

## 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\_0371

**LOG Titel:** II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand.

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

der Berührungsfläche (für bestimmte  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ , bzw.  $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ ) an der  $\mathfrak{F}, \alpha, \beta$ -Fläche auf der  $\mathfrak{F}$ -Achse, so sind die  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Linien<sup>71)</sup> im  $\mathfrak{F}^{(III)}$ ,  $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Diagramm und die  $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linien<sup>71)</sup> im  $\mathfrak{F}^{(III)}$ ,  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Diagramm Linien, welche für koexistirende Phasen einen Doppelpunkt aufweisen, und die man Gibbs'sche *Doppelpunktskurven* nennen kann (Beispiel das  $\mathfrak{F}_{pT}, p$ -Diagramm Fig. 28); die Doppelpunkte reihen sich zu doppelpunktigen Grenzlinien  $\mathfrak{F}^{(III)} = f(\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha)$  oder  $\mathfrak{F}^{(III)} = f(\partial\mathfrak{F}/\partial\beta)$  aneinander<sup>133)</sup>.

## II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand<sup>134)</sup>.

### a) Die Hauptzustandsgleichung von van der Waals, Historisches und Allgemeines.

15. Untersuchungen über die Eigenschaften von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten vor Andrews und van der Waals. Die Unterscheidung des gasförmigen und des tropfbar flüssigen Zustandes als zweier, obgleich durch das Pascal'sche Gesetz vereinter, dennoch wesentlich verschiedener, Aggregatzustände entstammt der Zeit, als der Unterschied zwischen den durch Druck wenig kompressibelen und durch Wärme wenig ausdehbaren Flüssigkeiten und ihren gasigen Dämpfen, besonders aber zwischen ersteren und den Gasen, für welche die nach Boyle<sup>135)</sup> und Charles<sup>136)</sup>

133) Dies entspricht der Eigenschaft, dass die  $\mathfrak{F}^{(III)}, \partial\mathfrak{F}/\partial\alpha, \partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ - und die  $\mathfrak{F}, \alpha, \beta$ -Fläche polarreziprok sind, sodass einer zweifachen Berührungsfläche in der einen ein Doppelpunkt in der anderen entspricht (Nr. 59b).

Die heterogenen Blätter von  $\mathfrak{F}^{(III)}, \partial\mathfrak{F}/\partial\alpha, \partial\mathfrak{F}/\partial\beta$  fallen zusammen zu Schnittlinien von den homogenen.

Der Spinodalen in  $\mathfrak{F}, \alpha, \beta$  entspricht eine Kehrkante in  $\mathfrak{F}^{(III)}, \partial\mathfrak{F}/\partial\alpha, \partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ , einem Faltenpunkt auf der  $\mathfrak{F}$ -Fläche der Endpunkt einer Schnittlinie von zwei Blättern von  $\mathfrak{F}^{(III)}$ , vergl. Nr. 61, einem isophasischen Dreieck in  $\mathfrak{F}$  der Schnittpunkt dreier stabiler Blätter, zugleich von drei Schnittlinien von  $\mathfrak{F}^{(III)}$  (vergl. Nr. 71b und 72a). Beispiel die  $\mathfrak{F}_{pT}, p$ , T-Fläche Nr. 58c, vergl. auch Fig. 29.

134) Wir behandeln bis Nr. 25 nur einkomponentige Stoffe. Auch beschränken wir uns hier auf normale Stoffe (siehe Nr. 85). Für assozierte Stoffe vergl. Nr. 85c.

135) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 64.

136) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 65. *Amontons*, Paris. Mém. de l'Acad. 1699 (éd. Amsterdam 1706) p. 154 und 1702 (éd. Amsterdam 1707), p. 204, sprach schon auf Grund seiner Messungen für Luft den Satz aus, dass die Druckzunahme durch „denselben Wärmegrad“ bei konstantem Volumen unabhängig ist vom Anfangsvolumen, aber proportional mit dem Anfangsdruck. *J. Dalton*, Manchester memoirs, vol. 5, part 2 (London 1802), p. 595; Gilb. Ann. Phys. 12 (1803), p. 310 und *Gay-Lussac*, Ann. de chim. 43 (1802), p. 137; Gilb. Ann. Phys. 12 (1803), p. 257, fanden fast gleichzeitig und unabhängig von einander, dass die verschiedenen Gase sich bei konstantem Volumen alle pro Grad gleich viel ausdehnen. Nach *Gay-Lussac*,

genannten idealen Gasgesetze<sup>137)</sup> aufgestellt waren, ein grundsätzlicher schien. Dieser Gegensatz ist mehr und mehr verwischt durch drei Gruppen hauptsächlich in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts gesammelter experimenteller Ergebnisse.

Zunächst durch die Versuche über die Eigenschaften der Flüssigkeiten, welche unter höherem Druck als dem atmosphärischen zum Sieden gebracht werden. Diese fanden einen vorläufigen Abschluss, als *Cagniard de la Tour*<sup>138)</sup> den nach ihm benannten *Cagniard de la Tour'schen Zustand* kennen lehrte, bei dem die Dichte der stark erhitzten Flüssigkeit (z. B. Äthyläther) bis zu der des gesättigten aber jedenfalls noch gasförmig zu nennenden Dampfes abnimmt und ihr Ausdehnungskoeffizient und ihre Kompressibilität sogar grösser als die eines gewöhnlichen Gases werden.

Weiter durch das *Verflüssigen mittels Druck* von Stoffen, die man vorher nur als Gase kannte, so zuerst des Ammoniaks durch *van Marum*<sup>139)</sup>, dann des Chlors unter dem eigenen Entwickelungsdruck im geschlossenen Gefäss durch *Faraday*<sup>140)</sup> und der Kohlensäure in grossen Mengen nach demselben Prozess durch *Thilorier*<sup>141)</sup>, dann wieder in der zweiten *Faraday'schen Versuchsreihe*<sup>142)</sup> das *Verflüssigen durch Abkühlung* mittels der nunmehr zur Verfügung stehenden festen Kohlensäure von fast allen damals zugänglichen Gasen, sodass nur noch  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $CH_4$  (und Luft) als „permanent“ im Gegensatz zu jenen „koerzibelen“ Gasen sich den vereinten Angriffen von Druck und damals erreichbarer Abkühlung entziehen konnten. Insbesondere war dabei die Beobachtung wichtig, dass verflüssigte Gase unter Umständen grosse Ausdehnbarkeit<sup>143)</sup> und Kompressibilität<sup>143)</sup> sowie den *Cagniard de la Tour'schen Zustand* zeigten<sup>144)</sup>.

---

Ann. de chim. l.c. p. 157 hatte *Charles* schon 15 Jahre früher dieses Gesetz gefunden, aber es nie veröffentlicht.

137) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22.

138) *Cagniard de la Tour*, Ann. chim. phys. 21 (1822), p. 127 u. 178.

139) *M. van Marum*, Description de quelques appareils chimiques nouveaux ou perfectionnés de la Fondation Teylerienne et des expériences faites avec ces appareils. Haarlem, 1798; Gilb. Ann. Phys. 1 (1799), p. 145.

140) *M. Faraday*, London Phil. Trans. 1823, p. 160 u. 189.

141) *Thilorier*, Ann. chim. phys. 60 (1835), p. 427 u. 432.

142) *M. Faraday*, London Phil. Trans. 1845, p. 155. Für die Vorgeschichte dieser Methode vergl. weiter z.B. *W. L. Hardin*, Liquefaction of Gases, Newyork 1899.

143) *J. Natterer*, Wien Sitz.-Ber. 5 (1850), p. 351.

144) Am auffallendsten wird dieser Zustand in jenen an beiden Seiten zugeschmol-

Die dritte Gruppe der oben genannten Ergebnisse betrifft die Abweichungen vom *Boyle-Charles'schen* Gesetz. Insbesondere zeigten die Versuche *Natterer's*<sup>145)</sup>, dass unter einem Druck von 3600 Atm zusammengepresste Gase nur noch sehr wenig kompressibel sind, die genauen Messungen *Regnault's*<sup>146)</sup> bewiesen andererseits, dass die „unvollkommenen“ Gase, also mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs<sup>147)</sup> auch alle „permanenten“ Gase, bei gewöhnlichen Drucken eine grössere Kompressibilität zeigen, als das *Boyle'sche* Gesetz erfordert, und in dieser Beziehung der verdichtbaren Kohlensäure verwandt sind<sup>148)</sup>.

**16. Andrews'  $p$ , V-Diagramm der Isothermen von  $\text{CO}_2$ , kritischer Punkt Liquid-Gas.** *a)* Die drei in voriger Nr. geschilderten Richtungen der Forschung wurden vereint durch die bis auf weite Grenzen von Temperatur und Druck ausgedehnten Messungen von *Andrews* [a, b] an Kohlensäure. Dieselben erlaubten ihm ein einziges, alle die erforschten Erscheinungen umfassendes lichtvolles Diagramm zu konstruiren, welches, wie aus dieser und folgender Nr. hervorgehen wird, für die Aufklärung der Beziehungen von Flüssigkeiten und Gasen eine grosse Bedeutung gehabt hat (vergl. Nr. 6b).

*b)* In dem *Andrews'schen* Diagramm Fig. 13<sup>149)</sup> (siehe auch Fig. 14)

---

zenen gläsernen, mit einer Teilung versehenen Röhren, welche teilweise mit Flüssigkeit oder verflüssigtem Gas gefüllt sind, zur Anschauung gebracht, die öfters (besonders in Frankreich) nach *Natterer*, besser aber nach *Cagniard de la Tour* benannt werden. So weit Ref. bekannt, hat *Natterer* nicht mit solchen Röhren gearbeitet.

145) *J. Natterer*. Ann. Phys. Chem. 62 (1844), p. 132; Wien Sitz.-Ber. 5 (1850), p. 351; 6 (1851), p. 557; 12 (1854), p. 199.

146) *V. Regnault*. Mém. de l'Inst. de France 21 (1847).

147) *Regnault* sagt l. c. Fussn. 146 p. 402 von diesem abnormen Verhalten des Wasserstoffs, vielleicht ironisch über den Begriff »vollkommene Gase« (vergl. *van der Waals*, [a] p. 80): „Si la loi de Mariotte était l'expression mathématique de l'état gazeux parfait, le gaz hydrogène constituerait un fluide élastique plus que parfait“. Zu derselben Klasse gehören die damals nicht bekannten Gase Helium<sup>144)</sup> und Neon.

148) Eine vierte Gruppe, die Versuche von *Kelvin* und *Joule* (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 28 und diesen Art. Nr. 90) — welche zeigen, dass die Energie der Gase mit wachsendem Volumen zunimmt — ist erst von *van der Waals* zur näheren Begründung der Annahme anziehender Kräfte zwischen Gasmolekülen in seiner Theorie der Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes herangezogen.

149) *Th. Andrews* [a] p. 583. Für die Herleitung der Drucke aus den *Andrews'schen* Ablesungen des Luftmanometers vergl. *C. G. Knott*, Nature 78 (1908) p. 262, Edinb. Proc. Roy. Soc. 30 (1909) p. 1 (mit Angabe der *Ostwald's* Klassiker Nr. 132, p. 79 Anmerkung 5 angeführten Korrektion).

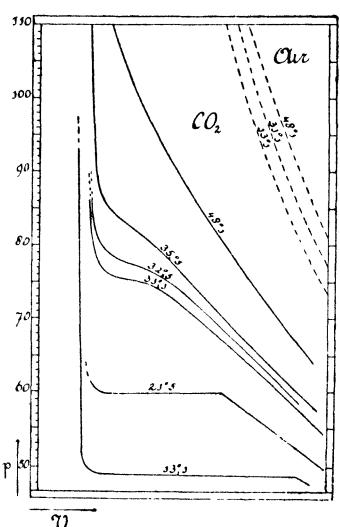


Fig. 13.

der Flüssigkeitsseite aus in den Zustand der mit gesättigtem Dampf koexistirenden (siehe Nr. 7a) *gesättigten Flüssigkeit, a, f* (Fig. 14).

Die Isophase (Nr. 8c), zugleich heterogene Isotherme<sup>84)</sup> und heterogene Isobare (Nr. 8b), welche hier die isotherme Kondensation oder Verdampfung andeutet, z.B.  $f_g$ , ist (Nr. 8d) eine horizontale Gerade<sup>150)</sup>. Jeder Punkt, z.B. s, dieser Linie entspricht (Nr. 8d) je einer Gewichtsmenge der beiden homogen aequilibirten Phasen Flüssigkeit und Dampf bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, die im Verhältnis  $g_s$  zu  $f_s$  (Nr. 8d) auf die beiden Phasen verteilt ist<sup>151)</sup>; der einzelne Punkt stellt

150) Die kleinen Abweichungen im Andrews'schen Diagramm können auf kleine, wirklich konstatierte Beimischungen bei der Kohlensäure zurückgeführt werden.

Wenn ein reiner Stoff mit einer geringen Quantität (Nr. 67e) einer einkomponentigen Beimischung verunreinigt ist, so ist die Isophase ein Zweig einer gleichseitigen Hyperbel (für den Fall, dass die Beimischung bei der Temperatur der Isophase ein Gas ist, bewiesen von Kuenen [c] p. 36), dessen eine Asymptote die Isophase des reinen Stoffes bildet; falls die Beimischung sehr viel flüchtiger oder sehr viel weniger flüchtig ist als die Hauptkomponente, fällt der Mittelpunkt der Hyperbel in den Flüssigkeits- bzw. Dampf-Endpunkt der Isophase des reinen Stoffes, was also im ersten Fall eine Abrundung der Isophase an der Flüssigkeits-, im zweiten an der Dampfseite ergibt (vergl. Nr. 67e). Die Form der Isophase im Andrews'schen Diagramm (Fig. 13) weist also auf eine flüchtige Beimischung (Luft).

151) Vergl. Nr. 7a. Zu bemerken ist, dass diese Phasen nicht in unmittelbarer Berührung koexistiren können, sondern nur vermittelst der Mitwirkung der (unendlich vielen) Schichten in nicht homogen aequilibirten Phasen der Kapillarschicht,

sind für  $\text{CO}_2$  die Isothermen (Nr. 8b) gezogen. Dieselben zeigen bei den höheren Drucken die von Natterer hervorgehobene geringe Kompressibilität stark zusammengedrückter Gase (Nr. 15). Bei den niedrigeren Drucken und den höheren Temperaturen ist die Kompressibilität grösser als den Hyperbeln (in der Fig. gestrichelt) des Boyle-Charles'schen Gesetzes entspricht, aber nur wenig. Bei  $40^\circ\text{C}$  wird diese Abweichung bei mittleren Drucken so gross, dass auch von einer angenäherten Gültigkeit jenes Gesetzes nicht mehr die Rede sein kann. Unter  $31^\circ\text{C}$  enden die Isothermen von der Gasseite aus in den Zustand des *gesättigten Dampfes, b, g* (Fig. 14), von

auf diese Weise den gemeinschaftlichen Druck und die Summe der Volumina dieser beiden Teile in stabil koexistirenden Phasen<sup>152)</sup> dar.

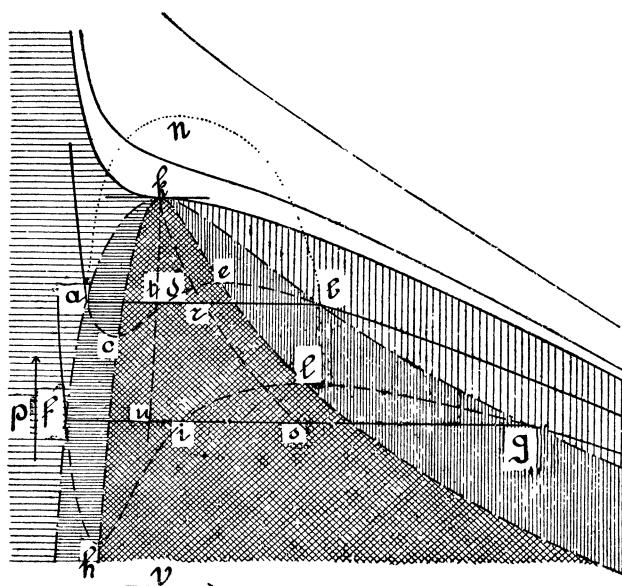


Fig. 14.

welche, wenn die Dicke der Kapillarschicht den molekularen Dimensionen gegenüber gross ist, was freilich nur in der unmittelbaren Nähe des kritischen Zustandes der Fall ist, den Zuständen *a c d e b* (Nr. 17a, vergl. Fussn. 176) entsprechen (vergl. van der Waals [c], vergl. auch Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 17). Auf Grund der statischen Kapillaritätstheorie wurde etwas derartiges vermutet von *J. Thomson* [a] p. 7.

[1] 152) Vergl. Nr. 8d. Die Isopsychren [Mathias, J. de phys. (3) 9 (1900), p. 479, nennt dieselben *Linien konstanten Titers*] verbinden im heterogenen Blatt den Punkt  $k$  mit den Punkten  $r, s$ , welche die Linien  $ab, fg$  in gleichem Verhältnis teilen und einem selben Verhältnis der Mengen beider Phasen im heterogenen Gleichgewicht entsprechen [Raveau, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 461]. Die *Linien konstanter Volumenteilung*  $k\,tu$  vereinen die Punkte  $t, u$ , mit konstantem Verhältnis der Volumina der koexistirenden Phasen [Amagat, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 288]. Die in Fig. 14 gezeichneten  $k\,rs$  und  $k\,tu$  entsprechen beide dem Verhältnis 1 (Amagat l. c. findet diese Linie konstanter Volumenteilung bis  $0,9T_k$  fast geradlinig), berühren einander in  $k$  (Mathias l. c.) und enden, vorausgesetzt, dass die beiden Zweige der Grenzlinie in  $k$  ohne Unstetigkeit der Krümmung in einander übergehen (vergl. Fussn. 155), daselbst unter endlichem Winkel mit der Grenzlinie [vergl. Raveau l. c.; Gl. (156) Nr. 86b gibt für  $dy/dt$  längs  $k\,rs$  oder  $k\,tu$  0,928 bei  $t = 1$ ]. Für jedes andere Verhältnis enden die betreffenden Linien in  $k$  mit horizontaler Tangente. Vergl. auch van der Waals [d] p. 98 u. f., wo der Ort der Minimalvolumina und der Ort der Inflextionspunkte der Isopsychren diskutirt werden.

Die Linien  $g\ k$  und  $f\ k$ , zu welchen<sup>153)</sup> die bei einer Temperatur koexistirenden Zustände  $f, g$  und  $a, b$  sich bei verschiedenen Temperaturen jederseits an einander schliessen, sind der Flüssigkeits- und der Dampfzweig der Grenzlinie<sup>154)</sup> *Liquid-Gas* (Nr. 7a), die sich im Punkte  $k$  begegnen, welcher den *Cagniard de la Tour'schen* Zustand vorstellt<sup>155)</sup>. Die Isotherme hat hier einen Inflexionspunkt (vergl. Nr. 18b) mit einer der  $V$ -Achse parallelen Tangente, es gehört hierzu eine bestimmte Temperatur, die *kritische Temperatur*<sup>156)</sup>  $T_k$ , und ein bestimmter Druck, der *kritische Druck*  $p_k$ . Nach *Andrews* und *van der Waals* definiren diese beiden Grössen einen bestimmten Zustand (vergl. Nr. 24), den man kurzweg den *kritischen* nennt (Nr. 9b). Wenn nötig, wird der jetzt betrachtete Zustand schärfer ange deutet als *kritischer Punkt Liquid-Gas*. Die kritische Temperatur hat noch diese gleich von *Andrews* betonte Bedeutung, dass man unter dieselbe hinabgehen muss, um ein Gas *kondensiren* zu können (vergl. Nr. 20).

c) In Fig. 14 sind zu dem *Andrews'schen* Diagramm noch die von *J. Thomson* [a] gezogenen gestrichelten Linien  $a\ c\ d\ e\ b$  und  $f\ h\ i\ l\ g$  aufgenommen, über welche folgende Nr. näheres bringt. *Thomson* liess dadurch noch deutlicher hervortreten, dass die Isothermen eine einheitliche Schaar von Linien mit der Temperatur als Parameter bilden (vergl. Fussn. 812) und dass die Eigenschaften der Flüssigkeit in die des Gases stetig übergehen.

17. Die Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes. Ableitung der heterogenen Gleichgewichte aus den homogenen. a) Wenn man die Zustände auf einer die Endpunkte  $a, b$  einer heterogenen Isotherme in dem *Andrews'schen* Diagramm (Fig. 14) verbindenden, ganz ausserhalb der Grenzlinie verlaufenden Kurve  $a\ n\ b$  in dem einen oder andern Sinn durchläuft, so wird ein Flüssigkeit zustand  $a$  durch eine Reihe von Zuständen hindurch, welche mit der

153) Wir bedienen uns weiter dieser schematischen Figur, statt der *Andrews'schen*.

154) *Van der Waals* [a] p. 135. *Sättigungskurve* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24).

155) Wir übergehen hier die (teilweise unklaren, teilweise widerrufenen) Vorstellungen von *J. Jamin*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1448; 97 (1883), p. 10; *J. de phys.* (2) 2 (1883), p. 389; *H. Pellan*, *J. de phys.* (3) 1 (1892), p. 225; *R. v. Hirsch*, *Ann. Phys. Chem.* 69 (1899), p. 456, 837, vergl. *Ann. d. Phys.* (4) 1 (1900), p. 655, die eine Änderung des Diagrammes bei  $k$  bedingen würden. Vergl. *J. P. Kuennen* [c] p. 53, 54. Vergl. weiter Nr. 24 und 50.

156) Von *Mendeleeff* [siehe z. B. *Ann. Phys. Chem.* 141 (1870), p. 618] *absolute Siedetemperatur* genannt.

Temperatur sich kontinuirlich deformirenden Isothermen oder Isothermen- teilen angehören, in einen Gaszustand *b* kontinuirlich übergeföhrt oder umgekehrt, während dies entlang der heterogenen Isotherme mit Spaltung in zwei verschiedenen Phasen stattfindet. In diesem Sinne besteht nach *Andrews* Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes<sup>157)</sup><sup>158)</sup>. Tiefer geht die Auffassung von *van der Waals*, welche in der Schrift „die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ [a] niedergelegt ist. In derselben wird die kinetische Theorie des gasförmigen und des flüssigen Aggregatzustandes auf gemeinsamer Grundlage entwickelt. Die Moleküle der Gase und der Flüssigkeiten werden als dieselben (Nr. 23; vergl. auch Nr. 73a), und zwar als vollkommen elastische harte Kugeln betrachtet; für die Anziehungen, welche mit den Zusammenstößen der raumerfüllenden Moleküle die Abweichungen vom *Boyle-Charles'schen* Gesetz im Gaszustand und bei der Verflüssigung bewirken, werden keine andere Kräfte herangezogen als die, welche schon in der Kapillaritätstheorie (vergl. Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 13) angenommen werden müssen. Es ergibt sich (Nr. 18) eine kontinuirliche Folge von mit der Natur des Stoffes verträglichen Gleichgewichtszuständen, durch welche hindurch die Flüssigkeit bei gleich bleibender Temperatur in Gas übergeföhrt werden kann. Diese vereinen den Flüssigkeits- und den Dampfzweig einer Isotherme wie in der Zeichnung von *J. Thomson* [a] durch ein Kurvenstück *a c d e b* (Fig. 14), welches also durch die Theorie von *van der Waals* die von *J. Thomson* (vergl. Fussn. 151) vermutete physikalische Bedeutung erlangt<sup>159)</sup>.

157) Einwände gegen diese Auffassung sind nicht gemacht worden (vergl. Nr. 23).

158) Während für die Grenzlinie die Unterscheidung zwischen Gas- oder Dampfzustand einerseits und Flüssigkeitzustand anderseits bei niedrigen Temperaturen durch ihre spezifischen Eigenschaften (Nr. 15), bei höheren Temperaturen durch das Prinzip der Kontinuität der Phase längs der Grenzlinie [*Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), *Keesom* ibid. Suppl. Nr. 18b (1907)] (vergl. Nr. 7a), nach welchem eine Änderung im Charakter der Phase auf einem kontinuirlichen Zweig einer Grenzlinie nur in einem kritischen Punkte stattfinden kann, festliegt, so muss man, wenn man dieselbe Unterscheidung auch für nicht einer Grenzlinie angehörende Zustände durchführen will (vergl. dagegen *Kuenen* [b] p. 67), diese durch eine kontinuirliche Reihe von homogenen stabilen Zuständen hindurch, bei der eine Änderung des Aggregatzustandes nicht anzunehmen ist, in erstere Zustände überzuführen suchen. Für einkomponentige Stoffe führt am zweckmässigsten isothermische Expansion oder Kompression zum Ziel, vergl. Fussn. 162. Für binäre Gemische siehe *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* l. c. (vergl. Fussn. 763).

159) Nach *G. Bakker*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 413, ist der Teil *cde* Ort der Minima der Kurven, die für verschiedene Krümmungen der Kapillarschicht das

Die durch letzteres Kurvenstück angegebenen Zustände sind nur teilweise stabil. Die Zustände  $a-c$  und  $e-b$  sind metastabil (vergl. Nr. 2a) <sup>160)</sup>. Was die labilen Zustände zwischen  $c$  und  $e$  betrifft, sowie alle andern nicht experimentell realisirten Zustände auf dem *homogenen Zweig der theoretischen Isotherme a c d e b*, der die metastabilen und labilen Zustände umfasst, siehe Fussn. 151.

b) Zur Zeit, als *van der Waals* den Zweig  $a c d e b$  nach Nr. 18a zeichnete, war es noch nicht bekannt, dass dieser zu der Geraden  $a b$  in einfacher Beziehung steht. Wir können hier aber vorgreifen, um gleich allgemein anzugeben, wie die Beziehung der heterogenen zu den homogenen Gleichgewichtszuständen abgeleitet wird.

Wendet man die Gleichung  $\left(\int\right) dQ = 0$  und also  $\left(\int\right) p dV = 0$  des isothermischen Kreisprozesses (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8, 12) an auf den aus dem heterogenen und dem homogenen Zweig einer Isotherme gebildeten Zyklus, so ergibt sich die Gleichheit der Flächenräume  $a c d = d e b$ , also

$$\int_{v_{\text{liq}}}^{v_{\text{vap}}} p \, dV + p_{\text{koex}} (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}) = 0. \quad (5)$$

Die zu jeder Temperatur gehörende heterogene Isotherme kann nach diesem *Maxwell'schen Kriterium* <sup>161)</sup> in die Isotherme hinein gezeichnet

Mittel von den Drucken in der Kapillarschicht senkrecht und parallel derselben <sup>176)</sup> längs einer die beiden koexistirenden homogenen Phasen verbindenden Linie als Funktion von  $v$  darstellen.

160) Vergl. Nr. 60. In der Tat sind Teile der Zweige  $ac$  und  $be$  verwirklicht:  $ac$  beim schon längst bekannten *Siedeverzug*, z. B. *L. Dufour*, Paris C. R. 53 (1861), p. 846, der in einem Oel-Chloroformgemisch schwebende Wassertropfen bei Atmosphärendruck bis  $178^\circ\text{C}$  erhitzten konnte. Dieser Siedeverzug kann bei isothermischer Druckvermindlung so weit gehen, dass, wie beim Haften von Quecksilber an der Spitze eines gut ausgekochten Barometers (vergl. Fussn. 797) und wohl am meisten ausgeprägt in den Versuchen von *Donny* [Ann. chim. phys. (3) 16 (1846), p. 167], und denen von *M. Berthelot* [Ann. chim. phys. (3) 30 (1850), p. 232], *Worthington* [London Phil. Trans. 183 (1893), p. 355], vergl. auch *J. Meyer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 743, der *Druck negativ* wird (für die höchste Temperatur, bei der noch negativer Druck auftreten kann, berechnete *van der Waals* [a] p. 109:  $27/_{82} \text{ Tk}$ ). Der Teil  $be$  ist, wie schon *van der Waals* [a] p. 98 bemerkte, verwirklicht im Dampfraum über einer konvexen Flüssigkeitsschicht und mehr ausgedehnt im von *J. Thomson* [a] vermuteten und von *Coulier* [J. pharm. chim. (4) 22 (1875), p. 165 und 254] zuerst bei adiabatischer Expansion eines von Staub und Ionen (Nr. 88b) freien gesättigten Dampfes (vergl. Nr. 88c) beobachteten *übersättigten Dampfe*.

161) *J. C. Maxwell*. Nature 11 (1875), p. 357. Derselbe Satz wurde von *R. Clau-*

werden, was  $p_{\text{koex}}$ ,  $v_{\text{vap}}$  und  $v_{\text{liq}}$  bestimmt. In Nr. 61 wird bewiesen, dass diesen Werten ein stabiles Gleichgewicht der koexistirenden Phasen unter dem *Koexistenzdruck*,  $p_{\text{koex}}$ , der *Maximalspannkraft* der gesättigten Dämpfe, entspricht.

c) Das mit den Kurvenstücken *a c d e b* ergänzte Andrews'sche Diagramm Fig. 14 besteht aus zwei übereinander liegenden Blättern (Nr. 7a). Dieselben hängen längs *f a k b g* zusammen; das eine Blatt, welches zu dem homogenen Gebiet gehört und in jedem Punkt einer homogenen Ausbreitung der Gewichtsmenge entspricht, wird durch *h c k e l*, die Stabilitätslinie (Nr. 7a), in das homogen stabile und das homogen labile Gebiet geteilt, das erstere wiederum durch die Grenzlinie (Nr. 7a) in das absolut stabile und das homogen metastabile Gebiet<sup>162)</sup>. Das zweite, dem heterogenen Gebiet entsprechende Blatt wird nach der Seite der höheren Temperaturen von der Grenzlinie begrenzt.

Nicht dargestellt ist, wie das Diagramm nach Aussen einerseits durch die Existenzgrenze des Stoffes, andererseits durch den festen Aggregatzustand (vergl. Abschn. V) begrenzt wird.

**18. Die Hauptzustandsgleichung von van der Waals.** a) Sämtliche denkbaren homogenen fluiden Gleichgewichtszustände anzugeben, bezweckt die von van der Waals [a] auf Grund seiner kinetischen Theorie aufgestellte Zustandsgleichung

$$\left( p + \frac{a_w}{v^2} \right) (v - b_w) = R_w T. \quad (6)$$

Dieselbe enthält, neben der Grösse  $R_w$  aus der kinetischen Theorie der vollkommenen Gase (vergl. weiter unten)<sup>174)</sup> <sup>163)</sup>, zwei für jeden Stoff individuelle Grössen  $a_w$  und  $b_w$ , die zunächst konstant gesetzt

---

*sius*, Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 337, noch einmal abgeleitet. Eine Ableitung auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen (vergl. Nr. 46) gab M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205.

162) Fussn. 158 entsprechend kann man definiren: Die Isotherme der kritischen Temperatur begrenzt das *Gasgebiet* nach der Seite der kleineren Temperaturen, weiter mit dem Flüssigkeitszweig der Stabilitätslinie das *Flüssigkeitsgebiet*, mit dem Dampfzweig derselben das *Dampfgebiet*. Die zwei metastabilen Gebiete entsprechen der *überhitzten Flüssigkeit* und dem *unterkühlten* oder übersättigten Dampf (siehe Fussn. 160). Jenseits (vergl. Nr. 16b) der Grenzlinie liegt das Gebiet der *ungesättigten Dämpfe* und der *komprimirten Flüssigkeiten*. Vergl. die verschieden schraffirten Teile der Fig. 14. Für die Definition von Thiesen, ZS. compr. u. fl. Gase 1 (1897), p. 86, und die Unterscheidung von O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 474, siehe Kamerlingh Onnes und Keesom, I. c. Fussn. 158. Die Definition Boltzmann's [b] p. 45 umfasst nicht die metastabilen Zustände. Für Tumlirz siehe Fussn. 688.

wurden<sup>163)</sup>. Zur Kennzeichnung dieser wichtigen Größen<sup>164)</sup> sei angeführt, dass *van der Waals* seine Gleichung ableitet (vergl. Nr. 17a), indem er das Virialgesetz<sup>165)</sup> anwendet auf das in stationärer Wärmebewegung befindliche System der Moleküle. Das Virial der Stosskräfte, welche vom Druck herröhren, ist  $\frac{3}{2} p v$ . Zur Berechnung des Virials der inneren Anziehungskräfte<sup>166)</sup> werden diese ersetzt durch einen auf die Oberfläche<sup>167)</sup> wirkenden Molekulardruck<sup>168)</sup>, den *van der Waals'schen Kohäsionsdruck*<sup>169)</sup>  $K_w$ , der berechnet wird, indem man die anziehenden Massen der Moleküle nach *Laplace* als ein homogenes Kontinuum durch das Volumen  $v$  verbreitet denkt. Derselbe ergibt sich dann als proportional dem Dichtigkeitsquadrat, und es wird  $K_w = \frac{a_w}{v^2}$  gesetzt (vergl. Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 16).

Wenn die Moleküle materielle Punkte wären, so wäre das Virial dieser beiden Drücke zusammen einfach der gesamten lebendigen Kraft derselben  $\frac{3}{2} R_w T$  (siehe unten) gleichzusetzen. Der Faktor  $\frac{v}{v - b_w}$  wurde von *van der Waals* als Korrektionsfaktor der lebendigen Kraft eingeführt, um die Raumerfüllung der von *van der Waals* als harte

163) Für eine allgemeinere Auffassung vergl. c.

164) Zahlenwerte nach Gl. (9) berechnet siehe *Kohnstamm, Landolt-Börnstein physik. chem. Tabellen* (1905), p. 187. Vergl. auch Nr. 88c. Gl. (9) gibt zur Berechnung von  $b_{WN}$  [Gl. (7)] aus  $p_k$  und  $T_k$  eine Gleichung dritten Grades: *M. Altschul, ZS. physik. Chem.* 11 (1893), p. 577, *Ph. A. Guye* und *L. Friderich, Arch. d. sc. phys. et. natur.* (4) 9 (1900), p. 505. Letztere geben zur bequemeren Rechnung auch eine Näherungsformel. Eine andere wird unter Heranziehung einer geometrischen Konstruktion abgeleitet von *E. Haentzschel, Ann. d. Phys.* (4) 16 (1905), p. 565. *J. P. Kuenen, Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 189, hebt aber die auch von *G. van Rij, Diss. Amsterdam* 1908, p. 39, benutzte einfache Methode nachfolgender Approximationen als schnell zum Ziel führend hervor.

165) *R. Clausius, Ann. Phys. Chem.* 141 (1870), p. 124 (vergl. Enc. IV 1, Art. *Voss*, Nr. 48 und IV 2, Art. *Timerding*, Nr. 28).

166) *Boltzmann* [b] p. 2: *Waals'sche Kohäsionskräfte*.

167) Betrachtung einer Kapillarschicht von endlicher Dicke brachte *van der Waals* [c] nicht zu einer Änderung in dieser Annahme. Bei dieser ist eine als Grenze einer Phase (Nr. 1a) aufzufassende Schnittfläche durch die Substanz durch eine vollkommen harte elastische anziehungslose Wand ersetzt gedacht.

168) Die Grösse  $K$  von *Laplace, Méc. Cél. t. 4, 1844*, p. 389. Werte für Wasser und Äther nach *van der Waals* [a] p. 175 siehe Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 16. Vergl. Fussn. 169.

169) Bevor man im Stande sein wird aus Versuchen über die Zugfestigkeit von Flüssigkeiten [*Donny, Berthelot, Worthington* l.c. Fussn. 160; *H. von Helmholtz, Berlin Verh. Physik. Ges.* 6 (1887), p. 16; *Leduc* und *Sacerdote, J. de phys.* (4) 1 (1902), p. 364] mehr als einen Wert den der Kohäsionsdruck übersteigen muss abzuleiten (*G. van der Mensbrugghe, Bull. Classe des Sc. Acad. Roy. de Belg.* 1907, p. 1020), ist eine nähere Untersuchung der Bedingungen, unter welchen das metastabile Gleichgewicht bestehen bleiben kann, nötig.

vollkommen elastische Kugeln gedachten (vergl. Nr. 5a) Moleküle und den Einfluss der hierdurch bedingten Stöße in Rechnung zu ziehen<sup>170</sup>). Derselbe wurde von *van der Waals* bei Ersetzung (vergl. oben) der Attraktionskräfte durch den Kohäsionsdruck aus bei geringen Dichten gültigen Betrachtungen über die Weglänge gewonnen und auf alle (vergl. aber Nr. 30b) Dichten extrapoliert (Nr. 5a), später, zuerst von *Lorentz* (näheres Nr. 40) einer konsequenten Durchführung des Virialgesetzes mehr entsprechend auch aus dem Virial der Stosskräfte bei den Stößen der Moleküle unter sich, aber ebenfalls nur für kleine Dichten, abgeleitet<sup>171</sup>;  $b_w$  erscheint in beiden Fällen als das 4 fache der Raumerfüllung der Moleküle (im *Avogadro*'schen Zustand, Nr. 39a, siehe Nr. 40) und wird von *van der Waals* *Kernvolumen*<sup>172</sup> genannt<sup>173</sup>).

170) Ein Vorläufer der *van der Waals*'schen Gleichung ist die von *Hirn*, Théorie Mécanique de la Chaleur, Paris 1865 t. 1:  $(v - \psi)(p + Kw) = c(1 + at)$ , insofern dieselbe beabsichtigt auch Flüssigkeitzzustände darzustellen, und das „Volumen der Atome“  $\psi$  und den „inneren Druck“ (vergl. Fussn. 178 und Nr. 45a)  $Kw$  berücksichtigt. Dieselbe ist aber nicht kinetisch abgeleitet und da  $Kw$  nicht analytisch dargestellt ist, kann aus dieser Gleichung der kritische Zustand [vergl. Gl. (9)] nicht deduzirt werden.

171) Eine andere Ableitung siehe *Boltzmann* [b] p. 8; aus der statistischen Mechanik Nr. 46b und c. Bei der Berechnung von *van der Waals*, Arch. Néerl. 12 (1877), p. 200, [a] p. 45 u. f., wird zur Berechnung von Mittelwerten die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Geschwindigkeiten der Moleküle betrachtet. Die explizite Durchrechnung derselben ist aber für das Resultat nicht nötig. Erst wenn man die Auffassung des Kohäsionsdrucks fallen lässt, wird man mit Notwendigkeit auf das Gebiet der statistischen Mechanik geführt, vergl. Nr. 46a.

172) Von *Dupré*, Théorie mécanique de la chaleur, Paris 1869, wurde eine Zustandsgleichung für Gase aufgestellt  $p(v + \beta) = C\left(\frac{1}{a} + t\right)$ . Aus leicht ersichtlichem Grunde nannte *Dupré*  $\beta$  das *Kovolumen*. Später ist besonders von französischen Autoren dieser Name auf die *van der Waals*'sche Grösse  $b_w$  übertragen. Für letztere ist der Name Kernvolumen mehr zu empfehlen; Kovolumen könnte man die Differenz von Kernvolumen und Limitvolumen (Nr. 48) nennen (*Traube*, vergl. Fussn. 498, 868, nennt  $v - b_w$  das molekulare Kovolumen; für die Bedeutung in der Ballistik vergl. Enc. IV 18, Art. *Cranz*, Nr. 8c).

173) Es war *van der Waals* [a] p. 118 durch Verbindung des von ihm gefundenen Wertes für  $b_w$  und der von *Maxwell* aus Reibungsversuchen abgeleiteten mittleren Weglänge möglich, die früheren Schätzungen durch eine Berechnung der Anzahl,  $N$ , der im Grammmolekül enthaltenen Moleküle, die wir nach *Perrin* (vergl. unten) die *Avogadro*'sche Zahl nennen werden (vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 20), zu ersetzen. Die Übereinstimmung der auf diesem, mit den auf anderen sehr verschiedenen Wegen [vergl. den zusammenfassenden Bericht von *E. Rutherford*, Brit. Ass. Rep. 1909; Physik. ZS. 10 (1909), p. 762] gefundenen Werte für jene Zahl hat schliesslich eine wertvolle quantitative Befestigung unserer Anschauungen über die molekulare Struktur der Materie und die molekulare Wärmebewegung gebracht (vergl. Fussn. 583 und 518). Letztere wird durch die *Brown*'sche Bewegung [wie besonders durch die Untersuchungen von *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 549; (4) 19 (1906), p. 371, *M. v. Smoluchowski*, Ann. d. Phys. (4)

$R_w$  ist dadurch definiert, dass  $\frac{3}{2} R_w T$  die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle darstellt, welche *van der Waals*, entsprechend seiner Annahme unveränderlicher Moleküle, in allen Zuständen bei derselben Temperatur gleich setzt<sup>174)</sup>.

In der Form Gl. (6) der thermischen Zustandsgleichung ist die Volumeneinheit nicht spezifiziert. *Van der Waals* legte seiner Darstellung das Normalvolumen (Einh.  $b$ ) als Einheit zu Grunde. Es ist dann, bei der *van der Waals*'schen Annahme unveränderlicher Moleküle,  $R_{WN}$  eine von den konstant vorausgesetzten  $a_{WN}$  und  $b_{WN}$  durch

$$R_{WN} T = (1 + a_{WN}) (1 - b_{WN}) (1 + \alpha_a t) \quad (7)$$

abhängige Konstante<sup>175).</sup>

Gl. (6) und (7) vereint führen zur Form, in der *van der Waals* seine Zustandsgleichung gab und die wir seiner historischen Bedeutung wegen hier in den *van der Waals*'schen Bezeichnungen wiedergeben wollen:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = (1 + a) (1 - b) (1 + \alpha t).$$

21 (1906), p. 756, J. Perrin, Ann. chim. phys. (8) 18 (1909), p. 5, Physik, ZS. 11 (1910), p. 461, gezeigt wurde] in grossen Zügen in vergrössertem Maassstabe sichtbar gemacht. Perrin fand, Paris C. R. 152 (1911), p. 1380, aus der Untersuchung derselben  $N = 6,85 \cdot 10^{28}$ . Die Zahl der in  $1 \text{ cm}^3$  im theoretischen Normalzustand<sup>28)</sup> enthaltenen Moleküle, die *Loschmidt'sche Zahl* (vergl. Enc. V 23, Art. Wien, Nr. 12), ist dann  $3,06 \cdot 10^{19}$ .

174) Die Annahme der Gleichheit der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle bei verschiedenen Dichten (und in dem flüssigen sowie in dem gasförmigen Zustand) und ihrer Proportionalität mit der Temperatur wurde von *van der Waals* in Übereinstimmung mit seiner oben angeführten Voraussetzung getroffen, nach der das Innere der Flüssigkeit sich nicht unterscheidet von dem eines Gases mit attraktionslosen Molekülen unter einem Druck gleich der Summe des äusseren Druckes und des Kohäsionsdruckes. Was die Proportionalität der lebendigen Kraft mit der Temperatur betrifft, so gab er der Annahme, dass dieselbe für die fortschreitende Bewegung gilt, den Vorzug vor derjenigen, nach welcher sie für die gesamte lebendige Kraft gelten würde (vergl. Nr. 46 und 57).

Solange  $R_w$  als konstant betrachtet wird (vergl. Fussn. 163), ist sie mit  $R$ , der Gaskonstante (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 22, diesen Art. „Bezeichnungen“, den Zahlenwert Fussn. 23) identisch, und zwar ist nach der kinetischen Theorie der vollkommenen Gase  $R_M T$  gleich der Zahl  $N$  (Fussn. 173) multipliziert mit  $\frac{4}{3}$  der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der Temperatur  $T$ . Wird  $R_M/N = k_p$  gesetzt, so ist also  $k_p T$  gleich  $\frac{4}{3}$  der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der Temperatur  $T$ . Mit  $N$  nach Perrin<sup>178)</sup> und  $R_M$  nach Fussn. 23 ist  $k_p = 1,21 \cdot 10^{-16}$  [Erg/1°K] (vergl. Fussn. 518).

175) Stellt man die *van der Waals*'sche Gleichung unter Beibehaltung der Kelvinsskala (Einh.  $c$ ) für andere Einheiten auf so findet man dementsprechend andere Werte für  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$ . Misst man das Volumen  $v$  in dem theoretischen Normalvolumen (Einh.  $b$ ) und den Druck in Atmosphären, so werden z.B.  $a_{w\Theta}$ ,  $b_{w\Theta}$  und  $R_{w\Theta}$  (vergl. Fussn. 23):

$$a_{w\Theta} = \frac{a_{WN}}{(1+a_{WN})^2 (1-b_{WN})^2}, \quad b_{w\Theta} = \frac{b_{WN}}{(1+a_{WN})(1-b_{WN})}, \quad R_{w\Theta} = \frac{1}{T_0^\circ \text{C}}.$$

Schreibt man die Gleichung in der Form

$$p = \frac{R_w T}{v - b_w} - \frac{a_w}{v^2}, \text{ oder } p = P - K_w, \text{ mit } P = \frac{R_w T}{v - b_w}, \quad (8)$$

so zeigt sich der Druck <sup>176)</sup> als Differenz des *kinetischen Druckes* <sup>177)</sup>,  $P$ , und des Kohäsionsdruckes <sup>178)</sup>.

b) Für Werte des Parameters  $T < T_k$  (kritische Temperatur) hat die Gleichung dritten Grades nach  $v$  drei reelle Wurzeln entsprechend den stabilen Flüssigkeit- und Dampfzuständen  $a$  und  $b$  (Fig. 14) und dem labilen Zustand  $d$  (Fig. 14), für  $T > T_k$  nur eine.

Den kritischen Zustand bestimmte *van der Waals* mittels der Bedingung, dass die drei Wurzeln gleich werden. Dies gibt <sup>179)</sup>

$$\left. \begin{aligned} &\text{für } a_w, b_w, R_w \text{ konstant} \\ p_k = \frac{1}{27} \frac{a_w}{b_w^2}, \quad v_k = 3b_w, \quad R_w T_k = \frac{8}{27} \frac{a_w}{b_w}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

176) Bei nicht homogener Stoffverteilung, wie in der Kapillarschicht, ist der Druck, der vom Stoff an der einen Seite einer kleinen ebenen Fläche auf den Stoff an der anderen Seite ausgeübt wird, abhängig von der Dichteänderung senkrecht zu dieser Fläche, und also auch von der Orientirung derselben [Hulshof, Diss. Amsterdam (Delft) 1900, *van der Waals* [d] p. 250, vergl. L. S. Ornstein, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1908; vergl. weiter Fuchs, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 814 und verschiedene Arbeiten von Bakker, zusammengefasst in G. Bakker, Théorie de la Couche Capillaire Plane des Corps Purs, Paris 1914]. Der von Gl. (8) gelieferte Druck ist (Nr. 3a) der Druck, der bei homogener Stoffverteilung dem Volumen  $v$  bei der Temperatur  $T$  entspricht.

177) H. A. Lorentz, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 39. *Van der Waals* [e] Jan. 1895, p. 212 verwendet für dieses Glied nach Bakker [ZS. physik. Chem. 13 (1894), p. 146] den Namen *thermischer Druck* (vergl. Enc. V 9, Art. Minkowski Nr. 17, wo dieser Name Verwendung findet; Ref. ziehen aber, vergl. auch *van der Waals* [d] p. 221, den Namen *kinetischer Druck* vor).

178) Binnendruck von Ostwald [a] p. 673, I. Traube Fussn. 868, innere Druck von Boltzmann [b] (vergl. Fussn. 170 und Nr. 45a). Der *Binnendruck* oder *innere Druck* von Tamman [ZS. physik. Chem. Bd. 14—21; Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg und Leipzig, 1907; Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, p. 22] ist die Summe von Kohäsionsdruck und äusserem Druck, also gleich dem kinetischen Druck. Es ist wohl nicht zulässig, die Änderung, welche die Lösung eines bestimmten Stoffes in die Eigenschaften des Lösungsmittels hervorruft, ganz einer Änderung dieses Binnendruckes, also des Kohäsionsdruckes, zuzuschreiben, solange nicht nachgewiesen ist, dass dieselbe Änderung dieses Druckes für die Erklärung der Änderungen sämtlicher Eigenschaften genügt [vergl. L. H. Siertsema, Leiden Comm. Nr. 38 (1897)], was angesichts der Änderung des Kernvolumens, welche durch die Mischung bedingt sein wird (Nr. 25a), wohl nicht wahrscheinlich ist [vergl. auch Lussana, Nuov. Cim. (4) 2 (1895), p. 233, zitiert nach Beibl. 20, p. 345; Winther, ZS. physik. Chem. 60 (1907), p. 595].

Der Begriff des inneren Druckes bei de Heen [z.B. Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 27 (1894), p. 885] scheint Ref. zu unbestimmt, um darauf näher einzugehen.

179) J. D. *van der Waals* [a] p. 100.

