \mu\mu$  und alle *von derselben Größenordnung* als die Dicke einer ebenen Kapillarschicht bei der betrachteten Temperatur.

Bedeutet für eine ebene oder kugelschalförmige Kapillarschicht  $h$  ihre Dicke,  $\bar{p}_1$  und  $\bar{p}_2$  bzw. die Mittelwerte der Drucke (hydrostatische) in einer Richtung bzw. senkrecht und parallel ihrer Oberfläche, so hat man für ihre Dicke:

$$h = \frac{H}{\bar{p}_1 - \bar{p}_2} \cdot ^{1)}$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 14. p. 611. 1904; 20. p. 44. 1906.

$H$  bedeutet wieder die Abweichung von dem Gesetz von Laplace. Andererseits gibt die Gleichung von Kelvin für ein Flüssigkeitströpfchen:

$$p_n - p_{af.} = \frac{2H}{R} \quad ^{1)}$$

Durch Elimination von  $H$  findet man also für das Verhältnis zwischen der Dicke der kugelschalförmigen Kapillarschicht des betreffenden Flüssigkeitströpfchens und dessen Radius:

$$(5) \quad \frac{h}{R} = \frac{1}{2} \frac{p_n - p_{af.}}{\bar{p}_1 - \bar{p}_2}.$$

Für Flüssigkeitströpfchen mit meßbarem Radius, ist selbstverständlich  $h/R$  fast Null. Die Differenz  $p_n - p_{af.}$  ist denn auch bekanntlich unbedeutend. In dem Falle aber, wo das Tröpfchen seinen kleinsten möglichen Wert hat, fanden wir, daß  $h$  und  $R$  von derselben Größenordnung ist. Wir können also dasselbe behaupten von  $p_n - p_{af.}$  und  $\bar{p}_1 - \bar{p}_2$ . D. h.: die Differenz der Drucke  $p$  angegeben durch die Ordinaten der Punkte  $A_8$  und  $C_8$ ,<sup>2)</sup> ist von derselben Größenordnung wie die Differenz der Mittelwerte der hydrostatischen Drucke in der Richtung des Radius des Tröpfchens und in einer Richtung senkrecht auf dem letzteren.

Auf ähnliche Weise, wie wir die Größenordnung des Durchmessers eines Flüssigkeitströpfchens vorher geschätzt und weiter berechnet haben, in dem Falle wo das Tröpfchen seinen kleinsten möglichen Wert hatte, ebenso können wir die Minimalgröße einer kugelförmigen Dampfblase in einer Flüssigkeitsmasse schätzen und die Größenordnung ihres Durchmessers oder Radius untersuchen. Leicht finden wir, ähnlich wie oben, daß dieser Wert von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke sein muß. Wir führen die Berechnung wieder durch für Äther bei einer Temperatur  $T = 0,844 T_x$  oder  $t = 121,5^\circ \text{ C}$ . Die Drucke  $p_n$  und  $p_{af.}$  sind nun gegeben durch die Ordinaten der Punkte  $A_1$  und  $C_1$  der Fig. 3. Die Gleichwertigkeit der thermodynamischen Potentialen gibt hier auf ähnliche Weise wie oben:

$$(6) \quad (v_1 + v_1')(p_1 - p_n) = (v_2 + v_2')(p_1 - p_{af.}),$$

1) l. c. 23. p. 541. 1907.

2)  $C_8$  ist ein Maximalpunkt und im Punkt  $A_8$  hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie in dem Punkt  $C_8$  (Fig. 3).

wo  $v_1$  und  $v_2$  dieselbe Bedeutung haben wie dort, während  $v_1$  und  $v_2'$  bzw. die Abszissen der Punkte  $A_1$  und  $C_1$  der Fig. 3 darstellen. Für unseren Fall tangiert die Isotherme die Volumachse, und deshalb:

$$p_a = 0.$$

Weiter wollen wir setzen:

$$p_1 v_2 = p_{af} v_2'$$

und haben wir:

$$v_1' = 2b = \frac{2}{3} v_\infty.$$

Die Gleichung (6) wird also:

$$\frac{p_1}{p_{af}} - \frac{p_{af}}{p_1} = \frac{3r_1 + 2v_\infty}{3v_2}.$$

Bei der betrachteten Temperatur ist für Äther:

$$p_1 = 7896,2 \text{ mm} = 10,528 \times 10^6 \text{ dyne pro cm} \quad (\text{vgl. oben}).$$

Die Gleichung von Kelvin gibt also für die Größenordnung des Radius der Dampfblase:

$$R = \frac{2H}{p_{af} - p_a} = \frac{2H}{p_{af}} = \frac{2 \times 5,17}{10,528} \times 1,048 \times 10^{-6} \\ = \text{rund } 10^{-6} \text{ cm} = 10 \mu\mu.$$

