SUB | NIEDERSÄCHSISCHE STAATS- UND UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK GÖTTINGEN

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen
Jahr: 1903
Kollektion: Mathematica
Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Werk Id: PPN360709532
PURL: http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532
OPAC: http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532

LOG Id: LOG_0344
LOG Titel: II. Kapillarität als räumlich verteilte Energie.
LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019
PURL: http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019
OPAC: http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.
Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.
Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Rechnung getragen ist; darin bedeuten r, θ, ψ Polarkoordinaten vom Kugelzentrum, $Y_m(\theta, \psi)$ die Kugelflächenfunktion m^{ter} Ordnung, R den Radius der Kugel. Es stellt sich alsdann

$$\sigma^2 = m(m+1)(m-1)(m+2)\frac{T_{AB}}{((m+1)\varrho_A + m\varrho_B)R^3}$$

heraus. Das Ergebnis findet Anwendung auf die Schwingungen eines Wassertropfens in Luft, einer Luftblase in Wasser; in abfallenden Tropfen treten durch ein Nachwirken des Abreissens der Tropfen noch die Schwingungen 3. Ordnung ($m = 3$) hervor[63]).

II. Kapillarität als räumlich verteilte Energie.

13. Die Hypothese der Kohäsionskräfte. Die Kapillaritätserscheinungen ergeben sich als notwendige Folgerungen aus einer Hypothese, wonach zwischen zwei materiellen Teilchen gleicher oder verschiedener Substanzen neben der Gravitation noch eine andere, nur von der Distanz abhängende Anziehungskraft in der Verbindungslinie wirksam ist, die man *Kohäsionskraft* nennt und deren Gesetz irgend welcher Art sein mag, nur dass sie mit wachsender Entfernung derart rasch abnimmt, dass sie bereits auf eine äusserst kleine, mikroskopisch nicht wahrnehmbare Distanz ganz ausser Betracht fällt.

Zunächst wurde das Ansteigen von Flüssigkeit in einer kapillaren Röhre allein mit einer von der Röhre auf die Flüssigkeit ausgeübten Anziehung erklärt, die nach der Unabhängigkeit der Erscheinung von der Dicke der Röhre nur von den der Wand nächstgelegenen Partikeln ausgehen konnte[64]). *Clairaut*[65]) erkannte es als notwendig, eine Anziehung der Flüssigkeitsteilchen unter einander mit in Rücksicht zu ziehen. *Laplace*[66]) konnte sodann eine vollständige Theorie der Kapillarität einzig mit der vorhin skizzierten Hypothese über die Kohäsionskräfte aufbauen.

Laplace berechnete für eine Flüssigkeitsmasse, deren Teile gemäss jener Hypothese kohärieren, in der Hauptsache das Potential der Kohäsionskräfte für eine Stelle der Oberfläche und fand es als eine lineare Funktion der mittleren Krümmung daselbst. Er betrachtete zunächst das Potential einer Kugel auf eine Stelle der Oberfläche, ging von da zum Potential eines durch zwei unendlich nahe Meridian-

63) *Lenard,* Ann. Phys. Chem. 30 (1887), p. 209.
64) *Hawkesbee*, London Trans. R. Soc. 26, 27 (1709—1713).
65) *Clairaut,* Traité sur la figure de la terre, Paris 1743, chap. X.
66) *Laplace,* Théorie de l'action capillaire.

schnitte der Kugel gebildeten Keiles über und approximierte endlich eine beliebige Flüssigkeitsoberfläche in der Nähe eines Punktes durch die dort aus den Krümmungskreisen der Normalschnitte erzeugte Fläche, d. i. ungefähr durch das Oskulationsparaboloid. Die Differentialgleichung einer freien Oberfläche erhielt er nunmehr aus dem Satze der Hydrostatik, wonach diese bei konstantem äusseren Drucke eine Fläche konstanten Potentials aller wirkenden Kräfte ist[66a]).

In einer zweiten Darstellung berechnete *Laplace*[67]) für eine Stelle der Flüssigkeitsoberfläche die tangentiale Komponente der gesamten dort ausgeübten Kohäsionskraft, wozu die Flächengleichung an der Stelle bis einschliesslich der Grössen 3^{ter} Ordnung zu entwickeln ist, und erhielt die Gleichung der freien Oberfläche aus der Bedingung, dass an ihr die Resultante aus Kohäsion und Schwere stets normal zur Fläche steht. — Für die Konstanz des Randwinkels der Flüssigkeit an einem festen Körper hatte jedoch *Laplace* keinen Beweis, sondern zeigte nur, dass, wenn der Körper die Form von vertikalen Zylindern irgend welcher Querschnitte hat, der Mittelwert des Cosinus jenes Winkels längs der ganzen Randkurve stets auf die nämliche Konstante führen muss.

Diese Lücke in der *Laplace*'schen Theorie ergänzte *Gauss*[68]). Ausgehend von dem Prinzip der virtuellen Verrückungen für einen Gleichgewichtszustand formte *Gauss* dieses Prinzip zu der Forderung eines Minimums der potentiellen Energie um und betrachtete nunmehr die gesamte potentielle Energie der ins Spiel kommenden Kohäsionskräfte. Diese Energie erscheint in Form eines Doppel-Raumintegrals. Für jede Raumintegration lässt sich eine lineare ausführen, wobei ein Term proportional dem Volumen und ein zweiter proportional dem Flächeninhalt der Oberfläche besonders heraustreten, und von dem übrig bleibenden Doppel-Oberflächenintegral wies *Gauss* nach, dass bei der *Laplace*'schen Annahme über das Abnehmen der Kohäsionskraft die Vernachlässigung desselben geboten ist, insofern als verglichen mit der Distanz, auf die allein die Kohäsionskräfte in Betracht kommen, die Krümmungsradien der Oberfläche als unendlich gross, die Fläche

---

66a) Genauer gesagt, verfuhr *Laplace* so: er dachte sich in der Flüssigkeit einen unendlich schmalen Kanal gelegt, der am Anfang und Ende senkrecht gegen die Oberfläche einmündet, berechnete den durch die Kohäsionskräfte zu Stande kommenden Druck auf einen Querschnitt des Kanals und brachte endlich das „Prinzip des Gleichgewichts in Kanälen" zur Anwendung.

67) *Laplace,* Suppl. à la théorie de l'act. capill.

68) *Gauss,* Principia generalia, Göttingen 1830. — Selbstanzeige der Abh.: Gött. gel. Anz. 1829 (Werke 5, p. 287).

als nahezu eben gelten darf. Aus dem extremalen Charakter der potentiellen Energie entnahm sodann *Gauss* nach den Methoden der Variationsrechnung (ungefähr wie oben in Nr. 3 und 4 dargelegt ist) die Differentialgleichung für die freie Oberfläche, dann aber auch den Beweis für den *Laplace*'schen Satz vom konstanten Randwinkel.

14. Potentielle Energie der Kohäsion in einem Medium. Die von *Gauss* vorgenommene Transformation der Energie von Kohäsionskräften[69]) lässt sich gegenwärtig als eine zweimalige Anwendung des *Green*'schen Satzes darstellen.