Es ist die Erfüllung dieser Bedingung ein besonderer Fall von der Erfüllung der allgemeinen, dass im kritischen Zustand die Isotherme im  $p$ ,  $V$ -Diagramm einen Inflexionspunkt mit einer der  $V$ -Achse parallelen Tangente hat<sup>180)</sup>:

$$\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]_{T_k v_k} = 0, \quad \left[ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T \right]_{T_k v_k} = 0, \quad (10)$$

welche aus der Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes und der Existenz eines kritischen Punktes unabhängig von der spezielleren Form der Zustandsgleichung folgt. Gl. (9) folgt aus Gl. (6) mit Gl. (10).

c) Wie in Abschn. II ausführlich gezeigt wird, entspricht die Gl. (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  den Erfahrungstatsachen nicht ganz<sup>181)</sup>. Bei einer allgemeineren Auffassung werden dementsprechend  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  zu Funktionen von  $v$  und  $T$  abgeändert, die im extremen Fall des nahezu glasigen Zustandes (vergl. Nr. 47b und Fussn. 945) vielleicht sehr kompliziert sind und ganz abgeänderte Werte annehmen. Wir haben mit Rücksicht auf diese allgemeinere Auffassung Gl. (6) die *van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung* genannt. Mit den Gleichungen, die  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  als Funktionen von  $v$  und  $T$  bestimmen (zuerst Nr. 30, vergl. weiter Abschn. II d), zu welchen für die Nähe des kritischen Punktes noch eine spezielle Gleichung (Nr. 50) zuzufügen ist, bildet sie dann zusammen die thermische Zustandsgleichung (Nr. 3a).

19. Ableitung bekannter und Vorhersagung unbekannter Eigenschaften der Stoffe aus der *van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung*. Das Studium von sämtlichen thermischen und aus thermischen ableitbaren kalorischen Eigenschaften (Nr. 3a, vergl. Fussn. 56) eines Stoffes im fluiden Zustand, die vorher unvermittelt da standen, hat, als dieselben von der *van der Waals'schen* Gleichung (6) zusammengefasst wurden, eine neue Grundlage bekommen, auf welcher es sich schnell entwickelt hat (vergl. auch Nr. 22b). Wäre Gl. (6) streng richtig mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , so würde man aus einer Gruppe von thermischen Eigenschaften in einem Gebiet (von Volumen und Temperatur) sämtliche Eigenschaften derselben Art in jedem andern

180) Die Bedingungen (10) sind wohl zuerst von I. D. H. Dickson, Phil. Mag. (5) 10 (1880), p. 40, zur Bestimmung des kritischen Punktes angewandt. Kurz nachher unabhängig von H. Kamerlingh Onnes [a] p. 12.

181) Sehr deutlich tritt dieses bei den Sättigungserscheinungen (z.B. Nr. 88c) hervor. Vergl. Fussn. 185.

## 19. Ableitung bekannter u. Vorhersagung unbek. Eigenschaften d. Stoffe. 675

Gebiet mit Hülfe der Hauptzustandsgleichung deduziren, nachdem man die aus der ersten Gruppe abgeleiteten Werte von  $a_w$  und  $b_w$  in die Zustandsgleichung eingeführt, und  $R_w$  Gl. (7) entlehnt hat<sup>170</sup>).

Besonders glücklich<sup>182</sup>) ist es für die Entwicklung der Theorie gewesen, dass *van der Waals*, als er für CO<sub>2</sub> aus *Regnault's* Beobachtungen über die Spannungskoeffizienten und über die Abweichungen vom *Boyle'schen* Gesetz, welche Beobachtungen später als nicht richtig erkannt sind,  $a_w$  und  $b_w$  und mit Hülfe dieser (nach Nr. 18b) die kritischen Daten  $p_k$ ,  $v_k$ ,  $T_k$  berechnete, letztere mit den von *Andrews* beobachteten in befriedigender Übereinstimmung fand<sup>183</sup>). Ebenso dass er später, als er den kritischen Punkt von Äthylen berechnet hatte, diesen durch die eigene Beobachtung<sup>184</sup>) bestätigt fand.

Es hat sich zwar später herausgestellt, dass es (Nr. 18c) unmöglich ist, Werte von  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  zu finden, die für verschiedene Gebiete von  $v$  und  $T$  zugleich gelten, und dass man nur zu bestimmten Werten dieser Grössen kommen kann, wenn man sie auf einen bestimmten Zustand (und streng genommen dann noch nur auf bestimmte thermodynamische Grössen, vergl. Nr. 38c) bezieht. Man kann also mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  bei einer Rechnung wie die von *van der Waals* günstigenfalls nur eine angenäherte Übereinstimmung mit der Beobachtung erwarten, bei der die Genauigkeit des Resultats von der Wahl der beiden Gebiete des Diagrammes abhängt<sup>185</sup>)<sup>186</sup>). Wenn man aber dement-

182) Dies wird besonders hervorgehoben von *Weinstein*, Thermodynamik und Kinetik der Körper I, Braunschweig 1901, p. 419. Man sehe hierzu auch *van der Waals*, *Boltzmann* Festschrift 1904, p. 309. Vergl. Fussn. 185.

183) *J. D. van der Waals* [a] p. 102.

184) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1880, p. 426. Ein anderes Beispiel guter Übereinstimmung Fussn. 204.

185) Im Falle des Äthylens fand *Kuenen* [c] p. 81, dass  $a_w$  und  $b_w$ , die die Isotherme bei 20° C recht gut darstellen, zu stark abweichenden Werten für die kritische Temperatur und den kritischen Druck führen.

Wenn quantitative Übereinstimmung in grösserer Annäherung erreicht ist, ist dies wohl besondern Umständen zuzuschreiben und ist dieselbe mit denselben  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  in entlegenen Gebieten nicht mehr zu erhalten. Bisweilen sind die quantitativen Abweichungen sehr gross, z. B. *Riecke*, Ann. Phys. Chem. 54 (1895), p. 739. Vergl. übrigens *van der Waals* [e] Juli 1903, p. 86. Über die Notwendigkeit der Änderung von  $R_w$  bei sehr tiefen Temperaturen vergl. Fussn. 945.

Das Gesetz der Änderung von  $a_w$  und  $b_w$  zu suchen wurde schon bald eine besondere Aufgabe für das kryogene Laboratorium in Leiden (vergl. Nr. 21d und Fussn. 49).

186) Gar nicht ist diese Übereinstimmung zu bekommen bei den assozierten Stoffen, vergl. z. B. die Berechnung von *Hall* über  $a_w$  für Alkohol Fussn. 343. Vergl. auch Fussn. 513.

sprechend auch  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  als Funktionen des Zustandes (Nr. 18c) hat auffassen müssen, so ist es aber bei der Verbesserung und Erweiterung der experimentellen Resultate immer deutlicher geworden, dass die Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  für die qualitative Darstellung der Eigenschaften des fluiden Zustandes merkwürdig geeignet ist<sup>187)</sup>. (Vergl. weiter Nr. 22). Quantitativ ist überhaupt bis jetzt nur die Vorhersagung der Eigenschaften eines Stoffes aus denen eines andern möglich. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände (Nr. 26), welches hierzu dient, ist merkwürdigerweise von *van der Waals* auch aus seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  gefunden.

**20. Die Verflüssigung früher permanent genannter Gase.** *a)* Unter der schnell wachsenden Zahl von Tatsachen und Ergebnissen, welche in den Arbeiten von *Andrews* und *van der Waals* (Nr. 16—19) ihren Ausgangspunkt finden, und bei deren Ermittelung die Theorie des letzteren Führerin war, ist die Verflüssigung früher permanent genannter Gase wohl eine der wichtigsten. Sie bildet das Gegenstück zu der mit grosser Anstrengung besonders von *Faraday* in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu Stande gebrachten Verflüssigung der koerziblen Gase (Nr. 15).

Schon *van der Waals*<sup>188)</sup> berechnete aus den Beobachtungen von *Regnault*<sup>146)</sup>, dass es bei der Verflüssigung der Luft darauf ankommen würde, dieselbe unter  $-158^\circ\text{C}$  abzukühlen. Eine vorläufige Bestätigung dieser Ansicht folgte bald. Bei der adiabatischen Abkühlung in Folge plötzlicher Entspannung des stark zusammengedrückten  $\text{O}_2$  (später auch  $\text{N}_2$ ) beobachtete *Cailletet*<sup>189)</sup> vorübergehend Nebelbildung und *Pictet*<sup>190)</sup> sah beim Ausströmen von Sauerstoff, der durch im luftleeren Raum verdampfendes  $\text{CO}_2$ <sup>191)</sup> (vergl. Nr. 15) abgekühlt und stark komprimiert war, in der freien Luft einen Teil des Strahls sich ebenfalls vorübergehend, „*dynamisch*“, verflüssigen<sup>192)</sup>. Die bei der Abkühlung erreichte Temperatur blieb aber unbekannt.

187) Man könnte dies die erste Annäherung nennen. Siehe auch das Urteil *Boltzmann's* [b] p. 13 und 154 und *D. Berthelot's* [a].

188) *J. D. van der Waals* [a] p. 109.

189) *L. Cailletet*, Paris C. R. 85 (1877), p. 1213; ausführlicher Ann. chim. phys. (5) 15 (1878), p. 132.

190) *R. Pictet*, Paris C. R. 85 (1877), p. 1214; ausführlicher Arch. d. sc. phys. et natur. (nouv. pér.) 61 (1878), p. 16.

191) Bei fortwährendem Betrieb mit einer *Kaskade von Zyklen mit Verdampfern*.

192) *M. Berthelot*. Paris C. R. 85 (1877), p. 1271.

*Sarrau*<sup>193)</sup> berechnete später nach den Beobachtungen von *Amagat*<sup>194)</sup> für die kritische Temperatur des Sauerstoffs  $-105^{\circ}$  C. *Wroblewski* und *Olszewski*<sup>195)</sup> bedienten sich, um tiefere Temperaturen als diese zu erreichen, des von *Cailletet*<sup>196)</sup> als kräftiges Abkühlungsmittel eingeführten flüssigen Äthylens (Siedepunkt  $-104^{\circ}$  C) und erreichten bei Verdampfung desselben im Luftleeren Temperaturen unter (vergl. Nr. 16b) der kritischen von O<sub>2</sub> ( $-119^{\circ}$  C), sodann auch von N<sub>2</sub> ( $-146^{\circ}$  C), sodass es endlich gelang, diese Gase und die Luft (sowie CH<sub>4</sub>, CO, NO) „statisch“ längere Zeit als Flüssigkeit in dem dickwandigen gläsernen Gefäß, in welchem dieselben verflüssigt waren, zu erhalten.

b) Die Verwendung der soeben genannten verflüssigten Gase, in freie Gefässe übergegossen, zu wissenschaftlichen Untersuchungen zwischen  $-164^{\circ}$  C und  $-217^{\circ}$  C (vergl. Nr. 21), wurde in verschiedener Weise von *Olszewski*<sup>197)</sup>, von *Dewar*<sup>198)</sup> bei Aufbewahrung des in grossen Mengen verflüssigten Gases in seinen *adiabatischen Behältern*, den für das Experimentiren bei tiefen Temperaturen sehr wichtigen, doppelwandigen, im evakuierten Hohlraum *versilberten Vakuumgläsern*<sup>199)</sup>, und von *Kamerlingh Onnes*<sup>200)</sup> verfolgt.

c) Es hatte sich bald ergeben, dass die statische Verflüssigung

193) *E. Sarrau*. Paris C. R. 94 (1882), p. 639.

194) *E. H. Amagat*. Paris C. R. 91 (1880), p. 842. Diese gehören zu den ersten in der Beobachtungsreihe, durch welche *Amagat* (besonders [a]) die Versuche *Regnault's*<sup>146)</sup> und *Natterer's*<sup>148)</sup> ergänzt und wiederholt hat, und welche die Grundlage für die meisten Rechnungen über die Zustandsgleichung im Gebiet starker Kompressionen bilden.

195) *S. Wroblewski* und *K. Olszewski*. Paris C. R. 96 (1883), p. 1140.

196) *L. Cailletet*. Paris C. R. 94 (1882), p. 1224.

197) Bei möglichster Ausnutzung eines einmal hergestellten Versuchsquantums. *K. Olszewski*. Krakau Anz. Juni 1890, p. 176.

198) *J. Dewar*. Notices Roy. Inst. of Great Britain 14 (1893), p. 1.

199) Siehe betreffend Vakuumgläser auch *Weinhold*, Physik. Demonstrationen, Leipzig 1881, p. 479, und *d'Arsonval*, Paris C. R. 126 (1898), p. 1688.

200) Bei Einrichtung (vergl. Fussn. 221) eines (ohne Hülfe von Vakuumgläsern) permanenten Bades mittels fortwährender Wiederverflüssigung des Verdampfenden im kontinuirlichen Kaskadeprozess von Zyklen mit *regenerativen* Verdampfern, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 14 (1894). Die Leidener Kaskade gab, so weit sie damals ausgeführt war, die Verfügung über Bäder für das ganze Gebiet von  $-23^{\circ}$  C bis  $-200^{\circ}$  C. Bei derselben wurden schon auch für die spätere Verflüssigung des Heliums in Betracht kommende Fragen betreffs Kompression und Zirkulation in Zyklen unter Beibehaltung vollständiger Reinheit der zu verflüssigenden Gase gelöst.

des Wasserstoffs nicht mit Hülfe von Abkühlung durch Verdampfen der zuerst verflüssigten permanenten Gase (*b*) gelingen würde. Die kritische Temperatur des Wasserstoffs, welche *van der Waals*<sup>188)</sup> schon sehr niedrig geschätzt hatte, konnte nämlich von *Wroblewski*<sup>201)</sup> nach der mit Hülfe tiefer Temperaturen ermittelten Zustandsgleichung (vergl. Nr. 19) auf  $-240^{\circ},4$  C berechnet werden und wurde von *Olszewski*<sup>202)</sup> bei dynamischer (vergl. *a*) Verflüssigung auf  $-234^{\circ},5$  C bestimmt<sup>203)</sup>. Die statische Verflüssigung gelang denn auch erst, als *Dewar*<sup>204)</sup>, nachdem er bei Vorversuchen derselben Art schon eine dynamische Verflüssigung erreicht hatte, eine geeignete *Regeneratorspirale mit Drosselventil* (Nr. 90a) in ein versilbertes Vakuumglas (siehe *b*) einschloss und durch dieselbe den auf hohen Druck gebrachten und von flüssiger Luft vorgekühlten Wasserstoff längere Zeit entspannen liess.

Es war diese Anwendung des *Joule-Kelvin-Effektes* (Nr. 90) auf die Herstellung eines bei fortgesetztem Betrieb zu sehr grossen Werten anwachsenden Temperaturfalles bei einem Gas, welches sich oberhalb seiner kritischen Temperatur befindet, kurz vorher von *Linde*<sup>205)</sup> (vergl. Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 14) erfunden<sup>206)</sup>. Bei hochgespannter Luft von gewöhnlicher Temperatur hatte dieselbe sogar zur Verflüssigung ohne Vorkühlung geführt. Dass dieser Prozess sich auf den mit flüssiger Luft vorgekühlten Wasserstoff nach dem Ähnlichkeits-

201) S. von *Wroblewski*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1321 (der Wasserstoff enthielt 1 % Verunreinigung, wahrscheinlich Luft); neuere Messungen von *J. C. Schalkwijk*, Leiden Comm. Nr. 70 (1901) geben mit der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ :  $T_k = 28^{\circ},5$  [Diss. Amsterdam (Leiden) 1902, p. 119].

202) K. *Olszewski*. Cracovie Bull. Intern. de l'Acad. des Sc. Juni 1895, p. 192; extrapolirend nach einem Platin-Widerstandsthermometer.

203) Später wurde von *Dewar*  $29^{\circ}$  K (B. A. Report 1902, p. 33 gibt  $30^{\circ}$  bis  $32^{\circ}$ , der Sonderabdruck, p. 31 :  $29^{\circ}$ ), von *Olszewski*, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 986,  $-240^{\circ},8$  C nach dem Wasserstoffthermometer (Nr. 82a) gefunden.

204) J. *Dewar*. Proc. Roy. Soc. 63 (Mai 1898), p. 256; ausführlicher Proc. Roy. Instit. of Great Britain, Meeting of Jan. 20, 1899. Für eine Übersicht der Arbeiten *Dewar's* über die Eigenschaften der Stoffe bei tiefen Temperaturen vergl. *Miss Agnes M. Clerke*, Proc. Roy. Instit. of Great Britain, 1901, p. 699, *H. E. Armstrong*, ibid. 1908, p. 354. Vergl. in Beziehung auf Nr. 21e auch Nr. 74.

205) C. *Linde*, Ann. Phys. Chem. (3) 57 (1896), p. 328. Von *Linde* hat hiermit zugleich die, anderseits von *G. Claude* bei Anwendung von Entspannung mit äusserer Arbeitsleistung angebahnte Industrie der Trennung der Luft in ihre Bestandteile mit Hülfe tiefer Temperaturen geschaffen.

206) *Hampson* hat nach demselben Prinzip einen sehr geeigneten Apparat konstruiert. Nature 53 (1896), p. 515.

satz (vergl. Nr. 62) übertragen lassen würde, hatte *Kamerlingh Onnes*<sup>207)</sup> abgeleitet.

Die Errungenschaft *Dewar's* eröffnete (vergl. Fussn. 204) das Gebiet der Temperaturen von 20°,5 K [Siedepunkt<sup>208)</sup>] bis 14° K [Schmelzpunkt des H<sub>2</sub><sup>208)</sup>], also 4 Mal tiefere als mit den vorher bezwungenen permanenten Gasen zu erreichen waren. Mit den „Wasserstofftemperaturen“ fängt das Gebiet der tiefsten Temperaturen an, in welchem sich bei vielen Stoffen und Erscheinungen wichtige Eigentümlichkeiten zeigen (vergl. Nr. 21c). Der Anforderung, andauernd über Bäder von flüssigem Wasserstoff, deren Temperatur bis auf 0,01 Grad konstant bleibt, für Untersuchungen zu verfügen, wird mittels der von *Kamerlingh Onnes* in Anschluss an *b* ausgearbeiteten Methoden genügt<sup>209)</sup>.

*d)* Die Verflüssigung des Heliums schien lange Zeit unerreichbar. Die Versuche von *Dewar*<sup>210)</sup> über plötzliche Expansion von mit gefrierendem Wasserstoff abgekühltem hochgespanntem Helium blieben ohne Erfolg. Er schätzte daher (durch Vergleichung mit Entspannungsversuchen an H<sub>2</sub>) den oberen Wert für die kritische Temperatur des Heliums auf 9° K, [später<sup>211)</sup> den Siedepunkt auf 5 bis 6° K.

207) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896). Derselbe zeigt dort auch die Vorteile der von ihm später (siehe Fussn. 209) angewandten Verdampfung der Luft im Luftleeren.

208) *J. Dewar*, Abstract Opening address B. A. 1902, p. 31; cf. *Travers, Senter* und *Jaquierod*, London Phil. Trans. A 200 (1902), p. 155, *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 95e (1906).

Die Einrichtung zur Verflüssigung des Wasserstoffs betreffend sind noch besonders zu erwähnen die Arbeiten von *Travers* (zusammengefasst in *M. W. Travers, The Experimental Study of Gases*, London 1901, Deutsche Übersetzung von *T. Estreicher*, Braunschweig 1905, *Researches on the Attainment of Very Low Temperatures*. Smithsonian Miscellaneous Collections 46, Washington 1904), und von *Olszewski*, Cracovie Bull. Acad. des Sc. Dez. 1902, p. 619; Mai 1903, p. 241; ZS. kompr. u. fl. Gase 14 (1911), p. 1.

209) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 94 (1906). Die getroffene Einrichtung eines geschlossenen Zyklus für kontinuirlichen Betrieb (vergl. Fussn. 200) mit reinstem Gas (hier H<sub>2</sub>) hat auch bei der Anwendung auf He die Verflüssigung des letzteren ermöglicht.

210) *J. Dewar*, Chem. News 84 (1901), p. 49 = London Proc. Roy. Soc. 68 (1901), p. 360. Die hohen Drucke sind wegen der erforderlichen engeren Röhren eben im Nachteil gewesen (vergl. Nr. 89c).

211) *J. Dewar*, Chem. News 90 (1904), p. 141. Paris C.R. 139 (1904), p. 421. Chem. News 94 (1906), p. 173. Auf Grund von dem Maass in dem die von ihm entdeckte für die Herstellung hochgradiger Vakua jetzt allgemein benutzte Eigenschaft der starken Absorption von Gasen in Kohle, die unterhalb ihrer kritischen Temperatur abgekühlt wird, bei tiefen Temperaturen auch dem Helium zukommt.

*Olszewski* fand aber ebenso wenig wie *Dewar* Verflüssigung bei weitgehender plötzlicher Expansion, obgleich er die erreichten Temperaturen bei seinen letzten Versuchen sogar auf  $1^{\circ},7$  K <sup>212)</sup> schätzt. [Vergl. die Erklärung in Nr. 89c <sup>213)</sup>]. Über den kritischen Zustand war man also ganz im Unsicheren.

*Kamerlingh Onnes* fasste das Problem der Verflüssigung des Heliums an mit einer Bestimmung des kritischen Zustandes durch Messungen über die Isothermen bei möglichst tiefen Temperaturen, und ging dabei mit Hülfe der in c erwähnten Bäder von flüssigem Wasserstoff bis  $-259^{\circ}$  C hinab. Als die Arbeit bis  $-217^{\circ}$  C gekommen war <sup>214)</sup>, entnahm er derselben unter Schätzung der Abweichung, die das Helium vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände zeigen würde (Nr. 38), als Werte für den kritischen Zustand des Heliums  $T_k = 5^{\circ}$  K und  $p_k = 5$  bis 7 Atm, und konstruierte mit diesen Daten auf Grund seines Ähnlichkeitssatzes (Nr. 62b) und seines Wasserstoffzyklus <sup>209)</sup> einen diesen nachgebildeten Zyklus <sup>200)</sup> für Helium, mit welchem ihm die statische Verflüssigung des Gases gelang <sup>215)</sup>, indem eine beschränkte Menge äusserst reinen <sup>216)</sup> Heliums in diesem Zyklus längere Zeit herumgeführt wurde. Das Gas wurde dabei auf 60 Atm komprimiert, bis zum Schmelzpunkt des Wasserstoffs abgekühlt und durch eine in einem *Dewar'schen* Glas eingeschlossene *Linde-Hampson*-Regeneratorspirale mit Drosselventil entspannt <sup>217)</sup>.

Mit flüssigem Helium verfügt man jetzt über Temperaturen von

212) *K. Olszewski*. Krakau Anz. Juni 1896, p. 297, Math. Naturw. Cl. Juli 1905, p. 407, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 994.

213) Versuche mit plötzlicher Expansion (vergl. Fussn. 1083) unter günstigeren Verhältnissen durch *Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 105 (1908) führten zuerst (vergl. Fussn. 763) zu Täuschung, später zu nicht entscheidendem Resultat. Die Stufe der dynamischen Verflüssigung ist bei der Verflüssigung dieses Gases also eigentlich übersprungen.

214) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907).

215) Juli 1908. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 108 (1908).

216) Ohne Anwendung der kontinuirlichen Zyklenmethode (vergl. Fussn. 200 und 209) wäre, bei der Schwierigkeit der Reinigung und damals auch der Beschaffung durch eigene Bereitung, an Erfolg nicht zu denken gewesen.

217) Wenn der kritische Druck des Heliums [2,75 Atm, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 112 (1909); nach einer neueren Bestimmung 2,26 Atm, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 124b (1911)] unterhalb einer Atmosphäre gelegen hätte, so hätte Verflüssigung unter atmosphärischem Druck stattfinden können, ohne dass ein Meniskus gesehen worden wäre (vergl. den horizontal schraffirten Teil von Fig. 14). Erst bei Drucken unterhalb 1 Atm wäre dann dieser aufgetreten.

4° K bis ungefähr 1°,5 K [*Kamerlingh Onnes*<sup>209</sup>) schätzt die tiefste von ihm erhaltene Temperatur auf 1°,15 K]. Dieselben sind ungefähr 10 Mal tiefer als die, welche mit flüssigem Wasserstoff und 40 Mal tiefer als die, welche mit flüssigem Sauerstoff zu erreichen sind.

e) Die Frage, ob die Abweichung des Heliums von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit den normalen Stoffen entsprechenden  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  und vom Gesetz der korrespondirenden Zustände so weit gehen würde, dass die dem Verflüssigungsversuch (d) zu Grunde liegenden Betrachtungen keine Anwendung mehr finden würden, war eine sehr spannende, als zu der bestehenden Unsicherheit (vergl. d und weiter Fussn. 763) über den kritischen Punkt sich die Tatsache fügte, dass bei der Wahl tiefer gelegener Isothermen bis — 217° C sich immer niedriger gelegene  $T_{kHe}$  ergeben hatten (Nr. 38, vergl. Fussn. 399). Wenn auch ein positiver Wert von  $a_w$  schon durch die bis — 217° C fortgesetzten Isothermenbestimmungen festgestellt schien<sup>218</sup>), so blieb es doch möglich, dass derselbe sich bei Benutzung noch tieferer Isothermen immer kleiner ergeben würde, und es brauchte  $T_{kHe}$  nicht viel unter 5° K zu sinken, um an die Grenze des von 14° K aus mit der Methode der Regeneratorspirale Erreichbaren zu kommen und auch den Wert der übrigen Betrachtungen in Frage zu stellen.

Kurz vor dem Verflüssigungsversuch konnte glücklich noch festgestellt werden, dass die Isothermen von — 252° C und — 259° C<sup>219</sup>) nur noch geringe Änderung in der Schätzung von  $T_{kHe}$  brachten und der Versuch also Aussicht bot. Erst die Verflüssigung des Heliums aber bewies, dass die Abweichung desselben von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit den normalen Stoffen entsprechenden  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  innerhalb der Grenzen bleibt, welche für die qualitative Anwendbarkeit der letzteren in dem in Betracht kommenden Gebiet gelten, und dass das Helium wenn auch mit einem sehr kleinen Wert von  $a_w$  in dieser Beziehung sich den anderen Stoffen anschliesst. So konnte die Theorie von *van der Waals* auf diesem Gebiet bis zu Ende Führerin bleiben.

218) Dieses wurde bestätigt als *Dewar* (Juni 1908, Chem. News 98, p. 37) fand, dass der *Joule-Kelvin-Prozess* für He bei Wasserstofftemperaturen Abkühlung ergab. *Van der Waals* [e] Juni 1908, p. 145, wiederholte wenige Tage vor der Verflüssigung für Helium noch seinen früher (vergl. c) in Bezug auf Wasserstoff geäusserten Auspruch: „Stoff wird wohl immer Anziehung zeigen müssen.“

219) Nur noch teilweise publiziert. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102c (1908).

21. Die Bedeutung der tiefen Temperaturen für die Zustandsgleichung. a) Nr. 20 hat schon die Wechselwirkung gezeigt, welche bisher zwischen der schrittweisen Ausdehnung des zugänglichen Gebietes der tiefen Temperaturen und der jedesmal neu gewonnenen Kenntnis über die Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe im fluiden Zustand bestand.

b) Mit Hilfe der tiefen Temperaturen sind alle Flüssigkeiten und Gase, mit nur einer Ausnahme, in den festen Zustand gebracht. Das Helium wurde nämlich bei Verdampfung unter 0,2 mm Druck [bei einer (vergl. Nr. 20d) auf etwa 1°,15 K geschätzten Temperatur] von *Kamerlingh Onnes* noch eine leicht bewegliche Flüssigkeit gefunden. Zunächst schien es selbstverständlich, auf Grund der Analogie (vergl. Nr. 29b) zu schliessen, dass bei noch tieferer Temperatur dasselbe in den festen, wenn auch nur in den glasig-amorphen (Nr. 70) Zustand übergeht. Als aber beim Helium eine Maximumdichte aufgefunden wurde <sup>1009</sup>), ist diese Analogie weniger zwingend geworden.

Sieht man aber vom Helium ab, so hat die Untersuchung bei tiefen Temperaturen gezeigt, dass, der Hypothese, von welcher *Faraday* <sup>140)</sup> <sup>142)</sup> bei seiner Experimentaluntersuchung über die Gase ausging, entsprechend, die Zustandsgleichungen von allen Stoffen (insofern es die Existenzbedingungen erlauben) die den drei Aggregatzuständen entsprechenden Gebiete aufweisen <sup>220)</sup>.

c) Für die Kenntnis der Zustandsgleichung sind auch weiter in erster Reihe Untersuchungen bei tiefen Temperaturen nötig. Die in Nr. 5b hervorgehobene Aneinanderreihung der Stoffe nach den kritischen Temperaturen in Bezug auf die Abweichungen vom Korrespondenzgesetz (Nr. 26) beruht schon auf solche. Dieselbe hat bei dem vergleichenden Studium der Stoffe die Frage nach den Grenzen der Anwendbarkeit des Satzes der mechanischen Ähnlichkeit auf den fluiden und festen Zustand in den Vordergrund gebracht. Die bei höheren reduzierten Temperaturen hervortretende Anwendbarkeit, welche die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes bedingt, wird bei tiefen reduzierten Temperaturen und bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur von Verhältnissen zurückgedrängt (Nr. 34d), deren Kenntnis neue Grundlagen für die Rechnungen über die Zustandsgleichung liefern wird. Besonders würde dies der Fall sein, wenn man dabei (vergl. Nr. 34d) zu einer Auflösung des Anziehungspotentials

220) Von *H. Moissan*, siehe Ann. chim. phys. (8) 8 (1906), p. 145, ist gezeigt, dass die festen Stoffe (soweit sie sich nicht zersetzen) alle in den fluiden Aggregatzustand übergehen.

des Moleküls in ein langsamer und ein schneller abfallendes geführt werden würde, und nur ersteres bei den Temperaturen des flüssigen Heliums übrig bliebe, oder wenn die Kompressibilität der Moleküle durch inneres Gefrieren gewisser Teile verschwinden würde (Aussterben von Schwingungen, Nr. 74c, e, 43d). In einem Wort, es werden Untersuchungen bei tiefen Temperaturen lehren müssen, wie die von dem Korrespondenzgesetz bedingten Eigenschaften in die vom *Nernst'schen Wärmetheorem* in der *Planck'schen Formulirung* (Nr. 74e) zusammengefassten übergehen, und ob dies bei dem Helium vielleicht zum grössten Teil schon im Flüssigkeitszustande stattfindet.

d) Wie überhaupt die Abweichungen der empirischen Zustandsgleichungen für den fluiden Zustand von der *van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung* mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  (Nr. 18c) immer zu der Untersuchung von Stoffen mit der einfachsten Konstitution der Moleküle <sup>221)</sup>, als den Voraussetzungen, aus welchen jene Gleichung abgeleitet ist, am meisten entsprechend, gedrängt haben, bleibt auch jetzt das Bedürfnis, Wasserstoff, Neon und Helium zu untersuchen und dabei bis an die tiefsten Temperaturen hinunterzugehen, ungeschwächt bestehen.

e) Die eben angebahnten Untersuchungen des festen Zustandes bei tiefen Temperaturen haben (Nr. 74) in letzter Zeit eine ganz neue Einsicht in das Wesen desselben geöffnet. Zur Vertiefung dieser Einsicht wird eine vielseitige Fortsetzung jener zur Zeit vorwiegend noch die spezifische Wärme betreffender Arbeiten bei grossen Werten von  $\beta_p v T^{-1}$  (Nr. 74c) für Stoffe mit verschiedenen  $v$  dringend gefordert. Auch zu der Ergründung des fluiden Zustandes wird diese Fortsetzung von Untersuchungen über den festen Zustand beitragen können. Denn nach Nr. 5c ist weiterhin der feste Zustand bei dem Studium der Zustandsgleichung des fluiden Zustandes zu berücksichtigen (Dampfspannung Fussn. 945, Verdampfungswärme Nr. 87c, spezifische Wärme Nr. 88c, 56b). Das Gebiet des festen Zustandes fällt aber für die am besten untersuchten fluiden Stoffe in das nunmehr für genaue Messungen zugänglich gewordene Gebiet der tiefen Temperaturen.

Andrerseits ist für die nach Nr. 5c erwünschten Untersuchungen

---

221) Dieses zu ermöglichen war der Gedanke, der die Ausstattung eines physikalischen Instituts mit *Pictet'schen Zyklen* nötig erscheinen liess (*H. Kamerlingh Onnes*, Antrittsrede Leiden 1882, p. 32) und zur Einrichtung des kryogenen Laboratoriums in Leiden führte <sup>200)</sup>. Die Leitung dieses Instituts wurde weiterhin von den im vorliegenden Artikel entwickelten Ansichten beherrscht, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 14 (1894) und Fussn. 225 und 338.

des festen Zustandes bei Temperaturen nahe an dem absoluten Nullpunkt die Möglichkeit eröffnet. Denn für viele Stoffe dürfte in dem ziemlich leicht<sup>209)</sup> zu benutzenden Schmelzpunkt des Wasserstoffs schon der absolute Nullpunkt praktisch erreicht sein<sup>222)</sup>.

f) Auf eine Eigentümlichkeit der Untersuchungen betreffs der Zustandsgleichung bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur möge hier noch hingewiesen sein. Das zum Experimentiren geeignete Gebiet von reduzierter Temperatur (Nr. 26) oberhalb 1 ist bei diesen Stoffen viel grösser als bei anderen. Und dann ist der kritische Druck dieser Stoffe gewöhnlich auch klein. Es kann also bei denselben ein viel grösseres Gebiet<sup>223)</sup> der reduzierten Zustandsgleichung untersucht werden als bei anderen, was für das Urteil über verschiedene Eigenschaften (vergl. Nr. 44, 36 und Fussn. 370) von grössstem Wert ist<sup>224)</sup><sup>225)</sup>.

Dies alles lässt die nach Nr. 20 mit Hülfe der Zustandsgleichung erschlossenen tiefen Temperaturen nun wieder als ein mächtiges Hülfsmittel für das Studium der Zustandsgleichung erscheinen.

## 22. Die $p$ , $V$ , $T$ -Fläche<sup>226)</sup> für die qualitative Diskussion der

222) Bei optischen Erscheinungen zeigt sich diese Ruhe des Gerüstes der Moleküle bei der Absorption der seltenen Erden mit und ohne Magnetfeld, vergl. J. Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Nr. 103 (1908), und bei der Phosphoreszenz der Uranylverbindungen, H. und J. Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Nr. 110 (1909), sowie der Erdalkaliphosphore, P. Lenard, H. Kamerlingh Onnes und W. E. Pauli, Leiden Comm. Nr. 111 (1909).

223) Für He  $\mu_k = 2,26$  Atm<sup>217)</sup>, 3000 Atm entspricht also 97000 Atm bei CO<sub>2</sub>; für H<sub>2</sub> T<sub>k</sub> = 32° K, 200° C entspricht also 4000° C bei CO<sub>2</sub> (vergl. Fussn. 424).

224) Eine ähnliche Bedeutung wie für das Erreichen hoher Werte der reduzierten Temperatur haben die tiefen Temperaturen für das Studium des Paramagnetismus, wo nach der Theorie von Langevin, Ann. chim. phys. (8) 5 (1905), p. 70, die Erscheinungen bestimmt werden durch  $a_L = \frac{H}{T}$ , wo  $H$  die magnetische Kraft ist, H. Kamerlingh Onnes, Bericht II. Internat. Kältekongress Wien 1910, Bd. 2, p. 1 = [e] Suppl. Nr. 21b.

225) Von der Untersuchung des Wasserstoffs und des Neons ist, weil dieselbe bei tiefen reduzierten Temperaturen ebenfalls im festen Zustand fortgesetzt werden kann, viel zu erwarten, besonders weil eine ausgedehnte Vergleichung mit denen für die „halbpermanenten“ Gase (A, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u.s.w.) möglich sein wird.

Weiteres über die wissenschaftliche Bedeutung der Untersuchungen bei tiefen Temperaturen und über die bei diesen zu unternehmenden Untersuchungen H. Kamerlingh Onnes [e] Suppl. Nr. 9 (1904), sowie spätere Communications und Rapp. 1er Congr. internat. du froid (1908) t. 2, p. 121 = [e] Suppl. Nr. 21a, p. 26.

226) J. Thomson [a], vergl. Andrews, Nature 4 (1871), p. 186, A. Ritter's Temperaturfläche, Ann. Phys. Chem. 2 (1877), p. 273; 4 (1878), p. 550, Volumenfläche

**Eigenschaften des Fluidgebietes. Nahezu invariante Funktionen.**

a) In Nr. 19 haben wir hervorgehoben, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  für die qualitative Diskussion des fluiden Zustandes recht geeignet ist. Dies gibt der mit Hilfe jener Gleichung konstruierten  $p, V, T$ -Fläche einen besonderen Wert.

Die  $p, V, T$ -Fläche für das Fluidgebiet hat zwei Blätter, die sich in der Grenzlinie schneiden. Das heterogene Blatt ist allgemein eine Regelfläche (Nr. 8d). Wenn man die  $p, V, T$ -Fläche nach Gl. (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  konstruiert, so ist augenfällig auch das homogene Blatt eine Regelfläche. In dieser Hinsicht kommt die Vorstellung der Wirklichkeit besonders nahe. Denn obgleich, wie wir in Nr. 42 zeigen werden, die empirische Zustandsfläche diesen Charakter nicht hat, treten die Abweichungen erst hervor, wenn man die Linien gleichen Volumens über ein grosses Temperaturgebiet verfolgt oder von der Krümmung derselben stark beeinflusste Eigenschaften ins Auge fasst. Hierin liegt gewiss einer der Gründe, weshalb die mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  konstruierte Fläche unbeschadet ihrer äusserst einfachen Form den Charakter des fluiden Zustandes für die Beantwortung der Mehrheit der Fragen genügend richtig darstellt.

b) Diese qualitative Geeignetheit beruht weiter auf Folgendem. Durch Konstruktion der Grenzlinie nach dem *Maxwell'schen* Kriterium (Nr. 17b) ergibt sich aus Gl. (6) mit  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  konstant auf graphischem Wege<sup>227)</sup>, teilweise auch durch Rechnung<sup>228)</sup>:

$$D_p = \frac{1}{2} (\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}}) \text{ angenähert} = a_d + b_d T, \quad (11)$$

wo  $a_d$  und  $b_d$  zwei Konstanten für jeden Stoff,

$$\log p_{\text{koex}} \text{ angenähert} = f_w \frac{T - T_k}{T} + \log p_k, \quad (12)$$

wo  $f_w$  eine Konstante für jeden Stoff (welche für verschiedene Stoffe angenähert gleich ist, Nr. 26a und 84),

$$\lambda_i = a_w (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}). \quad (13)$$

Die erste Gleichung ist das Gesetz der *geraden Mittellinie* von Cailletet

von G. Tammann [a] p. 116 (siehe die auch den festen Zustand umfassende Darstellung der Fläche daselbst).

227) H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 66 (1900).

228) J. D. van der Waals [e] Juli 1903, p. 82.

und *Mathias*<sup>229)</sup>, die 'zweite' ist die van der Waals'sche Dampfspannungsformel<sup>230)</sup>, die dritte gibt die Differenz des van der Waals'schen Ausdrucks für die potentielle Energie des Dampf- und des Flüssigkeitszustandes<sup>231)</sup>, von welcher *Bakker* die Übereinstimmung der Form der Gleichung nach (wegen der Konstante vergl. aber Nr. 87d und e) mit Beobachtungen von *Cailletet* und *Mathias* angab<sup>232)</sup>. Alle diese Gleichungen gelten qualitativ auch für die empirische Zustandsgleichung mit grosser Annäherung.

c) Im Lichte der in Nr. 19, 20, 21 geschilderten Erfolge, die mit Hülfe der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung erreicht sind, sowie des über letztere in der vorliegenden Nr. unter *a* und *b* angeführten, bleiben Diskussionen dieser Gleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  für die Einsicht in die Erscheinungen von grossem Wert. Solche Diskussionen finden sich in den angeführten Schriften von *van der Waals* [a] und *Boltzmann* [b], sowie Nr. 63<sup>233)</sup>. Wir behandeln besondere Linien auf der *p*, *V*, *T*-Fläche Nr. 48e und Nr. 64c und besondere Punkte in Nr. 76b und Fussn. 706.

d) Die Grössen  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , welche bei dem tieferen Studium der Zustandsgleichung (vergl. Abschn. IIb und IIc) als Funktionen von *v* und *T* aufgefasst werden, kann man dabei in zweierlei Weise behandeln. Man kann entweder von der denselben in Nr. 18c gegebenen Bedeutung ausgehen. Man kann dieselben aber auch als *nahezu invariante Funktionen* von thermodynamischen Grössen betrachten, die, falls die Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  strenge richtig wäre, auch strenge konstant sein würden. So z. B.  $a_w$  als  $v^2 \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} = - \left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T$  (Nr. 45a),  $b_w$  als  $v - R / \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$  (vergl. Fussn. 174).

Ebenso kann man die in dieser Nr. b eingeführten Grössen  $b_d$ ,  $f_w$  als durch Gl. (11) bzw. (12) bestimmte nahezu invariante Funktionen behandeln<sup>234)</sup>.

229) *L. Cailletet* und *E. Mathias*. *J. de phys.* (2) 5 (1886), p. 549. Vergl. Nr. 85.

230) *J. D. van der Waals* [a] p. 158. Vergl. Nr. 88.

231) *J. D. van der Waals* [a] p. 32, siehe auch *H. Kamerlingh Onnes* [b] p. 11, wo  $\lambda$  gegeben wird.

232) *G. Bakker*. Diss. Amsterdam (Schiedam) 1888. Vergl. Nr. 87.

233) Auch Fussn. 160. Die der *p*, *V*, *T*-Fläche mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  entsprechenden Gibbs'schen Flächen haben für Diskussionen eine ähnliche Bedeutung (Nr. 63).

234) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910, p. 78.

23. Kontinuität oder Identität der fluiden Zustände ? Kehren wir jetzt in dieser und der folgenden Nummer zu den Grundlagen der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung zurück. Man kann sie kennzeichnen, indem man sagt, dass sie auf der Annahme der Identität des gasförmigen und flüssigen Zustandes beruht. *Van der Waals* setzte nämlich bei seiner Ableitung nicht nur eine isothermisch-kontinuirliche Reihe von Gleichgewichtszuständen unter identischen Kräften (Nr. 17a und 18a) voraus, sondern auch, dass die Gasmoleküle bei grösserer Dichte des Stoffes unverändert bleiben und nicht beim Übergehen in den Flüssigkeitszustand alle zu grösseren *Konglomeraten* zusammenfallen, die Moleküle im Gaszustand und im Flüssigkeitszustand also identisch sind. Zum Kern der *van der Waals'schen* Vorstellungen gehört aber die Voraussetzung, dass gar keine Konglomeraten vorkommen, nicht notwendig. Bei Berücksichtigung eventueller Bildung von *komplexen Molekülen* aus einem Teil der einfachen (Änderung von  $R_w$ , vergl. Nr. 18c), welche *van der Waals* in seinen späteren Arbeiten ins Auge gefasst hat<sup>235)</sup>, wird die *van der Waals'sche* Gleichung (entsprechend Nr. 18c) modifizirt, der Charakter der kontinuirlichen Reihe isothermischer Gleichgewichtszustände bleibt aber bestehen, wenn nur die Zahl der Konglomerate (vergl. Nr. 49) bei derselben Temperatur eine kontinuirliche Funktion der Dichte ist (sei es sogar mit imaginären Zwischenzuständen, vergl. Fussn. 811, oder mit solchen, die statistisch, eventuell auf Grund der Anforderungen des Strahlungsgleichgewichtes, eine mit Unmöglichkeit gleichbedeutende Unwahrscheinlichkeit haben). Ebenso steht es mit den Änderungen, welche die Moleküle unter dem kinetischen Druck (vergl. Nr. 43) und bei der gegenseitigen Annäherung erleiden können<sup>236)</sup>. Da dann graduelle Änderungen entweder der Zahl der Konglomerate oder der Moleküle selbst oder beider mit Temperatur und Volumen auch innerhalb des Gaszustandes anzunehmen sind, kann man auch bei dieser erweiterten *van der Waals'schen* Auffassung des gasförmigen und des flüssigen Zustandes noch mit demselben Recht von der Identität der letzteren sprechen als von der Identität des gasförmigen Zustandes an und für sich<sup>237)</sup>.

235) *J. D. van der Waals* [a] p. 179. Vergl. Nr. 49c.

236) Dieselben können, wie *van der Waals* [e] Juni 1903, p. 82, zeigte, Erscheinungen von derselben Art wie das Zusammenfallen von Molekülen hervorbringen.

237) Über Einwände, die sich meist an Betrachtungen über den kritischen Zustand knüpfen, vergl. Fussn. 239.

Die Annahme besonderer *liquidogener* und *gasogener* Moleküle (*de Heen*,

24. Behauptete Unbestimmtheit gewisser fluider Zustände bei gegebenem  $p$  und  $T$ . Dass das Volumen einer gegebenen Gewichtsmenge in homogenem Gleichgewicht bei gegebenem  $p$  und  $T$ , wenn auch mehrdeutig, doch jedenfalls bestimmt ist, ist ein grundsätzlicher Teil der van der Waals'schen Anschauungen. Nach de Heen<sup>238)</sup> wäre dasselbe aber in unmittelbarer Nähe vom kritischen Punkt auch noch — ob vorübergehend ist nicht klar ausgesprochen — abhängig von dem Verhältnis, in dem die Substanz vor der letzten Erwärmung bis über die kritische Temperatur in flüssiger und gasförmiger Phase geteilt war. Ref. scheinen die vorliegenden Untersuchungen<sup>239)</sup> ganz ungenügend, um Zweifel an der Richtigkeit der van der Waals'schen Anschauung zuzulassen. Dass eine gewisse Zeit notwendig ist, bevor sich der von van der Waals gedachte Gleichgewichtszustand in jedem Volumenelement für sich nach irgend einer Änderung einstellt, scheint à priori nicht zu bezweifeln, nur scheint diese Zeitspanne bei reinen und einer chemischen Zersetzung nicht unterliegenden Stoffen kleiner als die, welche notwendig ist, um Druck- und Temperaturgleichgewicht zwischen

---

vergl. Fussn. 238 und Fussn. 563), oder *Liquidonen* und *Gasonen* (*Traube*, vergl. Fussn. 498 und 1065), wird zwar von diesen Forschern notwendig geachtet für die Erklärung verschiedener Verhältnisse (für die experimentellen Grundlagen dieser Theorien vergl. aber Fussn. 239), ist aber nicht zu einer Zustandsgleichung ausgearbeitet. (Vergl. weiter Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 31).

238) P. de Heen. Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 31 (1896), p. 147.

239) Für eine Übersicht derselben siehe E. Mathias [g] p. 19 u. f., Winkelmann's Handbuch der Physik III 2te Aufl. Leipzig 1906, p. 837, J. P. Kuenen [c], G. H. Fabius, Diss. Leiden 1908, wozu noch zu erwähnen F. B. Young, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 793. Die besonders charakteristischen Versuche von Galitzine, von de Heen und von Teichner wurden genügend widerlegt (de Heen gibt dies, Bull. Acad. Roy. de Belg. Classe d. Sc. 1907, p. 859, für reine Stoffe zu) von denen von J. P. Kuenen, Leiden Comm. Nr. 8 (1893), 11 (1894), von H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 68 (1901), und von demselben und G. H. Fabius, Leiden Comm. Nr. 98 (1907), vergl. auch W. H. Keesom [a] p. 50, indem die abnormalen Erscheinungen beim kritischen Punkt Temperaturunterschieden und nicht gleichgewichtsmässiger, erst durch lange dauernde Diffusion [nach Gouy, Paris C. R. 116 (1893), p. 1289, mehrere Tage, vergl. P. Duhem, Paris C. R. 134 (1902), p. 1272] sich ausgleichender Verteilung kleiner Quantitäten Beimischung [für den Einfluss dieser vergl. die Berechnungen von J. E. Verschaffelt, Leiden Comm. Suppl. Nr. 10 (1904), vergl. weiter Nr. 67e] zugeschrieben werden (vergl. Fussn. 572). Auch die von W. P. Bradley, A. W. Browne und C. F. Hale, Phys. Rev. 27 (1908), p. 90, beobachteten Erscheinungen sind hierauf zurückzubringen.

Nach den statistischen Betrachtungen Nr. 46 u. f. ist der Zustand streng genommen von der Molekülzahl abhängig, bei grosser Zahl aber nur äusserst wenig.

den verschiedenen Volumenelementen herzustellen<sup>240)</sup>, so dass sie durch die Beobachtungen nicht festgestellt werden kann.

25. Die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung für binäre Gemische<sup>241)</sup>. a) *Van der Waals*<sup>242)</sup> hat seine Zustandsgleichung erweitert für binäre Gemische. Für solche mit dem molekularen Gehalt  $x$  an der Komponente mit dem Molekulargewicht  $M_a$ , und  $y = 1 - x$  an der Komponente mit dem Molekulargewicht  $M_b$  (Nr. 1c), wird dieselbe<sup>243)</sup>:

$$p = \frac{R_{w\Theta} T}{v_\Theta - b_{w\Theta x}} - \frac{a_{w\Theta x}}{v_\Theta^2} \quad (14)$$

$$\text{mit } a_{w\Theta x} = a_{w\Theta aa} x^2 + 2a_{w\Theta ab} x(1-x) + a_{w\Theta bb} (1-x)^2 \quad (15)$$

und nach *Lorentz*<sup>244)</sup>

$$b_{w\Theta x} = b_{w\Theta aa} x^2 + 2b_{w\Theta ab} x(1-x) + b_{w\Theta bb} (1-x)^2, \quad (16)$$

240) *E. Mathias*, J. de phys. (4) 2 (1903), p. 172, nimmt an, dass eine längere Zeit notwendig ist, um liquidogene in gasogene Moleküle zu dissoziieren. [Vergl. *Ph. Kohnstamm*, J. chim. phys. 3 (1905), p. 694]. Es würde demnach in die Änderung einer Phase eine Reaktionszeit zu konstatieren und Dampf und Flüssigkeit als chemisch verschiedene (vergl. *Nernst* [c] p. 38 und 286) Phasen, wie etwa allotrope Modifikationen, zu betrachten sein. Diese, nach Ansicht von Ref. notwendige, Konsequenz wird nicht gezogen. Von unseren Betrachtungen sind derartige Reaktionen ausgeschlossen.