Wir finden also wirklich eine Strecke von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke, denn wie wir oben gesehen haben, war die Dicke der *ebenen* Kapillarschicht vom Äther bei der betrachteten Temperatur auch  $10 \mu\mu$ . Auf ähnliche Weise wie oben können wir wieder bemerken, daß die Differenz der Ordinaten der Punkte  $A_1$  und  $C_1$  der Fig. 3 von derselben Größenordnung ist als die Differenz zwischen den hydrostatischen Drucken (n. l. ihren Mittelwerten) bzw. in einer Richtung senkrecht auf die Oberfläche der kugelschalförmigen Kapillarschicht, welche die Dampfblase umhüllt und in einer Richtung senkrecht auf der letzteren. (Auch die Differenz zwischen den Ordinaten von  $C_1$  und  $A_1$  einerseits und die zwischen den Ordinaten von  $A_8$  und  $C_8$  finden wir deshalb von derselben Größenordnung)

Endlich berechne ich noch den Radius eines Äthertröpfchens, wenn es seine kleinstmögliche Größe hat für die Temperatur von  $0^\circ \text{ C.}$  oder

$$m = \frac{T}{T_\infty} = 0,585.$$

Die Gleichung, welche die Gleichwertigkeit der thermodynamischen Potentialen im Innern des Tröpfchens und in dem Dampf ringsum das Tröpfchen zum Ausdruck bringt, war:

$$(1) \quad (v_1 + v_1')(p_n. - p_1) = (p_{df.} - p_1)(v_2 + v_{max.}).$$

Für diesen Fall ist  $v_1 = 1,36 \text{ cm}^3$  und  $v_2 = 1273,4$ . Weiter kann  $v_{max.}$  wieder berechnet werden mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{1}{v_1} + \frac{2}{v_{max.}} = \frac{3}{v_n.}.$$

Der Wert von  $v_n. = 3,8$  gibt:

$$v_{max.} = 37 \text{ cm}^3.$$

Weiter ist der gewöhnliche Dampfdruck:

$$p_1 = \frac{184,4}{760} \times 1,0133 \times 10^6 = 2,458 \times 10^5 \text{ dyne pro cm.}$$

Gleichung (1) gibt also:

$$2 \times 1,3(p_n. - 2,458 \times 10^5) = (p_{df.} - 2,458 \times 10^5) 1310,4$$

oder:

$$(1a) \quad 1310,4 p_{df.} - 2,6 p_n. = 3217,768 \times 10^5$$

Die Regel von Maxwell-Clausius gibt wieder Näherungsweise:

$$(7) \quad (p_1 - p_{min.})v_3 - v_1) = (p_{df.} - p_1)(v_2 - v_3),$$

wo im allgemeinen  $p_{min.}$  die Ordinate des Punktes  $A_1$  (Fig. 3) darstellt. Dieser Punkt kommt hier weit unterhalb der Volumachse. Um den *absoluten* Wert der Ordinate von dem Punkt  $A_1$  zu berechnen, betrachtete ich das Flächenstück eingeschlossen durch die Isotherme unterhalb der Volumachse und diese Achse einerseits als die Summe zweier parabolischer Segmente mit einer gemeinsamen Tangente und andererseits als:

$$\int p dv.$$

Die Stücke, welche durch die Isotherme von der Volumachse abgeschnitten werden, findet man selbstverständlich aus der Gleichung

$$\frac{RT}{v-b} = \frac{a}{v^2}.$$

Für  $T = 0,585 T_n.$  fand ich für die genannten Stücke bzw.:  $1,49 v_n.$  und  $0,326 v_n.$

Auf diese Weise findet man für den absoluten Wert von  $p_{min.}$ :

$$p_{min.} = 4,45 p_n.$$

Für Äther ist

$$p_{\kappa} = 35,6 \text{ Atm. (S. Young)} = 4,5092 \times 10^6 \text{ dyne pro cm.}$$

Gleichung (7) gibt durch Substitution von den bekannten Werten:

$$1254,4 p_{\text{af.}} = 3986,63 \times 10^5$$

oder

$$p_{\text{af.}} = 3,178 \times 10^5 \text{ dyne pro cm}^2.$$

Gleichung (1a) gibt nun weiter:

$$p_{\text{n.}} = 36,411 \times 10^6 \text{ dyne pro cm}^2.$$

Die Formel von Kelvin lehrt also:

$$R = \frac{2H}{p_{\text{n.}} - p_{\text{af.}}} = \frac{2 \times 19,3}{36,411 - 0,3178} \times 10^{-6} = 1,01 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

oder

$$10,1 \mu\mu.$$

Deshalb finden wir wieder eine Strecke von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke.