Wir betrachten zunächst die Kohäsionsenergie innerhalb eines einzelnen homogenen Mediums A. Seine Dichte heisse ϱ; zwischen je zwei Volumenelementen dv, dv' von A an den Stellen x, y, z und x', y', z' im Abstande r wirke als Kohäsion eine Anziehungskraft $= \varrho^2 dv\, dv' \varphi(r)$, wo $\varphi(r)$ in später noch genau festzusetzender Weise mit zunehmendem r rapide nach Null sinken soll. Führt man

$$\int_r^\infty \varphi(r)\, dr = \psi(r), \quad \int_r^\infty r^2 \psi(r)\, dr = \chi(r)$$

ein, so lässt sich die gesamte potentielle Energie dieser Kohäsionskräfte für A:

$$(22) \quad -\tfrac{1}{2}\varrho^2 \iint \psi(r)\, dv\, dv' = -\tfrac{1}{2}\varrho^2 \int\int \left(\frac{\partial \chi}{\partial x'} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x'} + \frac{\partial \chi}{\partial y'} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y'} + \frac{\partial \chi}{\partial z'} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z'} \right) dv\, dv'$$

schreiben, wobei einerseits dv, andererseits dv' unabhängig von einander das ganze Volumen von A zu durchlaufen hat und der Faktor $\frac{1}{2}$ vorzusetzen ist, weil auf diese Weise jedes Paar von Elementen dv, dv' zweimal in Betracht kommt. Fassen wir zunächst die Integration nach dv' bei festgehaltenem dv ins Auge, so können wir den zweiten Ausdruck in (22) nach dem *Green*'schen Satze umformen, wobei wir die *Laplace*'sche Differentialgleichung für $1/r$ verwenden, aber infolge der Unstetigkeit von $1/r$ an der Stelle dv noch aus dem Integrationsraume für dv' eine kleine Kugel um dv auszuscheiden haben, deren Radius wir schliesslich nach Null konvergieren lassen. Bezeichnen wir mit df' (später auch mit df) ein Oberflächenelement von A, mit n' (und n) die äusseren Normalen dort, so transformiert sich nun-

69) Vereinfachte Darstellungen dieser Transformation gaben *Bertrand*, Journ. de math. (1) 13 (1848), p. 185; *Weinstein*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 544. — *L. Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 582 setzte Summationen über Moleküle an Stelle der Integrationen.

mehr (22) in:

$$-2\pi\varrho^2\chi(0)\int dv - \tfrac{1}{2}\varrho^2\int dv\int\chi(r)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n'}df'.$$

Im ersten Term hier ist $\int dv = V_A$ das gesamte Volumen von A. Im zweiten Term kehren wir die Integrationsfolgen um, führen

$$\int_r^\infty \chi(r)dr = \vartheta(r)$$

ein und beachten, dass r nur von den Differenzen $x-x'$, $y-y'$, $z-z'$ abhängt, ferner

$$\frac{\partial}{\partial n'}\left(\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2\right)=0$$

ist. Wir können alsdann diesen zweiten Term

$$\tfrac{1}{2}\varrho^2\int df'\int\left(\frac{\partial\vartheta(r)}{\partial x}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}+\frac{\partial\vartheta(r)}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}+\frac{\partial\vartheta(r)}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right)dv$$

schreiben und erhalten die Möglichkeit, ein zweites Mal bei der Integration nach dv die Formel für Produktintegration, den *Green*'schen Satz, in Anwendung zu bringen. Hier liegt die Unstetigkeit von $1/r$ jedesmal an einer Oberflächenstelle df' und ist deshalb aus dem Integrationsraume für dv nur der in den Bereich von A fallende Teil einer kleinen Kugel um diese Stelle auszuscheiden, d. i. hernach bei unendlich abnehmendem Radius der Kugel wesentlich eine Halbkugel, ausser an den Stellen, wo eine Schneide der Oberfläche von A vorhanden ist. Hiernach transformiert sich der letzte Ausdruck, indem noch $\int\frac{\partial r}{\partial n'}df$ über die Halbkugel ihre Projektion auf die Tangentialebene in df' darstellt, in

$$\tfrac{1}{2}\pi\varrho^2\vartheta(0)\int df' - \tfrac{1}{2}\varrho^2\int\int\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\vartheta(r)df\,df',$$

wo $\int df' = F$ den Flächeninhalt der Oberfläche von A bildet. Schreiben wir noch

(23) $$K = 2\pi\varrho^2\chi(0), \quad H = \pi\varrho^2\vartheta(0),$$

so resultiert endlich der folgende Ausdruck für die Energie der Kohäsionskräfte innerhalb A:

(24) $$E = -KV + \tfrac{1}{2}HF - \tfrac{1}{2}\varrho^2\int\int\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\vartheta(r)df\,df'.$$

Damit die Integrale für $\vartheta(r)$, $\chi(r)$, $\psi(r)$ einen Sinn haben, nehmen wir an, dass mit wachsendem r jedenfalls $r\chi(r)$, sodann $r^4\psi(r)$, $r^5\varphi(r)$

noch hinreichend stark nach Null konvergieren. Des weiteren nehmen wir an, dass für mikroskopisch messbare r schon $\varphi(r)$, $\psi(r)$, $\chi(r)$, $\vartheta(r)$ ausser Betracht fallen und erst bei weit stärkerer Annäherung des r an Null $\chi(r)$ und $\vartheta(r)$ endliche Grösse erlangen und dann bestimmten oberen Grenzen $\chi(0)$ und $\vartheta(0)$ zustreben; es ist hierfür notwendig und hinreichend, dass $r^3\psi(r)$ für $\lim r = 0$ nach Null konvergiert. Bezeichnet man als *Wirkungsradius* für die Kohäsionskräfte eine solche Grösse r_0, wofür eben noch $\vartheta(r_0)$ gegen $\vartheta(0)$ zu vernachlässigen ist, so ersieht man aus

$$\vartheta(0) - \vartheta(r_0) = \int_0^{r_0} \chi(r)\,dr < \chi(0) r_0,$$

dass $\frac{\vartheta(0)}{\chi(0)}$ eine äusserst kleine Länge, allenfalls von der Ordnung von r_0 sein wird.

Um das Doppel-Flächenintegral in (24) abzuschätzen, führen wir dort durch $\frac{df'}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n'} = do'$ den körperlichen Winkel ein, unter dem das Element df' von der Stelle von df erscheint. Jenes Integral schreibt sich dann

$$-\tfrac{1}{2}\varrho^2 \int df \int \frac{\partial r}{\partial n}\vartheta(r)\,do'. \tag{25}$$

Nun ist nur für kleine r ($< r_0$) der Faktor $\vartheta(r)$ von merklicher Grösse, und für solche $r < r_0$ andererseits ist $\partial r/\partial n$ angenähert $= r/R$, unter R den Krümmungsradius desjenigen Normalschnittes für die Stelle df, der durch df' führt, verstanden. Sind also die Krümmungsradien der Oberfläche von A überall als gegen r_0 äusserst gross zu betrachten, so erscheint die Vernachlässigung des Integrals hier geboten und reduziert sich damit der Ausdruck (24) auf

$$E = -KV + \tfrac{1}{2}HF. \tag{26}$$

Ein Ausnahmefall wird statthaben, wenn die Oberfläche A eine Partie $\mathfrak{S}$ von endlicher Ausdehnung aufweist, zu der eine andere Partie $\mathfrak{S}'$ von ihr fortwährend in äusserst kleinen Abständen verläuft, wie z. B. wenn die Flüssigkeit sich in einer äusserst dünnen Schicht an einem festen Körper entlang zieht. Auch längs $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{S}'$ mögen die Krümmungsradien nicht unter eine gegen r_0 äusserst grosse Grenze sinken. Fasst man in dem Integral (25) ein Element df innerhalb $\mathfrak{S}$ mit der ganzen Partie $\mathfrak{S}'$ zusammen auf und fällt ein Lot von df auf $\mathfrak{S}'$, dessen Länge s sei, so kann in denselben Fehlergrenzen, wie sie vorhin galten, $\mathfrak{S}'$ als eine unbegrenzt ausgedehnte Ebene senkrecht auf dieses Lot betrachtet und, indem man $\frac{\partial r}{\partial n'} = \frac{s}{r} = \cos\gamma$ ein-

führt, aus konzentrischen Ringen um das Lot, die von df in körperlichen Winkeln $2\pi \sin\gamma d\gamma$ erscheinen, aufgebaut werden; dazu kann wegen der annähernden Parallelität von df zu $\mathfrak{S}'$ der Faktor $\partial r/\partial n$ in (25) durch $\partial r/\partial n'$ ersetzt werden, wodurch für den betreffenden Anteil aus (25) sich ergibt

$$-\tfrac{1}{2}\varrho^2 df \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin\gamma\cos\gamma\,\vartheta(r)d\gamma = -\pi\varrho^2 df\int_s^\infty \frac{s^2}{r^3}\vartheta(r)dr.$$