241) Wir behandeln die Gemische (vergl. Nr. 1c) nur insoweit sie für die Kenntnis der Zustandsgleichung und ihre graphische Behandlung bis jetzt in Betracht gezogen sind (vergl. Nr. 33b, Abschn. IVb und Nr. 75). Weiter sei für ternäre und quaternäre Gemische auf die Arbeiten *Schreinemakers*, ZS. physik. Chemie 22 (1897) u.s.w., *H. W. Bakhuis Roozeboom* [c]; *J. D. van der Waals* [e] Febr.—Juni 1902, p. 544, 665, 862, 88, 224, vergl. auch *B. M. van Dalfsen*, Diss. Amsterdam 1906, verwiesen, für binäre Gemische weiter *J. D. van der Waals* [b] und viele Art. in Amst. Akad. Versl., vergl. auch Rapports congr. internat. de phys. Paris 1900, t. 1, p. 583, *J. P. Kuennen* [b], wohin wir auch für die sämtliche Litteratur verweisen, *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b].

242) *J. D. van der Waals*, Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes, Arch. Néerl. 24 (1890), p. 1. Aufgenommen in *van der Waals* [b].

243) Die Notwendigkeit, das theoretische Normalvolumen als Volumeneinheit zu Grunde zu legen, wurde betont von *J. E. Verschaffelt*<sup>23)</sup>, vergl. auch *J. D. van der Waals* [b] p. 79 und diesen Art. Fussn. 4.

244) *H. A. Lorentz*, Ann. Phys. Chem. 12 (1881), p. 127. *H. Happel*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 95, berechnete für harte kugelförmige Moleküle und *van der Waals'sche* Kräfte (Nr. 30d) den zweiten Stosskoeffizienten  $\phi_{s2x}$  (Nr. 30b, vergl. Nr. 40a); *L. S. Ornstein*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1908, p. 107, kam zu demselben Resultat nach der *Gibbs'schen* Methode (Nr. 46c); dieser Koeffizient wurde aber noch nicht geprüft.

wo die Grössen  $a_{wab}$ ,  $b_{wab}$  sich auf die gegenseitige Wirkung der Moleküle beider Komponenten beziehen<sup>245)</sup>, und  $a_{waa}, \dots b_{wbb}$  die Grössen  $a_w$ ,  $b_w$  für die Komponenten für sich darstellen<sup>246)</sup>. Die Gleichung wurde in erster Reihe zur Ableitung (Nr. 3c) der Koexistenzbedingungen (siehe hierfür Abschn. IVb) aufgestellt. Wir wollen hier nur die von der Gleichung unmittelbar dargestellten homogenen Zustände ins Auge fassen. *Van der Waals* hat dieselben später<sup>247)</sup> einer Untersuchung unterzogen und dabei aus der Zustandsgleichung ein paar Annäherungsgesetze abgeleitet, die er an den Messungen von *Kuenen*, *Verschaffelt* und *Quint*<sup>248)</sup> prüfte. Er leitete aus der Zustandsgleichung in erster Annäherung (Beschränkung in der Entwicklung nach  $v^{-1}$  auf das Glied mit  $\phi_{s1}$  Nr. 80b) ab, dass die Abweichungen vom *Dalton'schen* Gesetze (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22, V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 4):  $p_a \left( \frac{v}{x}, T \right) + p_b \left( \frac{v}{1-x}, T \right) - p_x(v, T)$  (die *Druckkontraktion*, weil die Glieder  $p_a$  und  $p_b$  die Drucke der Komponenten bei den angegebenen Werten von Volumen und Temperatur, die *Partialdrücke*,  $p_x$  den Druck des Gemisches darstellt), denselben Verlauf und dieselbe Grössenordnung haben als die Abweichungen vom *Boyle'schen* Gesetz bei den Komponenten, sodann dass die von *Amagat*<sup>249)</sup> aufgestellte Regel:  $x v_{a\,Tp} + (1-x) v_{b\,Tp} - v_{x\,Tp}$  (die *Volumkontraktion*) = 0, oder die von *van der Waals* selbst aufgestellte:  $p_{x\,v\,T} = x p_{a\,v\,T} + (1-x) p_{b\,v\,T}$  (ein Stoff übt in einem Gemisch denselben Druck aus wie wenn die Moleküle der andern

245) Für harte Kugel wäre  $2b_{w\Theta ab}^{1/2} = b_{w\Theta aa}^{1/2} + b_{w\Theta bb}^{1/2}$ . Für qualitative Rechnungen wurde manchmal  $2b_{w\Theta ab} = b_{w\Theta aa} + b_{w\Theta bb}$ , daher  $b_{w\Theta x} = b_{w\Theta aa} x + b_{w\Theta bb} (1-x)$ , und  $a_{w\Theta ab}^2 = a_{w\Theta aa} \cdot a_{w\Theta bb}$  [B. Galitzine, Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 770, D. Berthelot, Paris C. R. 126 (1898), p. 1703, 1857] gesetzt [vergl. auch J. E. Verschaffelt, Leiden Comm. Suppl. Nr. 11 (1906)]. Diese Beziehungen werden aber von der Erfahrung nicht verifiziert (vergl. J. D. van der Waals, Paris C. R. 126 (1898), p. 1856, und [e] Febr. 1907, p. 696).

246) In den *van der Waals'schen* und diesen direkt sich anschliessenden Arbeiten werden diese Grössen durch  $a_1$  oder  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_2$  oder  $a_{22}$ , bzw.  $b_1$  u.s.w., angegeben. Wir werden weiter abkürzen zu  $a_{waa}$  u.s.w.; ebenso wird  $a_{w\Theta x}$  u. s. w. abgekürzt zu  $a_{wx}$ ,  $b_{wx}$ ,  $R_{wx}$ .

247) J. D. van der Waals [e] Nov., Dez. 1898, März 1899, p. 239, 281, 469, [b] p. 53—89.

248) J. P. Kuenen [a]. J. E. Verschaffelt, Leiden Comm. Nr. 45 (1898), 47 (1899); Diss. Leiden (Dordrecht) 1899. N. Quint Gzn, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1899, p. 57; Diss. Amsterdam 1900. Vergl. J. D. van der Waals [b] p. 53.

249) E. H. Amagat. Paris C. R. 127 (1898), p. 88.  $v_a$  und  $v_b$  beziehen sich auf dieselbe Molekülzahl wie  $v_x$ , also  $v_{x=1} = v_a$ .

Komponente durch eigene Moleküle ersetzt wären), relativ beträchtlich kleinere Abweichungen von dem wirklichen Verhalten wie das *Dalton'sche* Gesetz aufweisen<sup>250).</sup>

b) Der von Gl. (10) bestimmte Punkt  $T_{kx}$ ,  $p_{kx}$ ,  $v_{kx}$  im Isothermen-diagramm für Gemische, der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung<sup>251)</sup> [Nr. 9b, für die Hauptzustandsgleichung mit von  $v$  und  $T$  unabhängigen  $a_{wx}$ ,  $b_{wx}$  und  $R_{wx}$  werden  $T_{kx}$ ,  $p_{kx}$ ,  $v_{kx}$  durch Gl. (9) bestimmt mit  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ <sup>246)</sup> statt  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ ], fällt im Allgemeinen in das instabile Gebiet und hat daher seine direkte experimentelle Bedeutung verloren<sup>252).</sup> Für dessen Bedeutung für das Gesetz korrespondirender Zustände vergl. Nr. 26c.

### b) Van der Waals' Gesetz der korrespondirenden Zustände.

26. Die reduzierte thermische Zustandsgleichung. a) Indem *van der Waals*<sup>253)</sup> in Gl. (6) für einen einkomponentigen Stoff mit den kritischen Grössen  $p_k$ ,  $T_k$ ,  $v_k$  die durch

$$\mathfrak{p} = \frac{p}{p_k}, \quad \mathfrak{t} = \frac{T}{T_k}, \quad \mathfrak{v} = \frac{v}{v_k} \quad (17)$$

definirten<sup>254)</sup>, von den gewählten  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -Einheiten unabhängigen Grössen: *reduzierten Druck*, *reduzierte Temperatur* und *reduziertes Volumen* einführt, erhielt er mit Gl. (9):

$$\left( \mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2} \right) (3 \mathfrak{v} - 1) = 8 \mathfrak{t}. \quad (18)$$

Es ergab sich seine *reduzierte Zustandsgleichung* also als unabhängig von der Natur des betreffenden Stoffes. Wenn man den Druck in Teilen des kritischen Druckes, das Volumen in Teilen des kritischen Volumens und die absolute Temperatur in Teilen der kritischen absoluten Temperatur ausdrückt, so wird nach dieser Ableitung die Zustands-

250) Für die weitere Diskussion vergl. *van der Waals* Fussn. 247. Vergl. auch *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 13 (1906).

251) Kürzer: *isomignischer kritischer Punkt*. Auch wohl *kritischer Punkt für das homogene Gemisch*, von *J. P. Kuenen* [b] p. 75 *einheitlicher kritischer Punkt* genannt.

252) Eine Ausnahme vergl. *van der Waals* [a] p. 116/117. Vergl. Nr. 67b.

253) *J. D. van der Waals*, Onderzoeken omrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-dampf- en vloeistofslijnen u.s.w. Over de coefficienten van uitzetting en van samendrukking u.s.w. Amsterdam Akad. Verh. 1880. Weiter [a] p. 137.

254)  $V$  entspricht in reduzierten Grössen  $\mathfrak{V} = V/v_k$  (vergl. Nr. 64).

*Van der Waals* wird zu dieser folgenreichen Substitution wohl dadurch gekommen sein, dass er die Zustände suchte, für welche die Abweichungen der verschiedenen Stoffe von seiner Zustandsgleichung Gl. (6) zu vergleichen wären, um Gesetzmässigkeiten zu zeigen (vergl. Fussn. 258).

692 V 10. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Die Zustandsgleichung.

gleichung für alle Körper dieselbe. Das den Stoffen Eigentümliche, das „Spezifische“ ist aus der reduzierten Gleichung weggefallen 255).

In ähnlicher Weise wie die reduzierten Werte der Zustandsgrössen  $p$ ,  $v$ ,  $T$  kann man auch den reduzierten Wert irgend einer homogen dimensionirten, einer reduzirbaren, Funktion derselben (oder der Differentiale und Integrale einer solchen Funktion derselben) bestimmen, indem man diese Funktion entweder aus  $p$ ,  $v$ ,  $t$  bildet, oder die aus  $p_k$ ,  $v_k$ ,  $T_k$  gebildete Funktion durch eine gleich dimensionirte Form von  $p_k$ ,  $v_k$ ,  $T_k$  teilt. Für gleiche Werte von  $p$ ,  $v$ ,  $t$  sind auch die reduzierten Werte von reduzirbaren Funktionen dieselben.

Zustände, für welche zwei den Zustand bestimmende reduzierte Grössen (z. B.  $t$  und  $v$ , oder  $t$  und  $p$  wenn die Mehrdeutigkeit bei letzteren durch eine nähere Bestimmung gehoben ist) denselben Wert haben, nennt van der Waals übereinstimmende oder korrespondirende Zustände. Das van der Waals'sche Gesetz der korrespondirenden Zustände sagt aus, dass in korrespondirenden Zuständen verschiedener Stoffe die Werte derselben reduzierten Funktionen der Zustandsgrössen gleich sind. So z. B. bei gleichem  $t$  und  $v$ :  $\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t}$  [reduziertter Spannungskoeffizient 915)],

$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t}$  [reduziertter Ausdehnungskoeffizient 915), vergl. Nr. 86d],

$-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$  (reduzierte Kompressibilität, vergl. Nr. 86f).

So ergibt sich aus dem Maxwell'schen Kriterium in reduzierten Grössen,

$$\int_{v_{\text{liq}}}^{v_{\text{vap}}} p dv + p_{\text{kex}} (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}) = 0, \quad (19)$$

auf Gl. (18) angewendet, dass die reduzierte Dichte des gesättigten Dampfes (vergl. Nr. 86b), die reduzierte Flüssigkeitsdichte (vergl. Nr. 86b) und die reduzierte Dampfspannung (vergl. Nr. 84), und weiter [nach Gl. (138) Enc. V 3, Art. Bryan] die reduzierte Verdampfungswärme  $1 = \frac{\lambda_T}{p_k v_{kT}}$  256)

255) Vergl. Fussn. 270, und J. D. van der Waals [a] p. 137. Vergl. auch das von van der Waals, Deutsche Revue März 1904, Wetenschappelijke Bladen 1904, 2, p. 161, entworfene Bild der verschiedenen Stoffe als verschiedener Individuen eines selben Geschlechts. Ein anderes Bild H. Kamerlingh Onnes [e] Suppl. Nr. 9 (1904).

256) Von van der Waals [a] p. 147 gegeben in der Form:  $\frac{\lambda_M}{T_k} = f_5(t)$ .

Hiermit gleichbedeutend die von Darzens 690) abgeleitete Beziehung:  $\frac{\lambda_M}{T} = f_6(t)$ .

für alle Stoffe dieselbe Funktion der reduzierten Temperatur sind, also

$$\mathfrak{p}_{\text{koex}} = f_1(t), v_{\text{vap}} = f_2(t), v_{\text{liq}} = f_3(t), l = f_4(t) \quad (20)$$

$$\text{und auch } \mathfrak{D}_p = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{v_{\text{vap}}} + \frac{1}{v_{\text{liq}}} \right) \text{ angenähert } = a_d + b_d t, \quad (21)$$

sodass auch die *reduzierten Konstanten der Mittellinie* gleich sind, vergl. Gl. (11) und Nr. 85.

b) Obgleich die Zustandsgleichung (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$ , wie *van der Waals* schon betonte (vergl. Nr. 30b), der Ableitung nach nicht mehr für  $v < 2 b_w$  oder  $v < \frac{2}{3} v_k$  gültig sein kann, und dementsprechend auch bei der Vergleichung mit der Beobachtung (vergl. Nr. 19 und Abschn. IIId) ziemlich grosse Abweichungen aufgefunden wurden, fand *van der Waals* das aus derselben abgeleitete Gesetz der korrespondirenden Zustände weit ausserhalb des für die Anwendung von Gl. (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  geeigneten Gebietes mit auffallender Annäherung bestätigt<sup>257)</sup> (vergl. Nr. 5b). Schreiben wir für irgend einen Stoff die genauere reduzierte Zustandsgleichung, nach welcher viele Forscher gesucht haben (vergl. Abschn. IIId), an Stelle von Gl. (18) :

$$\mathfrak{p} = f(v, t), \quad (22)$$

so ist nach dem Korrespondenzgesetz diese Gleichung für alle<sup>258)</sup> Stoffe mit grosser Annäherung dieselbe. Sämtliche thermischen und aus der thermischen Zustandsgleichung ableitbaren kalorischen Eigenschaften<sup>259)</sup><sup>260)</sup> der Stoffe sind in dieser Gleichung enthalten<sup>260)</sup>. Man hat, um für irgend einen Stoff die individuellen Eigenschaften zu finden, nur mit den ihm eigenen Werten<sup>261)</sup> von  $T_k, p_k$  [oder aus diesen berechneten, wie  $v_k$  oder auch  $a_w$  und  $b_w$  nach Gl. (9)] von den nach Gl. (22) bestimmten reduzierten auf die nicht reduzierten Werte zurück zu gehen.

Wir haben gesehen (Nr. 19 und Nr. 22), dass die empirische Zu-

257) *J. D. van der Waals* [a] Kap. XII und XIII. Über die Bedeutung des Gesetzes auch *E. Mathias*, Travaux récents sur la continuité des états gazeux et liquide et sur la notion généralisée d'états correspondants, Tours (Impr. Deslis Frères) und *J. Dewar*, B. A. Report 1902, p. 29.

258) Die Abweichung von Gl. (18) ist also für alle Stoffe annähernd dieselbe (vergl. Fussn. 254). Für die Ausnahmen siehe Nr. 85.

259) Diese hängen nicht wie  $\gamma_{VA}$  (vergl. Nr. 54 und 57) von Änderungen in der inneren Energie der Moleküle im *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 89a) ab.

260) „Es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen“ (*Nernst* [c] p. 225).

261) Wie diese Grössen auf Grund von Nr. 28b aus Teilen der Zustandsfläche gefunden werden siehe Nr. 38.

standsgleichung der im fluiden Zustand vorkommenden Stoffe von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  qualitativ oder, wie man sagen kann, in erster Annäherung gegeben wird. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gestattet in zweiter Annäherung für alle nicht assoziirten (Nr. 35) Stoffe die thermischen Eigenschaften vorherzusagen oder m. a. W. ihre empirische Zustandsgleichung zu geben, wenn man die empirische Zustandsgleichung für einen kennt. Die Genauigkeit, mit welcher dies geschieht, ist für viele Stoffe überraschend gross. Dies hat gemacht, dass das Korrespondenzgesetz weiterhin die Grundlage für das vergleichende Studium der verschiedenen Stoffe geworden ist.

c) Später (vergl. Nr. 33b) hat sich noch herausgestellt, dass auch die binären Gemische in vielen Fällen unter das Korrespondenzgesetz gebracht werden können, entsprechend der Tatsache, dass die Anwendung derselben Transformation, welche von Gl. (6) zu Gl. (18) führt, auf Gl. (14) mit  $p_{kx}$ ,  $T_{kx}$ ,  $v_{kx}$  ebenfalls Gl. (18) ergibt.

**27. Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit<sup>262)</sup>.** *Kamerlingh Onnes*<sup>263)</sup> zeigte, dass die Gleichheit der reduzirten Zustandsgleichung verschiedener Stoffe mit Umgehung der Aufstellung der Zustandsgleichung selber abgeleitet werden kann auf Grund folgender Voraussetzungen :

1. die Moleküle der verschiedenen Stoffe sind gleichförmige, vollkommen harte, elastische Körper ; 2. die Fernkräfte, welche sie ausüben, gehen von homologen Punkten aus und sind proportional derselben Funktion homologer Abstände von diesen ; 3. die absolute Temperatur ist der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle proportional.

262) Vergl. Enc. IV 6, Art. *Stäckel*, Nr. 8. Für Anwendungen dieses Prinzips auf Hydrodynamik und Aerodynamik, bei denen aber nur die Ähnlichkeit molarer, nicht molekularer Ausbreitungen in Betracht gezogen ist, siehe z. B. *Smoluchowski*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 667; *Jouquet*, J. école polytechn. sér. 2, 10ième cah. (1905), p. 79, Paris C. R. 145 (1908), p. 475, 500. Bemerkt sei noch, dass es Andeutungen gibt, dass das Ähnlichkeitsprinzip auch auf den Magnetismus, sowie auf Systeme stationär sich bewegender Elektronen [P. Weiss, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 661, Physik, ZS. 9 (1908), p. 358, H. Kamerlingh Onnes und Alb. Perrier, Leiden Comm. Nr. 124a (1911), J. Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Nr. 103 (1908), § 7, vergl. H. Kamerlingh Onnes [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 26 u. f.], und demgemäß auf die Zustandsgleichung der Elektronen, auszudehnen ist.

263) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 22, [d] p. 112.

Bei Betrachtungen über die mechanische Ähnlichkeit sind korrespondirende Massen bei zwei Stoffen proportional den Molekulargewichten, korrespondirende Längen proportional homologen Abständen in den Molekülen, korrespondirende Zeiten proportional denjenigen zu setzen, in welchen je zwei Moleküle bei diesen beiden Stoffen in homologe Stellung gebracht über eine homologe Strecke einander entgegen fallen würden. Auf diesen, jedem Stoff eigenen, seinen *spezifischen, Einheiten* kann man ein absolutes Maasssystem aufbauen. Korrespondirende Werte von irgend einer Grösse für zwei Stoffe sind die, welche, jede in dem dem Stoff eigenen, dem spezifischen Maasssystem gemessen, durch denselben Zahlenwert angegeben werden. *Mechanisch korrespondirende Zustände von stationär sich bewegenden Molekülschaaren* sind solche, bei welchen gleichzahlige Schaaren geometrisch ähnlicher Moleküle in korrespondirende Räume (dem Volumen der Moleküle proportional) gebracht werden, also *geometrisch stationär ähnlich* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke geworden sind, die Moleküle korrespondirende Kräfte ausüben, und bei denen weiter, dadurch dass die mittleren Geschwindigkeiten auf korrespondirende Werte gebracht worden sind, auch die *mechanisch stationäre Ähnlichkeit* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeitlänge erreicht ist. Denken wir uns eine Schaar von  $n$  Molekülen mit dem Molekulargewicht 1, mit einer gewissen den Molekülen eigenen Fundamentallänge 1, und mit einer solchen Fundamentalzeit als Einheit gemessen, dass die Kräfte zwischen zwei Molekülen denselben die Beschleunigung 1 erteilen, wenn man sie auf einen gewissen  $l$  Mal grösseren Abstand als die Fundamentallänge gebracht hat, denken wir uns weiter diese Schaar in stationäre Bewegung von einer gegebenen mittleren lebendigen Kraft  $T_{(1)}$  gebracht in einem gegebenen Raum  $V_{(1)}$ . Die Lösung des kinetischen Problems: den Druck zu berechnen, den diese Schaar auf die Wände ausübt, ist noch nicht gefunden, und ist gewiss nur schwer zu erhalten. Aber wäre sie als  $p_{(1)} = f(V_{(1)}, T_{(1)})$  gegeben, so finden wir aus dieser unmittelbar die Lösung desselben Problems für eine Schaar mit denselben Zahlen  $n$  und  $l$ , aber bestehend aus Molekülen mit den Massen  $M$ , der Fundamentallänge  $L$  und der Fundamentalzeit  $Z$ . Wird diese Schaar in  $V_{(1)}$  Raumeinheiten [ $L^3$ ] bei  $T_{(1)}$  Temperatureinheiten [ $L^2 M Z^{-2}$ ] gebracht, so ist der Druck  $p_{(1)}$  Druckeinheiten [ $L^{-1} M Z^{-2}$ ] <sup>264)</sup>.

---

264) Wir deuten die auf die Grundeinheiten  $L, M, Z$  aufgebauten absoluten Einheiten mit ihren Dimensionsformeln an.

Für zwei natürliche Systeme von derselben Molekülzahl ergeben sich dementsprechend identische Zustandsgleichungen, wenn man die Volumina durch die korrespondirenden Einheiten [ $L^3$ ], die Temperaturen durch die korrespondirenden Einheiten [ $L^2 M Z^{-2}$ ], die Drucke durch die korrespondirenden Einheiten [ $L^{-1} M Z^{-2}$ ] misst<sup>265)</sup>.

**28. Die affine Verwandtschaft der Fluidgebiete der  $p, V, T$ -Flächen** für die verschiedenen Stoffe ergibt sich unmittelbar, wenn man die mechanische Ähnlichkeit der Molekülsysteme annimmt.

a) Die auf die molekulare Gewichtsmenge sich beziehenden Flächen für zwei verschiedene, durch mechanisch ähnliche Molekülsysteme darstellbare Stoffe können durch lineare Vergrösserung in der Richtung der Koordinatenachsen in einander übergeführt werden. Von diesen Veränderungen sind der Ableitung nach nur zwei unabhängig. Denn die Masseneinheiten  $M$  sind durch die Molekulargewichte, d. h. die chemische Natur der Stoffe, festgelegt, wir können zur Abänderung der Flächen also nur über  $L$  und  $Z$  (Nr. 27) verfügen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, über [ $L^3$ ] und [ $L^2 M Z^{-2}$ ], sodass, wenn eine diesen entsprechende passende Veränderung nach  $V$  und  $T$  vorgenommen ist, diejenige nach  $p$ , welche die Flächen zum Zusammenfallen bringt, gegeben ist. Entsprechende Punkte auf den  $p, V, T$ -Flächen verschiedener Stoffe, welche den Bedingungen der Ähnlichkeit unterliegen, stellen übereinstimmende oder korrespondirende Zustände dieser Stoffe dar. Umgekehrt sind aus den Koordinaten irgend zweier korrespondirender Punkte,  $p_1, V_1, T_1$  und  $p_2, V_2, T_2$ , welche an einer Eigenschaft, die bei der affinen Transformation ungeändert bleibt, zu erkennen sind, die Verhältniszahlen der Vergrösserung, die *Ähnlichkeitskoeffizienten*, abzuleiten, welche die Flächen zum Zusammenfallen bringen<sup>266)</sup>.

Das einfachste Beispiel<sup>267)</sup> eines derartigen Punktes ist der kritische [auf Grund von Gl. (10)], die Ähnlichkeitskoeffizienten sind dann die Verhältnisse der kritischen Drucke, Volumina und Temperaturen, und die Zahlen, durch welche man Druck, Volumen und Temperatur zu

265) Dasselbe gilt natürlich, wenn man statt zweier korrespondirender Einheiten gleiche Vielfache derselben nimmt.

266) Nimmt man einen willkürlichen Punkt  $p_i, V_{Mi}, T_i$  der Fläche, so hat nach dieser Ableitung in den mit diesem übereinstimmenden Punkten bei allen Stoffen  $\frac{p_i V_{Mi}}{T_i}$  denselben Wert.

267) H. Kamerlingh Onnes [a] p. 17, [d] p. 109.

## 28. Die affine Verwandtschaft der Fluidgebiete der $p$ , $V$ , $T$ -Flächen. 697

teilen hat, um die  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Flächen verschiedener Stoffe auf denselben Maassstab zu reduziren und so zum Zusammenfallen zu bringen, sind dann der kritische Druck, das kritische Volumen und die kritische Temperatur<sup>268)</sup>, und korrespondirende Zustände solche mit gleichen reduzierten Zustandsgrössen<sup>269)</sup>. Die reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 26b) ist also, wie das Korrespondenzgesetz aussagt, für alle den Bedingungen der Ähnlichkeit genügende Stoffe dieselbe.

Die weitgehende Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes scheint darin zu wurzeln, dass die bei dieser Ableitung zu Grunde gelegte Ähnlichkeit nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeit über ein grosses Gebiet für die hier in Betracht kommenden Fragen der Wirklichkeit genügend entspricht. Jener Gültigkeit wäre dann dadurch eine Grenze gesteckt, dass neben der einen Längen- oder Zeiteinheit auch eine andere für das Problem von Bedeutung wird.

b) Die Bemerkung, dass die affine Verwandtschaft der  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Flächen mit dem Gesetz der korrespondirenden Zustände äquivalent ist, wurde später noch in verschiedener Form wieder ausgesprochen.

So zeigt *L. Natanson*<sup>270)</sup>, dass die Zustandsgleichungen aller dem Gesetz der korrespondirenden Zustände gehorchnende Stoffe „das Spezifische verlieren werden, wenn man die Zustandsgrössen in den entsprechenden irgend zweier korrespondirender Punkte ausdrückt.“ Zu demselben Resultat kamen später *P. Curie*<sup>271)</sup>, *Meslin*<sup>272)</sup> und *Amagat*<sup>273)</sup>.

*Meslin* beweist weiter, in's Geometrische übersetzt, dass für die affine Verwandtschaft der Zustandsgleichungen genügt, dass dieselben, so lange  $p$ ,  $v$ ,  $T$  in nicht näher spezifizirten Einheiten ausgedrückt

268) Bei einer erweiterten Auffassung des Korrespondenzgesetzes (Nr. 38) werden statt für das ganze Gebiet gültige Ähnlichkeitskoeffizienten Ähnlichkeitsfunktionen eingeführt. Für die kritischen Reduktionsgrössen, als diesen Ähnlichkeitsfunktionen entsprechende Funktionen von  $v$  und  $T$  aufgefasst, vergl. Nr. 38b.

269) *D. Berthelot*, J. de phys. (4) 2 (1903), p. 186, empfiehlt für Fragen, die Energie betreffend, der Einfachheit der Formeln wegen den Punkt im  $p v$ ,  $p$ -Diagramm, wo die Kurve  $p v = R T$  eine der  $p v$ -Achse parallele Tangente hat; *Kirstine Meijer*<sup>283)</sup> nimmt (um die Unsicherheit in der Bestimmung des kritischen Zustandes zu umgehen) den Dampf- oder den Flüssigkeitszustand, bei welchem  $v_{\text{vap}} = 100 v_{\text{liq}}$ .

270) *L. Natanson*. Paris C. R. 109 (1889), p. 890; ZS. physik. Chem. 9 (1892), p. 26. Das Spezifische ist in die Maasse übergegangen (vergl. Fussn. 255).

271) *P. Curie*. Arch. d. sc. phys. et natur. (3) 26 (1891), p. 13.

272) *G. Meslin*. Paris C. R. 116 (1893), p. 135.

273) *E. H. Amagat*. Paris C. R. 124 (1897), p. 547; Rapp. Congr. intern. de phys. Paris 1900, t. 1, p. 551.

sind und sich auf eine nicht näher bestimmte Gewichtsmenge beziehen, nicht mehr als *drei* individuelle Konstanten enthalten. Dass hierbei von drei Konstanten die Rede ist, sagt nicht etwas Allgemeineres aus als die unter  $\alpha$  gegebene kinetische Ableitung, welche nur *zwei* individuelle Konstanten für die affine Transformation der dort betrachteten Flächen zulässt. Denn die drei individuellen Konstanten, die für willkürliche der *Meslin'schen* Bedingung genügende Flächen existiren können, sind nicht unabhängig, wenn die Flächen wirklich Zustandsgleichungen darstellen sollen, und also in dem *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 39a) das *Avogadro'sche* Gesetz zu erfüllen haben. Durch die Beziehung  $\frac{p_1 v_{M1}}{T_1} = \frac{p_2 v_{M2}}{T_2}$  bleiben bei gegebenen Stoffen nur *zwei* Verhältnisse zur Verfügung, wenn man die Zustandsfläche für die molekulare Menge des einen Stoffes in die entsprechende des andern affin transformiren will. Dem entspricht das oben unter  $\alpha$  angeführte Resultat, dass bei ähnlichen Systemen neben der gemeinschaftlichen reduzirten Zustandsgleichung *zwei* für jeden Stoff individuelle Konstanten, wie  $a_w$  und  $b_w$  von *van der Waals*, das Verhalten der verschiedenen Stoffe von gegebenem, für den *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 39a) geltenden Molekulargewicht nach dem Gesetz der korrespondirenden Zustände festlegen.

#### 29. Weitere Folgerungen aus der mechanischen Ähnlichkeit<sup>274)</sup>.

a) Die freie Oberflächenenergie  $\psi_\sigma$  (entsprechend der Schreibweise  $\mathfrak{F}_{VT} = \psi$ , vergl. Fussn. 95 und Enc. V 3, Art. *Bryan*, p. 74, abgekürzt für freie Energie der Flächeneinheit,  $\mathfrak{F}_{VT\sigma}$ ) der Grenzschicht zwischen der Flüssigkeit und der gesättigten Dampfphase, in die sich das System der Moleküle von Nr. 27 bei seiner stationären Bewegung behufs Erreichung der meist stabilen Bewegungsart unter gewissen Bedingungen teilt, ist durch die Daten dieses mechanischen Systems bedingt. Es gehört also die freie Oberflächenenergie (= Oberflächenspannung) zu den reduzirbaren Funktionen, welche unter das Gesetz der korrespondirenden Zustände fallen. In übereinstimmenden Zuständen besteht demnach das Verhältnis<sup>275)</sup><sup>276)</sup>:

274) Folgerungen, welche Prozesse bei sich ändernder Temperatur oder Erscheinungen bei Gemischen betreffen, Nr. 62 und Abschn. IVb.

275) Diese Beziehung wurde gleichzeitig von *van der Waals* [a] p. 176 und von

$$\psi_{\sigma_1} : \psi_{\sigma_2} = M_1 Z_1^{-2} : M_2 Z_2^{-2} = T_{k_1} v_{Mk_1}^{-2/3} : T_{k_2} v_{Mk_2}^{-2/3}. \quad (23)$$

Hiernach muss z. B. die Änderung der reduzierten Oberflächenspannung,  $T_{k_1}^{-1} \psi_{\sigma} v_{Mk}^{2/3}$ , mit der reduzierten Temperatur für alle Stoffe dieselbe sein oder auch die in der kinetischen Auffassung ebenfalls null-dimensionirte Grösse<sup>277)</sup>  $\frac{d}{dT} (\psi_{\sigma} v_{\text{liq}_M}^{2/3})$ .

b) Wie die freie Oberflächenenergie ist auch der Koeffizient der inneren Reibung  $\eta$  unter den Voraussetzungen von Nr. 27 reduzirbar. Derselbe wird definiert als die bei laminarer Strömung (Enc. IV 15, Art. *Love*, Nr. 16) pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit übergeführte Bewegungsgrösse, wenn der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zu dieser Fläche 1 ist. Auf Grund dieser Definition folgt<sup>278)</sup>:

$$\begin{aligned} \eta_1 : \eta_2 &= M_1 L_1^{-1} Z_1^{-1} : M_2 L_2^{-1} Z_2^{-1} = \\ &= M_1^{1/2} T_{k_1}^{-1/6} p_{k_1}^{2/3} : M_2^{1/2} T_{k_2}^{-1/6} p_{k_2}^{2/3}. \end{aligned} \quad (24)$$

---

*Kamerlingh Onnes* [c] p. 6, [d] p. 134 aufgestellt. Von *van der Waals* wurde dieser Schluss (in der Form  $\psi_{\sigma_1} : \psi_{\sigma_2} = T_{k_1}^{1/3} p_{k_1}^{2/3} : T_{k_2}^{1/3} p_{k_2}^{2/3}$ ) gezogen auf Grund von Betrachtungen über die Proportionalität des Radius der Wirkungssphäre mit dem der Moleküle. Eine neue Ableitung wurde von *van der Waals* [c], [d] p. 207 gegeben. Für die freie Oberflächenenergie wird daselbst mit Hülfe der Zustandsgleichung ein Ausdruck berechnet, welcher mit Berücksichtigung des Korrespondenzgesetzes zu übereinstimmenden Werten von  $\psi_{\sigma}$  führt.

276) Die von *Th. W. Richards* und *J. H. Mathews*, ZS. physik. Chem. 61 (1908), p. 449, gefundene Beziehung zwischen isothermischer Kompressibilität (Nr. 86/) und Oberflächenspannung verschiedener Stoffe:  $\beta_T \psi_{\sigma}^{4/3} = \text{konst.}$ , von der aber nicht deutlich ist, ob sie sich auf korrespondirende Temperaturen bezieht, deckt sich nicht mit dem Korrespondenzgesetz. Die *Cantor'sche* [Ann. Phys. Chem. 47 (1892), p. 422] Beziehung, dass das Verhältnis vom Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung zum Ausdehnungskoeffizienten konstant sei, deckt sich nur damit, wenn man die Stoffe bei korrespondirenden Temperaturen vergleicht. Vergl. auch *Ter Gazarian* Fussn. 278.

277) In letzterer Form wurde die Reduzirbarkeit der freien Oberflächenenergie noch einmal durch ähnliche Betrachtungen, aber unabhängig, abgeleitet von *R. Eötvös*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 448. Vergl. weiter Nr. 37b und Fussn. 378.

278) *H. Kamerlingh Onnes* [c] p. 8, [d] p. 134. Daselbst ebenfalls über molekulare Wärmeleitung.

Die Abhängigkeit der inneren Reibung (vergl. auch Fussn. 824) von Dichte und Temperatur (*thermokinetische* Zustandsgleichung) in der Nähe des kritischen Zustandes wurde von *E. Warburg* und *L. v. Babo*, Ann. Phys. Chem. 17 (1882), p. 390, die innere Reibung der Flüssigkeit (unter dem Druck des gesättigten Dampfes) als Funktion der Temperatur bis nahe an  $t = 1$  von *L. M. J. Stoel*, Leiden Comm. Nr. 2 (1891), Diss. Leiden 1891, festgestellt. Die Beziehung (24) wurde geprüft von *M. de Haas*, Diss. Leiden 1894, Leiden Comm. Nr. 12 (1894), von *H. Kamerlingh Onnes*, ibid., und von *A. Heydweiller*, Ann. Phys. Chem. 59 (1896), p. 193. Einen Ansatz zur

**30. Bedingungen für die mechanische Ähnlichkeit stationär sich bewegender Molekülsysteme.** a) Die weitgehende Bedeutung des Korrespondenzgesetzes legt es nahe bei dem Studium, welches zu der Darstellung von  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  als Funktionen von  $v$  und  $T$  (vergl. Nr. 18c und Nr. 22d) führt, dieses Gesetz in erster Reihe zu berücksich-

Konstruktion der thermokinetischen Zustandsfläche macht *M. Brillouin*, *Leçons sur la Viscosité des Liquides et des Gaz*, 2e partie, Paris 1907, p. 130.

Nach *M. Reinganum* [d] entsprechen die Koeffizienten der inneren Reibung der unvollkommenen Gase in übereinstimmenden Zuständen in der Tat derselben Funktion von  $t$  (vergl. Nr. 47c). Die reduzierte Konstante  $c_B T_k^{-1}$  der von demselben gegebenen Formel [vergl. Nr. 47c, wegen einer für Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur in Betracht kommenden Korrektur derselben vergl. *K. Rappenecker*, Diss. Freiburg i. Br. 1909, ZS. physik. Chem. 72 (1910), p. 695] ist, ebenso wie die reduzierte Konstante  $c_S T_k^{-1}$  der Formel von *Sutherland* [Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 507:  $\eta \propto T^{1/2} (1 + c_S T^{-1})^{-1}$ ], wenn man ein ausgedehntes Gebiet der reduzierten Temperatur in Betracht zieht, wohl als Funktion von  $t$  aufzufassen. Indessen machen die Messungen von *Bestelmeyer*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 944, des Koeffizienten der inneren Reibung von  $N_2$  für  $t$  etwa von 0,65 bis 4,5 [vergl. *K. Schmitt*, Ann. d. Phys. (4) 30 (1909), p. 393, dagegen *A. O. Rankine*, Phil. Mag. (6) 21 (1911), p. 45] nicht wahrscheinlich [vergl. auch *M. Reinganum*, Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 142], dass die abweichenden Werte, die für  $H_2$  und He gefunden sind, ganz dieser Veränderlichkeit mit  $t$  zuzuschreiben sind; es scheinen vielmehr diese Abweichungen der Nr. 34c behandelten Deviation der Zustandsgleichung für Stoffe mit tiefem  $T_k$  unterzuordnen zu sein.

*A. Batschinski*, ZS. physik. Chem. 37 (1901), p. 214, Moscou Bulletin de la Soc. Imp. des Nat. 16 (1902), p. 265, prüft die Ähnlichkeit für solche Flüssigkeiten, die seinem Gesetz des Viskositätsparameters ( $E_\eta = \eta T^3 = \text{unabhängig von } T$ ) folgen, durch die Formel  $\frac{M^{1/2} T_k^{7/2}}{E_\eta (M R_r)^{2/3}} = \text{konstant}$ , wo  $M R_r$  die Molekularefraktion ist. In ZS. physik. Chem. 75 (1911), p. 655 findet er die nicht aus der mechanischen Ähnlichkeit folgende Formel  $\frac{T_k^{7/2} \rho_k^{1/2}}{E_\eta} = \text{konst. besser erfüllt.}$

Die molekulare innere Reibung  $\eta v_{\text{liq } M}^{2/3}$ , und molekulare innere Reibungsarbeit  $\eta v_{\text{liq } M}$  [*T. E. Thorpe* und *J. W. Rodger*, London Phil. Trans. A 185 (1894), p. 397; A 189 (1897), p. 71] sind nach Gl. (24) proportional  $(M T_k)^{1/2}$  bzw.  $(M T_k)^{1/2} v_{MK}^{1/3}$ . Die Temperaturen, bei denen  $d\eta/dT$  für verschiedene Stoffe gleich wird (*Thorpe* und *Rodger* l.c.), sind nicht korrespondirende. *G. Ter Gazarian*, Paris C. R. 153 (1911), p. 1071, vergleicht den Koeffizienten der inneren Reibung, sowie u. a. (vergl. Fussn. 1035, 1051) auch die kapillare Steighöhe und die freie Oberflächenenergie (vergl. a), verschiedener Flüssigkeiten bei gleichen  $T_k - T$ .

Aus vorliegender Fussn. ist für Nr. 37 zu entnehmen, wie die innere Reibung als Kriterium der Ähnlichkeit dienen kann.

Weiter sei für die innere Reibung verwiesen auf *M. Brillouin*, *Leçons sur la Viscosité etc.*, 2 parties, Paris 1907, und den Art. von *Graetz*, *Winkelmann's Handbuch d. Phys.* 2te Aufl.; vergl. auch *E. C. Bingham* und *Frl. J. P. Harrison*, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 1, *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 18 (1909), p. 197. Für dieselbe bei niedrigen Drucken: *M. Knudsen*, Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 75.

tigen. Halten wir zunächst fest an der strengen Gültigkeit desselben<sup>279)</sup>, so müssen die soeben genannten Funktionen für verschiedene Stoffe übereinstimmende sein. Dies wird der Fall sein, solange die Voraussetzungen für die Ableitung der  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  bestimmenden Hülfsgleichungen bei der Zustandsgleichung den Annahmen, die wir der Ableitung des Korrespondenzgesetzes aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit in Nr. 27 zu Grunde gelegt haben, genügen. Wir haben uns also die Frage zu stellen, in welcher Weise die *van der Waals'schen* Voraussetzungen, um das betrachtete mechanische System einem wirklichen Stoff besser entsprechen zu lassen, durch andere erweitert und ersetzt werden können, ohne mit den Bedingungen der mechanischen Ähnlichkeit in Streit zu kommen.

b) Zuerst sei aber noch bemerkt, dass schon auf Grund der Ableitung von Gl. (6)  $b_w$  vom Volumen abhängig sein muss. Die dieser Bemerkung entsprechende Auffassung von  $b_w$  als Volumfunktion, welche sich noch ganz innerhalb der Voraussetzungen von Nr. 27 und der näheren *van der Waals'schen* Voraussetzung, dass die anziehenden Kräfte durch ausschliesslich über die Oberfläche verteilte Kräfte, welche sich zu einem Kohäsionsdruck (Nr. 18a) zusammenfassen lassen<sup>280)</sup>, bewegt, ist von *Kamerlingh Onnes* [a] p. 3 (1881) der Erweiterung von Gl. (6) zu Grunde gelegt. Derselbe betrachtete die von *van der Waals* wohl betonte aber ursprünglich bis  $v = 2b_w$  herunter als in der Rechnung zu vernachlässigen betrachtete Veränderlichkeit von  $b_w$  mit  $v$  als Grund für die meist auffallenden Abweichungen zwischen der Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  und der Erfahrung und meinte, dass dieselbe deshalb in erster Reihe in die *van der Waals'sche* Rechnung zu berücksichtigen sei. Er denkt sich das Problem der Bewegung gleichförmiger, vollkommen elastischer, harter [kurz harter<sup>281)</sup>] Moleküle allgemein gelöst und an Stelle des *van der Waals'schen* Korrektionsfaktors  $\frac{v}{v - b_w}$  (vgl. Nr. 18a) mit konstantem  $b_w$  in die Hauptzustandsgleichung die aus dieser Lösung folgende *Stossfunktion*<sup>282)</sup>:

279) Die Abweichungen vom Korrespondenzgesetz Abschn. IIc und VI.

280) Man denkt sich dabei eine die Moleküle einschliessende vollkommen harte elastische anziehungslose Wand (vergl. Fussn. 167).

281) Dies zur Unterscheidung von den in Nr. 48 eingeführten *van der Waals'schen* Molekülen mit innerer Beweglichkeit.

282) Was in diesem Artikel der übersichtlichen Darstellung wegen Stosskorrektionsfunktion genannt wird, wurde in der erwähnten Arbeit Stossfunktion genannt.

$$\phi_s = \frac{v}{v - b_w} = 1 + \phi_{s1} \cdot \frac{b_{wA}}{v} + \phi_{s2} \cdot \left( \frac{b_{wA}}{v} \right)^2 + \dots \quad (25)$$

eingeführt (wo  $b_{wA}$  der Wert von  $b_w$  im Avogadro'schen Zustand, Nr. 39a), welche nach diesen Voraussetzungen in übereinstimmenden Zuständen für alle Stoffe dieselbe sein muss<sup>283)</sup>. Die Zustandsgleichung wird dann<sup>174)</sup>

$$p = \frac{R T}{v} \phi_s \left( \frac{b_{wA}}{v} \right) - \frac{a_w}{v^2} \quad (26)$$

oder mit Einführung einer *Stosskorrektionsfunktion*<sup>282)</sup>  $\chi_s$ , welche für nicht zu grosse Dichten (solche bis etwa  $2\rho_k$ )

$$\chi_s = 1 + \chi_{s1} \cdot \left( \frac{b_{wA}}{v} \right)^2 + \chi_{s2} \cdot \left( \frac{b_{wA}}{v} \right)^3 + \dots \quad (27)$$

zu setzen wäre,

$$p = \frac{R T}{(v - b_{wA}) \chi_s \left( \frac{b_{wA}}{v} \right)} - \frac{a_w}{v^2}. \quad (28).$$

Mit Hülfe dieser Gleichung liess sich erklären, was aber durch Anwendung des Ähnlichkeitssatzes in ausgedehnterem Maasse (Nr. 27) geschieht, dass die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes viel weiter reicht als die Anwendbarkeit von Gl. (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  (vergl. Nr. 19). Auch haben spätere Untersuchungen von *van der Waals* (Nr. 41a und Fussn. 463, vergl. auch Fussn. 284) ergeben, dass für ein den kritischen Punkt einschliessendes Zustandsgebiet der Einfluss der Änderung von  $b_w$  mit dem Volumen die anderen, welche zu Abweichungen von Gl. (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  führen, überwiegt. Demzufolge kann man mit Gl. (28) und den zwei Gl. (10) (vergl. Fussn. 284) die Darstellung der kritischen Grössen in Vergleich mit der Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  sehr verbessern. Aber im Allgemeinen genügt Gl. (28) den Anforderungen einer quantitativen Richtigkeit nicht.

Wäre die richtige Deutung und Form der Zustandsgleichung mit Gl. (28) gefunden, so hätte man, insofern es nicht gelänge  $\chi_s$  zu berechnen, diese Funktion bei jedesmal konstant gehaltenem  $v$  nur den Beobachtungen über zwei einzelne Isothermen eines bestimmten Stoffes zu entlehnern, um die Zustandsgleichung für alle (vergl. Nr. 42

283) H. Kamerlingh Onnes [a] p. 5. Vergl. J. D. van der Waals [a] p. 150 unten.

Das Volumen  $b_{wA}$  ist allgemein als ein näher zu bestimmendes Multiplum des Volumens, welches die Moleküle einnehmen, zu betrachten. Nur für Kugeln ist dafür 4 (vergl. Nr. 18a) abgeleitet

und 45) zu bekommen. Dass letzteres aber nicht gelingen konnte (vergl. auch Nr. 42 und 45), ist jetzt leicht zu zeigen.

Die empirische Form, welche  $\chi_s$  [oder  $\phi_s$  in Gl. (26)] zugeschrieben werden muss, wäre nämlich den damals noch nicht aufgestellten Gl. (31)–(37) Nr. 36 zu entnehmen, in welchen das Beobachtungsmaterial zusammengefasst ist. Es zeigt sich dann, dass, wenn man aus denselben die mit  $T$  multiplizirte Volumfunktion heraushebt, eine komplizirte Funktion von  $v$  und  $T$  übrig bleibt.

Dieses der Veränderlichkeit von  $a_w$  allein zuzuschreiben, wäre ganz willkürlich. Es weist hin auf die Schwierigkeiten, welche mit den Voraussetzungen unveränderlicher Moleküle und eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes, die wir noch beibehalten haben, verbunden sind. Doch war es natürlich, diese Voraussetzungen zunächst als Grundlage der Rechnungen beizubehalten, und ist es gelungen, dann für Kugeln die Koeffizienten der ersten Glieder von  $\phi_s$  zu berechnen (siehe Nr. 40). Gewöhnlich werden die Resultate in der Weise angegeben, dass man das Verhältnis  $k_s$  von  $b_w$  zu dessen Wert  $b_{wA}$  im *Avogadro'schen* Zustande bei derselben Temperatur (Nr. 39a) einführt, und

$$b_w = k_s b_{wA} = v \left( 1 - \frac{1}{\phi_s} \right) = b_{wA} \left[ 1 + b_{w1} \cdot \frac{b_{wA}}{v} + b_{w2} \cdot \left( \frac{b_{wA}}{v} \right)^2 + \dots \right] \quad (29)$$

setzt, also, weil bei der Voraussetzung harter Kugeln unter einem *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck  $b_{w1}$  negativ ist, eine *Quasiverkleinerung der Moleküle* annimmt (siehe Nr. 40a). Wir behandeln diese Berechnungen in Nr. 40 und 41 und beschränken uns jetzt auf die Folgerung, welche in Bezug auf die in a aufgeworfene Frage aus Gl. (28) zu ziehen ist. Diese ist, dass die Gleichheit des *Quasiverkleinerungsverhältnisses*  $k_s$  und der *Quasiverkleinerungskoeffizienten*  $b_{w1}$  u. s. w. für verschiedene Stoffe bei dieser unter Annahme des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes geführten Rechnung nur zu erhalten ist, wenn man sich an die erste Voraussetzung obiger Ableitung, die Formähnlichkeit der Moleküle, hält<sup>284)</sup>.