Wäre Wasser gleichförmig mit Äther, so korrespondierte 0° C. für Äther mit 100° C. für Wasser, und homologe Strecken würden sich für die beiden Körper verhalten wie die Werte des Ausdrucks:

$$\sqrt[3]{\frac{T_{\kappa}}{p_{\kappa}}}.$$

Das gibt, wie schon oben bemerkt,  $\frac{236}{151} = 1,5$  (rund). Bei 100° C. ist also (wenigstens der Größenordnung nach) der Wert des Radius der kleinstmöglichen Flüssigkeitströpfchen, welche in Wasserdampf bestehen können, 6 oder 7 Millimikron. Da der wirkliche Radius des betrachteten Flüssigkeitströpfchens größer ist als der Mittelwert  $R$  in der Kelvinschen Formel, wollen wir (der Größenordnung nach) für den Minimalwert des Radius eines Wassertröpfchens bei 100° C.  $10 \mu\mu$  annehmen. *Denken wir uns also einen Augenblick ein Tröpfchen, dessen Radius kleiner wäre, so würde die Dampfspannung und die Dichte des Dampfes, welche das Tröpfchen umhüllt, einem labilen Zustande des Dampfes entsprechen.<sup>1)</sup>*

1) Ähnliche Bemerkungen können wir auch für kleine Glasbläschen in der Flüssigkeit machen.

## Bemerkung.

Wenn man mit Hilfe der Loschmidtschen Zahl den verfügbaren Raum für ein Molekel Wasser bei 100° C. berechnet, so erhält man:

$$\frac{1600 \times 2 \times 10^{19}}{10^{21}} = 32$$

oder rund 30 Molekeln pro Kubikmillimikron. In dem betrachteten Wassertröpfchen minimaler Größe befinden sich also bei 100° rund 80 000 Molekeln. Die *kleinsten* Anhäufungen von Molekeln in Wasserdampf bei 100° enthalten deshalb wenigstens einige Tausend Molekeln. *Anhäufungen von zwölf, hundert Molekeln oder etwas ähnliches sind unmöglich.* Erst wenn sich ein beträchtlicher Kern gebildet hat ist das Kräftefeld, welches den Kern umgibt und durchdringt, stark genug, um Auflöcherung zu verhindern. Je höher die Temperatur ist, desto größer der Kern sein muß, denn die Geschwindigkeit der Molekeln wird größer. Das ist auch in Übereinstimmung mit meiner Theorie. Denn den Radius eines Tröpfchens minimaler Größe fanden wir von derselben Größenordnung als die Dicke der ebenen Kapillarschicht. Berechnet man nun z. B. für Äther bei einer absoluten Temperatur  $T = 0,99 T_*$  mit Hilfe meiner Formel:

$$h = \left\{ \frac{6,014}{\sqrt{1-m}} - 4,03 \right\} \mu\mu \quad \left\{ m = \frac{T}{T_*} \right\}$$

die Dicke der ebenen Kapillarschicht, so findet man  $h = 55 \mu\mu$ . Bei 0° C.  $\{T = 0,585 T_*\}$  fanden wir bzw.  $h = 4,5 \mu\mu$ ,  $R = 10 \mu\mu$ . Bei gleichem Verhältnis zwischen  $h$  und  $R$  würde man also für  $R$  bei  $T = 0,99 T_*$  rund  $100 \mu\mu$  erhalten. Die Minimumgröße eines Flüssigkeitströpfchens von Äther wird deshalb das Tausendfache von dem Wert bei 0° C. Da nun weiter die kritische Dichte ungefähr ein Drittel der Flüssigkeitsdichte bei 0° C. ist, erhält man deshalb bei einer Temperatur (abs.)  $T = 0,90 T_*$  für die Zahl der Molekeln (selbstverständlich der Größenordnung nach) in ein Flüssigkeitströpfchen von Äther, *wenn es seine kleinstmögliche Größe hat*, einen Wert, welcher das 300-fache ist von dem bei 0° C. Wenn also in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur Kondensation eintritt, *so fängt sie an mit relativ großen Tröpfchen.* In der Fig. 3 geben die Punkte  $A_8$  und  $C_8$  für ein Tröpfchen, welches seine kleinstmögliche