Wird nun

$$\theta(r) = 2r^2\int_r^\infty \frac{\vartheta(r)}{r^3}dr = \vartheta(r) + r^2\int_r^\infty \frac{\chi(r)}{r^2}dr$$

eingeführt, wobei $\theta(0) = \vartheta(0)$ ersichtlich ist, und beachtet man, dass im Doppelintegral (25) sowohl eine Kombination $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{S}'$ wie $\mathfrak{S}'$, $\mathfrak{S}$ auftritt, so kommt schliesslich wegen der Flüssigkeitsschicht zwischen $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{S}'$ zum Ausdruck (26) der Energie noch der Zusatzterm

$$-\pi\varrho^2\int_{\mathfrak{S}}\theta(s)df, \tag{27}$$

über die ganze eine Seite $\mathfrak{S}$ der Schicht erstreckt, hinzu.

Für das Anziehungsgesetz mit folgendem Ausdrucke des Potentials[70])

$$-\psi(r) = -k\frac{e^{-cr}}{r}, \tag{28}$$

wobei k und c positive Konstanten sind, würde man erhalten:

$$\varphi(r) = k\frac{e^{-cr}}{r^2}(1+cr),$$

$$\chi(r) = \frac{k}{c^2}e^{-cr}(1+cr), \quad \vartheta(r) = \frac{2k}{c^3}e^{-cr}(1+\tfrac{1}{2}cr), \quad \theta(r) = \frac{2k}{c^3}e^{-cr},$$

$$\chi(0) = \frac{k}{c^2}, \quad \vartheta(0) = \theta(0) = \frac{2k}{c^3}, \quad c = \frac{2\chi(0)}{\vartheta(0)} = \frac{K}{H}.$$

Wir berechnen noch das *Virial der Kohäsionskräfte.* (Unter dem Virial einer Kraft wird bekanntlich die halbe Arbeit der Kraft bei Verschiebung ihres Angriffspunktes nach dem Koordinatenanfange verstanden.) Für die zwei Kräfte, welche zwei Volumenelemente dv, dv' gegenseitig auf einander ausüben, ist die Summe der Viriale $\varrho^2\varphi(r)r\,dv\,dv'$. Das gesamte Virial der Flüssigkeit auf sich selbst wird daher

$$\tfrac{1}{4}\varrho^2\iint r\varphi(r)dv\,dv'$$

und würde aus dem Ausdrucke (22) für die Energie hervorgehen,

70) *Van der Waals*, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894), p. 657.

wenn man $\psi(r)$ dort durch $-\frac{1}{2}r\varphi(r)$ ersetzt. Dabei würde dann an Stelle von $\chi(r)$ die Funktion

$$-\tfrac{1}{2}\int_r^\infty r^3\varphi(r)dr = -\tfrac{1}{2}r^3\psi(r) - \tfrac{3}{2}\int_r^\infty r^2\psi(r)dr = -\tfrac{1}{2}r^3\psi(r) - \tfrac{3}{2}\chi(r),$$

weiter an Stelle von $\vartheta(r)$ die Funktion

$$-\tfrac{1}{2}\int_r^\infty r^3\psi(r)dr - \tfrac{3}{2}\int_r^\infty \chi(r)dr = -\tfrac{1}{2}r\chi(r) - 2\vartheta(r)$$

zu treten haben und also die Rolle der Konstanten $\chi(0)$, $\vartheta(0)$ von $-\frac{3}{2}\chi(0)$, $-2\vartheta(0)$ übernommen werden. Der Formel (26) entsprechend resultiert dann als Ausdruck jenes Gesamtvirials:

$$\tfrac{3}{2}KV - HF. \tag{29}$$

15. Potentielle Energie der Adhäsion zweier Medien. Grenzt A an ein zweites Medium B, so mögen zwischen den Teilchen von A und denen von B Anziehungskräfte wirksam sein, die hinsichtlich ihrer Abnahme mit der Distanz analogen Charakter tragen wie die Kohäsionskräfte innerhalb A, und die man hier im Falle verschiedener Substanzen wohl auch als *Adhäsionskräfte* bezeichnet. Die den Funktionen $\varphi(r)$, $\psi(r)$, $\chi(r)$, $\vartheta(r)$, $\theta(r)$ oben entsprechenden Funktionen für das neue Anziehungsgesetz mögen in derselben Weise unter Anfügung der unteren Indizes AB bezeichnet werden, während die früheren Funktionen den Index A erhalten mögen. Die gesamte Energie der Adhäsion von B auf A berechnet sich der Formel (22) analog mit

$$-\varrho_A\varrho_B\int_B dv'\int_A \psi_{AB}(r)dv, \tag{30}$$

wo dv die Volumenelemente von A, dv' diejenigen von B zu durchlaufen hat. Ein Faktor $\frac{1}{2}$ ist jetzt nicht hinzuzusetzen, weil die Räume von A und B völlig getrennt sind. Der Ausdruck hier gestattet wieder die zwei entsprechenden Umformungen mittelst des *Green*'schen Satzes. Aber in der ersten Umformung, wobei etwa unter Festhaltung der einzelnen dv operiert werde, tritt kein Raumintegral besonders heraus, weil jetzt $1/r$ im Integrationsraume B keine Unstetigkeitsstelle hat, in der zweiten hernach kommt bei festgehaltenem Oberflächenelement df' von B eine Diskontinuität von $1/r$ im Integrationsraume A nur für solche Elemente df' in Betracht, die gerade der Trennungsfläche von A und B angehören, und hat alsdann für die um df' herum aus dem Integrationsraume A auszuscheidende kleine Halbkugel das Integral $\int\frac{\partial r}{\partial n'}df$ wegen der anders liegenden Normale n' entgegengesetzten

Wert wie oben. Infolge dieser Umstände erlangt endlich nach der wie oben vorzunehmenden Vernachlässigung die potentielle Energie der Adhäsion von B auf A den Ausdruck

$$-\pi\varrho_A\varrho_B\vartheta_{AB}(0)F_{AB} = -H_{AB}F_{AB}, \tag{31}$$

wo F_{AB} den Flächeninhalt der Trennungsfläche von A und B bezeichnet.