284) Die Werte der *kritischen Verhältniszahlen*  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  (vergl. H. Kamerlingh Onnes [d] p. 108 u. f., vergl. auch J. D. van der Waals, Fussn. 464), welche definiert werden durch

$$v_k = K_1 b_{wf}, \quad p_k = K_2 \frac{a_{wf}}{b_{wf}^2}, \quad R_{wf} T_k = K_3 \frac{a_{wf}}{b_{wf}}, \quad (30)$$

wo f sich auf einen Fundamentalzustand (vergl. Nr. 38b) bezieht, werden aus dieser Rechnung bei den genannten Annahmen daher auch für alle Stoffe dieselben ge-

c) Verlässt man die Voraussetzung vollkommen harter Moleküle und nimmt man eine *elastische Verkleinerung der Moleküle* durch den kinetischen Druck an, so muss diese eine korrespondirende sein, wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gültig bleiben soll. Unter korrespondirender *Kompressibilität des Moleküls* ist zu verstehen, dass die von einem homologen Stoss in den stossenden Molekülen hervorgerufene Änderung bei zwei Stoffen ähnlich ist, und die dabei auftretenden Kräfte in einer festen mit dem Kohäsionsdruck zusammenhangenden Proportion stehen<sup>285)</sup>.

Es wäre auch eine *Ausdehnung des Moleküls* unter der Wirkung anziehender Kräfte, die von sich nähernden oder in der Nähe angehäuften Molekülen herrühren, oder endlich durch teilweise Aufhebung der das Molekül zusammenhaltenden (elektrischen) Kräfte bei der Annäherung anderer Moleküle zulässig<sup>286)</sup>, wenn diese Ausdehnung eine ähnliche ist<sup>287)</sup>.

d) In dem unter c behandelten Falle wird  $b_w$  im Allgemeinen eine Funktion nicht nur von  $v$ , sondern auch von  $T$ . Dass im Allgemeinen auch  $a_w$  und  $R_w$  als Funktionen des Zustandes aufzufassen sind, ergibt sich auf theoretischem Wege sofort, wenn man auf den wirklichen Sachverhalt eingeht, an dessen Stelle van der Waals in Nr. 18a behufs Ableitung der Hauptzustandsgleichung attraktionslose Moleküle im Innern und den Kohäsionsdruck an der Oberfläche gesetzt hat. Dieser Sachverhalt ist von van der Waals in seiner Schrift<sup>288)</sup> nur skizzirt, aber doch im Prinzip klargelegt. Durch Berechnung des Radius der *molekularen*

funden. Die zwei Gleichungen (10) mit Gl. (28) kombinirt bestimmen diese Verhältniszahlen und zeigen (H. Kamerlingh Onnes 1. c.), wie dieselben von  $\left(\frac{\partial \chi_s}{\partial v}\right)_{T_k}$  und  $\left(\frac{\partial^2 \chi_s}{\partial v^2}\right)_{T_k}$  abhängen, vergl. weiter Nr. 41a und Fussn. 459 und 499.

Lässt man die bei obiger Rechnung beibehaltene Voraussetzung der Formähnlichkeit fallen, so werden für verschiedene Klassen von Stoffen mit unter sich gleichförmigen Molekülen verschiedene  $K_1, K_2, K_3$  gelten.

285) Dieses verlangt, dass die Poisson'sche Zahl für die verschiedenen Moleküle gleich angenommen werden sollte. Berücksichtigt man elastische Schwingungen in den elastischen Kugeln, so kommen Schwingungszeiten heraus, die in gleichem Verhältnis zu der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen stehen sollten; da eine solche Proportionalität schwierig anzunehmen ist, erfordert die Bedingung der Korrespondenz, dass diese Schwingungszeiten auf die thermische Zustandsgleichung keinen Einfluss haben sollen (vergl. Fussn. 295).

286) Vergl. Fussn. 641 über die Verhinderung der Erstarrung der einzelnen Moleküle in den Metallzustand. Vergl. auch Brillouin Fussn. 344.

287) Kommen in verschiedenen Verhältnissen Ionen vor, oder gehen von diesen nicht korrespondirende Kräfte aus, so wird die Ähnlichkeit gestört.

288) J. D. van der Waals [a] p. 117, 118.

*Wirkungssphäre* findet *van der Waals* [a] p. 117, dass derselbe den Radius des Moleküls nicht viel überschreitet (vergl. Fussn. 378), und es wäre also statt von einem Kohäsionsdruck an der Oberfläche vielmehr von den bei der gegenseitigen Annäherung der Moleküle im Innern auftretenden Kräften mit beschränkter Wirkungssphäre auszugehen. Die Integrale, deren Summe das Virial des Kohäsionsdruckes ist, wären also nicht über Wirkungssphären zu nehmen, welche sich in jedem Augenblick übereinander lagern und gegen die Moleküle gross sind, sondern über meist nur teilweise übereinander greifende, um die Moleküle gelegte Schalen von einer den Radius des Moleküls nicht viel übertreffenden Dicke, welche wir *empfindliche Hüllen* nennen werden. Der einfachste Fall wäre, dass diese Kräfte als äquivalent mit einer von einem einzelnen Punkt in jedem kugelförmigen Molekül ausgeübten angesehen werden könnten. Die Wirkung solcher Kräfte ist besonders von *Boltzmann*<sup>289)</sup> studirt; wir werden dieselben daher *Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte* nennen in Gegensatz zu solchen, deren Wirkungssphäre einen Radius hat, welcher viele Male grösser ist als der des Moleküls. Letzteren werden wir weiter kurz als *van der Waals'sche Kräfte* bezeichnen, weil dieselben als Grundlage für die Aufstellung des *van der Waals'schen* Kohäsionsdrucks gedient haben. Die auf eine derartige Auffassung gebaute Rechnung führt dazu, nicht nur  $b_w$  sondern auch  $a_w$ , unter Umständen (vergl. Nr. 47a und 49)  $R_w$ , durch Funktionen von Volumen und Temperatur zu ersetzen<sup>290)</sup>. Und die Voraussetzungen sind leicht so zu treffen, dass die Rechnung auf korrespondirende Funktionen führen wird. Auch Systeme, in denen *Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte* wirken, fallen nämlich, unter Beibehaltung der zwei ersten Voraussetzungen von Nr. 27, noch unter das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit, sogar wenn verschiedene Moleküle sich während kürzerer oder längerer Zeit zu Doppelmolekülen (oder Molekülen mit grösserer Komplexität) vereinen. Es müssen diese Kräfte bei homologen Stellungen der aufeinander wirkenden Moleküle in den zwei Stoffen sich zurückführen lassen auf homolog gerichtete Kräfte, welche an homologen Massen in homologen Punkten<sup>291)</sup> angreifen und in einer für jeden Fall bestimmten Proportion stehen. In diesem Fall wären z. B. der molekulare Gehalt (vergl. Nr. 1c) an gleich-

289) Insbesondere in seinem Buch [a] und [b]. *Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte* findet man wieder bei *Einstein*, Fussn. 378.

290) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 9.

291) Es könnten dies auch mehrere homologe Punkte in jedem Molekül sein.

zeitig anwesenden komplexen Molekülen oder Konglomeraten (Nr. 49) oder die Wahrscheinlichkeit des Auftretens korrespondirender Dichteabweichungen (Nr. 50) korrespondirende Funktionen von  $v$  und  $T$ . Ähnliche Bemerkungen könnten bezüglich  $b_w$  und  $a_w$  gemacht werden.

e) Es ist zu bemerken, dass die zwei ersten Voraussetzungen von Nr. 27 zusammen nicht die einzige möglichen sind, bei welchen dem Prinzip der Ähnlichkeit genügt wird und die gedachten Molekülsysteme korrespondirende Stoffe vorstellen können.

Die Moleküle können auch als materielle Punkte aufgefasst werden, wenn in dem Kraftgesetz eine lineare Grösse und nur eine einzelne solche vorkommt, wie z.B. in  $F = \frac{a}{r^3} \left(1 - \frac{L^2}{r^2}\right)$  oder in einem von *van der Waals* aufgestellten Kraftgesetz<sup>292)</sup>, nach welchem das Potential

$$P_w = -f \frac{e}{r} - \frac{r}{L}$$

(Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 14 und 17). Dieser linearen Grösse würde dann der Radius einer scheinbaren Raumerfüllung entsprechen. Vom Gesichtspunkt des Korrespondenzgesetzes würde also gegen die Einführung derartiger Kräfte behufs Ableitung der Gleichungen für  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  nichts einzuwenden sein.

f) Man kann die Betrachtungen unter b, c, d, e zusammenfassen und erweitern, indem man als Bedingungen für die von einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeit bedingte mechanisch stationäre Ähnlichkeit stationär sich bewegender gleichzähliger Molekülsysteme, welchen die zur Ableitung der Funktionen  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  dienenden Voraussetzungen bei der angenommenen Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes bei Anwendung auf verschiedene Stoffe zu genügen haben, die folgenden stellt:

1. Es müssen die zu vergleichenden Systeme geometrisch stationär ähnlich sein (vergl. Nr. 27);
2. An homologen Punkten müssen sich proportionale Massen befinden;
3. Sämtliche Kräfte (Fernkräfte elektrischer and anderer Art, Stosskräfte, Elastizität der Moleküle) in homologen Punkten müssen homolog gerichtet sein und in fester Proportion stehen, weiter müssen dieselben in den Molekülen nur solche Deformationen hervorrufen, welche die geometrische Ähnlichkeit mit den entsprechenden Molekülen nicht stören (vergl. auch Fussn. 295);

---

292) *J. D. van der Waals* [c] p. 706, besonders auch Zusatz 5; [d] p. 207. Im Falle raumerfüllender harter elastischer Moleküle müsste diese lineare Grösse bei zwei Stoffen zugleich der molekularen Dimension proportional sein.

4. Die Temperatur muss aufgefasst werden können als eine und dieselbe Funktion der mittleren lebendigen Kraft einer homologen Masse.

g) Soll aber das zum Ableiten der Zustandsgleichung zu wählende System nicht nur dem Korrespondenzgesetz genügen, sondern auch ein zutreffendes Bild der Wirklichkeit liefern, so scheint es noch dahin spezialisiert werden zu müssen, dass die Moleküle jedes für sich einen bestimmten [man möchte zufügen von dem Zustand des Systems innerhalb der jetzigen Grenzen des Experimentirens (vergl. Nr. 39c) nur wenig beeinflussten] Raum erfüllen. Das Ersetzen eines Moleküls durch ein einziges *Boscovich'sches Kraftzentrum* ist nach e zwar zulässig, aber für die Deutung der mit dieser Raumerfüllung zusammenhangenden thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe weniger geeignet als die Annahme raumerfüllender Atome. Nach dem *Kopp'schen Gesetz* (vergl. Nr. 86g), wenn es auf übereinstimmende Zustände bezogen wird<sup>293)</sup>, sind nämlich die Molekularvolumina annähernd additiv aus gewissen den Atomen zuzuerkennenden Grössen aufzubauen, welche man Atomvolumina nennt. Die Raumerfüllung der Moleküle ist mit diesem Gesetz (besonders bei Berücksichtigung von Nr. 31b) leicht in Einklang zu bringen, wenn man den Atomen eine durch die Atomvolumina angegebene nahezu konstante Raumerfüllung zuschreibt. Dagegen ist nicht gezeigt, wie sich für ein, auf einen einzelnen Punkt des Moleküls sich beziehendes, Kraftgesetz (vergl. e) eine mit dem *Kopp'schen Gesetz* verträgliche Beziehung der Fundamental-längen *L* für verschiedene Moleküle ergäbe. Auch erfordert die spezifische Wärme mehratomiger Stoffe die Annahme von mehr als einem einzelnen Kraftzentrum im Molekül. Man hat also, wenn man ein Kraftgesetz der erwähnten Art einführen will, jedenfalls auf die Atome zurückzugehen, und zu berücksichtigen, dass dieselben sich, wenn sie als einatomige Moleküle auftreten, beim Zusammenstoss den anderen Molekülen ganz ähnlich betragen. Das den Atomen zuzuschreibende Kraftgesetz muss also auch mit einer innerhalb der Grenzen der Existenzbedingungen oder der experimentellen Grenzen nicht viel sich ändernden Raumerfüllung gleichbedeutend sein (vergl. Fussn. 337). Das ist aber nichts anderes als genau dasselbe mathematisch umschreiben was man aussagt wenn man den Atomen Raumerfüllung zuschreibt. Ob diese Raumerfüllung der Atome auf *Boscovich'schen Kräften*, die von Teilen derselben (zahlreiche Punkte der Oberfläche z. B.) ausgehen, zurückgeführt werden kann, können wir unentschieden lassen (vergl. Nr. 31b).

---

293) *J. D. van der Waals* [a] p. 151.

**31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe.** a) Von den in Nr. 30f aufgestellten und in Nr. 30g näher beschränkten Voraussetzungen, bei welchen die Rechnung zu mit dem Korrespondenzgesetz verträglichen Zustandsgleichungen führen wird, ist wohl die der geometrischen Ähnlichkeit nach Maassgabe einer einzelnen Strecke, also der Formähnlichkeit der Moleküle, auf Grund der aus den chemischen Eigenschaften abzuleitenden Struktur wenig wahrscheinlich. Bei den Gemischen ist die geometrisch stationäre Ähnlichkeit nach Maassgabe einer Strecke mit einem einkomponentigen Stoff ganz ausgeschlossen, auch wenn man eine Verteilung der Schwerpunkte zu Stande gebracht denkt, mit der man bei einem einkomponentigen Stoff mit formähnlichen Molekülen auf geometrische Ähnlichkeit kommen würde. Wenn man dennoch das Korrespondenzgesetz so vielfach bei einkomponentigen Stoffen mit nur einem Bestandteil (Nr. 1b) in grosser Annäherung und auch bei Gemischen (Nr. 26c, vergl. weiter Nr. 33b) bestätigt findet, so deutet dies darauf hin, dass es für die Korrespondenz der Zustandsgleichungen nur auf die *geometrische stationäre Ähnlichkeit von mittleren Strecken* ankommt. So lange für jedes System nur *eine einzelne mittlere Strecke*<sup>294)</sup>, die man dann als Fundamentallänge  $L$  nehmen kann, für die Erscheinungen entscheidend ist, wird man das gegebene Molekülsystem für die Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips wohl durch eines ersetzen dürfen, dessen Moleküle Kugeln sind mit einem dieser Strecke proportionalen Radius. Ähnliches wie von der einen Längengrösse  $L$  gilt von der *einen Zeitgrösse Z*, der Fundamentalzeit. Die *mechanische stationäre Ähnlichkeit* braucht also nur für mittlere Strecken und mittlere Zeitgrössen erfüllt zu sein<sup>295)</sup>.

b) Aus dem soeben entwickelten Gesichtspunkt ist auch einzusehen, dass die Boltzmann'sche Auffassung<sup>296)</sup>, dass die Moleküle nur mit ver-

294) Vergl. E. Mathias, *Remarques sur la théorie générale des fluides*, Toulouse Mém. de l'Acad. des Sc. etc. (10) 4 (1904), p. 306.

295) Schliesslich sei noch erwähnt, dass innerhalb des Moleküls mechanische Prozesse vorkommen können, welche für die Zustandsgleichung gar nicht (oder nur sekundär, wie z. B. die Ausdehnung oder die Kompressibilität des Moleküls bestim mend, vergl. Nr. 30c und Nr. 43) in Betracht kommen, und die also nicht (oder nur in ihren Folgen) ähnlich zu sein brauchen ohne dass deshalb die Korrespondenz beeinträchtigt wäre (vergl. Nr. 62). Beispiele von Bewegungerscheinungen, die die Korrespondenz bei genügend niedrigen oder tiefen Temperaturen wohl beeinträchtigen, können Schwingungen, deren Energie wie die der Planck'schen Oszillatoren mit der Temperatur zusammenhängt, liefern (vergl. Nr. 43d).

296) L. Boltzmann [b] p. 177 u. f.

### 31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. 709

einzelnen *empfindlichen Stellen*<sup>297)</sup> der Oberfläche an einander haften, unter verschiedenen Umständen mit der Korrespondenz verträgliche Resultate geben kann. Wir werden die ein Haften dieser Art bewirkenden Kräfte *Boltzmann'sche Kräfte* nennen, um dieselben von den Nr. 30d behandelten zu unterscheiden. Für die Annahme derselben spricht, dass dadurch die Molekularwirkungen unmittelbar auf die von den einzelnen Atomen ausgehenden Kräfte<sup>298)</sup> zurückgeführt werden. Die Wirkungssphäre der *Boltzmann'schen Kräfte* wird kleiner als das Molekül anzunehmen, also etwa der Raumerfüllung eines Atoms, oder noch besser der Wirkungssphäre einer Valenz, gleich zu setzen sein<sup>299)</sup>.

Um mit dem Korrespondenzgesetz verträgliche Resultate zu geben, muss der Umstand, dass die *Boltzmann'schen Kräfte* nicht von homologen Punkten in den (verschieden gebauten) Molekülen ausgehen, der bei der beschränkten denselben zugeschriebenen Wirkungssphäre im Allgemeinen Schwierigkeiten erwarten lässt, nicht ins Gewicht fallen. Dies wird der Fall sein, wenn wir in übereinstimmenden Zuständen es einerseits mit Haftprozessen, andererseits mit Stossprozessen zu tun haben, von denen wir folgendes voraussetzen dürfen: von den Haftprozessen, dass jeder, als mechanischer Einzelprozess betrachtet, den Bedingungen der mechanischen Ähnlichkeit mit dem korrespondirenden genügt, oder dass sie jedenfalls zu einem mittleren mechanischen Prozess vereint werden dürfen, bei dem (z.B. dadurch, dass nur die ausgelöste Energie in Betracht kommt) keine zweite mit der Fundamentallänge für verschiedene Stoffe in verschiedenem Verhältnis stehende Länge eingeführt wird, und sie also zur Bestimmung von  $Z$  benutzt werden können; von den Stossprozessen, dass dieselben auf dasselbe  $Z$  führen, oder was

---

297) *L. Boltzmann* [b] p. 178. Dieselben können über der Oberfläche beweglich sein, [b] p. 206. Vergl. weiter Fussn. 528.

298) Übereinstimmungen in diesen Kräften können vielleicht auch damit in Beziehung stehen, dass in dem Aufbau der verschiedenen Atome denselben gemeinsame aneinandergereihte Teile (vergl. Fussn. 309) eingehen.

299) Das Virial des Kohäsionsdrucks wäre nun nicht mehr auf Integrale über Schalen um die Moleküle (Nr. 30d) sondern nur auf atomartige oder sogar gegen das Atomvolumen kleine Räume, die am augenblicklichen Ort der Stösse auf Haftstellen beschränkt sind, die *empfindlichen Räume*, zurückzuführen.

Zu bemerken ist, dass, wenn die *Boltzmann'schen Kräfte* zur Bildung von Konglomeraten führen, welche längerer Zeit (als zwischen zwei Zusammenstößen) fortbestehen, dieselben nicht mehr in das für die Zustandsgleichung in Betracht kommende Virial eingehen, sondern als Atomkräfte im komplizierteren Molekül aufzufassen sind (vergl. *van der Waals* [a] p. 61, Nr. 47a und Fussn. 527).

In Molekülen wie  $H_2$ ,  $O_2$  scheint die Bindung der Atome durch diese Kräfte so stark zu sein, dass sie für die spezifische Wärme über ein gewisses Gebiet ebenso stark ist wie die von Teilen eines Atoms unter sich (vergl. Nr. 57a).

einfacher ist, dass dieselben wie zwischen vollkommen elastischen, harten Körpern vorgehen und dass in diesem Fall die Zeit, in der dieselben sich abspielen, vernachlässigt werden darf. Unter diesen Umständen wird dann  $L$  bestimmt durch die mittlere Dimension des Moleküls, an dessen Oberfläche die Stoss- und Haftprozesse zu Stande kommen,  $Z$  durch die Art des Haftprozesses<sup>300)</sup>.

Diese *Boltzmann'schen* Kräfte scheinen uns in zweiter Annäherung ein sehr geeignetes, mit der in vielen Fällen zutreffenden ausgedehnten Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes verträgliches, dieselbe begreiflich machendes Bild der in dem *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck sich äussernden molekularen Wirkung zu geben. Dieses Bild trägt zugleich die Beschränkungen der Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes (Nr. 38) in sich, indem z. B. in verschiedenen Zustandsgebieten wegen Änderung in dem Verhältnis, in dem verschiedene Prozesse zu den Mittelwerten beitragen, verschiedene Werte von  $L$  und  $Z$  gelten können (vergl. Nr. 38). Beim Hinuntergehen in der Temperatur können schliesslich z. B. die Werte von  $L$  und  $Z$ , die im Gaszustand oberhalb der kritischen Temperatur gelten und von den Eigentümlichkeiten der Bewegungen im Molekül wenig beeinflusst sind, ganz ersetzt werden durch neue, welche für den festen Zustand gelten und von den im Molekül vorgehenden Prozessen (Schwingungen z. B.) beherrscht werden.

c) Ohne Zweifel gehen in die *Boltzmann'schen* Kräfte elektrische Kräfte ein (vergl. Nr. 32a)<sup>301)</sup>. Neben jenen wird man, sei es als Mittelwerte, auch wohl *Boltzmann-van der Waals'sche*, von denen die elektrische Natur nicht so unmittelbar feststeht, anzunehmen haben. Bei diesen müsste dann, damit dem Korrespondenzgesetz genügt wird, das Verhältnis der Längen, über welche die Kraft in einer gewissen Proportion verkleinert wird (vergl. Nr. 34d), zu dem von den Stossprozessen bestimmten  $L$  für die verschiedenen Stoffe dasselbe sein. Weiter müssten sie mit den *Boltzmann'schen* Kräften in der

---

300) Dass auch für die Masse bei Gemischen oft ein mittlerer Wert angegeben werden kann (vergl. Nr. 33b), ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass dieselbe alsdann nur durch die kinetische Energie in das Problem eingeht.

301) Besondere Abweichungen wären z. B. von den im Sauerstoffmolekül kreisenden, die magnetischen Eigenschaften und vielleicht auch die Absorptionsbänder veranlassenden Elektronen zu erwarten.

In den Gemischen können die *Boltzmann'schen* Kräfte wohl ganz die Beziehung der Ähnlichkeit zu den *Boltzmann-van der Waals'schen* Mittelwerten verlieren. Dies gilt auch von etwaigen elektrischen Teilen der *Boltzmann'schen* Kräfte in diesem Fall.

Beziehung der Ähnlichkeit stehen. Für Kräfte elektrischer Art können Konstruktionen, die dieses ergeben, gefunden werden. Es ist aber zu erwarten, dass, sobald die Boltzmann'schen Kräfte sich nicht ganz im Mittelwerte zu Boltzmann-van der Waals'schen vereinen lassen, von diesen beiden Bedingungen keine erfüllt ist und dass dementsprechend dann, schon auf Grund der Formverschiedenheit, Abweichungen bei Stoffen, deren Moleküle sich der linearen Form nähern, von solchen, welche sich der Kugelform nähern, zu erwarten sind.

d) Dass auch noch Kräfte mit grösserem Wirkungsradius als die Boltzmann-van der Waals'schen zu der Kohäsion beitragen, scheint zweifelhaft.

**32. Weitere Ausarbeitung des auf Grund des Korrespondenzgesetzes gewonnenen Bildes der molekularen Wirkungen.** a) Man wäre geneigt, in der Analyse, welche das Virial der Attraktionskräfte in erster Annäherung auf dasjenige Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte, in zweiter Annäherung auf dasjenige Boltzmann'scher Kräfte zurückführt und daneben das Virial der Stosskräfte beibehält, einen Schritt weiter zu gehen und schon jetzt sämtliche molekulare Wirkungen als ausschliesslich elektrischer Art anzusehen<sup>302)</sup>, z. B. das Virial der Stosskräfte auf Begegnungen gleichnamiger elektrischer Quanten<sup>303)</sup>, das der Haftprozesse auf solche ungleichnamiger oder auf Annäherung von Elektronen an dielektrisch polarisirbare Teile der Atome zurückzuführen. *Richarz*<sup>304)</sup> ist wohl der erste gewesen, der die *Helmholtz'sche* Valenzladung zu der Berechnung von Atomanziehungen benutzt hat. Später haben *J. J. Thomson*<sup>305)</sup>, *Kelvin*<sup>306)</sup>, *Lenard*<sup>307)</sup>,

302) *W. Wien. Lorentz* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 5 (1900), p. 96; Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 501; vergl. Enc. V 14, Art. *Lorentz*, Nr. 65.

303) Nach *Jeans*, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 421, besteht die äussere Schale der aus elektrischen Quanten gebildeten Atome aus gleichnamigen Quanten (vergl. Fussn. 311).

304) *F. Richarz*, Bonn Sitz.-Ber. 48 (1891), p. 18. Vergl. auch *R. A. Fessenden*, Chem. News 66 (1892), p. 206, 217.

305) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 237; Conduction of Electricity through Gases, Cambridge 1903, p. 535; Electricity and Matter, Westminster 1904, p. 90; Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 769; The Corpuscular Theory of Matter, London 1907. Siehe auch Phil. Mag. (5) 44 (1897), p. 293, *H. Nagaoka*, Tokyo Proceedings Physico-Math. Soc. 2 (1903/05), p. 92, 140, 240, 316, 335, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 445, *Rayleigh*, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 117, *Jeans*, ibid. p. 604, *G. A. Schott*, Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 189, *H. Poincaré*, Paris C. R. 144 (1907), p. 480, 744, 969, *Th. Tommasina*, ibid. p. 746. Ein Atom kann auch als aus verschiedenen dem Thomson'schen Atombild entsprechenden Teilen aufgebaut gedacht werden.

306) *Kelvin*, Bosscha vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 834 = Phil. Encyclop. d. math. Wissensch. V 1.

*Stark*<sup>308)</sup> Bilder von elektrisch gebauten Atomen<sup>309)</sup> entworfen, die man dabei zu Hülfe ziehen möchte. Im Besonderen scheinen diese Bilder recht gut geeignet, um die Raumerfüllung des Atoms zu vereinen mit der Möglichkeit für schnell bewegte Elektronen<sup>310)</sup> es zu durchqueren.

---

Mag. (6) 3 (1902), p. 257 = Baltimore Lectures, London 1904, p. 541. Vergl. auch Phil. Mag. (6) 8 (1904), p. 528; (6) 10 (1905), p. 695; (6) 14 (1907), p. 317.

307) *P. Lenard*. Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 735; 15 (1904), p. 507. Mit Berücksichtigung von Valenzelektronen und besondrem Hinweis auf den Aufbau verschiedener Atome aus gemeinsamen linear angeordneten Elementen, *P. Lenard* Ann. d. Phys. (4) 31 (1910), p. 641.

308) *J. Stark*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 881, versucht sogar zu zeigen, wie das positive Atomion aus nur negativen Quanten, allerdings unter Heranziehung einer dieselben in stabilen Bahnen zusammenhaltenden Kraft, aufgebaut gedacht werden könnte. Die Valenzelektronen, welche das [aus Archionen (*J. Stark*, Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig 1910) aufgebaute] positive Atomion neutralisieren und die chemische Bindung vermitteln [vergl. auch *J. Stark*, Die Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis, Jahrb. d. Rad. u. El. 5 (1908), p. 124, sowie *H. Kaufmann*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 311], sollen bei ihrer Wiedervereinigung mit dem Atomion, wenn sie bei der Ionisation von diesem losgelöst waren, zur Emission der Bandenspektren Anlass geben: *Stark*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 85, 356, *W. Steubing*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 553.

309) Das *Thomson'sche*<sup>305)</sup> Atom besteht aus einer grossen, später [*J. J. Thomson* (1906, vergl. Fussn. 305), *J. Bosler*, Paris C. R. 146 (1907), p. 686, vergl. *N. Campbell*, Cambridge Proc. Phil. Soc. 14 (1907), p. 287] dem Atomgewicht etwa gleich gefundenen Zahl negativer Quanten, welche sich inmitten einer oder rund um (vergl. Fussn. 310) eine, sie in stabilen, sei es auch quasipermanenten [*G. A. Schott*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 438, vergl. Fussn. 34] Bahnen zusammenhaltenden kugelförmigen positiven Ladung bewegen [vergl. auch *E. Rutherford*, Phil. Mag. (6) 21 (1911), p. 669, *J. W. Nicholson*, Phil. Mag. (6) 22 (1911), p. 864]; das *Lenard'sche*<sup>307)</sup> aus einer grossen Zahl mit einander zu *Dynamiden* verketteten positiven und negativen Teilchen, zwischen denen einige negative Quanten sich frei bewegen können. Diese Bilder werden u. A. auch geeignet gedacht, das Auftreten der Spektrallinienserien [vergl. Fussn. 419; eine Übersicht gibt *E. E. Mogendorff*, Diss. Amsterdam (Borne) 1906] und nach *Nagaoka*<sup>308)</sup> auch der Spektralbanden (vergl. auch Fussn. 308) zu erklären. Eine Prüfung an den weiteren Tatsachen der Spektroskopie: *H. Crew*, Science N. S. 25 (1907), p. 1, Auszug: Nature 75 (1907), p. 353.

Besonders zielt auf jenes die Vorstellung von *Ritz* [Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 660, vergl. Fussn. 419], nach welcher die Atome aus linear (vergl. Fussn. 307) angeordneten magnetischen Elementen aufgebaut sind [vergl. auch *P. Weiss*, Paris C. R. 152 (1911), p. 585]. Solche Elemente sind vielleicht die von *P. Weiss*, Paris C. R. 152 (1911), p. 79, 187, Arch. sc. phys. et natur. (4) 31 (1911), p. 401, entdeckten Magnetonen. Für die Litteratur betreffs der weiteren Ausarbeitung eines Atommodells in Bezug auf Lichtemission und Absorption, Einfluss des magnetischen Feldes auf dieselben, lichtelektrischen Effekt, Radioaktivität, chemische Affinität, die sich meistens an das *Thomson'sche* Atom anknüpft und welche ausserhalb des Rahmens dieses Artikels fällt, vergl. Fussn. 305.

310) Eine homogene Raumerfüllung kann von einem schnell bewegten Teilchen

Bei verschiedenen Betrachtungen wird man auf die Annahme einer Hülle von Elektronen geführt (vergl. Fussn. 303 und Nr. 57b). Vielleicht werden bei höheren reduzierten Temperaturen abstossende Kräfte auch in grösserer Entfernung von der Oberfläche des Moleküls verursacht von einer solchen Hülle von Elektronen, die nahe an die Oberfläche des Moleküls (mit Ausnahme von einigen Stellen) treten oder aus dem Molekül hinausgeschleudert werden und bei der Rückkehr auf dasselbe gleichsam aufprallen<sup>311)</sup>. In den Boltzmann'schen Kräften käme die Energieverminderung zur Äusserung, welche die Folge ist von örtlichen Verkettungen [vergl. Stark<sup>308)</sup>] von positiven und negativen Teilen, die bei gegenseitiger sehr kurzdauernder und bei niedrigen Temperaturen bevorzugter Durchdringung dieser Hüllen auftreten werden<sup>312)</sup>, wie z. B. bei der Wirkung von Elektronen, die aus der positiven Thomson'schen<sup>309)</sup> Kugel des einen Atoms auf die positive Kugel eines andern übertreten. Es wären diese Verkettungen von derselben Art wie die, welche, länger anhaltend, im festen Zustand (vergl. Nr. 74 und 47b) die Struktur bestimmen<sup>313)</sup>. Auch die chemischen Kräfte scheinen (vergl. Nr. 47b, besonders Fussn. 528) derselben Natur zu sein.

Doch ist es immer noch nicht bewiesen, dass man ohne besondere, von den elektrischen verschiedene Kräfte auskommen kann, sei es denn, dass dies diejenigen sind, welche in dem Atom den positiven Quanten ihr festes Gefüge oder die grosse Stabilität ihrer Bahn geben<sup>314)</sup><sup>315)</sup>,

---

hervorgebracht werden,  $L$  entspricht dann einer Weglänge, vergl. W. Sutherland, Phil. Mag. (6) 19 (1910), p. 1. Die Möglichkeit eines Durchgangs schneller  $\alpha$ -Strahlen wird durch das Lenard'sche Bild einerseits, durch das von Rutherford<sup>309)</sup> und Nicholson<sup>309)</sup> modifizierte Thomson'sche Bild, in dem die positive Ladung ein gegen die Dimensionen der Elektronenbahnen kleines Volumen einnimmt, anderseits, unmittelbar ausgedrückt.

311) Amagat ist für  $H_2$  auf einen negativen Wert von  $(\partial U / \partial v)_T$  geführt, J. de phys. (3) 3 (1894), p. 307, vergl. dazu Nr. 45a. Lenard [Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 742; 17 (1905), p. 206, vergl. auch A. Becker, ibid, p. 469] schreibt dem H-Atom ein starkes elektrisches Feld zu. Eine derartige Hülle denkt sich J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 774, als Strahlungsquelle.

312) Vergl. Emissivität durch Annäherung, Lenard, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 244.

313) Vergl. M. Reinganum, Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 347. Wegen der Ansichten von Sutherland vergl. Kayser, Handbuch der Spectroscopie II, Leipzig 1902, p. 603 und Mie, Beibl. 28 (1904), p. 1273, auch A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 170.

314) Die in den radioaktiven Erscheinungen zum Vorschein tretende Atomenergie scheint ganz ohne Vermittlung mit der Wärmebewegung zu sein und sich am Strahlungsgleichgewicht nicht zu beteiligen, und spielt deshalb auch wohl keine Rolle in der Zustandsgleichung.

315) Kräfte von derselben Klasse wie diese dürften die sein, welche die negativen elektrischen Quanten innerhalb des ihnen zugewiesenen Volumens zusammen-

oder die Elektronen an der Oberfläche halten. *Reinganum*<sup>316)</sup> legt, indem er die molekularen Kräfte auf die gegenseitige Wirkung zweier Ionenpaare<sup>317)</sup> zurückführte, und auch die Möglichkeit, die Stosswirkungen der Moleküle aus elektrischen Kräften zu erklären, erwähnt, seiner Ableitung der Zustandsgleichung (Nr. 47c) dennoch das Eigenvolumen der Moleküle zu Grunde. Solange nicht verschiedene Atomwirkungen (z. B. die molekularen und die chemischen Anziehungen) zugleich auch quantitativ ausschliesslich durch eine und dieselbe Voraussetzung über die elektrischen Teile erklärt sind, geben die *Boltzmann'schen*, eventuell zu *Boltzmann-van der Waals'schen* erweiterten, Kräfte und raumerfüllenden Atome<sup>318)</sup> (vergl. Nr. 30g) wohl das den Tatsachen am besten entsprechende und von Hypothesen möglichst freie Bild der molekularen Wirkungen.

b) Bei Stoffen mit höheren kritischen Temperaturen scheinen die *Boltzmann'schen* Kräfte über die *Boltzmann-van der Waals'schen* im Mittel (über die verschiedenen Stellen der Oberfläche genommen) hervorzutreten und ein relativ schnelles Abfallen des Potentials, zugleich mit grösseren Werten desselben zur Folge zu haben. Dies könnte dem Umstände zugeschrieben werden, dass an bestimmten Stellen, vielleicht durch Bewegungen verschiedener Perioden in verschiedenen Stoffen, Elektronen mehr nach der Aussenfläche der Moleküle treten und dadurch die obengenannten Verkettungen in den Vordergrund bringen. Es dürfte dies weiter zu verwerten sein bei einer Erklärung für das Zusammentreffen grösserer Assoziationsbestrebung und grösserer Änderung von  $a_w$  bei Stoffen mit höheren kritischen Temperaturen, und dementsprechend für eine reihenweise auftretende Abweichung von dem Gesetz der korrespondirenden Zustände (vergl. weiter Nr. 34).

### c) Vergleichung des Korrespondenzgesetzes mit der Erfahrung.

#### 33. Prüfung des Korrespondenzgesetzes durch affin transformirte, durch logarithmische<sup>319)</sup> und durch teilweise invariante Diagramme.

halten. Vergl. *W. Wien*, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte, 1905, 1, p. 35, *Physik. ZS.* 6 (1905), p. 806. Vergl. auch *T. Levi-Civita*, Paris C. R. 145 (1907), p. 417 und *H. Th. Wolff*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 1066. Für die Zustandsgleichung kommen letztere wegen der verschwindenden Dimension der Elektronen nicht in Betracht.

316) *M. Reinganum*, am strengsten [e]. Vergl. Nr. 48.

317) Die Erklärung der Molekularkräfte durch Anziehung von je einem Ionenpaar, *Bipol*, für jedes Molekül, würde, um die Korrespondenz zu erzielen, einen Polabstand proportional dem molekularen Radius erfordern und Beziehungen zwischen  $a_w$  und  $b_w$  verlangen, die nicht zutreffen.

318) Vergl. auch Fussn. 419 und Fussn. 309.

319) Über logarithmische Diagramme, welche den Vorteil haben, für ideale Gase

**Verwendung derselben zur Bestimmung der kritischen Grössen.** Die Korrespondenz binärer Gemische. a) *Amagat*<sup>320)</sup> verglich die Isothermennetze im  $p v$ ,  $p$ -Diagramm, indem er sie photographisch auf dieselbe Platte projizierte und die lineare Verkleinerung durch geeignete Neigung gegen die Projektionslinie bewirkte. *Raveau*<sup>321)</sup> benutzte am ersten die Eigenschaft, dass die Logarithmen korrespondirender Funktionen sich in korrespondirenden Zuständen nur durch eine additive Konstante unterscheiden, und brachte  $\log p$ ,  $\log v$ -Diagramme der Isothermen zur Deckung. Es ist dazu eine Verschiebung nach den beiden Koordinatenachsen nötig [wie auch bei den *Kirstine Meyer'schen* aus  $\log(p-p_k)$ ,  $\log(T-T_k)$ ,  $\log(v-v_k)$  kombinirten (siehe Nr. 38a) Diagrammen]. Die zwei entsprechenden Komponenten dieser Verschiebung können dienen, um die Verhältnisse zweier kritischer Grössen z. B.  $p_k$  und  $T_k$ , oder  $v_k$  und  $p_k$ , bei den beiden Stoffen auch aus unvollständigen Diagrammen, und also wenn dieselben bei einem der Stoffe bekannt sind, die des zweiten Stoffes zu bestimmen<sup>322)</sup> (vergl. Nr. 38d).

Die Vorteile einer getrennten Bestimmung mittels je einer Verschiebung in der Richtung einer einzigen Koordinatenachse wurden von *Kamerlingh Onnes* und *Reinganum*<sup>323)</sup> mit Diagrammen erhalten, in denen für die eine Koordinate eine logarithmische Zustandsgrösse, für die andere eine Funktion gewählt wurde, die in dem spezifischen Maasssystem des betrachteten Stoffes (Nr. 27) die Dimension Null hat, und also in übereinstimmenden Zuständen für alle Stoffe denselben Wert annimmt. Als solche sind Darstellungen von Isothermen im

verschiedene Grössen durch Geraden vorzustellen u. s. w. *Gibbs* [a] p. 321, 325. Dieselben enthalten  $\log p$ ,  $\log V$ ,  $\log T$ ,  $\log S$ ,  $\log U$ . Vergl. Nr. 54d.

320) *E. H. Amagat*. Paris C. R. 123 (1896), p. 30. Die Genauigkeit des Verfahrens wird beanstandet von *Mathias*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 407.

321) *C. Raveau*. J. de phys. (3) 6 (1897), p. 432.

322) Die Bestimmung von kritischen Temperaturen, wie von Quecksilber (1000° K), Kupfer (3900° K), Gold (4300° K) von *Guldberg*, ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 231 [*Happel*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340, findet dagegen für Hg: 1370° K, einen erheblich abweichenden Wert findet (vergl. Fussn. 1026 und 381) *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 167, 179], und der für die kosmische Physik wichtigen kritischen Temperatur von Eisen (nach Berichtigung für die krit. Temp. des Hg 3400° K) von *D. Krichgauer*, Natur und Offenbarung 53 (1907), p. 362, 401, kann als Beispiel dieser Anwendung des Korrespondenzgesetzes angeführt werden. Es sind auch die Schätzungen von *Crookes*, Nature 72 (1905), p. 595, für Kohle:  $T_k = 5800^\circ$ ,  $p_k = 2320$  Atm, hierauf zurückzuführen. Wegen der Anwendung auf feste Stoffe vergl. Nr. 74g und h. Vergl. auch die Vorausberechnung von  $T_k$  und  $p_k$  des He Nr. 20d.

323) *H. Kamerlingh Onnes* und *M. Reinganum*. Leiden Comm. Nr. 59b (1900).

$\frac{pv}{RT}$ ,  $\log v$ - oder  $\frac{pv}{RT}$ ,  $\log p$ -Diagramm oder auch im  $\log \frac{pv}{RT}$ ,  $\log v$ - oder  $\log \frac{pv}{RT}$ ,  $\log p$ -Diagramm<sup>324)</sup>, oder endlich von Isobaren oder Isochoren im  $\frac{pv}{RT}$ ,  $\log T$ - oder auch im  $\log \frac{pv}{RT}$ ,  $\log T$ -Diagramm geeignet<sup>325)</sup>.

b) Bei Gemischen können die Koexistenzbedingungen nicht wie bei einkomponentigen Stoffen direkt zur Prüfung der Korrespondenz (Nr. 26a, für die indirekte Prüfung dieser mittels der Koexistenzbedingungen vergl. weiter unten) und zur Ableitung von  $p_{kx}$ ,  $v_{kx}$ ,  $T_{kx}$  (Nr. 26c) herangezogen werden. Denn bei denselben korrespondieren die Koexistenzbedingungen nur in Ausnahmepunkten (Nr. 67b, Fussn. 747). Man ist bei Gemischen für diese Aufgaben also besonders auf die in a erwähnten Methoden angewiesen. Sie wurden für binäre Gemische ausgearbeitet und verwendet von *Kamerlingh Onnes*<sup>326)</sup>, demselben und *Reinganum*<sup>327)</sup>, *Verschaffelt*<sup>327)</sup>, *Keesom*<sup>324)</sup>, *Brinkman*<sup>324)</sup>, *Schamhardt*<sup>324)</sup>, *Dorsman*<sup>324)</sup>. Es hat sich dabei ergeben, dass viele binäre Gemische das Gesetz der korrespondirenden Zustände etwa in derselben Annäherung befolgen wie die einkomponentigen Stoffe. Nach Nr. 31 besagt dieses, dass man auch in binären Gemischen, die als geometrisch einander nicht ähnlich zu betrachten sind, eine mittlere Strecke, eine mittlere Zeitgrösse und eine mittlere Masse<sup>300)</sup> angeben kann, von denen die Glieder der Virialgleichung in erster Linie ab-

324) Die Ausarbeitung findet man bei *W. H. Keesom* [a], und etwas ausführlicher Diss. Amsterdam (Leiden) 1904, Arch. Néerl. (2) 12 (1907), p. 1. Da  $R_M = \Theta_M T_{0^\circ C}^{-1}$ ,  $R_\Theta = T_{0^\circ C}^{-1}$  (Fussn. 175 und 174) für verschiedene Stoffe gleich sind, kann für die durch  $M$  und  $\Theta$  angewiesenen Einheiten  $\frac{pv_M}{T}$  bzw.  $\frac{pv_\Theta}{T}$  statt  $\frac{pv}{RT}$  genommen werden. Das  $\log \frac{pv_\Theta}{T}$ ,  $\log v$ -Diagramm wurde auch verwendet von *C. H. Brinkman*, Diss. Amsterdam 1904, *H. C. Schamhardt*, Diss. Amsterdam 1908, *C. Dorsman*, Diss. Amsterdam (Edam) 1908. Wenn negative Drucke auftreten<sup>160)</sup> kann man die log. der absoluten Werte in die Diagramme einführen (vergl. Fussn. 396).

325) In den  $\log pV$ ,  $\log V$ - bzw.  $\log p$ -, und den  $\log \frac{pV}{RT}$ ,  $\log V$ - bzw.  $\log p$ -Diagrammen ist der kritische Punkt ein Inflextionspunkt der Isotherme, und sind die Isophasen Geraden, wie im  $p, V$ -Diagramm (Nr. 18b). Ein Vorteil der  $\log \frac{pv}{RT}$ -Grössen ist dass dieselben erlauben einen Fehler im Normalvolumen (vergl. Einh. b) oder der Versuchsquantität zu entdecken.

326) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900).

327) *J. E. Verschaffelt*. Leiden Comm. Nr. 65 (1900).

hängig sind. Allerdings ist<sup>328)</sup>, weil die Abweichungen von der Gleichförmigkeit zwischen verschiedenen Gemischen unter einander oder zwischen diesen und den Komponenten grösser sind als die zwischen einkomponentigen Stoffen, zu erwarten, dass die Gemische das Korrespondenzgesetz nicht in demselben Maass befolgen als die Komponenten. Tatsächlich leitete *Keesom*<sup>329)</sup> aus seinen Messungen an Gemischen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  ab, dass die bei grösseren Dichten (vergl. Fussn. 330) in den Vordergrund tretenden Unterschiede zwischen den derselben reduzierten Temperatur entsprechenden reduzierten Isothermen der Gemische etwas grösser sind als zwischen denselben der Komponenten.

Es ist nun auch klar, wie die in *a* angegebenen Methoden für die binären Gemische verwendet werden können, um zu sehen, ob aus den Koexistenzbedingungen, welche selber, wie oben gesagt, im Allgemeinen nicht mit denen eines einkomponentigen Stoffes korrespondiren, darauf geschlossen werden kann, dass das Gemisch an und für sich dem Korrespondenzgesetz gehorcht. Man bedient sich zunächst jener Methoden zur Ableitung des kritischen Punktes bei ungeänderter Zusammensetzung  $p_{kx}$ ,  $v_{kx}$ ,  $T_{kx}$  (Nr. 25b und 9b, vergl. auch 38d). Mit diesen Daten konstruiert man mit Hilfe des Korrespondenzgesetzes die aus korrespondirenden  $\mathfrak{F}_{vTx}$ ,  $v$ -Kurven aufgebauten  $\mathfrak{F}_{vTx}$ ,  $v$ ,  $x$ -Flächen. Mit diesen schreitet man zur Ableitung der Koexistenzbedingungen (Nr. 67), die man dann mit der Erfahrung vergleichen kann<sup>330)</sup>.

**34. Gruppen korrespondirender Stoffe.** *a)* Obgleich aus den in voriger Nummer und schon in Nr. 26 angeführten Untersuchungen von *van der Waals*, *Raveau*, *Amagat* hervorgeht, dass das Gesetz der korrespondirenden Zustände innerhalb sehr weiter Grenzen die Eigen-

328) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59a (1900), p. 8; vergl. denselben und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 8 (1904), p. 8. Besonders stark kann die Abweichung von der Korrespondenz werden, wenn in *awab* stark hervortretende *Boltzmann'sche Kräfte* auftreten (vergl. Fussn. 713).

329) *W. H. Keesom* [a]. Zu demselben Ergebnis kamen *Brinkman*<sup>324)</sup> und *Schamhardt*<sup>324).</sup>

330) Dass *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904), p. 19,  $B_x$  (vergl. Nr. 36) für Gemische von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  aus Kompressibilitätsbestimmungen (vergl. Fussn. 711) nach den aus *Kuener's* Isothermen abgeleiteten  $p_{kx}$ ,  $T_{kx}$  korrespondirend fanden, ist dahin zu deuten, dass diese Gemische unter einander und mit  $\text{CO}_2$  der Genauigkeit jener Bestimmungen entsprechend bis etwa zur kritischen Dichte korrespondiren (vergl. *Brinkman* Fussn. 329).

schaften einer grossen Zahl von Stoffen numerisch auffallend genau aufeinander zurückführt, ist es, wie erwähnt (Nr. 31b), doch nicht als exaktes Naturgesetz aufzufassen. Verschiedene Stoffe zeigen bei Vergleichung verschiedene Abweichungen (Nr. 35 und 37). Bleiben diese klein, so kann man die betreffenden Stoffe zu einer mehr oder weniger scharf begrenzten Gruppe zusammenfassen.