Größe hat, bzw. den Zustand in seinem Innern und in dem das Tröpfchen umgebenden Dampf an. In der nächsten Nähe der kritischen Temperatur sind diese Zustände  $A_8$  und  $C_8$  einerseits und die Zustände, gegeben durch das Punktepaar  $H$  und  $K$  andererseits sehr wenig voneinander verschieden. (Die Kurvenstücke  $C_8K$  und  $A_8H$  werden n. l. in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur sehr klein.) Kleine Temperatur<sup>1)</sup> bzw. Druckänderungen führen also leicht den Zustand  $(H, K)$  in den Zustand  $(A_8C_8)$  über. Im Zusammenhang mit der obigen Bemerkung über die relativ große Ausdehnung der Tröpfchen, wenn sie ihre kleinstmögliche Größe haben, finden wir also zwei Bedingungen erfüllt für die Bildung von Nebel. Da wir bez. des Punktepaars  $A_1C_1$  (in der Fig. 3), welches den Zustand eines Dampfbläschens in der Flüssigkeit bestimmt, ähnliche Betrachtungen machen können wie bez. des Punktepaars  $A_8C_8$ , können wir deshalb in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur in dem Proberohr für die kritischen Untersuchungen Nebelbildung und Regen in der Dampfphase und Dampfbläschen in der Flüssigkeit erwarten.

Bekanntlich sind diese Erscheinungen auch wahrgenommen. So sagt Teichner<sup>2)</sup> „Es ist charakteristisch, daß dieser Regen in beiden Phasen entsteht: in der Dampfphase fallen feine Flüssigkeitströpfchen herunter, und in der Flüssigkeit steigen feine Gasbläschen auf.“<sup>3)</sup>

#### Zusammenfassung.

1. Die Konfiguration einer ebenen Kapillarschicht eines bestimmten Körpers in Berührung mit ihrem Dampf ist für eine bestimmte Temperatur völlig bestimmt. D. h.: es ist gleichgültig, ob die Kapillarschicht die freie Oberfläche einer „großen“ Flüssigkeitsmasse oder z. B. die beiden Seiten eines schwarzen Fleckes in einer dünnen Flüssigkeitshaut begrenzt.

2. Aus diesem ersten Satz folgt, daß selbst bei dem dünnsten schwarzen Flecken sich zwischen den zwei Kapillar-

1) Für Temperaturänderungen kommt selbstverständlich das Isothermennetz in Betrachtung.

2) G. Teichner, Ann. d. Phys. 13. p. 597. 1904.

3) Vgl. auch: H. Kamerlingh Onnes u. G. H. Fabius, Repetition of de Heens and Teichners experiments on the critical state. Communications from the Phys. Lab. at the University of Leiden. Nr. 98. 1907.

schichten, welche die Lamelle begrenzen, immer etwas von der *homogenen* Flüssigkeitsmasse befinden muß.

3. Die Dicke der dünnsten ebenen Lamelle ist immer größer als das Zweifache einer ebenen Kapillarschicht bei der betrachteten Temperatur.

4. Die Dicke der ebenen Kapillarschicht ist zirka ein Drittel der Minimaldicke einer ebenen Lamelle (schwarzer Fleck).

5. Der Wert dieser Dicke, gegeben durch meine Formel:

$$h = \frac{a}{\sqrt{1-m}} - \beta.$$

ist im Einklang mit den Untersuchungen von Johonnott jun. Für Wasser würde meine Formel ungefähr 2 Millimikron ergeben, während die Minimaldicke der schwarzen Flecken nach den Untersuchungen von Johonnott 6 Millimikron beträgt.

6. Kraft 1 würde die Oberflächenspannung in dünnen ebenen Flüssigkeitslamellen unabhängig von ihrer Dicke sein müssen. Die Beobachtungen von Johonnott haben das bestätigt.

7. Betrachten wir eine ebene oder kugelschalförmige Kapillarschicht als ein stetiger Übergang zwischen zwei *homogenen* Phasen (Fuchs, Rayleigh, van der Waals) und entnehmen wir für den thermischen Druck in einem Punkt der van der Waalsschen Zustandsgleichung den Ausdruck

$$\frac{RT}{v-b} = \frac{RT_0}{1-b_0},$$

so gibt eine durchgeführte Berechnung für den Wert des „Radius“ eines Flüssigkeitströpfchens, wenn es sich in den gesättigten Dampf befindet *und seine kleinstmögliche Größe hat*, eine Strecke von der Größenordnung einer Kapillarschichtdicke. Bei 100° C. erhält man z. B. für Wassertröpfchen einen *Minimalwert* von ca. 10 Millimikron.

8. In dem Proberohr für kritische Untersuchungen sind alle Bedingungen für die Bildung von Regen in dem Dampf und Dampfbläschen in der Flüssigkeit erfüllt.

(Eingegangen 24. Februar 1908.)