Nehmen wir jetzt den typischen Fall von drei zusammentreffenden Medien A, B, C an und bezeichnen ihre Volumina V, ihre Konstanten K und H mit den entsprechenden einzelnen Indizes, die Flächeninhalte ihrer Trennungsflächen und deren Konstanten H mit entsprechenden zwei Indizes, während ihre an weitere Medien angrenzenden Flächen hier nicht als veränderlich in Frage kommen sollen, so haben wir als veränderlichen Teil der potentiellen Energie der in ihnen wirkenden Anziehungskräfte:

$$\begin{aligned}(\tfrac{1}{2}H_A + \tfrac{1}{2}H_B - H_{AB})F_{AB} + (\tfrac{1}{2}H_A + \tfrac{1}{2}H_C - H_{AC})F_{AC} \\ + (\tfrac{1}{2}H_B + \tfrac{1}{2}H_C - H_{BC})F_{BC} - K_AV_A - K_BV_B - K_CV_C.\end{aligned} \tag{32}$$

So lange die Volumina sich nicht ändern, kommen wir damit auf den Ansatz in Nr. 2 zurück, wobei die Oberflächenspannung zweier Medien A und B durch

$$T_{AB} = \tfrac{1}{2}H_A + \tfrac{1}{2}H_B - H_{AB} \tag{33}$$

gegeben erscheint. Im Falle $\varrho_B = 0$ gesetzt werden kann, folgt einfach

$$T_{AB} = \tfrac{1}{2}H_A.$$

Stellt C einen festen Körper vor und darf $\varrho_B = 0$ gesetzt werden, so folgt für den Randwinkel ω_A von A am Körper gemäss Gl. (8):

$$\cos\omega_A = \frac{2H_{AC} - H_A}{H_A}; \tag{34}$$

der Winkel ω_A ist spitz oder stumpf und es findet demgemäss, falls C ein vertikaler Zylinder ist, ein Ansteigen oder eine Depression von A an C hinsichtlich der Niveauebene statt, je nachdem $2H_{AC} > H_A$ oder $< H_A$ ist (d. h. wenn man so sagen will, der Meniskus vom Körper eine mehr oder weniger als doppelt so starke Anziehung wie von der Flüssigkeit erfährt[65]).

Die Relation (34) ist unmöglich, wenn $H_{AC} > H_A$ ist. Nehmen wir jedoch an, dass alsdann sich die Flüssigkeit A noch in einer äusserst dünnen Schicht an einer Partie $\mathfrak{S}$ der Wand von C entlang zieht, und verstehen wir jetzt unter F_{AB}, F_{AC} nur die Flächeninhalte der betreffenden Trennungsflächen abgesehen von dieser Schicht, so

würde im Hinblick auf (27) und auf die Relation $\vartheta(0) = \theta(0)$ zum Ausdrucke (32) in der gesamten Energie noch ein Term hinzutreten:

$$-\int_{\mathfrak{S}}\left(H_{AC}\left(1-\frac{\theta_{AC}(s)}{\theta_{AC}(0)}\right)-H_A\left(1-\frac{\theta_A(s)}{\theta_A(0)}\right)\right)df,$$

erstreckt über die Fläche $\mathfrak{S}$, wobei s die Dicke der Schicht am Elemente df von $\mathfrak{S}$ bezeichnet. Bei geeignetem Kraftgesetz, z. B. dem in (28) angeführten, würde damit die Möglichkeit einer Verringerung der potentiellen Energie vermöge der Schicht vorliegen; also müsste dann wirklich eine solche Schicht (Benetzung der Wand) zu Stande kommen und dadurch am Rande der wahrnehmbaren Trennungsfläche der Randwinkel Null entstehen[71]).

16. Eingehen der Kohäsion in die Beziehung zwischen Dichte und Druck. Das Auftreten des Terms $-KV$ in der Energie einer Flüssigkeit A ist nach hydrodynamischen Prinzipien gleichbedeutend mit der Annahme, dass im Inneren von A neben dem sogenannten hydrostatischen Druck ein weiterer konstanter Druck K herrscht. Schreibt man $K = a\varrho_A^2$, so hängt a nur von dem Kraftgesetz $\varphi(r)$, nicht von der Dichte ϱ_A ab. Stellt man sich unter B den gesättigten Dampf der Flüssigkeit A vor, so hat daher eine Menge M der Substanz —, homogene kontinuierliche Massenverteilung bis zu den Grenzen und Unabhängigkeit des Kohäsionsgesetzes von der Temperatur angenommen (wegen allgemeinerer Vorstellungen siehe den Artikel V 10 von *Kamerlingh Onnes*) und vorausgesetzt auch, dass nicht etwa F/V gegen $1/r_0$ in Betracht kommt —, in flüssiger Phase die Energie $-K\frac{M}{\varrho_A} = -a\varrho_A M$, in dampfförmiger die Energie $-a\varrho_B^2\frac{M}{\varrho_B} = -a\varrho_B M$ und wird deshalb $a(\varrho_A - \varrho_B)$ als *die innere latente spezifische Verdampfungswärme* (siehe ebenfalls V 10) angesprochen[72]). (Die additive Konstante in der Energie war derart fixiert, dass der Wert Null für die Energie als obere Grenze bei Auflösung des Mediums in lauter unendlich weit voneinander entfernte Volumenelemente entsteht.)

In denjenigen Erscheinungen, welche bei konstantem Volumen vorgehen, kommt die Grösse K gar nicht zur Geltung, während doch der erste Term $-KV$ in der Energie den anderen $\frac{1}{2}HF$ ausserordentlich überwiegt. Aufschluss über die Grösse von K kann des-

71) *Gauss*, Principia generalia, art. 32.

72) *Dupré*, Théorie mécanique de la chaleur, 1869, p. 152.

halb nur von Vorgängen erwartet werden, die mit Änderungen der Dichte verknüpft sind, und *van der Waals*[73]) hatte deshalb die Idee, zunächst theoretisch das Eingehen dieser Grösse in die Beziehung zwischen Druck und Dichte bei konstanter Temperatur zu untersuchen. Der Ableitung dieser Beziehung legte *van der Waals* den Virialsatz von *Clausius* zu Grunde[74]). Der Satz kommt bei folgenden Anschauungen zustande: Die Materie ist nicht kontinuierlich verteilt, sondern besteht aus Molekülen; diese unterliegen neben den *Laplace*'schen Kohäsionskräften weiteren repulsiven Kräften (Zusammenstössen) und sind dadurch in nicht sichtbaren Bewegungen begriffen, und zwar dergestalt, dass man bei Vergleichung ihrer Bewegungszustände in irgend zwei Momenten t und $t + \tau$ sich angenähert vorstellen kann, die Teilchen hätten nur unter einander Ort und Bewegung gewechselt. Jedenfalls soll, wenn man den Mittelwert von der kinetischen Energie der progressiven Bewegung der Moleküle über den Zeitraum t bis $t + \tau$ bildet, gegen diesen Mittelwert der Differenzenquotient

$$\frac{1}{\tau}\left[\frac{1}{4}\frac{d\,\Sigma m\,(x^2 + y^2 + z^2)}{dt}\right]_t^{t+\tau}$$

schon bei verhältnismässig kleinem τ zu vernachlässigen sein; darin ist die Summe über alle Moleküle zu erstrecken und bedeuten m die Masse, x, y, z die Koordinaten des Schwerpunktes eines Moleküls. Eine partielle Integration transformiert nun diesen Mittelwert der Energie bei der angegebenen Vernachlässigung sofort in das mittlere Virial der in den Molekülen angreifenden Kräfte, über den Zeitraum t bis $t + \tau$. Nun ist nach den Prinzipien der Gastheorie jenes Mittel der Energie der progressiven Bewegung $\frac{3}{2}\frac{R}{M}\varrho V T$, wo R die universelle Gaskonstante, M das Molekulargewicht, ϱV die Gesamtmasse, T die absolute Temperatur der Flüssigkeit vorstellt. Das Virial der Kohäsionskräfte berechnet sich unter der Voraussetzung, dass der Wirkungsradius noch sehr gross gegen die Grösse der Moleküle ist, wie bei kontinuierlich homogen verteilter Masse und ist daher nach (29) gleich $\frac{3}{2}a\varrho^2 V$ zu setzen. Das mittlere Virial des auf die Oberfläche wirkenden konstanten Druckes p findet sich durch Zerlegung des Volumens in die Elementarpyramiden mit dem Nullpunkte als Spitze und den Oberflächenelementen als Grundflächen unmittelbar $= \frac{3}{2}pV$. Das mittlere Virial der repulsiven Kräfte berechnet sich nach den Methoden der Gas-

73) *Van der Waals*, Die Continuität des gasf. u. flüss. Zustandes, Leipzig 1881.