Aus der Ableitung der Korrespondenz auf Grund der mechanischen Ähnlichkeit war gleich der Schluss zu ziehen<sup>331)</sup>, dass, um gute Annäherung zu erzielen, die Prüfung auf Moleküle zu beschränken wäre, die einander ähnlich gebaut seien und ähnliche Wirkungen ausüben. Nur dann wird (vergl. Nr. 31) die Zurückführung der Vergleichung der Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe auf die von Mittelwerten von *L* und *Z* gut gelingen. Dies lässt die Unterscheidung von Gruppen als naturgemäß erscheinen. In Anbetracht der Vorstellungen der Stereochemie besteht anderseits alle Veranlassung, um in verschiedenen Gruppen von Stoffen auf Grund der individuellen konstitutionellen Unterschiede<sup>332)</sup> die Stoffe in Bezug auf die Abweichungen von der Ähnlichkeit in Reihen anzutragen. Dieses ist z. B. der Fall, wenn jene Vorstellungen dazu führen eine fortschreitende Änderung von der kugelförmigen zur linearen, bei noch grösserer linearer Ausdehnung vielleicht wieder zusammengeknäuelten, Form anzunehmen (vergl. Nr. 31c).

b) Weder die Auslesung der Gruppen, noch das Aneinanderreihen der Stoffe in Bezug auf ihre Abweichungen von der Korrespondenz ist aber bis jetzt einwandfrei gelungen, und dies vielleicht, weil jedesmal nur auf eine einzelne Eigenschaft geachtet ist.

*Young* [c] unterschied auf Grund seiner Messungen über Dampfspannungen (Nr. 84) und Dichten der gesättigten Flüssigkeit und Dampf (Nr. 86) 4 solcher Gruppen<sup>333)</sup>.

331) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 11, [e] Nr. 23 (1896), p. 7. Vergl. *E. Matthias* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 117 (1911), p. 3. Es wurde dabei der hauptsächliche Grund der Abweichungen in der verschiedenen Form der Moleküle gesucht.

332) Vergl. das Bild Fussn. 255 und *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 18. Vergl. Nr. 84b und Fussn. 985.

333) Nämlich: I. Benzol und seine Halogenester, Äthyläther, die Paraffine: Pentan, Isopentan, Hexan, u.s.w.,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ , zu denen *Kuennen* und *Robson*, Phil. Mag. (6) 3 (1902), p. 622,  $\text{CO}_2$ , fügen; II. verschiedene Fettsäure-Ester; III. Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, aber Methylalkohol merklich abweichend von den andern; IV. Essigsäure. Von diesen werden letztere zwei Gruppen zu den assoziirten Stoffen gerechnet (auch bei der Gruppe II vermutet *Young*, Brit. Ass. Rep. 1904,

*Nernst*<sup>334)</sup> geht von der Betrachtung der Dampfspannungen aus. Es wären nach ihm die nicht assoziirten (Nr. 35) Stoffe mit Rücksicht auf die Dampfspannungen (Nr. 84) in einer Reihe nach zunehmendem Molekulargewicht einerseits und nach zunehmender Zahl der Atome im Molekül andererseits zu ordnen<sup>335)</sup>.

*Mathias*<sup>336)</sup> teilt die Stoffe auf Grund des Wertes des Richtungskoeffizienten der geraden Mittellinie in Serien dermassen ein, dass, wenn man die Stoffe in denselben nach ihren kritischen Temperaturen ordnet (vergl. c), in denselben die reduzirten Richtungskoeffizienten regelmässig ansteigen nach einem einfachen Gesetz, das für jede Serie einen charakteristischen Parameter zur Bestimmung der reduzirten Mittellinienneigung aufweist. Die durch Gleichheit derselben charakterisierten, und also in dieser Hinsicht dem Korrespondenzgesetz unterliegenden Gruppen enthalten so Stoffe aus verschiedenen Serien. Die Frage aber, in wie weit die in einer Serie zusammengefügten Stoffe auch in Bezug auf ihre anderen von der  $p, V, T$ -Fläche abhängigen<sup>342)</sup> Eigenschaften derselben Serie angehörend zu betrachten sind, ist noch eine offene, vergl. e<sup>337)</sup>.

---

p. 492, Assoziation). Die Gruppen von *Mathias* [c], [e] und [f], vergl. Fussn. 336, nach dem reduzierten Richtungskoeffizient der geraden Mittellinie (vergl. Nr. 85) stimmen nicht mit diesen (vergl. e).

334) *W. Nernst* [a] p. 10. Vergl. auch *H. von Jüptner*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 738.

335) Vergl. auch *H. Happel*, Fussn. 988.

336) *E. Mathias* [g] p. 61, [f]. Vergl. Fussn. 1007.

337) *Ph. A. Guye*, J. de phys. (2) 9 (1890), p. 312, Arch. d. sc. phys. et natur. (3) 23 (1890), p. 204, bringt die Molekularrefraktion (vergl. Fussn. 278 und Fussn. 426) mit dem Korrespondenzgesetz in Verbindung [vergl. auch *H. Happel*, Habilitationsschrift Tübingen (Leipzig) 1906, p. 31 Fussn. 1] und prüft die Konstanz von  $\frac{MR_{\text{rp}}}{T_k} = f_{GU}$ . Er fand die mehratomigen in dieser Beziehung einer

Gruppe, die zweiatomigen  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  einer andern Gruppe (aber mit Unterschieden von 30% zwischen den verschiedenen Gliedern der Gruppe) zugehörend, während nach *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), p. 20 Fussn. 1, auch die einatomigen  $A$ ,  $Kr$ ,  $X$  in Bezug auf die Molekularrefraktion (für andere Eigenschaften vergl. *Happel* Fussn. 988) eine (ebenfalls nicht eng begrenzte und etwa zwischen den beiden erstgenannten sich einordnende) Gruppe bilden [vergl. auch *G. Rudorf*, Phil. Mag. (6) 17 (1909), p. 805]. Eine Abschätzung des  $b_w$  für  $He$  [*Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 96c (1907), p. 23 Fussn. 1; neuere Bestimmungen des Brechungsindex von  $He$ , *K. Scheel* und *R. Schmidt*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 207, vergl. auch die Physik. ZS. 9 (1908), p. 923 angeführten Arbeiten, würden einen noch kleineren Wert ergeben] durch Vergleichung des Refraktionsvermögens mit dem des  $H_2$ , als noch keine Daten über deren gegenseitige Abweichung, noch über die Veränderlichkeit von  $b_{wHe}$  mit der Temperatur [vergl. jetzt *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907), p. 8 und

c) Ref. möchten bei der Unterscheidung in Gruppen und bei der Aneinanderreihung der Stoffe innerhalb derselben sich auf systematische Abweichungen, die sich über das ganze Isothermennetz ausdehnen, stützen. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Abweichungen, die in den bis jetzt zwar auch noch nur spärlich vorliegenden Beobachtungen über die heterogenen Gleichgewichte längs der Liquid-Gaskonnodale von Stoffen mit tiefen kritischen Temperaturen hervortreten, und die sowohl bei den Betrachtungen von *Nernst*<sup>334)</sup> über Dampfspannungen, als bei denen von *Mathias*<sup>336)</sup> über die Konstante  $b_d$  der geraden Mittellinie eine bedeutende Rolle spielen, ebenfalls als Ausdruck einer Eigenschaft des homogenen Gebietes zu betrachten. Es scheinen dieselben die mehr umfassende Schlussfolgerung zu rechtfertigen, dass (vergl. Nr. 84b, 85b) für Stoffe, bei denen Assoziation ausgeschlossen ist, jedenfalls die kritische Temperatur einen bedeutenden Einfluss<sup>338)</sup> auf das Verhalten des gesamten Isothermennetzes

---

Nr. 108 (1908), p. 22, wozu noch Nr. 119 (1911), p. 13] vorlagen, ergab für  $b_{wHE}$  dagegen einen zu kleinen Wert. Es scheinen sich die einatomigen Gase [von He bis Hg, vergl. dazu die Messungen von *C. und M. Cuthbertson*, z. B. Proc. Roy. Soc. A 84 (1910), p. 13] mit den zweiatomigen  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  in einer Reihe nach den kritischen Temperaturen anordnen zu lassen. Ob die beträchtlichen Abweichungen von He und  $H_2$  einerseits, von Hg andererseits, von den anderen ganz einer solchen Abhängigkeit von der kritischen Temperatur (vergl. c und d), oder bzw. teilweise einer Änderung des Refraktionsvermögens bei höheren und bei niedrigen reduzierten Temperaturen [*Scheel*, Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 24, findet dasselbe aber für  $H_2$  von  $t = 2,5$  bis  $t = 10$  nahezu konstant] zugeschrieben werden muss, ist unentschieden.

Die Beziehung:  $f_{GU}$  ist dieselbe für verschiedene Stoffe, könnte dahin gedeutet werden, dass die elektrische Polarisirbarkeit (elektrisches Moment dividirt durch hervorruhende elektrische Kraft, Enz. V 14, Art. *Lorentz*, Nr. 48a) pro Einheit des vom Molekül wirklich eingenommenen Volumens (vergl. Nr. 30g) für jene Stoffe dieselbe sei, welcher Beziehung z. B. das *Kelvin'sche Atombild*<sup>306)</sup>, wie auch das *J. J. Thomson'sche*<sup>309)</sup> genügt [vergl. *H. A. Lorentz, van Bemmelen* Jubiläumbuch, den Helder 1910, Physik, ZS. 11 (1910), p. 1252]. Unterschiede von  $f_{GU}$  wären damit auf verschiedene Polarisirbarkeit zurückgeführt. Für die Beziehung der Dielektrizitätskonstanten zum Korrespondenzgesetz vergl. *H. Happel*, Habilitationsschrift Tübingen (Leipzig) 1906, p. 31.

338) Die Untersuchung der Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen gewinnt eine erhöhte Bedeutung, da eine derartige Abhängigkeit dazu beitragen dürfte [wie auch die Kenntnis von  $\gamma_{VAM}$  bei tiefen Temperaturen (Nr. 57)], die verschiedenen Faktoren (vergl. Nr. 30 und 31) der Abweichung von der Ähnlichkeit nach Form (Anordnungskompressibilität, siehe weiter), Kompressibilität oder Deformirbarkeit [vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 121b (1911)] der Moleküle, und nach Art der Haftprozesse, zu trennen und bei der Anordnung der Stoffe zu berücksichtigen.

In der eben zitierten Arbeit ist ein Beispiel der Darstellung der im Text genannten systematischen Abweichungen gegeben.

in Bezug auf das Korrespondenzgesetz ausübt<sup>339)</sup>). Dem entspricht, dass auch die reduzierte Temperatur des *Boyle*-Punktes (Nr. 76b) höher zu sein scheint, je tiefer die kritische Temperatur des Stoffes ist. Vergl. weiter die kritischen Reduktionstemperaturen (Nr. 38b) des Wasserstoffs und des Heliums für die verschiedenen Isothermen derselben Nr. 38d. Vergl. auch Nr. 38a, 87b, 90c und Fussn. 337, 381, 452.

d) Es können die Abweichungen der Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe von der Korrespondenz, in so weit sie nicht der Assoziation (Nr. 35) zugeschrieben werden müssen, verschiedenen Ursachen zugeordnet werden, von denen wir schon die Abweichungen von der Formähnlichkeit nannten (Nr. 31c). Von der Kugelform abweichende Moleküle werden bei grösserer Dichte sich in einen anderen, eventuell kleineren Raum als demjenigen, der dem mittleren Radius der denselben im Gaszustand äquivalenten kugelförmigen Moleküle mit demselben Volumen entspricht, zusammendrängen lassen. Man kann diese Erscheinung als eine *Anordnungskompressibilität* solcher Moleküle kugelförmigen gegenüber betrachten. Weiter kommt eine nicht korrespondirende Distribution des mittleren Anziehungspotentials der Moleküle [ein verschiedenes Verhältnis der *Halbwertsstrecken* (Strecken, über welche das Potential auf die Hälfte herabfällt, vergl. Nr. 30d) zu dem Moleküldurchmesser, auf welches eine Formverschiedenheit gewiss einen grossen Einfluss hat], welche auch eine Verschiedenheit in der Zahl der zeitweise je zu einem Konglomerat zusammentretenden Moleküle, der *Konglomeratenkomplexität*, bei der Scheinassoziation (Nr. 49c), sowie in dem Grade der Scheinassoziation, d.h. der Anzahl der in Konglomeraten vereinten Moleküle im Verhältnis zu der gesamten Anzahl [vergl. auch die Erklärung der Gl. (87) in Nr. 48f Schluss] zur Folge haben kann, in Betracht. Zweitens eine nicht korrespondirende Kompressibilität der Moleküle (bzw. eine nicht korrespondirende Distribution des Abstossungspotentials, vergl. Nr. 32a). In dieser Beziehung wird sich die verschiedene Komplizirtheit des Moleküls (verschiedene Anzahl der Freiheitsgrade, Nr. 57c, 43), und das nach Maassgabe der betreffenden Frequenz Hervortreten von Schwingungen im Molekül (Nr. 57f, 43d) ganz wesentlich bemerkbar machen. Wir möchten auf alle diese Umstände bei der Koordination der Zustandsgleichungen verschiedener Stoffe nach Ausschluss der assoziierten achten. Es könnte so eine (bei nicht korrespondirender Temperaturabhängigkeit nach tieferen Tempera-

---

339) Vergl. auch *J. P. Kuenen* [c] p. 142.

turen fortschreitende) kontinuirliche Deformation des Isothermennetzes für Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen (vergl. c), deren Moleküle von ähnlicher Form und Kompressibilität sind, besonders von dem Mangel an Ähnlichkeit des Anziehungspotentials bedingt werden. Bei der Vergleichung von Stoffen mit nicht viel verschiedenen kritischen Temperaturen wäre vielleicht mehr auf verschiedene Kompressibilität — auf Grund verschiedener Festigkeit der intramolekularen Bindungen nach Maassgabe verschiedener Frequenzen — einerseits, auf Formverschiedenheit, verschiedene Konglomeratenkomplexität und verschiedenen Grad der Scheinassoziation andererseits, zu achten. Erstere müsste, wenn sie zu beachten ist, sich auch in der Molekularwärme  $\gamma_{vAM}$  (Nr. 43 und 57) zurückfinden lassen.

e) Aus der kombinirten Wirkung der verschiedenen in d genannten Abweichungsgründe könnte hervorgehen, dass Stoffe, die jeder dieser Beziehungen an und für sich nach nicht korrespondiren, für bestimmte Eigenschaften (wie z. B.  $H_2$  und Isopentan für die Konstante  $b_d$  der geraden Mittellinie, Mathias, vergl. b) in derselben Gruppe oder Serie zusammen treffen, ohne dass dieses deshalb für andere Eigenschaften der Fall zu sein braucht.

35. Normale und assoziirte Stoffe. a) Da (Nr. 33b) das Gesetz der korrespondirenden Zustände in ähnlicher Weise wie für einfache Stoffe auch für das homogene Blatt der  $p, V, T$ -Fläche für Gemische mit ungeändertem Gehalt  $x$  gültig ist, so sind bei einem bestimmten Gehalt  $x$  bestimmte  $L_x, Z_x, M_x$  (vergl. Nr. 31 und für  $M_x$  Nr. 1c) anzunehmen.

Denkt man sich den Gehalt  $x$  von Temperatur und Dichte abhängig, so werden  $L_x, Z_x, M_x$  Funktionen derselben. Dieser Fall trifft zu bei Stoffen, welche sich polymerisiren oder depolymerisiren und daher (vergl. Nr. 1b und Fussn. 240) einen vom Zustand abhängigen Gehalt,  $x = f(v, T)$ , an dem nicht polymerisirten oder depolymerisirten Bestandteil haben<sup>340</sup>). Was das auf Grund des endgültigen Gleichgewichtes konstruirte homogene Blatt der  $p, V, T$ -Fläche eines derartigen Stoffes betrifft, so wird dieses in dem Gebiet wo  $x = 1$  ist mit dem homogenen Blatt der  $p, V, T$ -Fläche eines Stoffes mit  $x = \text{konst. affin}$  sein, im weiteren Gebiet aber aus der affinen durch eine stetige, von obiger

---

340) Wenn im unpolymerisirten Stoff sowohl wie im Polymer verschiedene Molekülarten (vergl. Nr. 1b) in bestimmten Verhältnissen anwesend sind (vergl. b), so haben alle jene Verhältnisse in dem Gemisch eine Änderung erfahren.

Funktion bestimmte Deformation erhalten werden können. Die Deformation des homogenen Blattes bedingt ebenfalls eine Änderung des heterogenen Blattes, und zwar kann so eine Änderung thermischer Grössen hervorgerufen werden, welche hineingreift in Gebiete von  $V$  und  $T$ , für die das homogene Blatt noch undeformirt ist<sup>341)</sup>.

Derartige Unterschiede, wie die durch Polymerisation hervorgerufenen, bestehen aber auch zwischen den  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Flächen<sup>342)</sup> mancher Stoffe, in denen man nicht auf Grund physikalischer oder chemischer Erscheinungen die Anwesenheit polymerisirter oder depolymerisirter Bestandteile nachweisen kann. So z. B. zwischen den  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Flächen für Isopentan und für Wasser, und zwar zeigt die  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Fläche von Wasser der von Isopentan gegenüber den Charakter, welchen die  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Fläche eines sich polymerisirenden Stoffes gegenüber der eines sich nicht polymerisirenden Stoffes hat<sup>343)</sup>.

Man setzt gewöhnlich als selbstverständlich voraus, dass bei solchen Stoffen, welche sich den polymerisirenden ähnlich verhalten, die Moleküle zu grösseren Komplexen zusammengefallen sind [und hat dabei dann wohl anzunehmen, dass verschiedene Arten in bestimmten Verhältnissen<sup>340)</sup> auftreten], zufolge eines Prozesses, den man *Assoziation* nennt und dem eine fortschreitende Änderung des Molekulargewichtes mit  $v$  und  $t$  entspricht. Es soll aber nicht übersehen werden, dass man für die Erklärung der Abweichungen von der Ähnlichkeit in derjenigen Grösse, wie sie bei diesen Stoffen vorkommen, nicht ausschliesslich auf die Assoziation angewiesen ist, sondern dass dieselben daneben wohl (vergl. Nr. 34d) hervorgerufen werden können durch eine mit  $v$  und  $t$  zusammenhangende aussergewöhnlich grosse Änderung des Volumens eines Einzelmoleküls (Kompressibilität, vergl. Nr. 30c, Änderung von  $b_w$ , vergl. Nr. 43), oder durch eine aussergewöhnliche

341) So z. B. das Volum des gesättigten Dampfes, wenn die koexistirende Flüssigkeit assoziiert ist, vergl. Fig. 27 wenn der Flüssigkeitskamm steigt. Stoffe, deren Moleküle in koexistirenden Dampf- und Flüssigkeitszuständen gleich oder in gleichem Grade assoziiert sind, nennt *Batschinski*, ZS. physik. Chem. 40 (1902), p. 629, Moscow Bulletin de la Soc. Imp. der Nat. 17 (1903), p. 188, *orthomer*.

342) Dies fasst alle auf die thermische Zustandsgleichung zurückführbare Eigenschaften zusammen.

343) So weist der grosse Unterschied von  $\alpha_w$  für Alkohol berechnet aus der Verdampfungswärme und aus der inneren isothermischen Ausdehnungsarbeit (vergl. Fussn. 513) der komprimirten Flüssigkeit, verglichen mit dem für Äther (*Hall, Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 899, vergl. Fussn. 186) auf Assoziation von Alkohol im Flüssigkeitszustand.

Auslösung von Energie durch die Annäherung der Moleküle [vergl. Nr. 30d, Änderung von  $a_w$ , vergl. Nr. 48 (vergl. Fussn. 343)]<sup>344)</sup>, oder eine aussergewöhnliche Änderung der Konglomeratenkomplexität oder des Grades der Scheinassoziation (Nr. 49c). Wir wollen die Stoffe, welche aus letzteren Gründen Abweichungen von der Ähnlichkeit zeigen, auch wenn diese Abweichungen so stark werden, dass sie einer ausgesprochenen Assoziation gleichen, als *ohne Assoziation deviirende Stoffe* unterscheiden und für die Stoffe, welche Abweichungen zeigen, die durch den der Polymerisation analogen Prozess hervorgerufen sind, den Namen *assoziierte Stoffe* reserviren<sup>345)</sup><sup>346)</sup>.

b) Je nachdem bei einem Stoffe weniger Grund zur Annahme eines Assoziationsprozesses (oder eines Deviationsprozesses) vorliegt, kann der selbe mit mehr Recht *normal* genannt werden. Welche Stoffe man *normale* nennen soll, bleibt also etwas unbestimmt, und der Begriff des *ganz normalen* Stoffes ein Grenzbegriff. Beispiele assoziierter Stoffe sind Wasser und Alkohol (vergl. Fussn. 333), Beispiele normaler Isopentan und Kohlensäure.

Was das Zusammentreten der Moleküle aus dem *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 39a) zu komplexen Molekülen oder Konglomeraten und besonders zu solchen, die der Scheinassoziation (Nr. 49c) zuzuordnen sind, betrifft, so ist die Annahme, dass dies auch bei den normalen Stoffen geschieht, an und für sich (Nr. 30) gar nicht unverträglich mit der mechanischen Ähnlichkeit der die normalen Stoffe bildenden Molekülsysteme, wenn dasselbe nur ein korrespondirendes ist. Es liegt daher auch kein Grund vor, dasselbe nicht bei allen normalen Stoffen anzunehmen (vergl. Nr. 23, 48 und 49)<sup>349)</sup>. Der Bildung jener Konglomerate, welche man *normale* (oder *physikalische*) nennen könnte, steht als Assoziation eine weitergehende, die Ähnlichkeit in dem Sinne der chemischen Wirkung störende Bildung von weiteren oder grösseren, längere Zeit bestehenden komplexen Molekülen gegenüber. Die möglichst vollständige Abwesenheit über ein grosses Gebiet der Zustandsgleichung aller dieser, den chemischen ähnlichen Wirkungen [sowie auch der obenerwähnten (vergl. a), physikalisch

344) Es haben die assoziirten Stoffe meist eine grosse Dielektrizitätskonstante, vergl. *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 7 (1906), p. 289.

345) Diese Definition, die Kapillarität und Reibung einschliesst, geht weiter als die auf Grund der thermischen Zustandsgleichung allein. Bei ohne Assoziation stark deviirenden Stoffen können die Abweichungen grösser werden als bei solchen mit schwacher Assoziation.

346) Assoziationsgrad siehe Nr. 37b.

äquivalenten, der Ähnlichkeit auch nicht annähernd gehorchenden, aussergewöhnlich grossen (vergl. Nr. 34d) Änderungen von  $a_w$  und  $b_w$ ] vereint die normalen Stoffe zu einer besonderen Klasse. Wir wollen mit Rücksicht auf die Eigentümlichkeiten der Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen statt des Begriffes der Gruppe normaler Stoffe den Begriff der Reihe von normalen Stoffen einführen, indem wir die normalen Stoffe als eine dem Korrespondenzgesetz, wenn man sich auf die nächstvorangehende und nächstfolgende beschränkt, am besten genügende mechanisch nahezu ähnliche Klasse von Stoffen, die im Ganzen aber nach einer Reihe fortschreitende Änderungen zeigt, auffassen.

Die Kriterien für die Unterscheidung der normalen Stoffe von den anderen, unserer Definition nach zugleich die für die mechanische Ähnlichkeit, behandeln wir Nr. 37.

c) In verschiedenen Gebieten kann die Assoziation mehr oder weniger hervortreten; es kann daher auch wohl ein Stoff in einem bestimmten Gebiet (oberhalb einer bestimmten Temperatur) normal sein, während er in einem andern assoziert ist, so ist z. B. Wasser oberhalb  $230^\circ \text{ C}$  normal, unterhalb assoziert gefunden<sup>347)</sup>. Auch kann für eine bestimmte Reihe von Zuständen (für die der Assoziationsgrad, Nr. 37, konstant bleibt) der Stoff sich als ein normaler verhalten<sup>348)</sup>, z. B. gesättigter Essigsäuredampf von  $t = 0,97$  bis  $t = 1$  (*Young* [c]), dessen Volumina z. B. wenigstens angenähert<sup>349)</sup> mit denen Fluorbenzols<sup>350)</sup> korrespondieren; Vergleichung mit dem Normalzustande, z. B. durch  $\frac{p v_{Mk}}{R_m T}$  zeigt in diesem Fall die Assoziation<sup>350)</sup>.

Wir berücksichtigen weiter in Anbetracht des für diesen Art. ver-

347) *J. J. van Laar*. ZS. physik. Chem. 31, *van 't Hoff-Jubelb.* (1899), p. 1; Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1905, p. 582; für Wasserdampf vergl. auch *E. Böse*, ZS. für Elektrochemie 14 (1908), p. 269. Für Kräfte in  $a_{wab}$ , die den bei der Assoziation auftretenden ähnlich sind, siehe auch Fussn. 713.

348) Vergl. auch *Ph. A. Guye* und *A. Baud*, Arch. d. sc. phys. et natur. (4) 11 (1901), p. 541.

349) *Van der Waals* [e] Okt. 1902, p. 391 achtet für gesättigten Essigsäuredampf das Auftreten eines Minimums des Assoziationsgrades für  $t$  zwischen 0,8 und 0,9 möglich. *Van Laar*<sup>351)</sup> stellt dasselbe in die Nähe des kritischen Punktes.

350) Auch der Flüssigkeitszweig der Grenzlinie von Essigsäure korrespondiert angenähert mit dem von  $C_6 H_5 F$ , was entweder dem Umstände zugeschrieben werden kann, dass der Assoziationsgrad da wenig oder mit  $C_6 H_5 F$  korrespondierend variiert, oder dass die Assoziation auf das Volumen von Essigsäure im Flüssigkeitszustand nur einen geringen Einfluss ausübt.

fügbaren Raumes die assoziirten Stoffe, deren theoretische Behandlung noch in den ersten Anfängen ist<sup>351)</sup>, nur in soweit dies für das Verständnis der normalen und der ohne Assoziation deviirenden unumgänglich ist.

d) Die Vergleichung der Stoffe untereinander in Bezug auf Korrespondenz, eventuell behufs Bildung der Nr. 34a genannten Gruppen, wird vereinfacht durch die Zurückführung der gegenseitigen Unterschiede auf die eines jeden einzelnen Stoffes mit einem Vergleichstypus. Es würden die einatomigen Stoffe, wenn genügende Beobachtungen über dieselben vorlägen, wohl am meisten zu empfehlen sein, um zusammen die Reihe<sup>352)</sup> von normalen Vergleichstypen, welche dem in b eingeführten Gedanken entspricht, zu bilden. Auf die Erweiterung des diesbezüglichen, zur Zeit vorliegenden und noch wenig ausgedehnten Beobachtungsmaterials wird in Leiden<sup>353)</sup> hingearbeitet.

Wir sind noch weit entfernt davon, dass jene möglichen, für das Verständnis der Zustandsgleichung unentbehrlichen Messungen ausgeführt wären (vergl. Nr. 34c), und haben uns zu den Stoffen, über welche einigermassen ausgedehnte Messungen vorliegen, zu wenden. Von diesen ist vorläufig keiner für sich allein geeignet, um als Typus eines normalen Stoffes zu dienen. Denn zusammenhangende Messungen über verschiedene Zustände, sowohl oberhalb der kritischen Temperatur, wie in der Nähe des kritischen Zustandes, im überhitzten und im gewöhnlichen Dampf- und Flüssigkeitszustand, und im stark komprimirten Zustand, liegen nur bei Äthyläther vor. Und bei diesem, leider auch wohl nicht ganz assoziationsfreien Stoff, ist das Gebiet der reduzirten Zustände nach oben hin immerhin sehr beschränkt (siehe Tafel I Nr. 36) und sind die Beobachtungen teilweise nicht sehr genau.

---

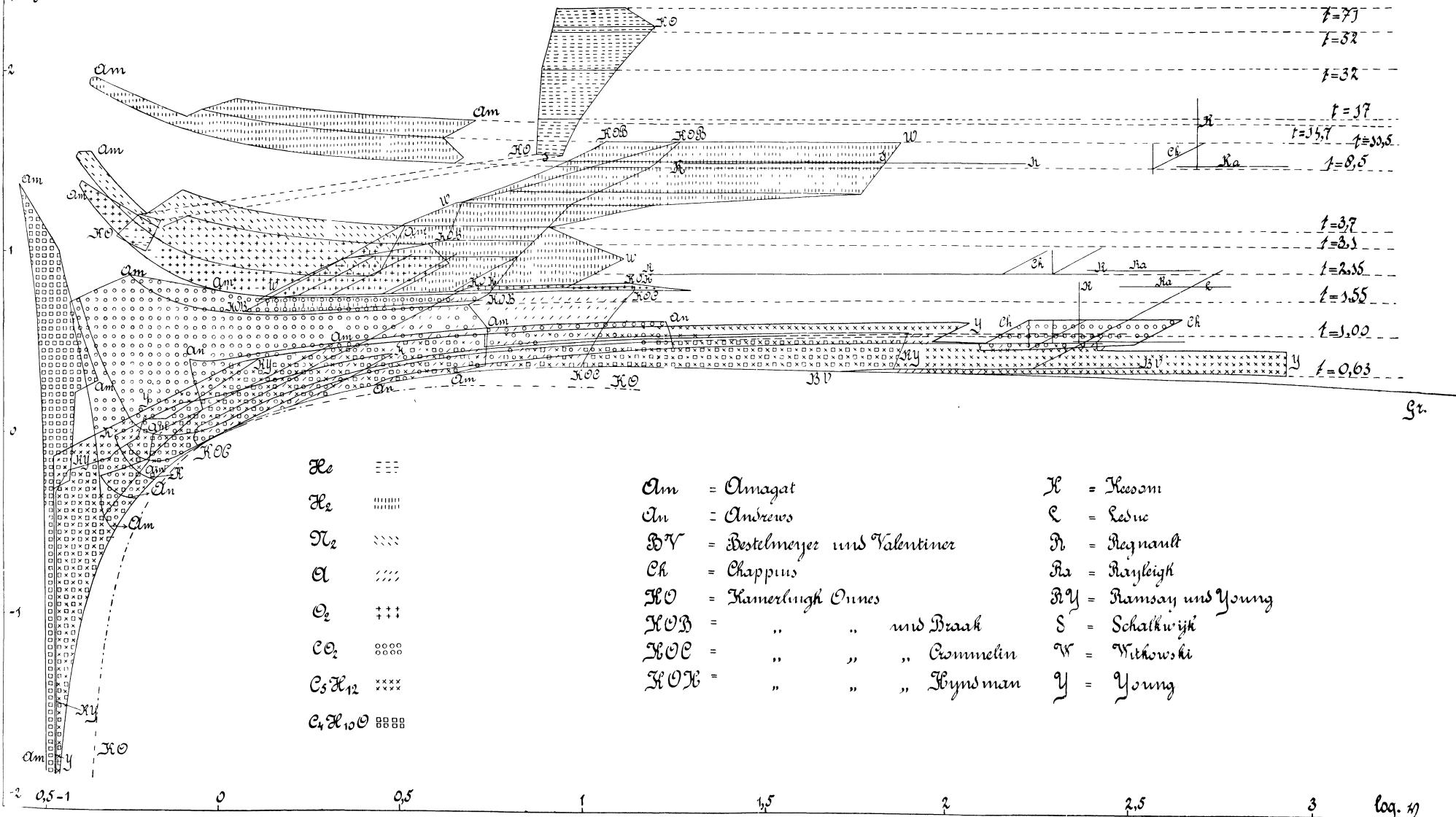
351) Vergl. weiter *J. W. Gibbs* [c] p. 234 u. f., *J. D. van der Waals* [b] p. 27 u. f., [d] p. 159 u. f. und l. c. Fussn. 349, *J. J. van Laar* [d]. Auch Nr. 49.

352) Auch *Nernst*<sup>354)</sup> weist darauf hin, dass Argon und Krypton nicht ganz korrespondiren in ihren Dampfspannungen. Vergl. *H. Happel*, Habilitationsschr. Tübingen (Leipzig) 1906, vergl. auch Fussn. 988 und 989.

353) Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904). Als Vorbereitung waren daselbst schon früher die zweiatomigen Gase in Angriff genommen: *H. Kamerlingh Onnes* mit *H. H. F. Hyndman*, Leiden Comm. Nr. 69 (1901), 78 und 84 (1902); mit *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 97a (1906), 99a, 100 (1907). Jetzt sind die ersten Messungen über He: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907) und c (1908), 112 (1909), 119, 124b (1911), und über A: *H. Kamerlingh Onnes* mit *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910), *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 115, 118a (1910), angestellt. Es hat die Verflüssigung des Heliums (Nr. 20d) für das einatomige Helium ein sehr ausgedehntes Gebiet der Zustandsgleichung genauen Messungen zugänglich gemacht (vergl. Fussn. 370).

T A F E L I.

$\log \gamma$





## 36. Empirische reduzierte Zustandsgleichung für normale Stoffe.

Aus Tafel I ist zu ersehen, dass die Beobachtungen sich bei den verschiedenen Stoffen mit Ausnahme von nur einigen jedesmal nur innerhalb enger (den gewöhnlichen Versuchsverhältnissen entsprechenden) Grenzen bewegen. Es sind daselbst in einem  $\log p v$ ,  $\log v$ -Diagramm die Felder, welche einerseits den wichtigsten und genauesten, andererseits den zur Ergänzung der empirischen Zustandsgleichung besonders geeigneten Beobachtungen entsprechen, angegeben<sup>354)</sup><sup>355)</sup>.

Ungeachtet der geringen Ausdehnung des Feldes für jeden einzelnen Stoff würde man doch, wenn das Gesetz der korrespondirenden Zustände für alle normalen Stoffe streng gültig wäre,  $p = f(v, t)$ , die reduzierte Zustandsgleichung [Gl. (22)], m. a. W. den Typus des normalen Körpers, auf Grund der Beobachtungen wohl zur Darstellung bringen können. Man hätte dazu die teilweise übereinander fallenden Gebiete für Stoffe, die im gemeinschaftlichen Gebiet als normal erkannt sind, an einander zu reihen<sup>356)</sup>. Nun das Gesetz numerisch nicht exakt gilt und die systematischen Abweichungen der verschiedenen Stoffe von einander nicht bekannt sind, ist es nur möglich eine gewisse *mittlere Zustandsgleichung*

354) Das Diagramm ist mit  $v$  konstruiert, vergl. dazu Fussn. 362. Es sind dargestellt die Beobachtungen von *Regnault* ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ )<sup>146)</sup>, *Andrews* ( $\text{CO}_2$ ) [a, b], *Amagat* ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) [a], *Ramsay* und *Young* ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{O}$ )<sup>365)</sup>, *Young* (Isopentan) [d] [für den Dampf bei niedrigen Drucken siehe *Young* und *Thomas*, London Proc. Phys. Soc. 13 (1895), p. 658], *Leduc* [a], *Chappuis* ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), *Trav. et Mém. Bur. Intern. des Poids et Mes. t. 6* (1888), p. 1; t. 13 (1907), *Bestelmeyer* und *Valentinier* ( $\text{N}_2$ ), Ann. d. Phys. (4) 15 (1904), p. 61, *Rayleigh* ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), Phil. Trans. A 204 (1905), p. 351, *Keesom* ( $\text{CO}_2$ ) [a], *Schalkwijk* ( $\text{H}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 70 (1901), *Kamerlingh Onnes* und *Hyndman* ( $\text{O}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 78 (1902), *Witkowski* ( $\text{H}_2$ ), Krakau Anz. 1905, p. 305, *Kamerlingh Onnes* und *Braak* ( $\text{H}_2$ ), Leiden Comm. Nr. 97a (1906), 100a (1907), *Kamerlingh Onnes* ( $\text{He}$ ), [e] Nr. 102a und c (1907/08), Nr. 119, 124b (1911), *Kamerlingh Onnes* und *Crommelin* (A), Leiden Comm. Nr. 118b (1910), *Crommelin* (A), Leiden Comm. Nr. 115 und 118a (1910). Augenfällig ist z. B. das Bedürfnis an Beobachtungen bei hohen Drucken (vergl. Nr. 39b).

In diesem Diagramm treten einige Abweichungen vom Gesetz korrespondirender Zustände unmittelbar zum Vorschein, die erst in Nr. 38 weiter behandelt werden (vergl. Fussn. 355).

355) Es können durch andere Annahmen über die kritischen Größen (vergl. auch Nr. 38) der dargestellten Stoffe kleine Verschiebungen der Beobachtungsgebiete bedingt werden. Die Grenzlinie nach Isopentan ist gezogen, die nach He durch —— dargestellt.

356) Vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 15.

durch Berücksichtigung möglichst vieler sorgfältiger Beobachtungen über normale Stoffe abzuleiten und in dieser Weise einen *fingirten Stoff* als mittleren Typus der normalen Stoffe aufzustellen.

In dieser Weise hat *Kamerlingh Onnes*<sup>357)</sup> das Aufstellen einer Zustandsgleichung behufs systematischer Zusammenfassung (vergl. Nr. 4) und Diskussion des Beobachtungsmaterials<sup>358)</sup> und der Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände angefasst.

Ausgehend von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung (Nr. 18a und Nr. 30b) denkt derselbe sich  $p$  nach Potenzen von  $\frac{1}{v}$  und  $\frac{1}{T}$  entwickelt. Die Glieder der unendlichen Reihe werden zusammengezogen zu einem nur innerhalb des Gebietes der Beobachtungen gültigen Polynom<sup>359)</sup>:

$$pv = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \right\}, \quad (31)$$

welches so gewählt ist, dass die Koeffizienten sich über den grössten Teil des von den Beobachtungen umfassten Temperaturgebietes mit genügender Sicherheit bestimmen lassen<sup>360)</sup>. Die Koeffizienten  $A, B, \dots$  werden *Virialkoeffizienten* (vergl. Nr. 18a) genannt und als Polynome nach  $T$  dargestellt<sup>361)</sup>; dabei ist (vergl. Nr. 18a), wenn durch geeignete

357) H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 71, 74 (1901).

358) Auch die theoretischen Zustandsgleichungen können behufs Vergleichung mit den Beobachtungen in diese Form gebracht werden. Vergl. die ersten Koeffizienten der Entwicklung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten Koeffizienten Nr. 44a.

359) Wird  $v$  zu  $v_{\Theta}$  spezialisiert (Einh. b), so werden dementsprechend die von den Einheiten abhängigen Grössen (vergl. Fussn. 175)  $A$  zu  $A_{\Theta}$ ,  $B$  zu  $B_{\Theta}$ , u.s.w.

Wegen des Abbrechens der Reihe in Gl. (31) werden die Virialkoeffizienten  $B, C, \dots$  sich unterscheiden von den entsprechenden Koeffizienten in der unendlichen Reihe (vergl. Fussn. 358 und 360).

360) Die Koeffizienten können (auch mit kleinsten Quadraten berechnet) nur eine angenäherte Darstellung für ganz bestimmte Beobachtungen geben. Die getroffene Wahl entspricht einigermassen der Genauigkeit und dem Umfang des vorliegenden Beobachtungsmaterials.

Die Bezeichnungen sind hier etwas andere als in den unter Fussn. 357 angeführten Abhandlungen; dies ist besonders zu berücksichtigen bei den Zahlenwerten in Gl.(37). Es entsprechen diese den in den Leiden Comm. mit VII, 1 angedeuteten Koeffizienten.

361) Es sollen also in die Koeffizienten dieser Polynome die Koeffizienten aller empirischen Formeln für Ausdehnungskoeffizienten, Dampfspannungen, Dichten von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit, Unterschiede der verschiedenen spezifischen Wärmen, latente Wärmen u. s. w. enthalten sein.

Experimente festgestellt worden ist, dass die *Avogadroskala* (Nr. 82a) mit der *Kelvinskala* zusammenfällt, was wir (vergl. Nr. 82a) voraussetzen werden,

$$A = RT \quad (32)$$

zu setzen.

Mit

$$K_4 = \frac{RT_k}{p_k v_k}, \quad (33)$$

vergl. Nr. 41, wird die reduzierte Zustandsgleichung:

$$\frac{p}{K_4} = t \left\{ 1 + B \frac{K_4}{v} + C \frac{K_4^2}{v^2} + D \frac{K_4^4}{v^4} + E \frac{K_4^6}{v^6} + F \frac{K_4^8}{v^8} \right\}, \quad (34)$$

wo B, C . . . . ., die *reduzierten Virialkoeffizienten*<sup>362)</sup>, nach dem Muster

$$B = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^4} + \frac{b_5}{t^6} \quad (35)$$

und

$$B = \frac{p_k}{R T_k} \quad B, \quad C = \frac{p_k^2}{R^2 T_k^2} \quad C, \quad u. s. w. \quad (36)$$

gebildet sind<sup>363)</sup>. Eine Darstellungsform<sup>364)</sup>, welche sich bei den Beobachtungen von *Amagat* [a] über H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, von *Ramsay* und *Young*<sup>365)</sup> über C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O und von *Young* [d] über Isopentan möglichst anschliesst<sup>366)</sup>, hat die Koeffizienten<sup>367)</sup>

362) Diese sind nicht von den Einheiten abhängig (vergl. Fussn. 359). Die Einführung von K<sub>4</sub> in Gl. (34) hat den Zweck, die Beziehungen (36) unabhängig von der experimentell gegenüber p<sub>k</sub> und T<sub>k</sub> weniger verlässlichen Bestimmung von v<sub>k</sub> zu machen. Für die Vergleichung von zwei Stoffen empfiehlt sich also auch das log pK<sub>4</sub><sup>-1</sup>v, log K<sub>4</sub><sup>-1</sup>v-Diagramm (vergl. Fussn. 354). Für K<sub>4</sub> wird in dieser Gl. die mit v<sub>kd</sub> berechnete K<sub>4d</sub> (vergl. Nr. 50b und Fussn. 453) benutzt.

363) Anwendungen dieser Gl.: Einh. c, Nr. 88b, d, 42d, Fussn. 574, 635 und 646, Nr. 66c, 76, 77, 78, 79, 81, 82, 90c.

364) Zur Ableitung dieser Polynome aus den Isothermenbestimmungen werden zunächst für jede Isotherme an sich *individuelle Virialkoeffizienten* berechnet, diese sodann reduziert, für die verschiedenen in Betracht gezogenen Stoffe aneinander gereiht und zuletzt zu Temperaturpolynomen ausgeglichen.

365) *W. Ramsay* und *S. Young*. London Phil. Trans. A 178 (1887), p. 57.

366) Der Wert der Koeffizienten hängt ab von der Wahl der Stoffe und der Verteilung der Beobachtungen (vergl. weiter im Text).

367) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 19 (1908), p. 18. Individuelle Virialkoeffizienten (vergl. Fussn. 364 und 360) für H<sub>2</sub>; *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*, Leiden Comm. Nr. 100a und b (1907), für He: *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 102a (1907), für A: *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910).

	1	2	3	4	5	(37)
$10^3$ b	117,796	— 228,038	— 172,891	— 72,765	— 3,4718	
$10^4$ c	135,580	— 135,788	295,908	160,949	51,1090	
$10^5$ d	66,0235	— 19,9678	— 137,1572	55,8508	— 27,1218	
$10^7$ e	— 179,9908	648,5830	— 490,6830	97,9402	4,58195	
$10^9$ f	142,3482	— 547,2487	508,5362	— 127,7356	12,21046	

Es ist wahrscheinlich, dass die Temperaturpolynome systematisch durch die Reihenfolge der gewählten Substanzen beeinflusst werden (ähnlich wie wenn man eine Kurve an Stelle einer Folge verschieden geneigter Geraden stellen würde). Doch sind dieselben vorläufig als die beste Darstellung der *mittleren empirischen reduzierten Zustandsgleichung* zu betrachten.

Bildet man derartige Formeln, welche nicht einen möglichst guten mittleren Anschluss an verschiedene Stoffe haben, sondern möglichst gut für das Beobachtungsgebiet eines einzelnen Stoffes sich diesem Stoff selbst und im weiteren Gebiet möglichst sich der mittleren Zustandsgleichung anschliessen, so findet man *spezielle empirische reduzierte Zustandsgleichungen*<sup>368)</sup>, deren Differenz für normale Stoffe die Abweichungen von der Korrespondenz systematisch, wenn auch empirisch, darstellen.

Einen Übergang von den mittleren zu den speziellen bilden die *mittleren empirischen Zustandsgleichungen für spezielle Klassen*, z. B. die mittlere empirische reduzierte Zustandsgleichung für die einatomigen Stoffe<sup>369)</sup>.

Insofern die Stoffe sich für die Bestimmung der aufeinanderfolgenden Koeffizienten nach den kritischen Temperaturen ordnen, nach welchen wieder systematische Unterschiede der Stoffe vorzukommen scheinen (Nr. 34c), wird der Einfluss des Umstandes, dass verschiedene Stoffe sich am Aufbau der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (sei es der allgemeinen oder der einer Klasse) beteiligen, deutlich hervortreten und

368) H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 74 (1901) für  $\text{CO}_2$  (neuerdings angewendet von Worthing, Fussn. 637, Nr. 89a und d, Fussn. 1123). Für  $\text{H}_2$ : H. Kamerlingh Onnes, siehe J. P. Dalton, Leiden Comm. Nr. 109a (1909), p. 9. Die speziellen empirischen Zustandsgleichungen sind angewiesen für die thermodynamische Umrechnung (Nr. 54a). Für die Vergleichung verschiedener Beobachtungsreihen mit einander genügt öfters schon die mittlere empirische Zustandsgleichung. Vergl. Fussn. 363.

369) H. Kamerlingh Onnes und C. A. Crommelin. Leiden Comin. Nr. 120a (1911). Es wird da auch gezeigt, wie man die Stoffe durch Vergleichung der Abweichungen der experimentellen Isothermen von Gl. (37) mit einander vergleichen kann. Vergl. auch Fussn. 920.

berührt (es ist hier selbstverständlich nur von angenäherter Berührung die Rede) jede spezielle Zustandsgleichung die mittlere nur in einem bestimmten Gebiet. Es ist die mittlere Zustandsgleichung dann gewissermassen die Umhüllende der reduzierten speziellen Zustandsgleichungen<sup>370)</sup>.

**37. Kriterien für die Ähnlichkeit und für die Assoziation.** *a)* So lange man sich auf den Standpunkt stellen konnte<sup>371)</sup>, dass die grösseren Abweichungen der Stoffe von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände auf Rechnung der Assoziation (Nr. 35), die kleineren auf Rechnung restirender Ungleichheiten der Moleküle (vergl. Nr. 34d) zu setzen sind<sup>372)</sup>, konnte man die Kriterien für die Abweichung von der Ähnlichkeit zugleich als solche für die Assoziation betrachten. Die neben der Assoziation in Nr. 34d angeführten Umstände können aber, wie besonders für Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur der Fall zu sein scheint, Abweichungen von derselben Grösse als die Assoziation zu Folge haben. Es müsste also, bevor ein Kriterium für die Assoziation angewandt wird, ausgemacht werden, ob dasselbe eindeutig auf diesen Prozess hinweist. Vor der Hand scheint es nicht möglich, dieses von irgend einem der Kriterien, welche als solche aufgestellt sind, auszusagen (vergl. weiter *d*).

Die Kriterien für die Ähnlichkeit sind der Vergleichung der Zustandsgleichungen nach Gl. (22) oder den Beziehungen (20) und (21) in Nr. 26, sowie (23) und (24) in Nr. 29 zu entnehmen.

*b)* Urteilt man nach der Grösse der Abweichungen, so ist die innere Reibung wohl das schärfste Kriterium, um über die Ähnlichkeit verschiedener Stoffe zu urteilen<sup>373)</sup>. Man darf erwarten, dass es auch über einen der Gründe der Abweichung Aufklärung geben kann, denn Formunterschiede der Moleküle werden sich für die innere Reibung in gewissen Zustandsgebieten stark bemerkbar machen.

370) Hier leuchtet ein, wie erwünscht die Untersuchung der Zustandsgleichung desselben Stoffes über ein so grosses Gebiet der reduzierten Temperaturen und Drucke ist, wie das durch die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums (Nr. 20c, d) möglich geworden ist [vergl. Nr. 21f und weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904)].

371) Vergl. *J. D. van der Waals*, Deutsche Revue, März 1904, Wetenschappelijke Bladen 1904, 2, p. 161.

372) Vergl. auch Fussn. 255.

373) Siehe über die verschiedenen Weisen, in der dieses geschehen ist, Fussn. 278. Dieses Kriterium zeigt aber Abweichung, wo sonst gute Übereinstimmung besteht, sodass die Bildung der Mittelwerte für *L* und *Z* bei den Vorgängen der inneren Reibung in ganz anderer Weise als bei den thermischen Vorgängen zu Stande kommt. Vergl. *M. v. Smoluchowski*, Kosmos 35 (1910), p. 549.

Für die Erkenntnis anderer spezieller Gründe für die Abweichung von der Ähnlichkeit ist von den verschiedenen thermischen [vergl. Nr. 26, besonders Gl. (20) und (21)], sowie kapillaren und Reibungsabweichungen keine prinzipiell den andern vorzuziehen. Das von *Eötvös* hervorgehobene Kriterium der Kapillarität<sup>374)</sup> wird, seit *Ramsay* und *Shields*<sup>375)</sup> das-selbe auf viele Stoffe anwendeten, als Kriterium für die Assoziation bevorzugt. Wir besprechen also zunächst dieses noch etwas ausführlicher.