74) Vgl. auch *Maxwell*, Sc. papers 2, p. 407, 418; *H. A. Lorentz*, Boltzmann-Festschrift (1904), p. 721 (abgedr. in Abh. üb. theor. Phys. 1 (1906), p. 192).

theorie und lässt sich schreiben als ein Bruchteil $\frac{b\varrho}{1-b\varrho}$ der mittleren Energie der progressiven Bewegung, worin b annäherungsweise als konstant gilt und mit dem von den Räumen der Moleküle in einer Masseneinheit besetzten Raume in Verbindung gebracht wird (über die Abhängigkeit der Grösse b von Volumen und Temperatur siehe weiteres im Artikel *Kamerlingh Onnes* V 10). Damit resultiert endlich die *van der Waals*'sche Zustandsgleichung in der Form

$$p + a\varrho^2 = \frac{RT}{M}\frac{\varrho}{1-b\varrho}. \tag{35}$$

Aus beobachteten Daten berechnet sich auf Grund dieser Beziehung bei 0^0 und 1 Atm. Druck für Wasser $K = 10500$ Atm., für Äther $K = 1430$ Atm., während der Quotient H/K, der als Mass für den Wirkungsradius der Kohäsionskräfte dient, für Wasser $15 \cdot 10^{-9}$ cm, für Äther $29 \cdot 10^{-9}$ cm beträgt.

17. Theorien zur Vermeidung von Diskontinuitäten der Dichte. Der *Laplace*'schen Kapillaritätstheorie liegt die Annahme durchweg homogener Flüssigkeiten zu Grunde. *Poisson*[75]) führte aus, dass an den Grenzflächen einer Flüssigkeit eine rapide Änderung der Dichte stattfinden müsse, und trug diesem Umstande Rechnung, zugleich in der Absicht, die Schwierigkeiten zu beheben, welche in der Annahme von Druckdiskontinuitäten an Trennungsflächen liegen. In der *Poisson*schen Theorie modifizieren sich nicht die Gleichungen für die Kapillaritätsphänomene, sondern nur die Bedeutung der zwei Konstanten K und H für das Gesetz der Kohäsionskräfte.

Maxwell[76]), Lord *Rayleigh*[77]), *van der Waals*[78]) verfolgten die Annahme einer stetigen Variation der Dichte an den Trennungsflächen in ihren weiteren Konsequenzen. Als einfachster Fall wird das Gleichgewicht einer Flüssigkeit A in Berührung mit ihrem gesättigten Dampfe B behandelt. Von der Schwere soll abgesehen werden. Der ganze Raum von Flüssigkeit und Dampf werde von Flächen, auf denen jedesmal die Dichtigkeit konstant ist, durchzogen; transversal zu diesen variiert der Wert der Dichtigkeit rapide innerhalb einer äusserst

75) *Poisson,* Nouvelle théorie de l'action capillaire. — Kritische Bemerkungen zur Theorie von *Poisson* lieferten *Minding*, Dove's Repert. d. Phys. Bd. 5; *J. Stahl,* Ann. Phys. Chem. 139 (1870), p. 239; *B. Weinstein,* Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 544.

76) *Maxwell,* Capillary action (Sc. papers 2, p. 541).

77) Lord *Rayleigh,* Phil. Mag. 33 (1892), p. 209 (Sc. Papers 3, p. 513).

78) *van der Waals,* Zeitschr. f. phys. Chemie 13 (1894), p. 657; *H. Hulshof,* Ann. Phys. Chem. (4) 4 (1901), p. 165.

schmalen Schicht und kommt nach der einen wie nach der anderen Seite sehr bald bestimmten Grenzwerten ϱ_A bezw. ϱ_B nahe.

Für die vollständige Durchführung des durch hydrodynamische (oder thermodynamische) Prinzipien gelieferten Ansatzes hat sich ein spezielles Kraftgesetz der Kohäsion als hervorragend geeignet erwiesen[79]), das nun hier sogleich zu Grunde gelegt werde, nämlich das in (28) angeführte, wobei die Potentialfunktion für zwei Masseneinheiten in einer Entfernung r durch

$$-k\frac{e^{-cr}}{r}$$

dargestellt wird und k wie c positive Konstanten sind. Das von der gesamten Masse der Substanz (A und B) herrührende Potential auf eine Masseneinheit an einer Stelle x, y, z ist dann

$$\Psi(x, y, z) = -k\int \varrho' \frac{e^{-cr}}{r}\, dv',$$

wo das Integral sich über alle Volumenelemente dv' der Substanz erstreckt und r die Entfernung des Aufpunktes x, y, z vom Elemente dv' bezeichnet. Diese Funktion $\Psi(x, y, z)$ genügt nun im Raume der Substanz überall der Differentialgleichung

$$\Delta\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = c^2\Psi + 4\pi k\varrho, \tag{36}$$

und auf Grund dieser Beziehung kann das vorliegende Kraftfeld anstatt als von Fernkräften herstammend auch als ein ursprünglich gegebener Spannungszustand in der Substanz folgendermassen beschrieben werden[80]). Es werde

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial z}\right)^2 = \Phi^2,$$

$$\frac{1}{8\pi k}(c^2\Psi^2 - \Phi^2) = \Sigma_1, \quad \frac{1}{8\pi k}(c^2\Psi^2 + \Phi^2) = \Sigma_2$$

gesetzt; die Substanz erscheint von den gerichteten „Kraftlinien", die senkrecht zu den Flächen $\Psi = \text{const.}$ von grösseren zu kleineren Werten von Ψ führen, durchzogen; an jeder Stelle herrscht in Richtung der dort durchlaufenden Kraftlinie und in der entgegengesetzten Richtung eine Zugspannung Σ_1, in allen Richtungen senkrecht dazu eine Zugspannung Σ_2, dergestalt, dass für jeden abgeschlossenen Teil I der Substanz sich die Komponenten und Drehungsmomente der von

79) *van der Waals*, l. c. p. 706.

80) *G. Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chemie 48 (1904), p. 17.

dem übrigen Teil II auf I ausgeübten Kohäsionen genau wie aus der Verteilung dieser Spannungen auf der Oberfläche von I berechnen.

In einer sehr geringen Entfernung von der Übergangsschicht ist bereits nahezu Ψ konstant, Φ Null, und $\Sigma_1 = \Sigma_2$ erklären die frühere Kohäsion K, in der Übergangsschicht resultieren aus der Differenz $\Sigma_2 - \Sigma_1$ die Erscheinungen der Oberflächenspannung.

Nach hydrodynamischen Prinzipien ist für das Gleichgewicht des Systems Flüssigkeit und Dampf bei gleicher Temperatur erforderlich, dass das vollständige Differential

$$d\Psi = -\frac{d\Pi}{\varrho} \tag{37}$$

und darin Π eine nur von Dichte und Temperatur der Stelle abhängige Funktion ist, die als *thermischer Druck*[81]) angesprochen wird. Schreiben wir $\frac{2\pi k}{c^2} = a$, so ist nach (36) in einiger Entfernung von der Übergangsschicht, wo die Flüssigkeit homogen erscheint, $\Psi = -2a\varrho_A$, und wo der Dampf homogen erscheint, $\Psi = -2a\varrho_B$. Wir setzen allgemein $\Pi = p + a\varrho^2$ und nennen p den *hydrostatischen Druck*; nach beiden Seiten von der Schicht fort wird dann p sich einer und derselben Konstante p_0 nähern, dem äusseren Drucke, Sättigungsdrucke des Dampfes. Die Gleichung (36) schreibt sich noch im Hinblick auf (37):

$$\Delta\Psi = -c^2 \int_{p_0, \varrho_A}^{p, \varrho} \frac{dp}{\varrho}. \tag{38}$$

Nunmehr wird angenommen, dass die Abhängigkeit des p von ϱ und der Temperatur auch in der Übergangsschicht durch eben dieselbe *van der Waals*'sche Formel (35) wie in den homogenen Phasen dargestellt wird, was freilich mehr an die Macht dieser Formel glauben heisst, als es in ihrer Ableitung eine Stütze fände. Die dadurch gegebene Kurve für p als Funktion des wachsenden Arguments $1/\varrho$ (siehe Artikel *Kamerlingh Onnes* V 10) verläuft in dem Intervalle $1/\varrho_A$ bis $1/\varrho_B$ zwischen den zwei Punkten $p_0, 1/\varrho_A$ und $p_0, 1/\varrho_B$ ab-, auf- und wieder absteigend, zuerst unterhalb der Geraden $p = p_0$ bis zu einem gewissen Treffpunkte mit ihr, hernach oberhalb derselben, und auf ihrem ersten unterhalb $p = p_0$ liegenden Stücke muss es offenbar einen bestimmten Punkt p_1, $1/\varrho_1$ geben, für den das bis dahin auf der Kurve genommene Integral

81) Diese Bezeichnung gebraucht *van der Waals;* für denselben Begriff sagt *H. A. Lorentz* (Z. f. physik. Chem. 7): kinetischer Druck.

$$-\int_{p_0, \varrho_A}^{p_1, \varrho_1} \frac{dp}{\varrho} = 0$$

ist (Fig. 22). Für diese Stelle der Kurve ist dann nach (38): $\Delta \Psi = 0$.

Die der Wellenlinie ($\varrho_A > \varrho > \varrho_B$) entsprechenden Kombinationen p, $1/\varrho$ sind für homogene Phasen instabil, in der Übergangsschicht findet *van der Waals* sie nun stabil. Wird (37) auf einem Wege aus dem homogenen Inneren der Flüssigkeit nach dem homogenen Inneren des Dampfes integriert, so entsteht

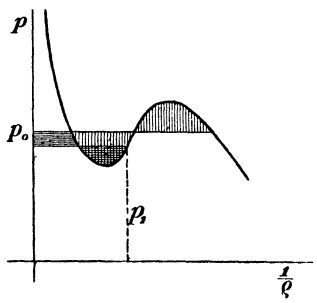

Fig. 22.

$$\int_{p_0, \varrho_A}^{p_0, \varrho_B} \frac{dp}{\varrho} = 0$$

über jene Wellenlinie, genau die Formel, welche *Clausius* und *Maxwell* zur Bestimmung des Druckes p_0 des gesättigten Dampfes vermöge der Isotherme durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf labile Zustände aufgestellt haben.

Es mögen nun die Flächen konstanter Dichte speziell als eine Schar paralleler Ebenen $z = \text{const.}$ angenommen werden. Die Differentialgleichung (37) schreibt sich dann

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2} = c^2 \Psi + 4\pi k \varrho = c^2 \Psi - 4\pi k \frac{d\Pi}{d\Psi}$$

und liefert integriert

$$\left(\frac{d\Psi}{dz}\right)^2 = c^2 \Psi^2 - 8\pi k (p + a\varrho^2 - p_0).$$

Für $\varrho = \varrho_1$, $p = p_1$ geht $\frac{d^2\Psi}{dz^2}$ abnehmend durch Null hindurch, erlangt also $\frac{d\Psi}{dz} = \Phi(z)$ seinen grössten Wert $\Phi_1 = \sqrt{8\pi k (p_0 - p_1)}$; hierhin werde $z = 0$ gelegt. An Stelle der früheren Oberflächenspannung tritt jetzt

$$\tfrac{1}{2} \overline{H} = \int (\Sigma_2 - \Sigma_1)\, dz = \frac{1}{4\pi k} \int (\Phi(z))^2 dz,$$

auf der z-Axe aus der homogenen Flüssigkeit nach dem homogenen Dampfe genommen.

Die Kurve für $\Phi(z)$ als Funktion von z verläuft beiderseits von $z = 0$ sehr bald asymptotisch an die z-Axe. Wird sie durch das ober-

halb der z-Axe liegende Stück einer sie im Scheitel berührenden Parabel $\Phi_1 - \Phi = \Phi_1 \left(\frac{z}{z_0}\right)^2$ und die links und rechts daran ansetzenden Stücke $z \leqq -z_0$ und $z_0 \leqq z$ der z-Axe bei gleichem Flächeninhalt über der z-Axe angenähert ersetzt, so folgt

$$\tfrac{1}{2}\overline{H} = \frac{8}{5}\frac{\sqrt{2\pi k(p_0 - p_1)}}{c^2},$$

während zugleich $2z_0 = \frac{15}{16}\frac{\frac{1}{2}\overline{H}}{p_0 - p_1}$ ungefähr als diejenige Dicke der Übergangsschicht aufzufassen wäre, innerhalb deren die inhomogenen Verhältnisse hervortreten.

In einer jüngsten Arbeit sucht *Bakker*[82]) durch seine Theorie die Beobachtungen von *Reinold* und *Rücker*[83]) zu erklären, welche fanden, dass Seifenlamellen an den dünnsten Stellen, die durch ein diskontinuierliches Auftreten von schwarzen Flecken gekennzeichnet sind, eine Dicke von rund 10^{-6} cm haben und unmittelbar daneben plötzlich auf eine Dicke von rund $5 \cdot 10^{-6}$ cm ansteigen.

Bakker berechnet daselbst die Konstante k

für Wasser $k = 7{,}53 \cdot 10^{23}$ bei $T = 325^0$,
für Äther $k = 1{,}54 \cdot 10^{23}$ bei $T = 125^0$.

18. Entropie und Massendichten einer Trennungsfläche. Wenn zwei aneinander grenzende Flüssigkeiten A und B sich im Gleichgewicht, auch in thermischer und chemischer Hinsicht, befinden und sie auch schon in sehr geringer Entfernung von der Trennungsfläche homogen erscheinen, wird doch eine jede in der unmittelbaren Nachbarschaft der Grenze durch den Einfluss der anderen verändert sein. *Gibbs*[84]) hat einen Ansatz entwickelt, um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, ohne irgend eine Hypothese bezüglich molekularer Anziehungskräfte zu machen. Die inhomogene Übergangsschicht zwischen A und B ist erfahrungsgemäss von äusserst geringer Dicke. Man wähle irgend einen Punkt in dieser Schicht und lege eine Fläche durch ihn und alle anderen Punkte in der Schicht, welche hinsichtlich der unmittelbar angrenzenden Materie entsprechend liegen; diese Fläche heisse *Teilungsfläche.* Die Wahl der Fläche ist noch einigermassen willkürlich; man wird annehmen können, dass man sie beliebig aus einer Schar sehr nahe gelegener Parallelflächen, welche die

82) *G. Bakker,* Zeitschr. f. phys. Chemie 51 (1905), p. 344.

83) Proc. Roy. Soc. 26 (1878), p. 334; Phil. Trans. 172 (1882), p. 447; Phil. Trans. 174 (1884), p. 645; Ann. Phys. Chem. 44 (1891), p. 778.