*Eötvös*<sup>377)</sup> fand die Nr. 29a angeführte Grösse  $\frac{d}{dT} \left( \psi_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3} \right) = k_{\text{Eö}}$ , welche für verschiedene Stoffe in übereinstimmenden Zuständen denselben Wert hat, in einem weiten Temperaturbereich konstant; was von *Ramsay* und *Shields* bis etwa  $t = 0,95$  bestätigt wurde; und zwar ist nach diesen für viele Stoffe  $k_{\text{Eö}} = 2,12$  [Erg/1° K]<sup>376)</sup><sup>377)</sup>. Das Zutreffen dieser Beziehung<sup>378)</sup> ist leicht zu konstatiren und dies spricht für die Anwendung derselben als Kriterium für die Ähnlichkeit. Wird der Grösse  $\psi_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3}$  der Name *freie Oberflächenenergie pro Molekül der Oberfläche*<sup>379)</sup> beigelegt, so kann dies an den Bau

374) Dasselbe gilt nur für eine bestimmte Reihe von Zuständen: Flüssigkeit in Berührung mit gesättigtem Dampf und die benachbarten Zustände, welche unter Mitwirkung von Kapillarkräften im zweiphasischen Gleichgewicht bei gekrümmter (und zwar bei Vergleichung zweier Stoffe ähnlich gekrümmter) Trennungsfläche koexistieren können (vergl. Fussn. 400).

375) *W. Ramsay* und *J. Shields*. J. chem. soc. 63 (1893), p. 1089. ZS. physik. Chem. 12 (1893), p. 433.

376) Oder 0,212 Mikroclausius (Einh. e).

377)  $\psi_{\sigma} = f(t)$  wurde zuerst beinahe bis an die kritische Temperatur untersucht von *R. Eötvös*<sup>377)</sup>, sodann mit Anschluss an sehr tiefe Temperaturen von *E. C. de Vries*, Leiden Comm. Nr. 6, Diss. Leiden 1893, vergl. auch *van der Waals* [c] p. 695 Fussn. 2, weiter von *Ramsay* und *Shields*<sup>376)</sup>, sodann zur Prüfung des *van der Waals'schen Gesetzes* (*van der Waals* [c] p. 716, [d] p. 265)

$$\psi_{\sigma} = A T_k^{1/3} p_k^{2/3} (1-t)^{3/2}$$

bis ganz nahe an  $t = 1$  verfolgt von *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 18 (1895) und Nr. 28 (1896). Vergl. auch *D. A. Goldhammer*, ZS. physik. Chem. 71 (1910), p. 577.

378) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 165, führt die *Eötvös'sche Beziehung* auf Proportionalität zwischen der *Oberflächenenergie pro Molekül der Oberfläche* ( $\psi_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3}$ ) und der molekularen inneren Energie zurück, und leitet diese mit einem der Grössenordnung nach richtigen Proportionalitätsfaktor sodann ab aus der Annahme, dass die Attraktion eines Moleküls sich nur auf die unmittelbar angrenzenden Moleküle erstreckt (vergl. Nr. 80d).

379) Von *W. Ostwald* [a] p. 542 weniger geeignet *molekulare Oberflächen-energie* genannt. *Minkowski*, Enc. V 9, Nr. 18, hat für  $d/dT (\psi_{\sigma} v_{\text{liq M}}^{2/3})$  den Namen *molekulare Oberflächenentropie* vorgeschlagen. Es wäre aber besser den entsprechenden Namen *Oberflächenentropie pro Molekül der Oberfläche* für  $v_{\text{liq M}}^{2/3} d\psi_{\sigma}/dT$  zu reserviren.

derselben erinnern. Wenn aber *Ramsay* und *Shields* für den Fall, dass

$$k_{\text{EÖ}} = \frac{2,12}{x_{\text{R}}^{2/3}} \text{ [Erg/1° K]} \quad (38)$$

gefunden wird, auf das Vorliegen einer Flüssigkeit schliessen, in welcher die Moleküle aus Konglomeraten oder Komplexen von im Mittel je  $x_{\text{R}}$  einfachen chemischen Molekülen bestehen, also mit  $\frac{M_{\text{R}}}{M} = x_{\text{R}}$  oder mit dem *Assoziationsgrad*  $x_{\text{R}}$  (wenn man will, dem Verhältnis der Molekülezahl im *Avogadro'schen* Zustand zu der durch die Assoziation verkleinerten entsprechenden Molekülkonglomeratzahl), so darf diese Bestimmung nur als eine neue Hypothese angesehen werden<sup>380)</sup> <sup>381)</sup>.

380) *J. D. van der Waals* [c] p. 714, wo der Assoziationsgrad in anderer Weise berechnet wird; vergl. auch *W. Ramsay*, ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 106 und *A. Batschinski*, ZS. physik. Chem. 75 (1911), p. 665. Vergl. auch *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 9 (1911), p. 505.

381) Übrigens haben spätere Messungen, *P. Dutoit* und *L. Friederich*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 9 (1900), p. 105, *Ph. A. Guye* und *A. Baud*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 11 (1901), p. 449, 537, *Mlle. I. Homfray* und *Ph. A. Guye*, J. chim. phys. 1 (1903), p. 505, an einer Anzahl komplizierter organischer Flüssigkeiten, bei denen aber zur Annahme von *Dissoziation* im Flüssigkeitszustand keine genügenden Gründe vorliegen, für  $k_{\text{EÖ}}$  Werte ergeben, die beträchtlich grösser als 2,12 sind. Diese Daten, kombiniert mit denen von *E. C. C. Baly* und *F. G. Donnan*, J. chem. soc. 81 (1902), p. 907, von *B. D. Steele*, *D. Mc Intosh* und *E. H. Archibald*, London Phil. Trans. A 205 (1905), p. 99, und von *L. Grunniach*, Physik, ZS. 7 (1906), p. 740, über verflüssigte Gase scheinen darauf hinzuweisen, dass auch betreffs  $k_{\text{EÖ}}$  die Stoffe (mit für die kompliziertere kleinen mit der Konstitution zusammenhangenden Abweichungen) nach ihren kritischen Temperaturen aneinandergereiht werden können (vergl. Nr. 34c), und es könnte dann als Kriterium für die Assoziation jedenfalls nur ein beträchtliches Austrreten aus dieser Reihe gelten (vergl. aber diese Nr. a). *Dutoit* und *Friederich*, l. c. p. 128, ziehen als Kriterium dafür die Nichtkonstanz von  $k_{\text{EÖ}}$  mit ändernder Temperatur [vergl. auch *G. Carrara* und *G. Ferrari*, Gazz. chim. ital. 36, 1 (1906), p. 419] vor. *P. Bogdan*, ZS. physik. Chem. 57 (1906), p. 349, sieht in der Abweichung von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_{\text{w}}$ ,  $b_{\text{w}}$ ,  $R_{\text{w}}$  einen Grund, allen beobachteten Stoffen Assoziation zuzuschreiben (vergl. Fussn. 559), dessen Grad in einer nach  $k_{\text{EÖ}}$  geordneten Reihe kontinuierlich zunehme; eine quantitative Verbindung zwischen den Unterschieden von  $k_{\text{EÖ}}$  und den sonstigen Abweichungen von der genannten Zustandsgleichung wurde aber von diesem Forscher nicht festgestellt. Wegen der von *P. Walden*, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 129, vergl. auch ZS. f. Elektrochem. 14 (1908), p. 713, angegebenen Kriterien für die Assoziation mittels der von ihm geprüften empirischen Beziehungen der Oberflächenspannung, deren verschiedene sich nicht decken mit dem Korrespondenzgesetz, vergl. die zitierten Arbeiten, Vergl. weiter auch Fussn. 278.

*R. O. Herzog*, ZS. f. Elektrochem. 14 (1908), p. 830, verbindet die *van der Waals'sche* Formel (Fussn. 377) mit der *Avenarius'schen* Ausdehnungsformel für die Flüssigkeit (Fussn. 1019) zu einer Beziehung  $\log \psi_{\sigma} + \mu_{\text{H}} v_{\text{liq}} = \text{konst.}$  und prüft dann für verschiedene Stoffe die Proportionalität von  $\mu_{\text{H}}$  mit  $\rho_{\text{k}}$ .

c) Zu den sehr empfindlichen Kriterien für die Ähnlichkeit gehört das der Dampfspannung. Für die Unterscheidung von normalen und assoziierten Stoffen wird es gewöhnlich in der Form von Gl. (12) angewandt und wird für assozierte Stoffe <sup>382)</sup>

$$f_w > 2,9 \quad (39)$$

gesetzt.

$$f_w = 2,9 \quad (40)$$

wie gewöhnlich für alle nicht assozierte Stoffe zu setzen (Nr. 83c), wäre u. a. mit der Aneinanderreihung der Stoffe nach Nr. 35b nicht verträglich.

Dass auch bei kleinen Abweichungen von der Ähnlichkeit ziemlich grosse Abweichungen von der Korrespondenz der Dampfspannungen auftreten, kommt daher, dass einer kleinen Abweichung in  $v$  durch die Anwendung der Maxwell'schen Konstruktion Gl. (19) bei niedrigen Werten von  $\rho$  ein prozentisch grosser Fehler entsprechen kann. Eben diese Empfindlichkeit des Kriteriums der Dampfspannung für jede Abweichung macht die Brauchbarkeit dieses Kriteriums um die Assoziation von anderen die Abweichungen von der Ähnlichkeit beeinflussenden Umständen zu trennen, sehr fraglich.

Nach der Prüfung von *Mathias* (vergl. Nr. 85 und 34b) über den Wert der Konstante der geraden Mittellinie  $b_d = \frac{b_d T_k}{\rho_k}$  [vergl. Gl. (11)] in der Gleichung (21) hat darauf der Wert der kritischen Temperatur einen so grossen Einfluss, dass eine Anwendung dieses Wertes als Kriterium an und für sich für die Assoziation verworfen werden muss.

d) Die verschiedenen thermischen Kriterien werden systematisch vereint in der Vergleichung (vergl. Fussn. 369) einzelner Stoffe mit der mittleren Zustandsgleichung (Nr. 36). Diese Vergleichung kann, wenn die mittlere und die speziellen Zustandsgleichungen in weniger beschränktem Gebiet als bis jetzt (Nr. 36) gegeben sein werden, zu einer übersichtlichen Darstellung sämtlicher Klassen von Abweichungen führen. Unter diesen wird es vielleicht gelingen, das von Assoziation allein herrührende Abweichungsbild herauszuheben. Man wird dabei besonders das spezielle Gebiet der Prüfungen bei den kleinen Dichten, für welche aus Gl. (34) allein  $\mathfrak{B}$ , nötigenfalls mit kleinen Korrekturen wegen  $\mathfrak{C}$ ,

---

382) Als Kriterien, aus denen auf Assoziation (aber nicht umgekehrt) zu schliessen sei, verwendet *Ph. A. Guye*, Arch. sc. phys. et nat. (3) 31 (1894), p. 38, 164 (vergl. auch Fussn. 337), ausser diesem noch: den Wert von  $K_{4d}$  (Nr. 41, vergl. Nr. 50b), die Krümmung der *Cailletet-Mathias'schen* Mittellinie (vergl. Nr. 85), das Auftreten eines Maximums in der Verdampfungswärme (Fussn. 1048, vergl. Nr. 87c).

in Betracht kommt, und das jedenfalls für die Erkennung der von Assoziation freien Erscheinungen wichtig ist, zur Hilfe zu ziehen versuchen. In jenem Gebiet werden, weil da das Ersetzen der Moleküle durch Kugeln von mittlerem Radius auch für ganz anders gestaltete wohl erlaubt scheint, der Einfluss der Abweichung von der Formähnlichkeit und der mit dieser unmittelbar zusammenhangenden Eigenschaften (z. B. Anordnungskompressibilität, Nr. 34d) zurückgedrägt.

**38. Abweichungen von der Korrespondenz bei nicht assoziirten Stoffen; die Deviationsfunktionen.** *a) Kirstine Meyer*<sup>383)</sup> hat versucht, durch eine empirische Abänderung in der Fassung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände dasselbe numerisch zutreffender zu machen, indem die Temperaturen und das Volumen von einem anderen Nullpunkt ab gezählt<sup>384)</sup>, dementprechend

$$t_{\text{MEY}} = \frac{T - T_{\text{o MEY}}}{T_k - T_{\text{o MEY}}}, \quad v_{\text{MEY}} = \frac{v - v_{\text{o MEY}}}{v_k - v_{\text{o MEY}}} \quad (41)$$

gesetzt werden, die  $p, v, T$ -Zustandsflächen also reduziert werden, nachdem man dieselben ein wenig verschoben hat. Es ist deutlich, dass man in dieser Weise über *zwei* weitere *spezifische Konstanten*  $T_{\text{o MEY}}$  und  $v_{\text{o MEY}}$  verfügt, mit denen man ausser dem kritischen Punkte noch einen anderen Punkt auf der einen mit einem entsprechenden auf der anderen reduzierten Fläche zum Zusammenfallen bringen und also jedenfalls in dem zwischen beiden liegenden Gebiet näheren Anschluss erzielen kann. *Berthelot*<sup>385)</sup> kam zu demselben Resultat. Es kann die Betrachtung der Beziehung von  $T_{\text{o MEY}}$  als Funktion von  $T_k$  wieder beitragen zu der in Nr. 34 betrachteten Aneinanderreihung der Stoffe<sup>386)</sup>. Prüft man die Annahme aber mit Rücksicht auf eine empirisch richtige Darstellung der Abweichungen im ganzen Gebiet, so ergibt sich, dass dieselbe die Schwierigkeiten nicht hebt. Soll weiter das Gesetz der korrespondirenden Zustände nach der Einführung derartiger Änderungen nicht jede theoretische Bedeutung verlieren, so müssten für die Einführung der *Meyer'schen Konstanten* auch annehmbare Gründe bei-

383) *K. Meyer* geb. *Bjerrum*, Kon. Danske Vid. Selsk. Skr. Nat. Afd. (6) 9 (1899), p. 155; ZS. physik. Chem. 32 (1900), p. 1; 71 (1910), p. 325.

384) Vorschläge in dieser Richtung wurden schon erbracht von *M. Brillouin*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 113, und *C. Raveau*, Fussn. 321. Vergl. Fussn. 1025.

385) *D. Berthelot*, Paris C. R. 130 (1900), p. 713 und 131 (1900), p. 175.

386) So findet *K. Meyer* bei Vergleichung mit  $H_2$ , wofür  $T_{\text{o MEY}} = 0$  gesetzt wird, für  $N_2$   $T_{\text{o MEY}} = 0,19 T_k$ , für  $CO_2$   $T_{\text{o MEY}} = 0,23 T_k$ , für Äther  $T_{\text{o MEY}} = 0,29 T_k$ .

gebracht werden<sup>387)</sup>). Ein solcher Grund könnte sein, dass die kritischen Konstanten durch einen sekundären Einfluss, welcher nicht dem Korrespondenzgesetz unterliegt, gefälscht<sup>388)</sup> wären, denn es ist dann formell eine Abänderung von der Art wie die von *Kirstine Meyer* gemachte zu erwarten. Es wären dann aber  $T_{\text{OMEY}}$  und  $v_{\text{OMEY}}$  nicht konstant, sondern als Funktionen von  $v$  und  $t$  anzunehmen<sup>389)</sup>.

b) Abweichungen, welche durch Einführung derartiger Funktionen dargestellt werden können, und welche bei den nicht assoziirten Stoffen zu betrachten sind, wenn es sich z. B. um die Aneinanderreihung der normalen Stoffe (vergl. Nr. 35b) handelt, kann man in folgender Weise im Allgemeinen zum Ausdruck bringen.

Wir verstehen allgemein unter  $p_\alpha$ ,  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  Grössen, die aus  $p$ ,  $v$ ,  $T$  und  $p_k$ ,  $v_k$ ,  $T_k$  gebildet werden, und die wir  $\alpha$ -reduzirten Druck,  $\alpha$ -reduziertes Volumen,  $\alpha$ -reduzierte Temperatur nennen werden, unter  $p_{\text{krv}T}$ ,  $v_{\text{krv}T}$ ,  $T_{\text{krv}T}$ <sup>390)</sup> Funktionen von  $v$ ,  $T$ , welche bestimmt werden durch

$$p = p_\alpha p_{\text{krv}T}, \quad v = v_\alpha v_{\text{krv}T}, \quad T = t_\alpha T_{\text{krv}T}, \quad (42)$$

und nehmen an, dass die  $p_\alpha$ ,  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  so gebildet und die  $p_{\text{krv}T}$ ,  $v_{\text{krv}T}$ ,  $T_{\text{krv}T}$  dementsprechend so bestimmt sind, dass die  $p_\alpha$ ,  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$ -Flächen (die  $\alpha$ -reduzirten Flächen) für verschiedene Stoffe dieselben werden<sup>391)</sup>.

Umgekehrt gehen wir von der  $\alpha$ -reduzirten Zustandsfläche für einen als Vergleichstypus (Nr. 35d) gewählten Stoff zu der Zustandsfläche eines bestimmten Stoffes über, indem wir für jeden Zustand  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  diesem Zustand entsprechende  $p_{\text{krv}T}$ ,  $v_{\text{krv}T}$ ,  $T_{\text{krv}T}$  in Rechnung bringen.

Den Zustand  $v_\alpha = 10$ ,  $t_\alpha = 1$  [ein Zustand geringer Dichte<sup>392)</sup> bei, oder unmittelbar in der Nähe der kritischen Temperatur] wollen

387) Mit Rücksicht auf eine Vorstellung von  $T_{\text{OMEY}}$  als Verdampfungsgrenze vergl. Nr. 88h.

388) Vergl. Nr. 50b und Fussn. 574. Immerhin gilt es dort viel kleinere Unterschiede als die von *Kirstine Meyer* eingeführten, vergl. Fussn. 386 und 574.

389) Es könnte so z. B. eine Verschiedenheit in der Kompressibilität der Moleküle durch eine an der Stelle von  $v_{\text{OMEY}}$  tretende Funktion von  $v$  und  $t$  ausgedrückt werden (vergl. Fussn. 369).

390) Der Index kr deutet auf kritische Reduktions-, siehe weiter im Texte.

391) Wird eine Reihe von Zuständen, z. B. eine Kurve, auf der Zustandsfläche eines Stoffes mit den entsprechenden eines anderen Stoffes verglichen, so stellt sich die Frage, welche Zustandsgrösse dabei am geeignetsten als unabhängige Variable zu wählen ist. Hierüber handelt z. B. Fussn. 985.

392) Bei dieser Dichte kommt bei den Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit in Gl. (31) das Glied mit  $C$ , aber nicht mehr dasselbe mit  $D$  in Betracht. Andere als Fundamentalzustand anzunehmende Zustände wären z. B.  $v = 10$ ,  $t = 2$ , oder  $v = 10^3$ ,  $t = 1$  (vergl. Fussn. 398).

wir als *Fundamentalzustand* wählen; die Werte von  $p_{\text{krf}}$ ,  $v_{\text{krf}}$ ,  $T_{\text{krf}}$ , welche diesem Zustand entsprechen, seien  $p_{\text{krf}}$ ,  $v_{\text{krf}}$ ,  $T_{\text{krf}}$ . Diese Werte, mit welchen man bei dem Fundamentalzustand aus der  $\alpha$ -reduzierten Zustandsfläche zu der Zustandsfläche des untersuchten Stoffes übergeht, nennen wir die *Fundamentalwerte des kritischen Reduktionsdruckes, des kritischen Reduktionsvolumens, und der kritischen Reduktionstemperatur*, diejenigen mit welchen man dies bei irgend einem andern Zustand tut,  $p_{\text{krf}}$ ,  $v_{\text{krf}}$ ,  $T_{\text{krf}}$ , die *kritischen Reduktionsgrössen*<sup>393)</sup> für den jeweiligen Zustand, endlich mögen als *Deviationsfunktionen*  $\Delta p_{\text{rt}}$ ,  $\Delta v_{\text{rt}}$ ,  $\Delta T_{\text{rt}}$ , die Verhältnisse von beiden bezeichnet werden, sodass z.B.  $T_{\text{krf}} = \Delta T_{\text{rt}} T_{\text{krf}}$ . Diese Deviationsfunktionen bestimmen also, wie man die Zustandsfläche des betreffenden Stoffes durch eine mit  $v_\alpha$ ,  $t_\alpha$  fortschreitende Deformation erhält aus der Zustandsfläche des Vergleichsstoffes, nachdem diese den Verhältnissen der Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrössen, also den *fundamentalen Ähnlichkeitskoeffizienten* (Nr. 28a), entsprechend transformirt ist<sup>394)</sup> <sup>395)</sup>.

Das Studium dieser Deviationsfunktionen wird wahrscheinlich zu der rationellen Klassifizirung der Stoffe nach der Korrespondenz (Nr. 34) beitragen können, was für ein weiteres Vordringen in der Kenntnis des molekularen Baues und der molekularen Kräfte (Nr. 34d) wohl zunächst erwünscht wäre (vergl. Nr. 52).

Als einen ersten Versuch zu einer geeigneten  $\alpha$ -Zustandsfläche zu kommen, können wir die Aufstellung der Gl. (34) betrachten, indem wir  $v$  und  $t$  in derselben als  $v_\alpha$  und  $t_\alpha$  ansehen.

393) A. Batschinski<sup>341)</sup> führt in dieser Bedeutung *metakritische Grössen* ein [vergl. H. Happel, Physik. ZS. 6 (1905), p. 397]. Vergl. auch die *scheinbaren kritischen Daten* von K. Drucker, ZS. physik. Chem. 52 (1905), p. 641 (vergl. auch Fussn. 905).

394) Es stellen die Deviationsfunktionen also im van der Waals'schen Bilde (Fussn. 371, vergl. Fussn. 255) die persönlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Individuen des Geschlechts dar.

395) Wenden wir die allgemeinen Bestimmungen auf das Meyer'sche Verfahren an, so haben wir MEY statt  $\alpha$  zu setzen und ebenso die weiteren Grössen mit diesem Index zu versehen. Das teilweise Zutreffen der Meyer'schen Abänderung hängt, wie die Ausführung der Rechnung ergibt, damit zusammen, dass die von den Deviationsfunktionen  $\Delta T_{\text{rtMAY}}$ ,  $\Delta v_{\text{rtMAY}}$  ( $\Delta p_{\text{rtMAY}} = 1$ ) gegebenen Deformationen der reduzierten Zustandsfläche, welche dieselbe mit der reduzierten typischen zum Zusammenfallen bringen, im Allgemeinen bei niedriger reduzierter Temperatur und grösserer reduzierter Dichte grösser zu nehmen sind. Im übrigen dürfte die Form, welche die Deviationsfunktionen der Meyer'schen Abänderung zufolge annehmen, nicht wahrscheinlich sein.

c) Wir wollen jetzt noch, indem wir bei einem anderen als dem soeben als typischen angenommenen Vergleichsstoff ( $\beta$ ) in allen Zuständen dieselben kritischen Reduktionsgrößen anwenden und demgemäß  $v_\alpha$  und  $t_\alpha$  durch  $v$  und  $t$  nach Nr. 26 ersetzen, die Beziehung eines andern Stoffes ( $\gamma$ ) auf diesen Vergleichsstoff durch *relative Deviationsfunktionen* (vergl. d) aus dem Gesichtspunkte betrachten, dass dieselben von Störungen in der mechanischen Ähnlichkeit bestimmt werden.

Solange jene Störungen klein sind, wird man bei der Vergleichung von irgend einem normalen Stoff mit dem Vergleichsstoff ( $\beta$ ) zu jedem Zustand des letzteren noch einen in erster Annäherung ähnlichen Zustand des ersten, sowie auch des als  $\alpha$ -Typus angenommenen, aufgefunden denken können. Für verschiedene Zustände werden dem untersuchten Stoff aber in Vergleich mit den für den Stoff ( $\beta$ ) in allen Zuständen unveränderlich gesetzten  $L$  und  $Z$  verschiedene Werte von  $L_{(\gamma:\beta)}$  und  $Z_{(\gamma:\beta)}$  beizulegen sein. Dem Fundamentalzustand  $t = 1$ ,  $v = 10$  des Vergleichsstoffes entsprechen besondere Werte,  $L_{f(\gamma:\beta)}$ ,  $Z_{f(\gamma:\beta)}$ , für den untersuchten Stoff, Fundamentalwerte, aus welchen  $T_{krf(\gamma:\beta)}$ ,  $p_{krf(\gamma:\beta)}$  [mit welchen  $v_{krf(\gamma:\beta)}$  nach Gl. (33) durch  $\frac{RT_{krf(\gamma:\beta)}}{p_{krf(\gamma:\beta)} v_{krf(\gamma:\beta)}} = K_4$  (für die zu vergleichenden Stoffe alsdann gleich zu setzen) verbunden ist], so wie auch Fundamentalwerte für andere Größen [z. B. für die sonst unbestimmt (vergl. Nr. 19) bleibenden *van der Waals'schen* Größen  $a_w$ ,  $b_w$  die Fundamentalwerte  $a_{wf(\gamma:\beta)}$ ,  $b_{wf(\gamma:\beta)}$ ] zu berechnen sind.  $L_{vt(\gamma:\beta)}$  und  $Z_{vt(\gamma:\beta)}$  für irgend einen andern Zustand bestimmen dann  $\Delta_{Lvt(\gamma:\beta)} = \frac{L_{vt(\gamma:\beta)}}{L_{f(\gamma:\beta)}}$ ,  $\Delta_{Zvt(\gamma:\beta)} = \frac{Z_{vt(\gamma:\beta)}}{Z_{f(\gamma:\beta)}}$ , aus welchen wieder die relativen Deviationsfunktionen  $\Delta_{pvt(\gamma:\beta)}$ ,  $\Delta_{vvt(\gamma:\beta)}$ ,  $\Delta_{Tvt(\gamma:\beta)}$  leicht zu berechnen sind.

So einfach dies nun formell erscheint, so ist es vor der Hand doch nicht möglich, diese Bestimmung auf Grund der Beobachtungen für jeden Zustand des untersuchten Stoffes auszuführen.

d) Am leichtesten scheint noch die Bestimmung der Reduktionsgrößen für die Reduktion auf die am Schluss von b angenommene  $\alpha$ -Zustandsfläche in einem Gebiet, für das in Gl. (34) die zwei reduzierten Virialkoeffizienten  $B$  und  $C$  maassgebend sind, z. B. in dem in b angenommenen Fundamentalzustand<sup>392)</sup>. Als Kriterium, dass bei  $t = 1$  und  $v = 10$  die Deckung der Isothermennetze möglichst gut ist, kann man von der Übereinstimmung von Neigung und Krümmung der Isotherme mit Neigung

### 38. Abweichungen v. d. Korrespondenz u.s.w.; die Deviationsfunktionen. 739

und Krümmung der typischen für  $t = 1, v = 10$ , oder von der Übereinstimmung von Neigung und Divergenz mit der Temperatur der Isothermen mit Neigung und Divergenz mit der Temperatur der typischen bei  $t = 1, v = 10$  ausgehen. Es seien im ersten Fall  $\log B$  als Funktion von  $\log T$ , und  $\log C$  als Funktion von  $\log T$  in rechtwinkligen Koordinaten gezeichnet<sup>396)</sup>. Die  $\log B$ ,  $\log T$ -Kurve wird den Koordinatenachsen parallel auf die  $\log B$ ,  $\log t$ -Kurve geschoben. Hierdurch ist die Verschiebung der  $\log C$ ,  $\log T$ -Kurve auf die  $\log C$ ,  $\log t$ -Kurve bestimmt [Gl. (36)]. Es seien nun diese beiden zusammenhangenden Verschiebungen<sup>397)</sup> so gewählt, dass die Schnittpunkte der  $\log B$ ,  $\log T$ -Kurve und der  $\log C$ ,  $\log T$ -Kurve zugleich auf  $t = 1$  fallen. Im zweiten Fall sei die  $\log B$ ,  $\log T$ -Kurve so zu verschieben, dass sie im Punkt  $t = 1$  die  $\log B$ ,  $\log t$ -Kurve berührt. Diese Konstruktionen entsprechen den genannten Kriterien, falls man  $\frac{\partial \Delta_{vvt}}{\partial v}$  und  $\frac{\partial \Delta_{vvt}}{\partial t}$  und ebenso  $\frac{\partial \Delta_{Tvt}}{\partial v}$  und  $\frac{\partial \Delta_{Tvt}}{\partial t}$  im Fundamentalzustand = 0 setzen darf, was wegen der Annahme, dass  $D$  vernachlässigt werden kann, wenn auch die Ableitungen nach  $T$  nicht störend einwirken, erlaubt ist, wozu für die zweite Methode noch hinzuzufügen ist, dass man für diese auch die nicht korrespondirenden Änderungen von  $C$  vernachlässigen könne (vergl. Fussn. 392). Gelangt man auf beide Weisen zu genügend übereinstimmenden Werten  $L$  und  $Z$ , so spricht dies für die Annahme, dass man in erster Annäherung ähnliche Zustände aufgefunden hat.

Dieselben Methoden sind unter denselben Voraussetzungen, für genügend grosse<sup>398)</sup>  $v$ , geeignet, die relativen Deviationsfunktionen, z. B.  $\Delta_{Tvt}(\text{He : H}_2)$ ,  $\Delta_{pvt}(\text{He : H}_2)$ , vergl. c, auch für andere Temperaturen als  $t = 1$ , oder, wenn die fundamentalen Ähnlichkeitskoeffizienten (vergl. b), weil Isothermen bei  $t = 1$  nicht vorliegen, nicht bekannt sind, dagegen wohl  $T_k$  und  $p_k$  des einen Stoffes (im gewählten Beispiel  $\text{H}_2$ ), die Ähnlichkeitskoeffizienten für das den reduzierten Beobachtungsgebieten der beiden zu vergleichenden Stoffe gemeinsame Gebiet, als Funktionen

396) Für negative Werte von  $B$  oder  $C$  vergl. Fussn. 399.

397) Wird  $\log C$  im halben Maassstab nach demselben in die  $\log B$ ,  $\log T$ -Figur eingezzeichnet (vergl. Fig. 15), so führt, Gl. (36) entsprechend, dieselbe Verschiebung nach den beiden Koordinatenachsen für die  $\log C$ ,  $\log T$ - und die  $\log B$ ,  $\log T$ -Figur zum Ziel.

398) Die zweite Methode verlangt (und ist auch geeignet für) grössere  $v$  als die erste. Eine dritte Methode operirt mit der Berührung der  $\log C$ ,  $\log T$ -Kurve mit der  $\log C$ ,  $\log t$ -Kurve.

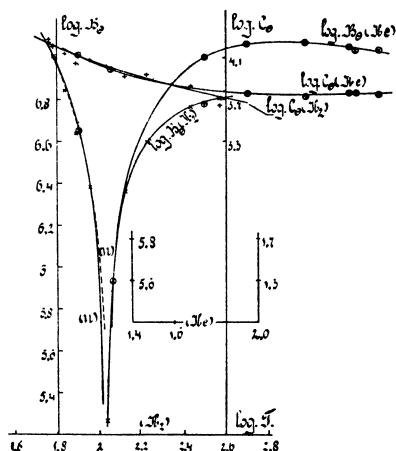


Fig. 15.

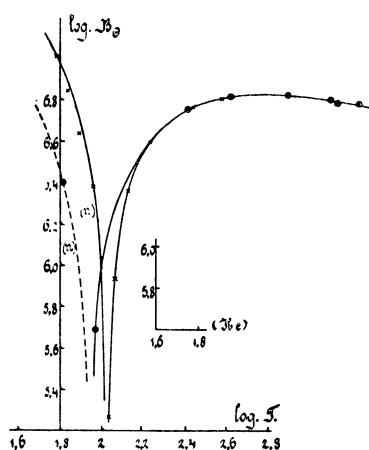


Fig. 16.

von  $t$  zu bestimmen. Ein Beispiel hierfür geben Fig. 15 und 16<sup>399)</sup>.

Ein Beispiel der Anwendung dieser Methode für binäre Gemische

<sup>399)</sup> Es sind daselbst die von *Kamerlingh Onnes* und von demselben mit *Braak* aus ihren Isothermenbestimmungen<sup>384)</sup> berechneten individuellen Virialkoeffizienten<sup>387)</sup> des He und des H<sub>2</sub> (in den Fig. durch  $\oplus$  bzw.  $\times$  angegeben) benutzt, um die Ähnlichkeitskoeffizienten  $\frac{T_{kr}(He:H_2)}{T_{kH_2}}$ , u.s.w. zu bestimmen. Die ( $n$ )-Zweige stellen für negative  $B_\theta$  die log der absoluten Werte dar; für He lag für die Konstruktion dieser Zweige ausser der dem Boyle-Punkt entsprechenden Asymptote nur je ein Beobachtungspunkt vor; um die dadurch verursachte Unsicherheit anzudeuten sind diese Zweige für He gestrichelt gezeichnet. In Fig. 15 ist die Durchschneidung der  $\log B_{\Theta H_2}$ ,  $\log T$ -Kurve mit der  $\log B_{\Theta He}$ ,  $\log T$ -Kurve, sowie bei gleichem  $t$  der  $\log C_{\Theta H_2}$ ,  $\log T$ -Kurve mit der  $\log C_{\Theta He}$ ,  $\log T$ -Kurve für  $t_{He} = -258,83$  erhalten, in Fig. 16 die Berührung der  $\log B_{\Theta H_2}$ ,  $\log T$ -Kurve mit der  $\log B_{\Theta He}$ ,  $\log T$ -Kurve für  $t_{He} = -216,56$ . Folgende Tabelle gibt die nach den angeführten Methoden erhaltenen Ähnlichkeitskoeffizienten für die in der ersten Kolumne enthaltenen Temperaturen des Heliums und (Fussn. 392 entsprechend)  $v$  etwa = 10:

$t_{He}$	$\frac{T_{kr}(He:H_2)}{T_{kH_2}}$	$\frac{p_{kr}(He:H_2)}{p_{kH_2}}$	$T_{kr}(He:H_2)$	$p_{kr}(He:H_2)$
log $B$ , $d \log B/d \log T$ -Methode (Fig. 16)				
— 182,75 °C	0,251	0,298	8,1 K	4,2 Atm
— 216,56	0,220	0,267	7,1	3,8
— 252,72	0,179	0,283	5,8	4,0
— 258,83	0,183	0,459	5,9	6,5
log $B$ , $\log C$ -Methode (Fig. 15)				
— 252,72	0,176	0,384	5,7	5,5
— 258,83	0,178	0,380	5,7	5,4

Letztere Kolumnen geben die daraus berechneten kritischen Reduktionsgrössen

### 38. Abweichungen v. d. Korrespondenz u.s.w.; die Deviationsfunktionen. 741

gibt Keesom<sup>324)</sup>, der durch direktes Übereinanderschieben der  $\log \frac{pv_{\Theta}}{T}$ ,  $\log v$ - und der  $\log \frac{pv_{\Theta}}{T}$ ,  $\log p$ -Isothermen der von ihm untersuchten CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemische (vergl. Nr. 33b) in solcher Weise, dass die Deckung der Isothermennetze bei etwa  $v = 10$  möglichst gut war, die *Fundamentalwerte der kritischen Reduktionsgrößen bei ungeänderter Zusammensetzung*  $p_{\text{krfx}}$ ,  $v_{\text{krfx}}$ ,  $T_{\text{krfx}}$ , bestimmte.

e) Stellt man sich die weitere Frage, wie aus den Beobachtungen ohne weitere Hypothesen als die behufs Aufstellung von  $L_f$  und  $Z_f$  gemachten auch ohne Beschränkung auf das in  $d$  betrachtete Gebiet  $L_{vt}$ ,  $Z_{vt}$ , also die Deviationsfunktionen abzuleiten wären, so ergibt sich, dass dazu die Zustandsgleichung allein nicht ausreicht. Sogar nicht, wenn wir uns bei der Definition der nicht assoziirten Stoffe als solche mit unveränderlichem  $M$  auf zwei Funktionen  $L_{vt}$  und  $Z_{vt}$  beschränken (obgleich nach unseren Betrachtungen über Konglomeratenbildung, Nr. 30d, 34d, vergl. Nr. 49, wegen des verschiedenen Grades der Scheinassoziation und der verschiedenen Konglomeratenkomplexität in derselben auch bei den normalen Stoffen eine dritte Funktion  $M_{vt}$  wohl notwendig eingeführt werden müsste). Auch bei dieser Vereinfachung hat man doch schon eine zweite von  $p$  verschiedene und nicht auf  $p$ ,  $v$ ,  $T$  zurückführbare Grösse, welche dem Prinzip der Ähnlichkeit unterliegt und die als Funktion von  $v$  und  $t$  gegeben ist, heranzuziehen.

Wir finden diese (vergl. aber Nr. 37b) in dem schon Nr. 29b erwähnten Koeffizienten der inneren Reibung. Wenn wir annehmen, dass  $\eta =$

von He in Bezug auf H<sub>2</sub>, wenn für H<sub>2</sub>  $T_k$  und  $p_k = 32,3$  bzw. 14,2 (vergl. Nr. 20c) angenommen werden. Es ergibt sich also eine beträchtliche Änderung von  $T_{\text{kr(He:H}_2)}$  bei den höheren  $t$ , sodass für diese die relativen Deviationsfunktionen  $\Delta T(\text{He:H}_2)$  beträchtlich von 1 verschieden ausfallen werden. Eine entsprechende graphische Behandlung von H<sub>2</sub> in Bezug auf N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> [nach Amagat<sup>354)</sup>] gibt für die mit dem Beobachtungsgebiet dieser Stoffe korrespondirenden Wasserstofftemperaturen (etwa  $t = 1,7$  bis 3,7) in Übereinstimmung mit dem nach Nr. 33a erhaltenen Resultat von Kamerlingh Onnes und Braak, Leiden Comm. Nr. 97b (1907), p. 39,  $T_{\text{kr(H}_2:\text{N}_2,\text{O}_2)} = 43$ , wenn  $T_{\text{kN}_2} = 127$  bzw. 154,2 (Olszewski) gesetzt werden. Vergleicht man diesen Wert mit  $T_{\text{kH}_2} = 32,3$  (Olszewski, Fussn. 203), so ergibt sich der Schluss, dass He in Bezug auf H<sub>2</sub> in demselben Sinn von der Korrespondenz abweicht als H<sub>2</sub> in Bezug auf N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Für ein weiteres Vordringen in der Kenntnis der relativen Deviationsfunktionen dieser Stoffe sind mehr experimentelle Daten erforderlich.

Wie Fig. 16 und auch eine einfache Überlegung lehrt, ist die  $\log B$ ,  $d \log B/d \log T$ -Methode in der Nähe des Boyle-Punktes (Nr. 76b) zur Bestimmung von  $p_{\text{kr}}$  ungeeignet.

$f(v, t)$ , also die thermokinetischen Zustandsgleichungen<sup>278)</sup>, ebenso wie die thermischen Zustandsgleichungen für die untersuchten Stoffe gegeben sind (leider fehlen dieselben noch fast ganz), und weiter voraussetzen dürften, dass die Mittelwerte  $L$ ,  $Z$ , um die es sich bei den Erscheinungen der inneren Reibung handelt, in erster Annäherung dieselben Änderungen mit  $v$  und  $t$  erleiden, wie diejenigen, welche für die Zustandsgleichung in Betracht kommen (vergl. aber Fussn. 373), so liessen sich aus den Gleichungen  $p = f_p(v, t)$  und  $\gamma = f_\gamma(v, t)$  die Funktionen  $L_{vt}$  und  $Z_{vt}$  bestimmen<sup>400)</sup>.

f) Wenn das vorhergehende zeigt, dass es prinzipiell nicht unmöglich erscheint<sup>401)</sup>, durch Kombination von Beobachtungsresultaten  $L_{vt}$  und  $Z_{vt}$ <sup>402)</sup> jedes für sich zu bestimmen, so zeigt es doch zu gleicher Zeit, dass dies nur möglich werden wird in Folge eines bis jetzt nicht ausgeführten Studiums der nach  $v, t$  geordneten Abweichungen von molekulophysikalischen Eigenschaften verschiedener Stoffe, die ausserhalb der thermischen Zustandsgleichung liegen<sup>403)</sup>.

g) Besonders erwünscht ist es für das Verständnis der beobachteten Abweichungen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände, die hier berührten Fragen unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen theoretisch in Angriff zu nehmen. Man wird sich zunächst die Frage stellen

400) Eine andere Gruppe von Erscheinungen, die nach Nr. 29 der Ähnlichkeit genügen, bietet die Kapillarität, dieselbe kann aber nur für ein sehr beschränktes Gebiet von  $v$ - und  $t$ -Werten zusammen mit der thermischen Zustandsgleichung Aufschluss über  $L_{vt}$  und  $Z_{vt}$  geben (vergl. Fussn. 374). Theoretisch kann dies sogar wohl erst geschehen, wenn auch berücksichtigt wird, dass es bei derselben Temperatur (wenn auch bei geringer Dampfdichte nur äusserst wenig) verschiedene Oberflächenspannungen gibt, je nachdem die Flüssigkeit bei verschiedener Krümmung der Oberfläche mit Dampf von verschiedener Dichte in Berührung ist. Auf andere Erscheinungen als Reibung und Kapillarität einzugehen, würde uns hier zu weit von unserem Gegenstand entfernen.

401) Vergl. Mathias [g] p. 64.

402) Wenn man berücksichtigt, dass bei den assoziirten Stoffen für den gesättigten Flüssigkeitszustand (Nr. 16b)  $L$ ,  $M$ ,  $Z$  besonders von  $t$  abhängen werden, scheint es nicht unmöglich, aus  $p$ ,  $\gamma$ , und  $\psi_\sigma$  (Nr. 37b)  $M_{vt}$  und also den Assoziationsgrad (Nr. 37b) an der Flüssigkeitsseite der Grenzlinie formell wenigstens abzuleiten.

403) Batschinski<sup>398)</sup> zeigt, wie man für orthomere<sup>341)</sup> Stoffe entlang der Grenzkurve aus der  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -Fläche allein (vergl. Fussn. 402) die kritischen Reduktionsgrössen mitsamt  $M_{vt}$ , und daraus den Assoziationsgrad bestimmen kann. Die der Anwendung an Essigsäure zu Grunde liegende Voraussetzung, dass diese orthomer ist, wird von ihm aber nicht geprüft (vergl. Nr. 35c).

können, wie die verschiedenen Unterschiede in den Eigenschaften des Moleküls in Änderungen der Zustandsgleichung zum Ausdruck kommen werden. Mit dem Studium der Zustandsgleichung des Moleküls hat *van der Waals* (siehe Nr. 43) den ersten Schritt in dieser Richtung gemacht.

Wenn nur geringe Unterschiede der Moleküle, also nur geringe Änderungen in den Mittelwerten  $L$  und  $Z$  betrachtet werden und die Deviationsfunktionen sich nicht weit von 1 entfernen, so bekommen diese Änderungen der Zustandsgleichung den Charakter von Korrekturen und die Bestimmung der Zustandsgleichung aus der bekannten eines typischen Stoffes (mit Molekülen von den einfachsten Eigenschaften), die eines *Korrektionsproblems*. Es wäre nicht unmöglich, dass letzteres sich für verschiedene Arten der Änderungen lösen liesse, während doch die Lösung des Hauptproblems (z. B. die Bestimmung der Zustandsgleichung eines einatomigen Stoffes) nur den experimentellen Bestimmungen entnommen werden könnte.

**d) Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse bei Versuchen zur Darstellung der in der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung eingeführten Grössen als Funktionen des Zustandes<sup>404)</sup>.**

**39. Extreme Zustandsgebiete.** *a)* Alle aus theoretischen Betrachtungen bis jetzt (vergl. Fussn. 517) abgeleiteten Zustandsgleichungen stimmen hierin überein, dass dieselben bei kleinen Dichten auf die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase führen. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, dass die Moleküle auch bei äusserst geringen Dichten keine Zersetzung erleiden. Diese Voraussetzung kann nach den *Boltzmann'schen Entwickelungen*<sup>405)</sup>, die sich zwar nur auf mehratomige Moleküle beziehen, aber bei den in Nr. 32 behandelten Ansichten über die Konstitution des Atoms sich auch auf einatomige übertragen lassen, nicht streng erfüllt sein, und entspricht bei unendlich kleinen Dichten wohl bei keinem Stoff dem wirklichen Sachverhalt<sup>406)</sup>, scheint aber nach den neueren Ver-

404) Für verschiedene Stoffe sind, wie wir sehen werden, verschiedene Funktionen einzuführen, denen wieder Abweichungen von dem Korrespondenzgesetz entsprechen. In Abschn. VI kommen verschiedene Abweichungen, die für die Abänderung der jetzt behandelten Grössen hier noch nicht herangezogen sind, speziell auch diejenigen von Stoffen mit tiefen kritischen Temperaturen, in Betracht (Nr. 84b, 85b, 87b, Fussn. 1121).

405) *Boltzmann* [b] Abschn. VI, in Übereinstimmung mit den Sätzen der Thermochemie.

406) Es sei denn, dass man darauf zu achten hat, dass im Innern des Moleküls, bzw. des Atoms die Gleichungen der Mechanik nicht mehr gelten, z. B. dass bei

**744 V 10. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom. Die Zustandsgleichung.**

suchen von *Rayleigh*<sup>407), *Thiesen*<sup>408)</sup>, *Hering*<sup>409)</sup>, *Scheel* und *Heuse*<sup>410)</sup>, und wie auch die von *Knudsen*<sup>411)</sup> schliessen lassen, jedenfalls für viele Stoffe (entsprechend der hohen Dissoziationstemperatur, vergl. Fussn. 629) mit der jetzt bei den Beobachtungen erreichbaren Genauigkeit innerhalb dieses Gebietes gültig zu sein bis zu Drucken von 0,01 mm oder bis zu Dichten, wofür etwa  $\nu = 10^7$ .</sup>

Die zu dem entgegengesetzten Schluss führenden Versuche von *Bohr*<sup>412)</sup>, *Baly* und *Ramsay*<sup>413)</sup>, *Battelli*<sup>414)</sup> sind von den obengenannten genügend widerlegt und deren abweichende Ergebnisse auf Adsorption durch nicht ganz trockene Gefäßwände zurückgeführt<sup>415)</sup>.

Die Frage, ob die Zustandsgleichung bei den obengenannten kleinen Dichten auch bei äusserst tiefen Temperaturen noch mit der Gleichung der idealen Gase zusammenfällt, ist noch nicht durch Versuche entschieden (vergl. Nr. 82a und 36, und Fussn. 517).

Das Zustandsgebiet, in welchem die Gleichung

$$pv_M = R_M T \quad (43)$$

(vergl. Nr. 18) gilt, werden wir den *Avogadro'schen*<sup>416)</sup> Zustand nennen<sup>417)</sup>.

tiefen Temperaturen die Schwingungen, deren kinetische Energie die Zersetzung hervorbringt, gänzlich aussterben (vergl. Nr. 74c).

407) *Rayleigh*. London Phil. Trans. A 196 (1901), p. 205.

408) *M. Thiesen*. Ann. d. Phys. (4) 6 (1901), p. 280 (besonders auch wichtig für die Kritik der zum entgegengesetzten Schluss führenden Versuche).

409) *E. Hering*. Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 319.

410) *K. Scheel* und *W. Heuse*. Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 785.

411) *M. Knudsen*. Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 75, 999. Derselbe fand sogar bis  $10^{-4}$  mm herunter mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten eine Bestätigung.

412) *C. Bohr*. Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 459.

413) *Baly* und *Ramsay*. Phil. Mag. (5) 38 (1894), p. 301.

414) *A. Battelli*. N. Cim. (5) 1 (1901), p. 5, 81. Ann. chim. phys. (7) 25 (1902), p. 308. Physik. ZS. 2 (1901), p. 409; 3 (1901), p. 17.

415) Über behauptete Abweichungen in demselben Sinne, welche sich bei der Bestimmung des Spannungskoeffizienten und des Molekulargewichts gezeigt hätten, vergl. Nr. 81b und Nr. 80b.

416) Der Satz, dass die Gase bei gleichem  $p$  und  $T$  im gleichen Volumen dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, ist zuerst von *Avogadro* [J. d. phys. par Delametherie 73 (1811), p. 58, Ostwald's Klassiker Nr. 8] aufgestellt. Erst später und in einer für diesen Gegenstand weniger wichtigen Arbeit wurde dieser Satz auch aufgestellt von *Ampère* (Ann. d. chim. 1814, p. 43, Ostwald's Kl. Nr. 8).

417) Zu unterscheiden einerseits vom idealen Gaszustand, in welchem auch  $\gamma v =$  unabhängig von  $T$  gilt, andererseits vom unendlich verdünnten Gaszustand wirklicher Gase, in dem die Moleküle, es sei denn, dass der Fussn. 406 erörterte Umstand eintritt, zersetzt sein werden. Es sollen auch im *Avogadro'schen* Zustand die Zusammenstöße noch häufig genug vorkommen, um das Momentoidengleichgewicht (Nr. 57a) zu bewirken. Falls die molekulare freie Weglänge gross ist gegen eine

b) Wenn man (vergl. Nr. 18a) annimmt, dass die Moleküle vollkommen harte, d. h. auch unter dem grössten Druck nur unendlich wenig deformirbare, elastische Kugeln sind, wird man theoretisch auf ein *Limitvolumen* ( $v_{\lim} = b_w \lim$ , vergl. Nr. 43) geführt, das kleinste Volumen, zu welchem ein Stoff bei  $p = \infty$  oder bei  $T = 0$  zusammenfallen würde. Um die Beziehung desselben zu  $b_{wA}$  (vergl. Nr. 30b) anzugeben, wäre dementsprechend das Verhältnis  $k_s$  [Gl. (29)], das für  $p = 0$  gleich 1 ist, für  $p = \infty$  gleich  $3\sqrt{2}/4\pi = 0,338$  zu setzen<sup>418)</sup>. Zu der Vorstellung eines Limitvolumens kommt man auch, wenn man (vergl. Nr. 43) das Molekül in Anbetracht der demselben zuzuschreibenden Kompressibilität als System gegen einander mehr oder weniger beweglicher kugelförmiger Atome mit den Eigenschaften der einfachen harten elastischen Moleküle auffasst, Atome, die wir in Gegensatz zu den in Nr. 32 erwähnten komplizirter gedachten kurz *van der Waals'sche Atome* nennen werden (vergl. Nr. 30g)<sup>419)</sup>.

Auch aus den Beobachtungen hat man auf ein Limitvolumen schliessen wollen. Die in der mittleren empirischen Zustandsgleichung von Nr. 36 verarbeiteten Beobachtungen, welche auch die von *Amagat* [a] über den Flüssigkeitszustand von Äther unter hohen Drucken umfassen, würden sich zwar vielleicht mit  $v_{\lim} = 0$  vereinen lassen. Wenn man aber die Beobachtungen von *Amagat* [a] an verschiedenen Flüssigkeiten bei den höchsten Drucken (1000—3000 Atm und reduzierte Temperatur etwa  $< 0,8$ ) für sich behandelt, kann man deutlich

oder mehrere Dimensionen des Gefäßes, wie bei den Experimenten von *Knudsen*, Fussn. 411, Ann. d. Phys. (4) 32 (1910), p. 809, wird das Momentoidengleichgewicht durch die Wände oder eine an den Wänden adhärende Gasschicht bewirkt.

418) Vergl. aber *J. D. van der Waals* [a] p. 181. Bei der grössten Flüssigkeitsdichte nach der *Mathias'schen* Regel (Fussn. 1003) ist der Abstand der Zentren zweier benachbarter Moleküle im Mittel  $1,25 \times$  dem Durchmesser dieser als Kugeln gedacht [wie aus  $v_{\text{liq}} = 1/8 v_k$ ,  $v_k = 2,17 b_{wA}$  (Fussn. 459),  $v_{\lim} = 0,338 b_{wA}$  hervorgeht].

419) Elastische Atome, welche geeignet aufgebaut sein sollen, um die Spektra zu erklären, sind eingeführt von *F. Lindemann*, München Sitz.-Ber. 31 (1901), p. 441; 33 (1903), p. 27 [vergl. *Nature* 73 (1906), p. 392]. Vergl. *W. Ritz*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 264. Derselbe setzt später<sup>420)</sup> molekularmagnetische Kräfte an die Stelle der elastischen, wobei er durch eine spezielle Annahme über die Wirkung sowohl des molekularmagnetischen als eines äusseren magnetischen Feldes auf die Bewegung der Atome zu gleicher Zeit verschiedene experimentelle Ergebnisse den *Zeeman-Effekt* betreffend zu deuten versucht, vergl. *A. Cotton*, Rev. gén. des sc. 22 (1911), p. 597, vergl. aber *W. Voigt*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 873. Vergl. weiter Fussn. 309.

Für die *Richards'sche* Auffassung von kompressibelen Atomen siehe Fussn. 855.

auf ein  $v_{lim}$  kommen. *Guldberg*<sup>420)</sup> findet aus den eben angeführten Isothermen durch Extrapolation, entweder bei konstantem Druck bis zu  $T = 0$ , allerdings mit Vernachlässigung der Änderung der Ausdehnung bei tiefen Temperaturen, oder bei konstanter Temperatur bis zu  $p = \infty$  die *Limitdichte*  $\rho_{lim} = 3,75 \rho_k$ <sup>421)</sup>; *D. Berthelot*<sup>422)</sup> extrapoliert nach dem Gesetz der geraden Mittellinie (Nr. 85) und findet  $3,8 \rho_k$ , *van 't Hoff*<sup>423)</sup>  $4 \rho_k$  (vergl. Fussn. 1003).

Vielleicht wird noch deutlicher ein  $v_{lim}$  herauskommen, wenn man Beobachtungen in der Nähe des glasigen Zustandes heranzieht, denn am meisten empfiehlt sich die Annahme des Limitvolumens durch wahrscheinliche Eigenschaften des festen Zustandes bei  $T = 0$  (vergl. Nr. 74e).

c) Bei den in b angeführten Extrapolationen ist nicht zu vergessen, dass das experimentell durchforschte Gebiet nur ein kleiner Bruchteil der nach  $p = \infty$  und  $T = 0$  hin denkbaren Zustände umfasst<sup>424)</sup>. Wenn diese Extrapolationen also auch mit Recht zum Ausdruck bringen sollten, dass für das gesamte sich auf den fluiden Zustand beziehende Beobachtungsgebiet die Auffassung des Moleküls als aus *van der Waals'schen* Atomen gebaut sich mit der Zustandsgleichung (vergl. Nr. 30g und Nr. 43) am besten verträgt und die Moleküle sowie die Flüssigkeit bei niedrigerem  $t$  und grösserem  $p$  zunächst einem Limitvolumen zustreben sollten, so können dieselben doch nicht lehren, ob dieses Limitvolumen bei Zuständen, die sich  $p = \infty$  und  $t = 0$  nähern, beibehalten bleibt. Um über die fundamentale Frage, ob das *van der Waals'sche* Bild der Atome, auch wenn man nur auf die Zustands-

420) C. M. Guldberg. ZS. anorg. Chem. 18 (1898), p. 87. G. Tammann, Gött. Nachr. 1911, p. 527, benutzt zur Konstruktion seiner für Drücke oberhalb 1000 Atm als hyperbolisches Paraboloid angesetzten Volumenfläche (vergl. Fussn. 226) dieselben Daten und setzt ebenfalls die durch Extrapolation erhaltenen Werte  $v_{T=0}$  und  $v_{p=\infty}$  einander gleich.

421) J. D. *van der Waals* [e] Mai 1910 weist auf die approximative Gleichheit von  $\rho_{lim}/\rho_k$  und  $K_{4d}$  (Nr. 41a). Vergl. auch Fussn. 418.

422) D. Berthelot. Paris C. R. 130 (1900), p. 713.

423) J. H. *van 't Hoff*. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, III, Braunschweig 1900, p. 20.

424) Durch die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums (Nr. 20c und d) ist das Gebiet, in welchem Versuche bei hohem  $p$  und niedrigem  $t$  (z. B. Wiederholung von Versuchen wie die von Amagat über  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  mit anderen Stoffen bei niedrigem  $t$  und Fortsetzung bis zu viel höheren  $p$ ) ausgeführt werden können, bedeutend erweitert (vergl. Fussn. 223).

Wegen eines Beispiels von über das Beobachtungsgebiet hinaus mit Berücksichtigung des festen Zustandes extrapolierten Isothermen vgl. Nr. 78a und Fussn. 813.

gleichung achtet<sup>425)</sup>, noch bei weiterer Analyse geeignet ist, zu entscheiden, sind weitere Versuche bei sehr hohen Drucken äusserst wichtig. Wir erachten es als wahrscheinlich, dass das Bild ungefähr richtig bleibt bis zu der Grenze, auf welche der auf ein Gas ausgeübte Druck steigen kann, bevor das mutmassliche Zusammenfiessen des druckausübenden Stoffes mit dem Gas zu einer einzigen Phase (vergl. Abschn. IVb und Nr. 75) stattfindet. In wie weit über dieser Grenze das Bild noch richtig bleibt, lässt sich kaum schätzen, und ob bei Drucken, wie dieselben von der allgemeinen Gravitation innerhalb kosmisch ausgedehnter Massen hervorgerufen werden können, die Atome die *van der Waals'schen* Raumerfüllungen beibehalten<sup>426)</sup> oder ob dieselben, wie bei den aus elektrischen Quanten aufgebauten (Nr. 32)<sup>427)</sup> denkbar wäre, einander durchdringen oder zu einem kleinen, vielleicht der gewöhnlichen Raumerfüllung gegenüber sogar sehr kleinen<sup>428)</sup> Volumen zusammenfallen, bleibt unentschieden.

Innerhalb der Grenze unserer Experimente ist aber zunächst die Annahme eines Limitvolumens von der Art des Limitvolumens des festen Zustandes bei sehr tiefen Temperaturen auch für alle Temperaturen recht geeignet.

**40. Darstellung von  $b_w$  als Volumfunktion durch Berechnungen über die Stossfunktion harter Kugeln. 1<sup>e</sup> Modifikation von  $b_w$ .** a) Mit der Besprechung derjenigen Klasse von Untersuchungen, welche in enger Anknüpfung an kinetische Vorstellungen bei Festhaltung an den *van der Waals'schen* Grundanschauungen<sup>429)</sup> eine genauere Darstellung der Stossfunktion oder der Quasiverkleinerung der kugelför-

425) Für Durchquerung durch Elektronen vergl. Nr. 32a. Bei der Durchquerung durch  $\alpha$ -Strahl-partikel dringt ein Atom in das durchquerte ein (vergl. Fussn. 310).

426) Die wichtigen Beziehungen dieser Atomvolumina, sowie der aus diesen abgeleiteten Limitvolumina der Moleküle  $b_{w\lim}$  (vergl. Nr. 48) zu den optischen (und dielektrischen) Konstanten (vergl. Fussn. 337) fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

427) Besonders wenn man die Raumerfüllung (vergl. Nr. 32a) der stabilen Bewegung von Teilchen zuschreibt, die in Bahnen von grossen Dimensionen in Vergleich zu den ihrigen kreisen (vergl. auch Fussn. 425).

428) Die nähere Erörterung gehört zu der Elektronentheorie (wegen der Frage nach dem Eigenvolumen der Elektronen vergl. Enc. V 14, Art. *Lorentz*, Nr. 24, vergl. auch Fussn. 315).

429) Im Jahre 1891 ist ausführlich die Form der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung angegriffen von *Tait*, Nature 44, p. 546, 627; 45, p. 199, und verteidigt von *Rayleigh*, Nature 44, p. 498, 597; 45, p. 80 und *Korteweg*, Nature 45, p. 152, 277.

migen Moleküle bezweckt, machten wir Nr. 30 einen Anfang. Der Charakter des dort eingeführten Verhältnisses  $k_s$  (vergl. Nr. 30b) kann z. B. ausgedrückt werden, indem man<sup>430)</sup> in empirischer Weise

$k_s = 1 - \theta_L e^{-\frac{\alpha_L}{b_{WA}} \frac{v}{b_{WA}}}$  setzt<sup>431)</sup>, wodurch eine Zustandsgleichung entsteht, die geeignet ist, eine individuelle Isotherme darzustellen<sup>432)</sup>. Die Berechnungen der  $k_s$  bestimmenden Stossfunktion  $\phi_s$  oder der Stosskoeffizienten  $\phi_{s1}, \phi_{s2}, \phi_{s3}$  in Gl. (25), und der Quasiverkleinerungskoeffizienten  $b_{w1}, b_{w2}$  in Gl. (29), sind für die Kugel wirklich ausgeführt<sup>433)</sup>. Es ist dabei die Abweichung erster Ordnung ( $\phi_{s2}$  bzw.  $b_{w1}$ ) vom meisten Interesse (vergl. Nr. 52), während  $\phi_{s1}$ , der Definition von  $b_{WA}$  entsprechend, immer = 1 ist. Zuerst hat Jäger<sup>434)</sup> die Möglichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens dreier Moleküle in Rechnung gebracht, derselbe fand  $\phi_{s2} = \frac{5}{8}$ . Zu demselben Resultat kam Boltzmann<sup>435)</sup> bei strenger Anwendung der Virialgleichung auf harte Moleküle (Nr. 30b). Van der Waals<sup>436)</sup> berechnete den für

430) Diesen Ansatz machte Kamerlingh Onnes, siehe J. J. van Laar [b].

431)  $\theta_L$ ,  $\alpha_L$  und  $b_{WA}$  sind hier als Funktionen der reduzierten Temperatur aufzufassen. Bemerkt sei, dass für CO<sub>2</sub> bei 40°C:  $\theta_L = 0,9$ ,  $\alpha_L = 1$ , für H<sub>2</sub> bei 0°C:  $\theta_L = 1,0$ ,  $\alpha_L = 1,5$ . Es war auszudrücken, dass ungefähr  $b_w \lim = 1/3 b_{WA}$  (vergl. Nr. 39b).

432) Dieselbe wurde von van Laar [b] geprüft. Die Prüfung geschah bei CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> je nur für eine Temperatur. Zu bemerken ist, dass bei den hier erwähnten nicht publizierten Berechnungen von Kamerlingh Onnes, um genauen Anschluss an die Beobachtungen zu bekommen,  $\alpha_w$  in der Clausius'schen Weise (Nr. 48e) abgeändert und auch noch das Clausius'sche  $\beta_C$  (Nr. 48e) gleich einer Temperaturfunktion gesetzt wurde. Die Form der Gleichung wird dann so kompliziert und enthält so viele Konstanten, dass die in Nr. 36 aufgestellte derselben bei weitem vorzuziehen ist.

433)  $b_{WA}$  ist für harte Kugeln immer (vergl. Nr. 18a) das 4 fache des Volumens, welches die Moleküle ausfüllen. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, p. 229, der  $b_{WA} = 4 \sqrt[4]{2}$  Vol. des Molek. ableitete [diese Beziehung wurde auch von Heilborn, Ann. chim. phys. (6) 27 (1892), p. 352 befürwortet], nahm dies nach der Widerlegung van der Waals' Arch. Néerl. 12 (1877), p. 200 zurück. Der Meinung von Guye, Arch. d. sc. phys. et natur. (3) 31 (1894), p. 179, und Young, Trans. Chem. Soc. 1897, p. 452; Rep. Brit. Ass. 1898, p. 833, dass Einführung dieses Wertes in die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $\alpha_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , einen den Beobachtungen mehr entsprechenden kritischen Virialquotienten (Nr. 41) ergeben würde, ist nicht beizupflichten.

434) G. Jäger. Wien Sitz.-Ber. [2a] 105 (1896), p. 15, 97.

435) L. Boltzmann. Wien Sitz.-Ber. [2a] 105 (1896), p. 695 = Wiss. Abh. 3, p. 547, und [b] p. 152. Vergl. auch Enc. V 8, Art. Boltzmann und Nabl, Nr. 29. Die weiter im Text erwähnte Abhängigkeit von  $T$  bei der Annahme zentraler abstossender Kräfte  $f(r)$  insbesondere in der zuerst zitierten Arbeit p. 698 und [b] p. 157. Letzteres Problem gehört eigentlich zur statistischen Mechanik, vergl. Nr. 46a.

436) J. D. van der Waals [e] Okt. 1896, p. 150; [a] p. 65.

#### 40. Darstell. v. $b_w$ als Volumfunktion durch Berechn. ü. die Stossfunktion. 749

ein hartes kugelförmiges Molekül bei seiner Bewegung zwischen eben solchen Molekülen verfügbaren Raum in zweiter Annäherung auf  $v - 2 \left( b_{wA} - \frac{17}{32} \frac{b_{wA}^2}{v} \right)$ . Boltzmann<sup>437)</sup> leitete hieraus das Jäger'sche Resultat ab. Auch van der Waals Jr.<sup>438)</sup> kam hierzu auf anderem Wege<sup>439)</sup>.

Bei der Annahme zentraler abstossender Kräfte  $f(r) = Kr^{-5}$  statt harter Kugeln wurde  $b_{wA}$  von Boltzmann abhängig von der Temperatur (vergl. Nr. 42) gefunden<sup>435)</sup>.

b) Den ersten Ansatz, welcher zur Berechnung des zweiten Koeffizienten  $\phi_{s3}$  oder  $b_{w2}$  für harte Kugeln bei Beschränkung der Attraktionskräfte auf einen Kohäsionsdruck führte, hat van der Waals<sup>440)</sup> gegeben. Van Laar<sup>441)</sup> berechnete dazu das Volumen, welches gleichzeitig den Abstandssphären (Enc. V 8, Art. Boltzmann und Nabl, Nr. 16) von drei Molekülen angehört, auf  $2 \beta_L \frac{b_{wA}^3}{v^2}$ , mit  $\beta_L = 0,0958$ . Boltzmann<sup>437)</sup> fand weiter:

$$\phi_{s2} = \frac{5}{8}, \phi_{s3} = \frac{1283}{8960} + \frac{3 \beta_L}{2} = 0,2868, \quad (44)$$

$$b_{w1} = -\frac{3}{8}, b_{w2} = -\frac{957}{8960} + \frac{3 \beta_L}{2} = 0,0369.$$

Der Wert von  $\phi_{s3}$  wurde von Happel<sup>442)</sup> nach anderer Methode geprüft.

Eine halb empirische Vorstellung, die sich in den ersten Gliedern der Entwicklung dem theoretischen Wert anschliesst, wurde in verschiedener Weise gegeben.

So gab van der Waals [a] p. 180 als Stossfunktion:

$$\phi_s = \frac{1 + k_w \frac{b_{wA}}{v}}{1 - (1 - k_w) \frac{b_{wA}}{v}}, \quad (45)$$

437) L. Boltzmann. Amsterdam Akad. Versl. März 1899, p. 477 = Wiss. Abh. 3, p. 658. Vergl. auch J. D. van der Waals [e] Apr. 1899, p. 537.

438) J. D. van der Waals Jr. Amsterdam Akad. Versl. Febr. 1903, p. 640.

439) Für binäre Gemische vergl. Fussn. 244.

440) J. D. van der Waals [e] Okt. 1898, p. 160.

441) J. J. van Laar. Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1899, p. 350; in extenso [a]. J. Nabl, Wien Sitz.-Ber. [2a] 120 (1911), p. 851, hat eine unabhängige Nachprüfung dieser schwierigen Rechnung angefangen.

442) H. Happel. Habilitationsschrift Tübingen (Leipzig) 1906 = Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 342.

750 V 10. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Die Zustandsgleichung.

welche Formel  $\phi_{s1} = 1$  und  $v_{\lim} = (1 - k_w) b_{wA}$  gibt. Brechen wir die Entwicklung von  $\phi_s$  mit  $\phi_{s2}$  ab, so entspricht  $\phi_{s2} = \frac{5}{8}$  dem Wert

$k_w = \frac{3}{8}$  und wäre mit dieser Annäherung für  $k_w$ :  $v_{\lim} = \frac{5}{8} b_{wA}$ ,

während bei kubischer Anordnung  $v_{\lim} = 0,477 b_{wA}$ , bei dichtstmöglicher Annäherung mit Aufhebung der Bewegung (Nr. 89b)  $v_{\lim} = 0,338 b_{wA}$ .

Geht man von Kugelmolekülen auf solche verschiedener Form über, so darf angenommen werden, dass  $k_w$  verschieden ausfallen wird, sodass sich durch Differenzen der Molekülformen Abweichungen von der Korrespondenz (vergl. Nr. 38) schon auf Grund der Quasiverkleinerung bei Annahme eines Kohäsionsdruckes erklären lassen.

Um dem Werte von  $b_{w1}$  aus Gl. (44) zu genügen und den Wert  $v_{\lim} = \frac{1}{3} b_{wA}$  (nahezu gleich dem oben erörterten  $0,338 b_{wA}$ ) zu bekommen, setzt Boltzmann [b] p. 153

$$\phi_s = \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{b_{wA}}{v} + \frac{7}{24} \frac{b_{wA}^2}{v^2}}{1 - \frac{1}{3} \frac{b_{wA}}{v}}; \quad (46)$$

weiter, indem nicht an dem Wert von  $b_{w1}$  festgehalten wird, einfacher zusammen mit Mache<sup>443)</sup> die vorher schon erwähnte Form von van der Waals Gl. (45) mit  $k_w = \frac{2}{3}$ . Kohnstamm<sup>444)</sup> schreibt

$$\phi_s = 1 + \frac{b_{wA}}{v} \cdot \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b_{wA}}{v} + \dots}{1 - 2 \frac{b_{wA}}{v} + \frac{17}{16} \frac{b_{wA}^2}{v^2} + \dots}, \quad (47)$$

indem er die Verminderung der Weglänge durch das Volumen der Moleküle und den Einfluss der gleichzeitigen Begegnung mehrerer Moleküle auf derselben nach Clausius<sup>445)</sup> berechnet. Die Koeffizienten von Zähler und Nenner hält derselbe für mehr konvergent als die Stosskoeffizienten.

443) Boltzmann und Mache. Ann. Phys. Chem. 68 (1899), p. 350 = Boltzmann Wiss. Abh. 3, p. 651.

444) Ph. Kohnstamm. Amsterdam Akad. Versl. April 1904, p. 948. Die Gleichung führt auf ein Limitvolumen [ebenso wie Gl. (45), (46)], J. chim. phys. 3 (1905), p. 706, vergl. Nr. 89c.

445) R. Clausius. Die kinetische Theorie der Gase. 2te Aufl., Braunschweig 1889–91, p. 60.

c) Das Zutreffen der Gl. (26) in gewissen Fällen kann man in der Weise deuten, dass die Annahmen kraftloser harter Moleküle und eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes in dem Gebiet, wo diese Formel gilt, den Tatsachen im grossen und ganzen entsprechen. Es können aber auch die Folgen der zwei Abweichungen von der Wirklichkeit, welche in diesen Annahmen enthalten sind, einander in dem betrachteten Gebiet nahezu aufheben. Wir wollen einen Fall anführen, in dem das Zutreffen von Gl. (26) wohl in letztgenannter Weise zu erklären sein wird.

*Brinkman*<sup>446)</sup> konnte durch Anwendung der Gl. (26) mit (29) bis zu  $b_{w_3}$  für Luft bei  $15^{\circ},7$  C, *van Rij*<sup>447)</sup> für  $O_2$  und  $H_2$  bei  $0^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  C, ziemlich gute Übereinstimmung mit den *Amagat'schen* Beobachtungen erlangen. Dabei wurde für  $b_{w_1}$  gute Übereinstimmung mit (44) gefunden, nicht aber für  $b_{w_2}$  und  $b_{w_3}$ . Man könnte nun einerseits diese Abweichung der nichtkugelförmigen Gestalt der Moleküle (vergl. b) zuschreiben<sup>448)</sup>, und, indem man weiter von der Abweichung von der Kugelform absieht, anderseits die Übereinstimmung von  $b_{w_1}$  als Beweis für die obige Deutung ansehen wollen. Dieser verliert aber sein Gewicht, wenn man darauf achtet, dass, wie aus Nr. 41 und Nr. 42 hervorgeht, die Quasiverkleinerung, wenn auch in dem betrachteten Gebiet am wichtigsten, doch nicht allein in Betracht kommt<sup>449)</sup> 450).

41. Der kritische Virialquotient, der kritische Spannungs- und der kritische Dampfspannungsquotient<sup>451)</sup>. a) Mit den in Nr. 40 angegebenen Abänderungen hat man besonders auch gehofft, den sehr auffallenden quantitativen Unterschied des aus der *van der Waals'schen* Haupt-

446) *C. H. Brinkman*. Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1904, p. 758.

447) *G. van Rij*. Diss. Amsterdam 1908.

448) Auch für diese Frage ist die experimentelle Untersuchung einatomiger Gase sehr wichtig, vergl. Fussn. 353. Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118b (1910), 120a und 121b (1911).

449) Vergl. *J. D. van der Waals* [e] Sept. 1905, p. 252.

450) Dasselbe wäre besonders nach Nr. 45a zu bemerken zu dem Ergebnis von *Happel*<sup>442)</sup>, der wenigstens für  $t > 0,8$  die Dampfspannungskurve des Argons von *Ramsay* und *Travers*, London Phil. Trans. A 197 (1900), p. 47, mit  $\phi_{s2}$  und  $\phi_{s3}$  nach Gl. (44) in Übereinstimmung fand. Vergl. *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 115 (1910).

451) Das Verhältnis  $T_k/p_k$ , *Dewar* Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 210, wird von *Guye*<sup>887)</sup> *kritischer Koeffizient* genannt. Über dessen Beziehung zur Molekularrefraktion siehe Fussn. 337; dessen Beziehungen zu den Atomen zuzuschreibenden Parametern fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

zustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  für den *kritischen Virialquotienten* (vergl. Nr. 36)

$$K_4 = \frac{R_{wA} T_k}{p_k v_k}$$

folgenden Wertes  $\frac{8}{3}$  oder 2,67 mit dem aus den Beobachtungen folgenden, nicht für alle Stoffe gleichen<sup>452)</sup>, aber doch immer höheren Wert, für CO<sub>2</sub> z. B. 3,61<sup>453)</sup>, zu berichtigen<sup>454)</sup>. Die durch Rechnung (von Jäger, Boltzmann, Nr. 40) gefundenen Glieder in  $\phi_s$  können aber, bei der Annahme, dass auch die weiteren Stosskoeffizienten in der Entwicklung Gl. (25) alle positiv sind, unter Beibehaltung von  $\frac{a_w}{v^2}$ , wie Dieterici<sup>455)</sup> gezeigt hat, den kritischen Virialquotienten höchstens auf 3 bringen<sup>456)</sup>. Van der Waals<sup>457)</sup> zeigte zwar, dass  $k_w < 1$  in Gl. (45) auf kleinere Werte von  $v_k$  führt als  $k_w = 1$  und später<sup>458)</sup>, indem er von Gl. (29) ausging, dass der Boltzmann'sche Wert für  $b_{w1}$  bei Weglassung der höheren Glieder für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur (vergl. Fussn. 404) die richtige Zahl für  $K_4$  liefert (vergl. Fussn. 559). Ebenso dass damit in roher Annäherung Übereinstimmung erhalten wird für  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ <sup>284)</sup>, wenn der Fundamentalzustand<sup>284)</sup> im Avogadro'schen Zustand genommen wird<sup>459)</sup>. Es ergibt sich dann aber ein zu

452) P. Walden, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 385, findet für nicht assozierte Stoffe  $p_k v_{kdm}/T_k = 53,5/\log T_k + 0,004 T_k$  (wegen  $v_{kd}$  vergl. Nr. 50b), was der Nr. 34c behandelten Aneinanderreihung der Stoffe nach den kritischen Temperaturen unterzuordnen ist.

453) Nach den Versuchen von Amagat [a].  $v_k$  ist hier mittels des Gesetzes des geradlinigen Diameters (Nr. 85) berechnet (vergl. Nr. 50 und Fussn. 576). W. H. Keesom [a] findet aus seinen Messungen über die experimentelle Zustandsgleichung des CO<sub>2</sub> mit  $v_k$  mittels des geradlinigen Diameters:  $K_{4d} = 3,65$ , wenn aber  $v_k$  durch die Beziehung  $K_3 = K_6$  bei  $T = T_k$  bestimmt wird (vergl. weiter im Text und Nr. 50b):  $K_{4s} = 3,45$  ([a] p. 56), die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (37) liefert  $K_4 = 3,34$ .

454) Vergl. J. J. van Laar [b].

455) C. Dieterici. Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 685. H. Happel, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340.

456) Es ist dies in Übereinstimmung mit D. Berthelot [a] p. 442, der fand, dass Gl. (26) mit (44) die kritische Isotherme für  $p < p_k$  nicht besser, für  $p > p_k$  sogar schlechter darstellt als die Gleichung mit  $\phi_{s2} = \phi_{s3} = 0$ .

457) J. D. van der Waals [a] p. 181.

458) J. D. van der Waals, Boltzmann-Festschrift, 1904, p. 305.

459) Dabei ist merkwürdig, dass  $K_2$  und  $K_3$ , in dieser Weise berechnet, annähernd gleich den in Gl. (9) angegebenen Werten bleiben, vergl. J. D. van der Waals [e] Mai 1910, wo dagegen für  $K_1$  der Wert 2,17 abgeleitet wird (vergl. Fussn. 499). Vergl. auch J. D. van der Waals [e] März 1911.

hoher Wert für den *kritischen Spannungsquotienten*<sup>460)</sup>

$$K_5 = \left[ \frac{T}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_k. \quad (48)$$

*Planck*<sup>461)</sup> zeigte, dass dieser Wert auf thermodynamischen Gründen = dem *kritischen Dampfspannungsquotienten*

$$K_6 = \left( \frac{T}{p} \frac{d p_{\text{kex}}}{d T} \right)_k \quad (49)$$

sein muss. Letzterer wird ziemlich scharf von den Beobachtungen (vergl. Nr. 83) für verschiedene normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur<sup>462)</sup> (vergl. b) gegeben zu 6,7, während der oben erwähnte *Boltzmann'sche* Wert für  $b_w$  bei Nullsetzung der weiteren Quasiverkleinerungskoeffizienten auf 8 führt<sup>458)</sup>. Die Berücksichtigung des *Boltzmann'schen* Wertes für  $b_w$  hebt die Schwierigkeit nicht<sup>458)</sup>. Andrerseits gibt die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  für  $K_5$  und  $K_6$  den viel zu niedrigen Wert 4.

Aus dem Studium des Wertes, welchen man  $\left( \frac{\partial^2 b_w}{\partial v^2} \right)_k$  zuzuschreiben hat, wenn man mit unveränderlichen  $a_w$  und  $R_w$  die experimentellen Werte von  $K_6$  und  $K_4$  erhalten will, vergl. Fussn. 499, zog *van der Waals* neuerdings<sup>463)</sup> den Schluss dass bei  $T_k$  von dem

460) Nach *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 144, ergeben die Beobachtungen die Beziehung  $K_{5d} = 2 K_{4d}$ ; *J. E. Mills*, J. phys. chem. 9 (1905), p. 406, findet dieselbe in Übereinstimmung mit einer *Crompton'schen* Beziehung für die Verdampfungswärme (Fussn. 1050). Vergl. Fussn 464 und 1062.

Die Versuche, welche in erster Reihe die Aufhebung der Abweichung des aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  folgenden Wertes für  $K_5$  und  $K_6$  von dem experimentellen beabsichtigten, gehen nicht wie die in dieser Nr. behandelten auf  $K_4$  gerichteten Versuche von den Vorstellungen des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes und harter Moleküle aus (vergl. Nr. 48e und 48).

461) *M. Planck*, Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 457. *Van der Waals*, siehe Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 8, leitete dies ab aus den Eigenschaften der  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Fläche. Als Kriterium für die Bestimmung des kritischen Zustandes im Diagramm der Isopyknem (Nr. 42) zuerst benutzt von *Ramsay* und *Young*, Phil. mag. (5) 23 (1887), p. 457, später von *Cailletet* und *Colardeau*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 387. Den in der experimentellen Zustandsgleichung beobachteten Unterschied zwischen  $K_5$  und  $K_6$  behandeln wir in Nr. 50.

462) *W. H. Keesom* [a] fand für  $\text{CO}_2$   $K_6 = 6,712$ .

463) *J. D. van der Waals* [e] März 1911. Die Scheinassoziation (Nr. 49c) hat auf die kritischen Größen nur einen geringen Einfluss.

Für die Behandlung der Zustände in der Nähe des kritischen, besonders auch für die Ableitung der homogenen Gleichgewichte, wurde von *van der Waals* [c]

*Avogadro'schen* Zustände bis zu  $v = v_k$  Gl. (29) durch

$$b_w = b_{w_A} \left\{ 1 - \alpha \left( \frac{b_{w_A}}{v} \right)^n \right\} \quad (50)$$

mit  $n$  etwa = 4,34 zu ersetzen wäre<sup>464)</sup>, was nicht mit Gl. (44) übereinstimmt.

Man kann aus alledem schliessen, dass, wenigstens für die normalen Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur, in dem Dampf- und Flüssigkeitsgebiet jedenfalls auch andere Umstände als die Quasiverkleinerung harter Moleküle in Rechnung zu ziehen sind (vergl. Nr. 43).

b) Dasselbe gilt, wie für Argon aus den Werten  $K_{4s} = 3,283$ <sup>465)</sup><sup>453)</sup> und  $K_6 = 5,712$ <sup>466)</sup> zu schliessen ist, auch für die einatomigen Gase, bei denen man am ersten erwarten würde, mit Nr. 40 auszukommen.

42. Das  $p, T$ -Diagramm der Isopyknen. Abweichung der  $p, v, T$ -Fläche von einer Regelfläche. a) Der Wert des Spannungskoeffizienten wird dargestellt durch die Neigung der Linien gleichen Volumens auf der  $p, v, T$ -Fläche. Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  wären (Nr. 22a) diese Linien, welche man *isometrische Linien*<sup>467)</sup>, *Isopleren*<sup>468)</sup>, *Isopyknen*<sup>469)</sup> oder *Isochoren*<sup>470)</sup> nennt, Geraden. Durch Diskussion der *Regnault'schen*<sup>146)</sup> Bestimmungen von

p. 691 u. f., [d] p. 263, eine Reihenentwicklung der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes nach den Unterschieden von  $p, v, T$  mit  $p_k, v_k, T_k$  eingeführt, die auch von *van Laar*, z. B. ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 721 (vergl. auch Fussn. 1013) benutzt ist. Vergl. die Entwicklung von *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 81 (1901/02), Suppl. Nr. 6 (1903). Vergl. auch Nr. 50.

464) Weiter fand *van der Waals* [e] März 1911 die Beziehungen:  $\frac{K_{4d}^2}{K_6 - 1} = \frac{K_3^2}{K_2} = \frac{64}{27}$  (wie bei  $a_w, b_w$  und  $R_w$  konst.),  $K_{4d} K_1$  nur wenig kleiner als 8,  $(K_6 - 1) K_1^2$  nur wenig kleiner als 27 (welche beiden letzten Werte für  $a_w, b_w$  und  $R_w$  konst. gelten würden).

465) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 120a (1911). Dabei war  $v_k$  aus  $K_6 = K_6$  bestimmt (vergl. Nr. 50 und Fussn. 453). Entgegen der Meinung *Happel's*, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 366, sind die Isothermen des Argons also nicht mit den *Boltzmann'schen*  $\phi_{s2}$  und  $\phi_{s3}$  mit Weglassung der höheren Glieder übereinzubringen (vergl. a und Fussn. 466).

466) *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 115 (1910). *Happel*<sup>465)</sup> berechnet aus den *Boltzmann'schen*  $\phi_{s2}$  und  $\phi_{s3}$  mit Weglassung der höheren Glieder  $K_6 = 5,17$ .

467) *J. W. Gibbs* [a] p. 311.

468) *A. Ritter*, Ann. Phys. Chem. 3 (1878), p. 449.

469) *S. v. Wroblewski*, Wien, Sitz.-Ber. [2a] 94 (1886), p. 257. Dieser Name wurde vom wissenschaftlichen Ausschuss der D. Physik. Ges.<sup>82)</sup> bevorzugt.

470) *W. Ramsay* und *S. Young*, Phil. Mag. (5) 23 (1887), p. 437.

## 42. Das $p$ , $T$ -Diagramm d. Isopyknen. Abweichung d. $p, v$ , $T$ -Fläche u.s.w. 755

Spannungskoeffizienten<sup>915)</sup> schloss *van der Waals* [a] p. 74 auf eine Bestätigung (vergl. aber Nr. 81c). Dies spricht im Vorteil der Modifikation von  $b_w$  nach Nr. 40, bei welcher die Isopyknen Geraden bleiben.

Die Frage ob im Allgemeinen<sup>471)</sup><sup>472)</sup>

$$p = \frac{R T}{v} \phi_s(v) + \phi_e(v), \text{ kürzer } p = P_s T + P_e, \quad (51)$$

$$\text{also } \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = f(v), \text{ oder } \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0 \quad (52)$$

ist, hängt aufs engste zusammen mit der Frage, ob im Allgemeinen  $\left( \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = 0$  ist<sup>473)</sup>. Wir behandeln letztere Frage, welche sonst in Abschnitt III zu erörtern wäre, deshalb auch gleich in dieser Nummer.

b) Sehen wir jetzt, was die Experimente über die Frage, ob die Isopyknen geradlinig sind, also Gl. (51) und (52) gelten oder nicht, gelehrt haben. Wiewohl schon die *Andrews'schen Versuche*<sup>474)</sup> ergaben, dass für  $v > v_k$ ,  $\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v < 0$ , ist jene Frage lange Zeit unentschieden geblieben. *Amagat*<sup>475)</sup> stellte Gl. (51) innerhalb gewisser Grenzen des

471) Von diesem Typus sind auch z. B. die von *Rose Innes*, Phil. Mag. (5) 44 (1897), p. 76, für Isopentan und von *Rose Innes* und *Young*, Phil. Mag. (5) 47 (1899), p. 353; 48 (1899), p. 213, für Pentan aufgestellten Gleichungen mit  $\phi_s = 1 + \frac{e}{v + k - gv^{-2}}$  und  $\phi_e = -\frac{1}{v(v+k)}$  (vergl. Nr. 47 und 48).

472) Die Indizes in  $\phi_s$  (Nr. 30 b) und  $\phi_e$ , bzw.  $P_s$ ,  $P_e$ , deuten auf Stoss- und Energiefunktion.

473) Siehe den Streit zwischen *Lévy* und *H. F. Weber, Boltzmann, de Saint Venant, Clausius, Massieu* in Paris C. R. 87 (1878). *Dupré*, Théorie mécanique de la chaleur, Paris 1869 [siehe auch *Massieu*, Paris C.R. 87 (1878), p. 731], hatte schon früher darauf hingewiesen, dass wegen  $\left( \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ , Enc. V3, Art. *Bryan*, Gl. (92),

$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = f(v)$  für alle Stoffe, bei denen  $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = f(v)$ , oder  $\left( \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = 0$ .

*Lévy*, Paris C. R. 87 (1878), p. 449 und 488, und später *Fitzgerald*, London Proc. Roy. Soc. 42 (1887), p. 50, fügten noch bei, dass dann Entropie und Energie als  $f_1(T) + f_2(v)$  ausgedrückt werden können. Vergl. auch *M. Thiesen*, Ann. Phys. Chem. 63 (1897), p. 329. Weiter *A. Wassmuth*, Ann. d. Phys. (4) 30 (1909), p. 381.

474) *Th. Andrews* [b] p. 437.

475) Der Typus Gl. (51) ist wohl zuerst von *Amagat* Paris C. R. 94 (1882), p. 847 gebraucht. Vergl. auch *E. H. Amagat*, Paris C. R. 153 (1911), p. 852.

Dampf- und Gasgebietes als angenähert richtig hin. Ebenso *Ramsay* und *Young*<sup>476)</sup>, indem sie jene Gleichung in ausgedehnter Weise prüften. Die Abweichungen, welche sie bei Essigsäure und Stickstoffperoxyd fanden, schreiben sie der Assoziation zu<sup>477)</sup> <sup>478)</sup>.

Bei Flüssigkeiten unter hohen Drucken widersprechen die Resultate verschiedener Beobachter einander. *Barus*<sup>479)</sup> fand bei Drucken von 1000 bis 1500 Atm sehr bestimmte Krümmung, im Allgemeinen  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$  (bei Alkohol aber umgekehrt, vergl. unten). *Mack*<sup>480)</sup> schreibt die bei seinen Versuchen an Äthyläther vorkommenden Krümmungen Beobachtungsfehlern zu; zu bemerken ist aber, dass dieselben (in Gegensatz zu den *Barus'schen* Beobachtungen) der allgemeinen Regel folgen, die wohl zuerst von *Sydney Young* [d] auf Grund seiner genauen Bestimmungen an Isopentan klar ausgesprochen ist, dass nämlich

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < \text{ungefähr } \nu_k > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > \text{ungefähr } \nu_k < 0. \quad (53)$$

Dieselbe Regel leitete *Keesom*<sup>481)</sup> unabhängig aus seinen Beobachtungen für CO<sub>2</sub> ab. Auch *Amagat's* [a] Beobachtungen für H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> stimmen mit derselben. Dasselbe ist der Fall mit *Amagat's* Beobachtungen bei hohen Drucken im Flüssigkeitsgebiet bei Alkohol (vergl. aber Fussn. 343). Dagegen würde sich Äthyläther auch nach *Amagat* (vergl. oben bei *Barus* und dagegen *Mack*) umgekehrt verhalten<sup>482)</sup>. Während genügend feststeht, dass das Verhalten im Gaszustand durch die *Young'sche* Regel wiedergegeben wird, ist also das Verhalten im Flüssigkeitszustand noch nicht sicher festgestellt.

476) *W. Ramsay und S. Young*. Phil. Mag. (5) 23 (1887), p. 435.

477) Ebenso Wasser, wohl mit Recht entgegen *Battelli*, Ann. chim. phys. (7) 3 (1894), p. 408, der nur wenige Punkte bestimmte.

478) Dementsprechend verteilt *P. T. Main*, B. A. Report 1888, p. 514, die Stoffe in zwei Klassen, je nachdem sie Gl. (51) befolgen oder nicht. Dennoch erachtete derselbe schon es nicht als unwahrscheinlich, dass weitere Untersuchungen lehren würden, dass die beiden Klassen Gl. (51) nicht genau, sondern nur in verschiedener Annäherung befolgen.

479) *C. Barus*. Phil. Mag. (5) 30 (1890), p. 338.

480) *E. Mack*. Paris C. R. 132 (1901), p. 1035.

481) *W. H. Keesom* [a] p. 54.

482) Vergl. auch die Berechnungen von  $\gamma_v$  für Äther von *J. P. Dalton*, Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 525, aus denen in diesem Gebiet  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > 0$  folgt.

Bei sehr hohen Drucken (oberhalb einer mit der Temperatur veränderlichen Grenze von etwas mehr als 1000 Atm) leitet Tammann<sup>420)</sup> aus den Amagat'schen Beobachtungen an Flüssigkeiten (reduzierte Temperatur  $< 0,8$ ) ab, dass dafür  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$ .

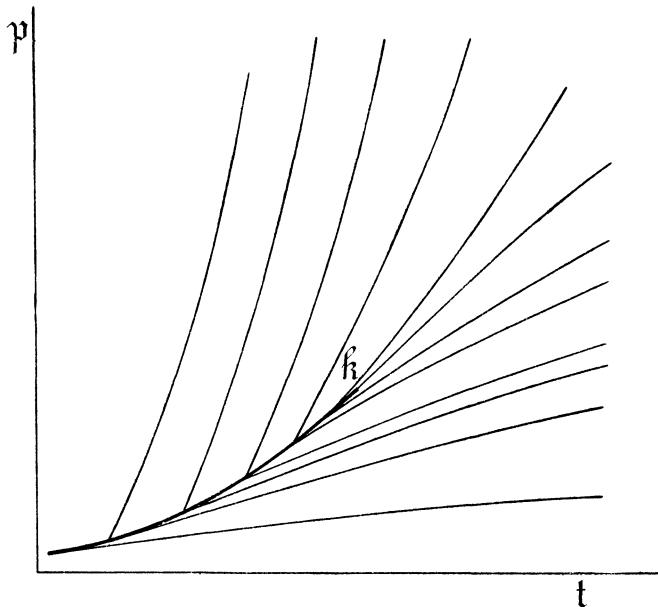


Fig. 17.

Fig. 17 stellt das nach den thermischen Beobachtungen der Young'schen Regel entsprechend konstruierte empirische  $p, T$ -Diagramm der Isopyknen schematisch dar<sup>483)</sup>.

c) Ziehen wir jetzt die  $\gamma_v$  in Betracht. Joly<sup>484)</sup> fand bei Luft und  $\text{CO}_2 \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} < 0$  ( $273 < T < 373$  und  $v > v_k$ ), bei  $\text{H}_2 \frac{\partial \gamma_v}{\partial v} > 0$ , und stellte

483) Nach einer freundlichen Mitteilung kam van der Waals auf Grund des Studiums der Konglomeratenbildung (vergl. Nr. 49) zu der Ansicht, dass man in allen Isopyknen Teile positiver und negativer Krümmung in derselben Folge finden würde, wenn man dieselben in das nicht beobachtbare Gebiet verfolgen könnte.

484) J. Joly, London Phil. Trans. A 182 (1891), p. 73. Schon Krajewitsch, J. d. russ. phys.-chem. Ges. (1) 19 (1887), p. 1; zitiert nach Beibl. 11 (1887), p. 572, bemerkte, dass das Experiment  $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right)_T < 0$  gibt, und daher  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \leq 0$ .

bei späterer Wiederholung<sup>485)</sup> die Form der Funktion  $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} = f\left(\frac{1}{v}\right)$  bei einigen Temperaturen fest. Dieterici<sup>486)</sup> untersuchte den Verlauf von  $\gamma_v$  bei CO<sub>2</sub> und Isopentan auch für  $v < v_k$  und fand ein deutliches Maximum bei ungefähr  $v_k$ <sup>487)</sup>. Die hier erörterten Resultate für CO<sub>2</sub> und Isopentan sind mit der in b behandelten Young'schen Regel in Übereinstimmung.

d) Die gestrichene Linie (-----) im  $p, v$ -Diagramm Fig. 18 zeigt, wie die Grenze zwischen  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > 0$  und  $< 0$  zu erwarten wäre nach der mittleren empirischen Zustandsgleichung von Nr. 36<sup>488)</sup>. Nach höheren Temperaturen und kleinen Dichten geht dieser zufolge der Wert von  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  nach 0.

In Fig. 18 ist weiter die Verteilung des Zeichens von  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  auf Grund der angeführten Beobachtungen in verschiedenen Gebieten angegeben<sup>489)</sup>; die gezogenen Linien deuten die in Betracht kommenden

485) J. Joly. London Phil. Trans. A 185 (1894), p. 943. Die Koeffizienten in der Entwicklung  $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right)_T = f\left(\frac{1}{v}\right)$  würden durch Vergleichung mit einer entsprechenden Entwicklung von  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  die Beziehung zwischen der Kelvinskala und der Avogradoskala (vergl. Nr. 82a) abzuleiten (was besonders für tiefe Temperaturen erwünscht wäre) erlauben. Wir setzen diese als zusammenfallend an (Nr. 82a).

486) C. Dieterici. Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 154. Vergl. E. Mathias, J. de phys. (4) 3 (1904), p. 939, (4) 4 (1905), p. 76 und C. Dieterici, J. de phys. (4) 4 (1905), p. 562. Die Messungen von W. A. D. Rudge, Cambridge Proc. Phil. Soc. 14 (1907), p. 85, an CO<sub>2</sub>, sind wohl sehr unsicher.

487) Die Übereinstimmung dieses Resultates mit den Isothermenbestimmungen von Young an Isopentan wurde bestätigt von M. Reinganum [f] (vergl. Fussn. 608).

488) Dieselbe verläuft bei  $v < v_k$ , während dagegen Reinganum [f] in Übereinstimmung mit Young [d] bei etwa  $t = 1$  Umkehr des Zeichens von  $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$  bei  $v > v_k$  findet. Vergl. auch G. Vogel, Fussn. 513.

489) M. Reinganum [a] p. 43 ist der Meinung, dass für sehr kleine Volumen wieder  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$  auch für Temperaturen, die von der kritischen nicht viel verschieden sind. In der Fussn. 487 zitierten Arbeit findet er für Isopentan (Young) bei kleinem  $v$  zwar ein Maximum für  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  und bei kleinerem  $v$  schnelles Abnehmen, damit ist aber noch nicht sichergestellt, dass  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$  wird [vergl. hierzu G. Vogel, ZS. physik. Chem. 73 (1910), p. 465].

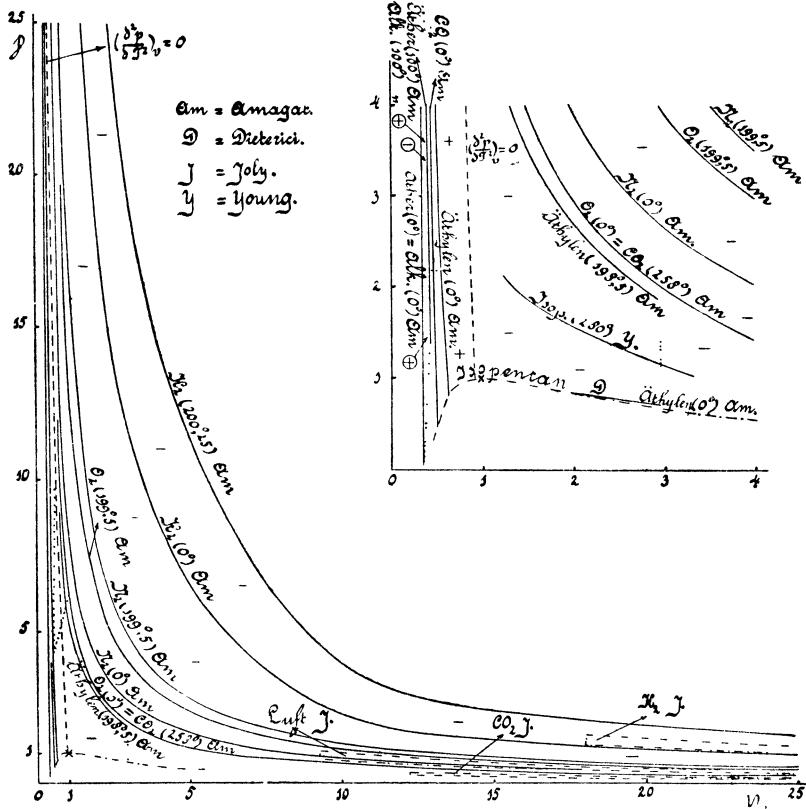


Fig. 18.