84) *Gibbs,* Equilibrium of heterogeneous substances, p. 380.

ganze Schicht ausfüllen, herausgreifen kann. Die in A, B und in der Übergangsschicht in Betracht kommenden Stoffverbindungen mögen sich aus den Stoffen $a, b, \ldots$ als *unabhängigen* Bestandteilen aufbauen lassen. Für das ganze aus A, B und der Übergangsschicht bestehende Gebilde sei U die gesamte innere Energie, S die gesamte Entropie und seien $M_a, M_b, \ldots$ die gesamten Massen von $a, b, \ldots$. Wir bezeichnen mit V', V'' die Volumina von A und B, gerechnet bis zur Teilungsfläche, mit F den Flächeninhalt der Teilungsfläche. Weiter seien $\mathfrak{u}', \mathfrak{s}', \varrho_a', \varrho_b', \ldots$ die räumlichen Dichten der Energie, Entropie bez. diejenigen der Bestandteile $a, b, \ldots$ im Raume von A dort, wo A homogen erscheint, und $\mathfrak{u}'', \mathfrak{s}'', \varrho_a'', \varrho_b'', \ldots$ die entsprechenden Dichten für B, wo B homogen erscheint. Die Quotienten aus den Differenzen

$$U - V'\mathfrak{u}' - V''\mathfrak{u}'', \quad S - V'\mathfrak{s}' - V''\mathfrak{s}'', \quad M_a - V'\varrho_a' - V''\varrho_a'', \ldots$$

durch den Flächeninhalt F endlich schreiben wir $\mathfrak{u}, \mathfrak{s}, \omega_a, \omega_b, \ldots$; diese Quotienten heissen die *Flächendichten der Energie, Entropie und der Massenbestandteile* für die Teilungsfläche zwischen A und B.

Es wird angenommen, dass $\mathfrak{u}'$ eine Funktion der Argumente $\mathfrak{s}', \varrho_a', \varrho_b', \ldots$, desgleichen $\mathfrak{u}''$ eine Funktion der Argumente $\mathfrak{s}'', \varrho_a'', \varrho_b'', \ldots$ ist, und nunmehr die weitere Annahme eingeführt, dass auch $\mathfrak{u}$ nur eine Funktion der Argumente $\mathfrak{s}, \omega_a, \omega_b, \ldots$ ist (vgl. hierzu die am Anfange von Nr. **5** berührte allgemeine Auffassung der räumlichen Energiedichte), und es wird daraufhin die Charakterisierung des Gleichgewichtszustandes durch das thermodynamische Prinzip geleistet, dass U ein Minimum bei konstanten Werten von S, M_a, $M_b, \ldots$ ist. Dieser Ansatz, soweit er die homogenen Massen betrifft, ist bereits im Artikel *Bryan* V 3 Nr. **26** zur Sprache gekommen. Hier soll es sich nur darum handeln, die besonderen Konsequenzen, welche aus der neuen Annahme einer Übergangsschicht fliessen, zu verfolgen.

Entwickelt man das vollständige Differential

$$d\mathfrak{u} = T d\mathfrak{s} + \mu_a d\omega_a + \mu_b d\omega_b + \cdots, \tag{39}$$

so ist T die Temperatur und $\mu_a, \mu_b, \ldots$ heissen die *Potentiale* für die Bestandteile der Übergangsschicht. Zum Gleichgewicht ist erforderlich, dass die Temperatur dieselbe wie in den angrenzenden homogenen Massen ist, weiter dass für jeden Bestandteil der Schicht, der auch in einer angrenzenden homogenen Masse vorkommt, das Potential das gleiche wie dort ist. Kommt ein Bestandteil nur in der Schicht vor, so ist für ihn dagegen die Flächendichte in der Schicht von vornherein angewiesen.

Aus (39) folgt

$$d(F\mathrm{u}) = Td(F\mathrm{s}) + \sigma dF + \mu_a d(F\omega_a) + \mu_b d(F\omega_b) + \cdots,$$

indem

$$\sigma = \mathrm{u} - T\mathrm{s} - \mu_a\omega_a - \mu_b\omega_b - \cdots \tag{40}$$

gesetzt wird; σ ist nunmehr als die *Oberflächenspannung* in der Teilungsfläche anzusprechen, und es entsteht

$$d\sigma = -\mathrm{s}dT - \omega_a d\mu_a - \omega_b d\mu_b - \cdots. \tag{41}$$

Eine Beziehung, welche u als Funktion von $\mathrm{s}, \omega_a, \omega_b, \ldots$ oder σ als Funktion von $\omega_a, \omega_b, \ldots$ gibt, wird als *Fundamentalgleichung* für die Teilungsfläche bezeichnet.

Analog hat man in der homogenen Masse A:

$$\begin{aligned} d(V'\mathrm{u}') &= Td(V'\mathrm{s}') - p'dV' + \mu_a d(V'\varrho_a') + \mu_b d(V'\varrho_b') + \cdots, \\ -p' &= \mathrm{u}' - T\mathrm{s}' - \mu_a\varrho_a' - \mu_b\varrho_b' - \cdots, \end{aligned} \tag{42}$$

(und zwar mit den nämlichen Werten von T und von $\mu_a, \mu_b, \ldots$, soweit die betreffenden Bestandteile in A wirklich vorkommen), und die entsprechenden Beziehungen in der homogenen Masse B; dabei bedeuten dann p' und p'' den hydrostatischen Druck in A bzw. in B. Für die Gestalt der Teilungsfläche folgt, wie (10) gewonnen wurde:

$$p' - p'' = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{43}$$

Von der Schwere ist einstweilen abgesehen. Die Dichten $\mathrm{u}, \mathrm{s}, \omega_a, \omega_b, \ldots$ sind im allgemeinen noch abhängig von der Wahl der Teilungsfläche in der Schicht; im Falle einer ebenen Teilungsfläche ist jedoch der Wert σ von dieser Wahl unabhängig, wie sich leicht auf Grund von (43) ergibt.

Sind die unabhängigen Bestandteile $a, b, \ldots$ derart fixiert, dass nicht $\varrho_a' < 0$ sein kann und wird die homogene Phase A nur in Bezug auf ϱ_a' bei konstant gehaltenen $T, p', \varrho_b', \ldots$ abgeändert, so spricht das Verhalten der idealen Gase und verdünnten Lösungen dafür, dass $\varrho_a' \frac{d\mu_a}{d\varrho_a'}$ mit nach Null abnehmendem ϱ_a' einem bestimmten (und aus Stabilitätsrücksichten notwendig) positiven Grenzwerte zustrebt, dass mithin für sehr kleine Werte ϱ_a' das Potential μ_a wesentlich durch einen Ausdruck $K_a \log \varrho_a'$ dargestellt werden kann, worin K_a eine positive Funktion von $T, p', \varrho_b', \ldots$ bedeutet[85]). Die Gesamtmenge von a ist

$$M_a = V'\varrho_a' + V''\varrho_a'' + F\omega_a;$$

85) *Gibbs,* l. c. p. 194.

wenn nun weder M_a noch ϱ_a', ϱ_a'' negativ sein können, so kann bei kleinen Werten der räumlichen Dichten ϱ_a', ϱ_a'' die Flächendichte ω_a beliebig grosse positive, aber nur kleine negative Werte haben. Die Relation (41) zeigt nunmehr auf Grund der eben gemachten Ausführungen, dass eine geringe Beimengung eines Stoffes die zwischen zwei Medien bestehende Oberflächenspannung sehr stark vermindern, aber nicht sie beträchtlich vermehren kann. Ganz frisch gebildete Oberflächen lassen in der Regel eine Änderung der Oberflächenspannung nicht erkennen, insofern die Herstellung der statischen Oberflächendichte Zeit beansprucht[86]).

Bringt man auf eine reine Wasseroberfläche kleine Kampherstückchen, so löst sich der Kampher an den Berührungsstellen mit dem Wasser und wird dort die Oberflächenspannung herabgesetzt. Die Kampherpartikelchen geraten in lebhafte Bewegung dadurch, dass diese Änderung der Oberflächenspannung an verschiedenen Stellen in verschiedenem Masse geschieht[87]). Lord *Rayleigh*[88]) fand, dass die Bewegung des Kamphers erlischt, wenn die Wasseroberfläche durch eine Ölschicht, gleichgültig welcher Art, soweit verunreinigt wird, bis die Spannung eben auf den Betrag sinkt, den sie für Wasser, das mit Kampher gesättigt ist, erlangt, nämlich bis auf 53 erg/cm^2, d. i. 72% des Wertes 74 für reines Wasser. Diesen „Kampherpunkt" bringt bei Olivenöl eine Schicht von ungefähr 2×10^{-7} cm Dicke hervor. Lord *Rayleigh*[89]) hat den Einfluss noch geringerer Verunreinigungen des Wassers auf die Oberflächenspannung gemessen und fand, dass der Abfall der Spannung erst bei einer Ölschicht von etwa 1×10^{-7} cm mehr diskontinuierlich beginnt und nach Überschreitung des Kampherpunktes wieder träger wird.

Der Ansatz (39) gibt *Gibbs* insbesondere Gelegenheit zu mannigfachen Ausführungen über das Verhalten von Flüssigkeitshäuten.

Dieselben Prinzipien bringt *Gibbs* auch auf die Trennungsflächen einer Flüssigkeit gegen einen festen amorphen oder kristallinischen Körper in Anwendung. Bei Kristallen würde die Spannung σ an den begrenzenden Flächen noch eine Funktion der Stellung der Flächen im Kristall sein, und die Gestalt sehr kleiner, im Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung stehender Kristalle würde

86) *A. Dupré,* Théorie mécanique de la chaleur, Paris 1869, p. 377; Lord *Rayleigh,* Proc. Roy. Soc. 47 (1890), p. 281 (Sc. papers 3, p. 341).

87) *Van der Mensbrugghe,* Mém. couronnés de l'acad. de Belg. 34 (1869).

88) Lord *Rayleigh,* Phil. Mag. 30 (1890) (Sc. papers 3, p. 383).

89) Lord *Rayleigh,* Proc. Roy. Soc. 47 (1890), p. 364 (Sc. papers 3, p. 347); *A. Pockels,* Nature 43 (1891), p. 437; 48 (1893), p. 153.

wesentlich durch die Bedingung bestimmt sein, dass die Summe $\Sigma\sigma F$ der Oberflächenenergien aller einzelnen Flächen ein Minimum in bezug auf das vorliegende Volumen ist.

Bei Rücksichtnahme auf die Schwere modifiziert sich infolge des Ansatzes (41) die frühere Bedingung (43) für die Gestalt der Trennungsfläche zu den Gleichungen:

$$p' - p'' = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + g\omega\cos(nz), \quad \frac{d\sigma}{dz} = g\omega,$$

wobei n die nach B hin gerichtete Normale, $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ die mittlere Krümmung nach B hin und $\omega = \omega_a + \omega_b + \cdots$ die totale Massendichtigkeit an der variablen Stelle der Teilungsfläche bedeutet.

Die thermischen Beziehungen, zu denen der Ansatz (41) hinführt, waren bereits zuvor von *W. Thomson*[90]) durch Betrachtung geeigneter Kreisprozesse gewonnen worden. Um ein Beispiel zu geben, befinde sich eine ebene flüssige Lamelle A in gesättigtem Dampfe B. Die Teilungsfläche sei auf jeder Seite der Lamelle derart gelegt, dass die Oberflächendichte des einzigen vorhandenen Bestandteiles a Null wird, dann folgt aus (41): $d\sigma = -\mathrm{s}dT$. Wird die Lamelle auseinander gezogen und leitet man den Vorgang isothermisch und ohne Kondensation, also bei festbleibendem Gesamtvolumen, so ist für die Einheit entstandener Fläche die zuzuführende Wärmemenge

$$Q = T\mathrm{s} = -T\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{d\sigma}{d\log T}.$$

Leitet man dagegen den Vorgang adiabatisch und bei konstantem äusseren Druck p, so gehört zu p als Druck des gesättigten Dampfes eine festbleibende Verdampfungstemperatur T, und um diese aufrecht zu erhalten, muss sich für die Einheit entstandener Fläche eine Menge δ_a Dampf kondensieren, deren Betrag sich durch die Bedingung der Wärmezufuhr Null:

$$\mathrm{s} - \delta_a(\mathrm{s}'' - \mathrm{s}') = 0$$

ergibt. Dem entspricht eine Volumzunahme δ_a/ϱ_a' der Flüssigkeit und eine Volumabnahme δ_a/ϱ_a'' des Dampfes und ist danach zur Erhaltung des Druckes von aussen her für die Einheit entstandener Oberfläche die Arbeit

$$W = p\mathrm{s}\left[\frac{1}{\mathrm{s}'' - \mathrm{s}'}\left(\frac{1}{\varrho_a''} - \frac{1}{\varrho_a'}\right)\right]$$

zu leisten. Der hier in eckige Klammer gesetzte Ausdruck folgt aus

90) *W. Thomson,* Proc. Roy. Soc. 9 (1858), p. 255 oder Phil. Mag. (4) 17 (1859), p. 61; *van der Mensbrugghe,* Bull. de l'Acad. de Bruxelles 51 (1876), p. 769, 52 (1876), p. 21; *P. Duhem,* Ann. de l'éc. norm. sup. (3) 2 (1885), p. 207.

der Abhängigkeit zwischen Temperatur und Druck des gesättigten Dampfes als der Differentialquotient dT/dp (vgl. Artikel *Bryan* V 3 Gl. (138)) und es entsteht demnach

$$W = -p\frac{d\sigma}{dT}\frac{dT}{dp} = -\frac{d\sigma}{d\log p}.$$

Das Produkt aus σ in die $\frac{2}{3}$-te Potenz des Molekularvolumens M_v der Flüssigkeit (d. i. des Volumens einer Menge M Grammen, wenn M das Molekulargewicht bezeichnet), nennt *Ostwald molekulare Oberflächenenergie* der Flüssigkeit. Der Differentialquotient $-d(M_v^{\frac{2}{3}}\sigma)/dT$, (man könnte ihn *molekulare Oberflächenentropie* nennen), liegt für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten nahe am Werte 2,1 erg/cm² grad[91]). Dieses merkwürdige, von *Eötvös*[92]) und von *Ramsay* und *Shields*[93]) experimentell festgestellte Gesetz (siehe darüber den Artikel *Kamerlingh Onnes* V 10) bietet eine Methode dar, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten auf Grund von Kapillarkonstanten zu ermitteln.

Zu denjenigen Kapillaritätserscheinungen, deren Theorie sich auf den *Gibbs*'schen Ansatz (41) basieren lässt, gehört endlich die Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer flüssigen Metallelektrode gegen einen Elektrolyten von der elektromotorischen Kraft ihrer Polarisation[94]).

---

91) Für Wasser, das hier zu den Ausnahmen gehört, liegt die molekulare Oberflächenentropie zwischen 0,9 und 1,2; danach ist für eine Wasserlamelle die oben besprochene latente Ausdehnungswärme nahezu gleich der halben zu ihrer Bildung gegen die Oberflächenspannung aufzuwendenden Arbeit ($Q = \frac{1}{2}\sigma$).

92) *Eötvös*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 452.

93) *Ramsay* und *Shields*, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1893), p. 433.

94) Für die Theorien in diesem experimentell reich durchforschten Kapitel der Elektrokapillarität vgl. *F. Krüger*, Gött. Nachr. 1904, p. 33; Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik 2 (1904).

(Abgeschlossen im Herbst 1906.)