(durch punktierte Linien abgegrenzten) Isothermenbestimmungen [vergl. b 490)], die durch zwei benachbarte (bzw. zu einer zusammengefallene) Strich-Punkt-Linien (- · - - - - ) abgegrenzten Bezirke die Bestimmungen von  $\gamma_v$  an.

Da bei höheren reduzierten Temperaturen nach Amagat  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$ , nach Joly  $> 0$  wäre, so ist für Gl. (31) angenommen <sup>491)</sup>  
 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v, T=\infty} = 0$ .

e) Dass  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$ , was der Fall sein würde, wenn die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung nur die in Nr. 40 behandelte

**490) Nicht alle sind aufgenommen.**

491) Es hätten sonst in Gl. (35) Glieder mit positiven Potenzen von  $t$  vorkommen sollen.

Modifikation von  $b_w$  bedürfte, wäre wohl am ersten bei den einatomigen Stoffen, wie Quecksilber, Argon u. s. w. zu erwarten, deren Moleküle der *van der Waals'schen* Voraussetzung am nächsten kommen dürften<sup>492)</sup>.

**43. Berücksichtigung der Freiheitsgrade im Molekül mittels der Zustandsgleichung des Molekils nach van der Waals.** 2<sup>e</sup> Modifikation von  $b_w$ . a) Den grösseren Wert des kritischen Spannungsquotienten und teilweise auch den des kritischen Virialquotienten, verglichen mit den aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  folgenden, hat *van der Waals*<sup>493)</sup> auch (vergl. Nr. 41a) auf die Zusammendrückbarkeit, m. a. W. die *reelle* Verkleinerung des Moleküls<sup>494)</sup> unter dem Einfluss des kinetischen Druckes  $p + \frac{a_w}{v^2}$ , zurückzuführen versucht. *Van der Waals* legt seinen Betrachtungen dabei die Beweglichkeit der Atome im Molekül zu Grunde, und zieht für die Bestimmung derselben den Wert von  $\gamma_{vM}$  im *Avogadro'schen* Zustand für verschiedene Stoffe heran (Nr. 57c).

Mit Hülfe der Theorie der zyklischen Bewegungen und indem die Wirkung der Atomanziehung  $\alpha_w$  ( $b_w - b_{w\lim}$ ) gesetzt wird (für  $b_{w\lim}$  vergl. Nr. 39b), findet *van der Waals* (l. c.) für die Zustandsgleichung des Moleküls:

$$\left\{ p + \frac{a_w}{v^2} + \alpha_w (b_w - b_{w\lim}) \right\} (b_w - b_{w\lim}) = f_z R_w T, \quad (54)$$

wo  $f_z$  eine Grösse ist, die zwischen 1 (für zweiatomige Stoffe) und 2

492) Es käme dabei ja die Nr. 43 zu behandelnde Kompressibilität nicht in Betracht. Nach Nr. 47c wird aber auch bei diesem einfachsten Molekülbau  $(\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0$  nicht genau erfüllt sein, wie denn auch *Kamerlingh Onnes* und *Crommelin* aus noch nicht publizirten Rechnungen an den Isothermen von Argon<sup>494)</sup> finden.

493) *J. D. van der Waals* [e] Febr., März und April 1901, p. 586, 614, 701.

494) Von *J. B. Goebel*, ZS. physik. Chem. 47 (1904), p. 471, wird, um mit dem Ansatz Fussn. 502 eine den Beobachtungen entsprechende Darstellung für  $N_2$  und  $O_2$  zu bekommen,  $b_w = b_{wA} - \gamma_L p$  gesetzt (vergl. Fussn. 502, siehe weiter Fussn. 547).

*N. Quint*, Diss. Amsterdam 1900, *Schamhardt*<sup>324)</sup>, und *Dorsman*<sup>324)</sup> berechnen  $\alpha_w$  für  $T_k$  aus Gl. (9) und finden dann für diese und benachbarte Temperaturen  $b_w$  zunehmend bei höherem  $p$ . Es ist dies wohl als ein Hinweis aufzufassen, dass  $\alpha_w$  nicht richtig gewählt ist (vergl. Fussn. 499, und *van der Waals* [e] März 1901, p. 621) oder dass  $\alpha_w$  als Volumfunktion angesehen werden muss (vergl. Fussn. 543).

liegt und u. A. von der Zahl der Atome und der Beweglichkeit derselben (Zahl der Freiheitsgrade), bei drei- und mehratomigen aber auch vom jeweiligen Zustand<sup>495)</sup> abhängt. Unter Einführung von  $b_{wA}$  (Nr. 30b) kommt

$$\frac{b_w - b_{w\lim}}{v - b_w} = f_z \left\{ 1 - \left( \frac{b_w - b_{w\lim}}{b_{wA} - b_{w\lim}} \right)^2 \right\} = f_z (1 - z^2). \quad (55)$$

$b_w$  und  $v$  gehen zugleich über in  $b_{w\lim}$ ,  $\left( \frac{\partial b_w}{\partial v} \right)_T$  steigt von 0 bei  $v = \infty$  bis  $\frac{f_z}{1 + f_z}$  bei  $v = b_{w\lim}$ <sup>496)</sup><sup>497)</sup>.

b) Die Gleichung (55) ist von *van der Waals*<sup>493)</sup><sup>495)</sup> allgemein diskutiert worden<sup>498)</sup>. Um für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur den richtigen Wert der  $K_4$  und  $K_5$  (Nr. 41a) zu erhalten, wäre  $\alpha_w$  proportional  $T$  zu setzen<sup>499)</sup> ( $b_{w\lim}$  unabhängig von  $T$ ), was

495) *J. D. van der Waals*, *Bosscha* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 47. Hier finden sich auch die komplizirten Gleichungen für dreiatomige Moleküle.

496) Über die Beziehungen von  $b_{w\lim}$  zu den optischen Grössen vergl. Fussn. 426.

497) *H. Moulin*, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 111, bringt die Zustandsgleichung des Moleküls dadurch in Rechnung, dass er dem kinetischen Druck noch ein Glied  $CT(v - b_w)^{-3}$  zufügt; es ist dann aber  $b_w$  noch eine unbestimmte Funktion von  $v$  und  $T$ .

498) Zu einer ähnlichen Anschauung über das Volumen des Moleküls, wie sie in der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung desselben ausgedrückt ist, gelangte schon früher *I. Traube* auf Grund von spekulativen chemischen Rechnungen, optischen und elektrischen Beziehungen. Auf p. 70 seiner Schrift „Ueber den Raum der Atome“, Stuttgart 1899, sagt derselbe: „Die Vermutung liegt nahe, dass das atomare Covolumen durch die Affinität (bei einatomigen Elementen durch die Kohäsion) nach demselben Gesetze beeinflusst wird, als das molekulare Covolumen der Gase, Flüssigkeiten und festen Stoffen durch die Kohäsion, dass das Gesetz von Boyle auch für die Anziehungen der Atome Gültigkeit hat“. Für eine Übersicht über *Traube's* zahlreiche Schriften sei verwiesen auf die *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 430 und Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik 3 (1907), p. 168, 184; vergl. auch Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 519, Physik. ZS. 10 (1909), p. 667. Es möge, da aus den Betrachtungen dieses Forschers keine Folgerungen in mathematischer Weise abgeleitet werden (wie z. B. die Beziehung zwischen  $f_z$  und  $\alpha$  bei *van der Waals*), dieser Hinweis auf dieselben hier genügen. Vergl. auch Nr. 74g.

499) *Van der Waals*<sup>498)</sup> findet aus seiner Hauptzustandsgleichung mit  $\alpha_w$  und  $R_w$  unabhängig von  $v$  und  $T$ ,  $b_w$  unabhängig von  $T$ :  $K_4 = \frac{8}{3} \frac{(1 - \alpha_k - \beta_k)^3}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$ ,

$K_5 = 4 \frac{1 - \alpha_k - \beta_k}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$ , wo  $\alpha_k = \left( \frac{db_w}{dv} \right)_k$ ,  $\beta_k = - \left[ \frac{v - b_w}{2} \frac{d^2 b_w}{dv^2} \left( 1 - \frac{db_w}{dv} \right)^{-1} \right]_k$ .

Diese Gleichungen können auch dazu dienen, aus den experimentellen Werten von

einschliesst, dass die Moleküle, obgleich kompressibel, als nicht ausdehnbar durch die Wärme zu betrachten sind. Auch in andrer Hinsicht leistet die Gleichung dann Vieles. *Van der Waals*<sup>500)</sup> zeigt, dass bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls in der Dampfspannungsformel Gl. (12) für niedere  $t$  der richtige Wert von  $f_w$  (vergl. Nr. 83f) gefunden wird. Auch für den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität der Flüssigkeit bei niedrigem  $t$  findet er alsdann richtige Werte (vergl. Nr. 86e und f). Indem *van der Waals* die Zustandsgleichung des Moleküls auch benutzt, um  $\alpha_A$  abzuleiten, bringt er eine vorher fehlende Verbindung zwischen den kalorischen und den thermischen Eigenschaften (vergl. Nr. 3a und 5a), sodass der Unterschied verschiedener Gruppen (Nr. 34), und verschiedener Individuen in den Gruppen (ibid.) nicht nur unmittelbar durch Verschiedenheiten in  $f_z$  gedeutet, sondern auch zu den Unterschieden in  $\alpha_A$  oder in der Änderung von  $\alpha_A$  mit der Temperatur (Nr. 55, 56, 57) in Beziehung gebracht werden kann<sup>501)</sup>.

c) Es wird aber bei  $\alpha_w$  proportional  $T$  wieder  $b_w$  eine reine Volumfunktion<sup>502)</sup>, und es bleiben die Isopyknen (entgegen Nr. 42) Geraden. Insbesondere ist dann auch die Erklärung für die Änderung der Kompressibilität und des Spannungskoeffizienten der Gase und Dämpfe bei geringen Dichten mit  $T$  (Nr. 44) ausgeschlossen.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt erstens, dass die Quasiverkleinerung (Nr. 40) nicht in Rechnung gebracht ist. Weiter, dass wahrscheinlich noch andere Umstände als die bis jetzt berücksichtigten in Betracht zu

$K_4$  und  $K_5$  unter den genannten Voraussetzungen  $\left(\frac{db_w}{dv}\right)_k$  und  $\left(\frac{d^2b_w}{dv^2}\right)_k$  abzuleiten (vergl. Fussn. 284). Aus  $p_k$  und  $T_k$  folgen dann weiter  $\alpha_w$  und  $b_{wk}$ . Dabei zeigen sich die erste und dritte von Gl. (9) mit  $b_{wk}$  noch annähernd erfüllt (vergl. Nr. 41a), in der zweiten nähert sich der Koeffizient an 2 (vergl. Fussn. 459).

500) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903, p. 82.

501) Eine besonders grosse Zusammendrückbarkeit des Moleküls kann zu Erscheinungen, die der Assoziation analog sind, Anlass geben (vergl. Nr. 85a).

502) Einer der bei  $\alpha_w$  proportional  $T$  angenommenen Freiheitsgrade (vergl. Fussn. 660) ist schwer zu erklären.

*J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. März 1903, p. 713, der die Gleichungen (54) und (55) prüfte für  $H_2$  (*Amagat*) bei  $0^\circ$ ,  $100^\circ$ ,  $200^\circ C$ , fand  $\alpha_w$  unabhängig von der Temperatur aber  $b_w$  im bei steigender Temperatur abnehmend. Er findet dann  $b_w = b_{WA} - \gamma_L p$  mit  $\gamma_{LN} = 10^{-7}$  unabhängig von  $T$ . Bei konstant gehaltenem  $\alpha_w$  ergibt sich hier ein bedeutend kleinerer Wert für die Kompressibilität des Moleküls als mit der von *Goebel*<sup>547)</sup> angesetzten Proportionalität von  $\alpha_w$  mit  $(1 - \beta v - 1)^{-2}$ , die z. B. für  $N_2$   $\gamma_{LN} = 13 \cdot 10^{-7}$  verlangt (vergl. Fussn. 494).

#### 44. Die Abweichung d. zweiten Virialkoeffizienten v. einer linearen Funktion. 763

ziehen sind (Nr. 47a). Man darf also aus der unter  $b$  gefundenen Übereinstimmung nicht auf die Richtigkeit der Voraussetzungen schliessen.

d) Aus dem Gesichtspunkt der neueren Theorie der spezifischen Wärme von *Einstein* und *Nernst* (Nr. 74c und 57f) wird die Intensität der von *van der Waals* betrachteten zyklischen Bewegungen (Atombewegungen, die, weil derselbe, vergl. Nr. 57c, Rotationen ausschliesst, als Schwingungen von Vibratoren im Molekül aufzufassen sind) durch das Strahlungsgleichgewicht nach der *Planck'schen* Formel bestimmt (vergl. Nr. 57) und ist sie bei tiefer Temperatur = 0. Es wird die Anzahl der Freiheitsgrade mit der Temperatur in einer durch die Frequenz der Vibratoren bestimmten Weise zunehmen und die in letzteren aufgenommene Energie innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes viel schneller wie die Temperatur ansteigen können. Dies wird in der Zustandsgleichung sowie in der spezifischen Wärme zum Vorschein treten, und zwar, wie sich nach dieser Anschauung erwarten lässt, für verschiedene Stoffe, den verschiedenen Frequenzen entsprechend, in verschiedener Weise.

**44. Die Abweichung des zweiten Virialkoeffizienten von einer linearen Funktion der reziproken Temperatur.** a) Es kommt hier besonders dasjenige Gebiet in Betracht, in welchem die Zustandsgleichung

$$pv = A \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right) \quad (503)$$

und mit grosser Annäherung [besonders nach einer der mittleren empirischen Zustandsgleichung (37) entnommenen Korrektion  $\Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})} = ACv^{-2}$ , sodass  $[pv]_{\text{korr } \mathfrak{C}} = pv - \Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})}$ ]

$$[pv]_{\text{korr } \mathfrak{C}} = A \left( 1 + \frac{B}{v} \right), \quad (504)$$

503) Die von *Regnault*, Mém. de l'Inst. de France 21 (1847), p. 419, angewandte empirische Formel ist auf diese zurückzuführen. *M. Thiesen*, Ann. Phys. Chem. 24 (1885), p. 467, hat die Koeffizienten  $B$  und  $C$  aus den Bestimmungen *Regnault's* berechnet, sie stimmen ziemlich mit den aus der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37) abgeleiteten.

504) Dieselbe ist des genauen Anschlusses wegen einer Entwicklung nach  $p$  mit derselben Anzahl Glieder vorzuziehen. Für Rechnungen, bei denen  $v$  auf das theoretische Normalvolumen bezogen werden muss, ist, wenn dieses nicht gegeben ist, die Umrechnung auf eine Formel nach  $p$  [*H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, Leiden Comm. Nr. 92 (1904)] manchmal vorteilhaft (vergl. Nr. 78a). Schon von *Wroblewski*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1321, gebrauchte eine drei-

$$\text{reduziert also } p v = K_4 t \left( 1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} + K_4^2 \frac{\mathfrak{C}}{v^2} \right) \quad (58)$$

$$\text{oder } [p v]_{\text{korr}} = K_4 t \left( 1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} \right) \quad (59)$$

geschrieben werden darf. Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , wäre

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{8} - \frac{27}{64} t^{-1}, \quad \mathfrak{C} = \frac{1}{64} \quad (60)$$

zu setzen. Die Geradlinigkeit der Isopkynen, welche jene Gleichung (nach Nr. 42) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  (und auch noch mit  $b_w$  von Nr. 40 und 43b) ergibt, offenbart sich in dem jetzt betrachteten Gebiet also darin, dass  $\mathfrak{B}$  eine lineare Funktion der reziproken Temperatur wird.

b) Die Frage, ob dies der Fall ist, lässt sich nur entscheiden durch Abweichungen, welche  $p v$  gegenüber unbedeutend sind, und deren Unsicherheiten in  $B$  stark vergrössert auftreten. Glücklicherweise sind aber diese Abweichungen sehr genau zu bestimmen. Da nun dieselben mit der Art, in der die Moleküle bei ihrer gegenseitigen Annäherung, bei der *planetarischen Wechselwirkung*<sup>505</sup>) von zweien, ausserhalb der Wirkungssphäre (vergl. Nr. 30d) der andern, sich verhalten, aufs engste zusammenhangen müssen, so sind sehr genaue Untersuchungen über  $B$  (oder  $\mathfrak{B}$ ) für die Ansichten über die Moleküle und deren Kräfte von höchster Wichtigkeit<sup>506</sup>).

Was die Versuche bis jetzt über  $\mathfrak{B}$  lehren, ist in erster Annäherung niedergelegt in der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37). Dass dieselbe, obgleich hauptsächlich auf *Amagat'sche* (vergl. Nr. 36) Beobachtungen (also meistens nur bis  $p = 50$  Atm herunter gehende Drucke) fussend, mit der von *Leduc*<sup>507</sup>) aus den von ihm und *Sacerdote*

gliedrige Entwicklung von  $p v$  nach  $p$ . Weiter *O. Knoblauch*, *R. Linde* und *H. Klebe*, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 21 (1905), Sonderabdr. p. 20. Auf zwei Glieder beschränkten sich *O. Tumlitz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 108 (1899), p. 1058, *M. Thiesen*, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 80, *A. Bestelmeyer* und *S. Valentiner*<sup>504</sup>).

505) *M. Reinganum* [d], [c].

506) Die Bedeutung, welche die Bestimmung von  $B$  in dieser Richtung hat, übertrifft vielleicht noch die von *Rayleigh*, London Proc. Roy. Soc. 73 (1904), p. 153, betonte Bedeutung für die Bestimmung des Molekulargewichts (vergl. Nr. 78).

507) *A. Leduc* [a] p. 81 (vergl. Nr. 54b), vergl. auch die Fussn. 889 zitierte Arbeit. Auch die Entwicklung von  $B$  nach  $T$  durch *Rose Innes*, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 130, stimmt befriedigend mit der mittleren reduzierten Zustandsgleichung.

#### 45. Experiment. über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. 765

gemachten Kompressibilitätsbestimmungen (vergl. Fussn. 902) abgeleiteten Formel nach  $t$ , so wie der vereinfachten von *D. Berthelot*<sup>503)</sup> im grossen und ganzen stimmt, stellt die Tatsache wohl ausser Zweifel, dass  $B$  nicht<sup>508)</sup> eine lineare, sondern Gl. (37) entsprechend eine ziemlich komplizierte Funktion der reziproken Temperatur ist (vergl. Abschn. VI A b)<sup>509)</sup>.

c) Man kann natürlich versuchen, die *van der Waals'sche* Gleichung (54) mit diesem Resultat zu versöhnen, indem man in den Betrachtungen der vorigen Nr.  $\alpha_w$  nicht proportional der Temperatur annimmt oder  $b_{w\lim}$  mit derselben veränderlich setzt. Mit diesen Annahmen, die nur für diesen Zweck zu machen wären (auch die von Nr. 43b haben keinen theoretischen Hintergrund), gibt man aber (Nr. 43b) die (freilich durch Nr. 43c in Bedeutung verminderte) Ableitung der richtigen Werte von  $K_4$  und  $K_5$  preis. Jedenfalls ist es (vergl. Nr. 47) angezeigt, auch die Auflösung des Kohäsionsdrucks in *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte (Nr. 30d) zu Hülfe zu ziehen.

45. Experimentelles über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. a) Dass die *van der Waals'schen* Voraussetzungen bezüglich der zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte (Nr. 18a) für verschiedene Gebiete abzuändern sind, geht am direktesten hervor aus der Betrachtung der Änderung der inneren Energie mit dem Volumen für Fälle, in denen die Kompressibilität der Moleküle (Nr. 43) nicht besonders in den Vordergrund tritt. Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  wäre

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{a_w}{v^2}. \quad (61)$$

Wenn nur auf die Quasiverkleinerung der Moleküle (Nr. 40) zu achten ist, bleibt dies der Fall; ebenfalls wenn die Kompressibilität der Moleküle nach Nr. 43b zu nehmen ist.

508) Dies zeigt auch die aus ganz anderen Erscheinungen hergeleitete Zustandsgleichung in Fussn. 543.

509) Der Einfluss der *Adsorption* an den Gefäßwänden dürfte bei niedrigen  $t$  von Einfluss werden auf den experimentellen Wert von  $B$ ; in welchem Maasse muss noch durch genaue systematische Kompressibilitätsbestimmungen bei stark geändertem Verhältnis von Oberfläche und Volumen, bei denen auch auf die Beschaffenheit der Oberflächenschicht geachtet werden soll wie bei den Versuchen von *Scheel* und *Heuse*<sup>410)</sup>, weiter quantitativ festgestellt werden (vergl. Nr. 89a).

Die Grösse  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  ist nun von *Amagat* 510), der dieselbe den inneren Druck 511) heisst, untersucht. Er fand dieselbe bei CO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bis zu 1000 Atm und zwischen 0° und 200°C nur wenig veränderlich mit T (vergl. Nr. 42b); bei O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> nimmt dieselbe mit abnehmendem v bis zu einem Maximum zu, um darauf wieder abzunehmen 512); bei H<sub>2</sub> wird  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  sogar beträchtlich negativ (vergl. Fussn. 311). Letzteres Resultat ist mit den der Ableitung der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  gleichwie der Modifikation von Nr. 40 zu Grunde liegenden Voraussetzungen einer scharfen Trennung der Anziehungs- und der nur beim Stoss auftretenden repulsiven Kräfte bei Unveränderlichkeit des Moleküls nicht zu vereinen; dasselbe gilt für die Ersatzung des harten Moleküls durch gegen einander bewegliche einander anziehende harte Atome in Nr. 43.

Die Messungen *Amagat's* über den Flüssigkeitszustand bei sehr hohen Drucken ergeben für die untersuchte Grösse eine reine Temperaturfunktion (vergl. die Zustandsgleichung von *Tumlitz* Nr. 86f).

*Reinganum* 513) untersuchte in ähnlicher Weise die (nach Nr. 22 als nahezu invariant zu betrachtende) Funktion

---

510) *E. H. Amagat*. J. de phys. (3) 3 (1894), p. 307.

511) Die Funktion  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  ist aus den Isothermen im u, v-Diagramm (Nr. 68c) unmittelbar abzuleiten, vergl. das experimentelle Diagramm für Wasser von *Dieterici*, Fussn. 699. Was den Begriff des inneren Druckes betrifft vergl. Fussn. 170 und 178. In Paris C. R. 142 (1906), p. 371, nennt *Amagat* den Druck  $RT/v - p$ , der dem äusseren Druck p zugefügt werden muss, um ein ideales Gas bis zu v zusammenzudrücken, auch inneren Druck, später, Paris C. R. 153 (1911), p. 851, zur Unterscheidung totalen inneren Druck. *Amagat* (vergl. Fussn. 512) findet letzteren für grosse Volumina umgekehrt proportional  $v^2$ , was mit Gl. (31) in Übereinstimmung ist. Für Binnendruck vergl. Fussn. 178.

512) Vergl. weiter *E. H. Amagat*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1135, 1359; 153 (1911), p. 851; *A. Leduc*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1391. Dass *Amagat*  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  bei grossen Volumina  $v^2$  umgekehrt proportional findet, ist in Übereinstimmung mit Gl. (31). Für die Abhängigkeit von der Temperatur vergl. auch noch *A. Leduc*, Paris C. R. 153 (1911), p. 179. In letzterer Arbeit wird für einige Gase, deren Moleküle ähnlich konstituiert sind (folglich eine gleiche Anzahl Atome im Molekül haben),  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  in korrespondierenden Temperaturen bei gleichem mittleren Molekularabstande dem Quadrate des Molekulargewichts proportional gefunden.

513) *M. Reinganum* [a], [f]. Eine empirische Darstellung von  $\alpha_R$  für Isopentan mit Heranziehung von Beobachtungen von Verdampfungswärme und spezifischer Wärme gibt *G. Vogel*, ZS. physik. Chem. 73 (1910), p. 429, vergl. *M. Reinganum*,

#### 45. Experiment. über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. 767

$$\alpha_R = v^2 \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\}, \quad (62)$$

die mit der Energie durch  $\alpha_R = - \left( \frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T$  zusammenhängt und deren Änderung mit der Temperatur durch  $\left( \frac{\partial \alpha_R}{\partial T} \right)_v = - \left( \frac{\partial \gamma_v}{\partial \rho} \right)_T = v^2 T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$

aus Nr. 42 hervorgeht. Bei  $T$  unweit von  $T_k$  (z. B.  $t = 1,03$ ) nimmt  $\alpha_R$  bei kleiner werdendem  $v$  bis zu einem Minimum ab, und nimmt dann wieder zu. Es ist  $\alpha_{R\min} = 0,5 \alpha_{RA}$  ( $\alpha_R$  im Avogadro'schen Zustand, Nr. 39a) bei  $v = 0,75 v_k$ . Bei höheren  $t$  (permanenten Gasen) ist  $\alpha_R$  bei  $v > v_k$  ziemlich konstant (vergl. Fussn. 512) und nimmt dann bei den Drucken, bis zu denen Amagat seine Beobachtungen anstellte, erst langsam und dann rascher ab. Beim  $H_2$  wird  $\alpha_R$  bei diesen höheren Drucken, wie aus dem oben bei der Betrachtung von  $(\partial u / \partial v)_T$  angeführten unmittelbar folgt, negativ. Dieses Verhalten verdient besondere Aufmerksamkeit weil Konglomeratenbildung (Nr. 49) bei hohen Werten von  $t$  wohl nicht in Betracht kommt.

b) Für die Grenzlinie gilt

$$\int_{v_{liq}}^{v_{vap}} \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} dv = \left( T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) (v_{vap} - v_{liq}) = u_{vap} - u_{liq}. \quad (63)$$

Nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  wäre dieses gleich  $a_w \left( \frac{1}{v_{liq}} - \frac{1}{v_{vap}} \right)$ , also

$$\left( T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = a_w = \text{konst.}, \quad (64)$$

oder

$$\left( t \frac{dp_{koex}}{dt} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = \text{konst.} = K_6 - 1. \quad (65a)$$

Die Beobachtungen ergeben dieses aber nicht. Van der Waals<sup>544)</sup> findet für  $C_6 H_5 F$  u. s. w. nach den Messungen von Young, und ebenso van Rij<sup>547)</sup> für  $CO_2$  nach den Messungen von Cailletet und Mathias, Amagat, Keesom bis etwa  $t = 0,93$ :

---

Physik. ZS. 11 (1910), p. 735 (vergl. Fussn. 554). Die von Hall<sup>548)</sup> für Alkohol und Äther nach den Beobachtungen Amagat's [vergl. auch A. W. Smith, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. 42 (1907), p. 421] studirte Funktion  $\alpha_H = v^2 (\alpha_p eT - p)$  ist dieselbe wie  $\alpha_R$  (vergl. weiter Fussn. 343 und Fussn. 186).

544) J. D. van der Waals, siehe van Rij, I. c. Fussn. 447, p. 62.

$$\left( t \frac{dp_{\text{koex}}}{dt} - p_{\text{koex}} \right) v_{\text{liq}} v_{\text{vap}} = \alpha_{vR} = (K_6 - 1) \left( 1 + \sqrt{1-t} \right), \quad (65b)$$

van der Waals<sup>515)</sup> wiederum für Äther nach Ramsay und Young bis  $t = 0,68$  hinunter

$$\alpha_{vR} = (K_6 - 1) \left\{ 1 + \sqrt{1-t} - \frac{1}{2}(1-t) \right\}. \quad (65c)$$

Er<sup>515)</sup> schliesst, dass eine Abhängigkeit von  $a_w$  oder  $b_w$  von der Temperatur allein diese Änderung nicht geben kann.

c) Die empirische Zustandsgleichung Gl. (31) gibt

$$a_R = -R \left( \frac{dB}{dT^{-1}} + \frac{1}{v} \frac{dC}{dT^{-1}} + \dots \right). \quad (66)$$

Das Studium von  $a_R$  ist also sehr geeignet als eine zweite Methode (vergl. Nr. 44), die Temperaturabhängigkeit der ersten Virialkoeffizienten aus den Isothermenbestimmungen abzuleiten. Versuche bei kleinen Dichten (vergl. Nr. 44) geben durch  $\alpha_{RA} = -R \frac{dB}{dT^{-1}}$  gleich die Temperaturabhängigkeit von  $B$ , Versuche bei etwas grösseren Dichten (z.B. etwa 4 bis 20 Atm für CO<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temperatur) sind geeignet, die zweite Annäherung (vergl. Nr. 52) und also  $dC/dT^{-1}$  zu liefern. Es kann dazu

$$\alpha_{vR} = K_4^2 \left( \frac{d\mathfrak{B}}{dt^{-1}} + K_4 \frac{d\mathfrak{C}}{dt^{-1}} \frac{v_{\text{vap}}^{-1} + v_{\text{liq}}^{-1}}{2} + \dots \right) \quad (67)$$

auch in Betracht gezogen werden.

Umgekehrt kann aus den Werten, welche die empirische Zustandsgleichung (37) für  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{C}$  ergeben, wie in Nr. 44c geschlossen werden, dass das Kraftfeld, in welchem die Moleküle im Innern des Stoffes sich bewegen, nicht von homogener, sondern von körniger Struktur ist. Wir werden sehen, dass auch die in dieser Nummer angeführten Tatsachen sich dadurch jedenfalls teilweise erklären lassen.

**46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik.** a) Nr. 42, 44 und 45 zufolge werden wir in den folgenden Nummern von unseren Voraussetzungen die in Nr. 40 und 43 noch beibehaltene fallen lassen, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben. Wir fassen dabei erst den Fall ins Auge, dass die anziehenden Kräfte der Moleküle als Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte

515) Siehe van der Waals bei van Rij, Fussn. 447, p. 74—84, und Fussn. 421. Er schreibt diese Temperaturabhängigkeit von  $\alpha_{vR}$  der in Nr. 48 und 49 zu behandelnden Scheinassoziation zu.

aufgefasst werden können, die an die Schwerpunkte der Moleküle angreifen, die Richtung der Verbindungsgeraden derselben haben und nur eine Funktion derer Abstände sind, und dass auch die Stosskräfte denselben Voraussetzungen unterliegen. Bei den bezüglichen Rechnungen kommt die Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der gegenseitigen Kräfte wesentlich in Betracht, und ist man deshalb auf die Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung der Moleküle über den ihnen zugewiesenen Raum bzw. auf die Abzählung der einer entsprechenden Bedingung unterliegenden Fälle aus der Gesamtzahl der möglichen Fälle angewiesen. Die Grundlage für diese Rechnungen bildet ein von Boltzmann aufgestellter Satz, den wir erst in der Form, zu der sie für die Anwendung auf diesen Fall zu spezialisieren ist, hinschreiben wollen. Es brauchen in diesem Fall, um die Virialgleichung anwenden zu können, nur die Geschwindigkeiten und die Abstände der Schwerpunkte der Moleküle bekannt zu sein. Erstere werden durch das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz beherrscht. Um über die Lage der Schwerpunkte etwas auszusagen, betrachten wir die verschiedenen *Schwerpunktstdistributionen*, die bei einem durch Energie und Volumen bestimmten Zustand möglich sind. Wir verteilen das Volumen in bestimmte Volumenelemente  $d\omega_1, d\omega_2 \dots d\omega_k$ , deren jedes noch viele Molekülschwerpunkte enthalten kann, aber dennoch so zu dimensionieren ist, dass die Änderungen des Potentials der Kraftwirkungen der Moleküle innerhalb derselben vernachlässigt werden können. Den Fall, dass z. B. der Schwerpunkt des

1. Moleküls innerhalb eines bestimmten Volumenelements  $d\omega_i$ ,
  2. " " " " " " " "  $d\omega_j$  u. s. w.
- liegt, nennen wir eine *individuell-bestimmte Distribution der Schwerpunkte*. Der erwähnte Boltzmann'sche Satz<sup>516)</sup> sagt nun aus, dass die Wahrscheinlichkeit einer solchen individuell-bestimmten Distribution der Schwerpunkte proportional

$$e^{-\frac{u_{\omega}}{k_p T}} \frac{d\omega_i}{d\omega_j} \dots \dots \quad (68)$$

ist, wo  $u_{\omega}$  die totale potentielle Energie des Systems in Bezug auf die gegenseitigen Kraftwirkungen zwischen den Molekülen vorstellt.

<sup>516)</sup> L. Boltzmann, Wien Sitz.-Ber. 105 (1896), p. 695 = Wiss. Abh. 3, p. 547. Z. J. de Langen, Diss. Groningen 1907, leitete aus diesem eine mit der Gleichheit des thermodynamischen Potentials übereinstimmende Gleichgewichtsbedingung zwischen koexistirenden Dampf- und Flüssigkeitsphasen ab, vergl. Boltzmann [b] § 60.

Aus diesem *Boltzmann'schen* Satz lässt sich unter den angeführten Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Kräfte ableiten, wieviel Molekülpaare in einem System von Molekülen im als wahrscheinlichsten Zustand aufgefassten Gleichgewichtszustand vorkommen, deren Schwerpunktsabstand zwischen zwei gegebenen, gegen den mittleren Schwerpunktsabstand angrenzender Moleküle und gegen den Abstand, über welche die gegenseitigen Kräfte eine merkliche Änderung aufweisen, nur wenig differirenden Grenzen liegt. Dabei sind die Volumenelemente  $d\omega_1 \dots$  jede als eine Gesamtheit von Schalen geringer Dicke um die Moleküle anzunehmen, und zwar um jedes Molekül eine das ganze Molekül einschliessende, so lange die Fälle, in denen mehr als zwei Moleküle Kräfte auf einander ausüben, gegen die, wobei in der Wirkungssphäre eines Moleküls nur ein anderes Molekül vorkommt, vernachlässigt werden können. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann so zu führen, dass bei Berücksichtigung der Anzahl der aufeinander wirkenden Molekülpaare die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Will man auch bei weiterer Annäherung die Fälle, in denen zwei oder mehr Moleküle in der Wirkungssphäre eines anderen Moleküls liegen, berücksichtigen, so ist das Problem in analoger Weise zu behandeln.

Die Berechnung wird beträchtlich komplizirter, wenn die Moleküle *Boltzmann'sche* Kräfte auf einander ausüben und auch die Stosskräfte nicht mehr den oben angeführten vereinfachenden Bedingungen unterliegen. Dieselben gründen sich dann, wie erwähnt, auf einen allgemeineren von *Boltzmann* aufgestellten Satz. Zu dessen Formulirung ziehen wir jetzt mit *Boltzmann* ganz allgemein zur Bestimmung eines augenblicklichen Zustandes (eines Mikrozustandes, vergl. Fussn. 38) eines Systems von Molekülen auch die Schwerpunktgeschwindigkeiten der Moleküle, weiter die Koordinaten, welche die Richtung von im Molekül fest angebrachten Koordinatenachsen bestimmen, sowie die bezüglichen Rotationsgeschwindigkeiten und schliesslich die (generalisirten) inneren Koordinaten und die bezüglichen Bewegungsmomente der Moleküle in Betracht und definiren allgemein als *Mikrokomplexion* den Fall, dass z. B. die Koordinaten ( $q$ ) und Momente ( $p$ ) des 1. Moleküls liegen zwischen den Grenzen

$$q_{1i} \text{ und } q_{1i} + dq_{1i}, \quad q_{2i} \text{ und } q_{2i} + dq_{2i} \dots,$$

$$p_{1i} \text{ und } p_{1i} + dp_{1i}, \quad p_{2i} \text{ und } p_{2i} + dp_{2i} \dots,$$

jene des 2. ten Moleküls zwischen den Grenzen

$$q_{1j} \text{ und } q_{1j} + dq_{1j}, \quad q_{2j} \text{ u. s. w.}$$

Dabei sind die *Mikrodifferentiale* (*Planck* [c] p. 59)  $dq_{1i}$ ,  $dq_{2i} \dots$ ,  $dq_{ij} \dots$  so klein zu wählen, dass die angedeutete Angabe der Verteilung der Moleküle nach generalisirten Koordinaten und Momenten in der Mikrokomplexion genügt, um auch alle generalisirten Kräfte eindeutig als zwischen Grenzen liegend, deren Differenz für das betrachtete Problem zu vernachlässigen ist, zu bestimmen. Wir setzen weiter voraus, dass die verschiedenen Elemente  $dq_{1i} dq_{2i} \dots dp_{1i} dp_{2i} \dots$  der sich auf die Koordinaten  $q$  und die Bewegungsmomente  $p$  beziehenden Mannigfaltigkeit, die *Mikroelemente*, gleich gross sind.

Wir fassen jetzt die Zustände des Molekülsystems ins Auge, die durch gewisse Bedingungen bestimmt sind, welche je nach dem speziellen Problem verschieden zu formuliren sind, im Allgemeinen so, dass die Zahlen der Moleküle oder der Gruppen von Molekülen, für welche z.B. gewisse Koordinaten, gegenseitige Abstände oder Orientirungen, Bewegungsmomente, relative Geschwindigkeiten der Moleküle zwischen vorgeschriebenen Grenzen liegen, gegeben sind. Diese Bedingungen sollen dermassen formulirt und die Grenzen so gewählt sein, dass die oben angedeutete Angabe der Zahlen der Moleküle u. s. w. genügt, um den Zustand für einen *Makrobeobachter* (*Planck* [c] p. 46 u. f.), insoweit es die Beantwortung des behandelten Problems erfordert, für den Augenblick, für den jene Zahlen gegeben sind, eindeutig zu bestimmen. Dabei geht jedenfalls die Individualität der einzelnen Moleküle in diese Bestimmung nicht ein. Es sollen die Grenzen weiter so angenommen werden, dass der durch sie bestimmte Makrozustand<sup>38)</sup> durch eine sehr grosse Zahl Mikrokomplexionen realisiert werden kann. Die Gesamtheit dieser Mikrokomplexionen nennen wir eine *nicht-individuell-bestimmte Makrokomplexion*.

Der erwähnte allgemeine *Boltzmann'sche Satz* ist nun so zu formuliren, dass jede Mikrokomplexion eine gleiche Wahrscheinlichkeit<sup>517)</sup>

---

517) Es ist hier und weiter immer die *Wahrscheinlichkeit a priori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*) gemeint. Um mit der gewöhnlichen Definition der Wahrscheinlichkeit als einer Zahl zwischen 0 und 1 völlig in Übereinstimmung zu sein, sollten wir durch die als sehr gross anzunehmende und als immer konstant zu betrachtende Zahl der im Ganzen möglichen Mikrokomplexionen, welche z.B. alle möglichen Werte des Volumens und der Energie umfassen sollen, dividiren. Wir sehen von dieser Konstante als für unsere Betrachtungen völlig belanglos ab. Die *Wahrscheinlichkeit a posteriori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*), dass der Zustand eines Systems bei gegebener Energie und gegebenem Volumen einer bestimmten Makrokomplexion entspricht, und die dadurch erhalten wird, dass man die Zahl der Mikrokomplexionen die in der Makrokomplexion enthalten sind, dividirt durch die Zahl der bei gegebener Energie und gegebenem Volumen überhaupt möglichen Mikrokomplexionen, geht in unsere Betrachtungen nicht ein (vergl. *M. Planck*

hat. Daraus folgt sogleich, dass die Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion proportional oder, falls man von einem willkürlichen konstanten Multiplikanden absieht, gleich der Anzahl der Mikrokomplexionen zu setzen ist, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind.

Zur Berechnung jener Zahl ist es in vielen Fällen angewiesen, erst die Zahl der Mikrokomplexionen zu berechnen, die in einer individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind. Die Definition der letzteren ergibt sich aus der der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion dadurch, dass die Individualität der einzelnen Moleküle in die Bestimmung des Zustandes eingeht. Die Berechnung der Zahl der Mikrokomplexionen, die in einer individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind, ist für jedes spezielle Problem für sich zu führen. Diese ist dann, um die Zahl der in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthaltenen Mikrokomplexionen zu bekommen, noch zu multiplizieren mit der Zahl der individuell-bestimmten Makrokomplexionen, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind. Letztere Zahl, die allgemein auf einfache Weise mittels der Permuta-

---

[b] § 137). Diese Bemerkung fällt ins Gewicht, wenn man Zustände bei verschiedener Energie oder bei verschiedenem Volumen mit einander vergleicht [vergl. H. A. Lorentz, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1254].

Die Planck'sche Hypothese des elementaren Wirkungsquantums (Nr. 57f) lässt sich in diese Betrachtungen einführen, vergl. M. Planck [c] p. 88 u. f., als die von A. Sommerfeld, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1057, besonders hervorgehobene Hypothese der endlichen Zustandsbereiche. Dieselbe verteilt die sich auf einen Oszillatator beziehende Phasenebene (vergl. c) in elementare elliptische Ringe einer gewissen endlichen Grösse, und setzt die innerhalb dieser Ringe dargestellten Zustände als nicht unterscheidbar an (man fasst dabei die Zeitmittelwerte ins Auge). Diese Ringe sind für diesen Fall als die Mikroelemente, denen die gleiche Wahrscheinlichkeit zukommt, anzusehen.

Eine Verwertung der von Sommerfeld (vergl. die eben zitierte Arbeit) auch auf nicht periodische Bewegungen übertragenen Hypothese des elementaren Wirkungsquantums auf die Probleme der Zustandsgleichung, anders als bei der Betrachtung von Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden (Nr. 57f), liegt nicht vor. Man könnte sich vorstellen, dass bei ganz tiefen Temperaturen die Dauer eines Zusammenstosses soweit verlängert wird, dass dieselbe bei Dichten, bei denen bei höheren Temperaturen der Avogadro'sche Zustand verwirklicht ist, gegen die mittlere freie Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen nicht mehr zu vernachlässigen ist. Weil experimentelle Ergebnisse, die hierfür einen Beleg geben könnten, bis jetzt aber ausstehen, werden wir diese Möglichkeit weiter nicht berücksichtigen. Auch was die für die Zustandsgleichung in Betracht kommenden Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade betrifft, werden wir in dieser Nummer an der Gültigkeit des aus den Hamilton'schen Gleichungen folgenden Liouville'schen Satzes, auf dem der Boltzmann'sche Ansatz der gleichen Wahrscheinlichkeit der Mikrokomplexionen beruht, festhalten.

tionsrechnung erhalten wird, definiren wir als das *Permutabilitätsmaass* der Makrokomplexion.

Aus dem Ergebnis für die Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion ist für ein nach aussen abgeschlossenes System von Molekülen, so bei gegebener Energie und gegebenem Volumen, abzuleiten, für welche der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexionen die Wahrscheinlichkeit einen Maximalwert hat. Boltzmann setzt nun allgemein an, dass die für diese Makrokomplexion gefundene Verteilung der Moleküle nach den zur Bestimmung der Makrokomplexion dienenden Koordinaten u. s. w. im makroskopischen Sinne einen Gleichgewichtszustand des Molekülsystems bestimmt. Tatsächlich ist es Boltzmann für einige spezialisirte Fälle gelungen, mittels der *H*-Funktion (Boltzmann [a] § 5) zu beweisen, dass die Stösse der Moleküle, wenn gewisse Bedingungen (der molekularen Ungeordnetheit, vergl. Fussn. 521), auf die wir nicht eingehen können, erfüllt sind, dahin gehen, das System in wahrscheinlichere Zustände überzuführen, wenn es sich noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet.

Weiter lässt sich aus der Verteilung der Moleküle in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, der eine maximale Wahrscheinlichkeit zukommt, die Verteilung der Moleküle im entsprechenden Gleichgewichtszustand je nach einer gewissen Zahl bestimmter Koordinaten, relativer Abstände oder Orientirungen u. s. w. ermitteln, indem man über die übrigen Koordinaten oder Momente integriert. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann weiter so zu führen, dass mit Berücksichtigung der so gefundenen Verteilung der Moleküle im Gleichgewichtszustand die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Die Behandlung in den Nrn. 47, 48, 49 entspricht dieser Darstellung. Wenn wir weiter in diesem Art. von einer Berechnung anführen, dass sie mittels des Boltzmann'schen *Verteilungsgesetzes* geführt oder zu führen ist, so verstehen wir darunter die oben skizzirte Berechnungsweise.

Die Ableitung der Zustandsgleichung kann aber auch auf direktere Weise bei Umgehung der Virialgleichung geführt werden, indem man von der von Boltzmann aufgedeckten Beziehung zwischen der Entropie eines Systems und seiner Zustandswahrscheinlichkeit ausgeht, auf die auch die Gibbs'sche Darstellung (vergl. c) zurückgeföhrt werden kann (vergl. d). Wir behandeln diese Methoden hier (in b und c), weil dieselben bei weiterer Ausarbeitung auch zur Lösung der hier betrachteten Probleme der Zustandsgleichung führen können, in einigen ein-

fachen Fällen (vergl. b und c) in erster Annäherung auch schon geführt haben und bemerken hier nur noch, dass auch die oben angeführten Boltzmann'schen Verteilungssätze in der Boltzmann'schen Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit enthalten sind. Dementsprechend fassen wir alle in dieser Nummer skizzirten Rechnungen, die im Grunde genommen allgemein durch die Abzählung von gewissen Bedingungen unterliegenden Fällen (Mikrokplexionen, statistische Phasen vergl. c) charakterisiert werden, als zur statistischen Mechanik gehörend auf, dabei den Begriff der statistischen Mechanik etwas allgemeiner fassend als dies von Maxwell und Gibbs, vergl. Enc. V 8, Art. Boltzmann und Nabl, Nr. 27, getan ist.

b) Die von Boltzmann [a] § 8 und 6 aufgestellte Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit geht dahin, dass die Entropieen verschiedener nicht-individuell-bestimmter Makrokplexionen, die mittels derselben Grenzen für die Koordinaten u. s. w. (vergl. a) charakterisiert sind, mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante den Logarithmen der in  $\alpha$  definirten Wahrscheinlichkeiten,  $W$ , derselben, proportional sind.

Für die nicht-individuell-bestimmte Makrokplexion, die dem Gleichgewichtszustand entspricht und die in  $\alpha$  als diejenige charakterisiert wurde, welche die grösste Wahrscheinlichkeit  $W$  hat, ist dann bei gegebener Energie und gegebenem Volumen die so definirte Entropie maximal.

In dem einfachen Fall, in dem die Zahl der Mikrokplexionen in jeder individuell-bestimmten Makrokplexion dieselbe ist wie bei der Ableitung der Zustandsgleichung für Moleküle, von denen man die Attraktion und die Ausdehnung vernachlässigt, wird die Entropie bei Fortlassung einer additiven Konstante einfach proportional dem Logarithmus des Permutabilitätsmaasses der Makrokplexion.

Setzen wir mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante allgemein (für eine Definition von  $W$ , die der in  $\alpha$  gegebenen äquivalent ist, vergl. d) :

$$S = k_p \ln W, \quad (69)$$

wo  $k_p = R_M/N$  (vergl. Fussn. 173 und 174)<sup>518)</sup>, so findet man für

---

518) M. Planck [b] p. 162 leitet aus den Messungen der Wärmestrahlung den Wert  $k_p = 1,346 \cdot 10^{-16}$  [Erg/1° K] ab, dessen Übereinstimmung mit der von Perrin, vergl. Fussn. 174, aus Beobachtungen der Brown'schen Bewegung gefundenen Zahl eine quantitative Befestigung der heutigen Anschauungen über

#### 46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik. 775

die Entropie in dem Gleichgewichtszustand eines Gases mit Molekülen, von denen man die Ausdehnung und die Attraktion vernachlässigt, eine Funktion von  $v$  und  $T$ , die mit der aus der thermodynamischen Definition folgenden, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (113), identisch ist.

Mit diesem Ansatz, welchen wir das *Boltzmann'sche Entropieprinzip* nennen werden, hat *Boltzmann* eine Definition der Entropie gegeben, die auch für Zustände, die keine Gleichgewichtszustände sind, geeignet ist.

Die in dieser Weise bei speziellen Voraussetzungen über die Moleküle und deren Kraftwirkungen geführte Berechnung der Entropie  $S$  im Gleichgewichtszustand bei gegebener Energie und gegebenem Volumen führt direkt auf die entsprechende fundamentale Zustandsgleichung, aus der sowohl die spezifische Wärme wie auch die thermische Zustandsgleichung unmittelbar folgt.

Mittels der Berechnung von  $W$  auf Grund der in a angeführten Definition leitete *Boltzmann* [b] § 61 für ein System harter elastischer Kugeln bei Annahme eines van der Waals'schen Kohäsionsdruckes die Entropie ab und aus dieser auf thermodynamischer Weise den Druck, dabei die Stossfunktion bis zu  $\phi_s$  (siehe den Wert Nr. 40b) entwickelnd. *Planck*<sup>519)</sup> nennt die Gleichung, welche  $S$  als Funktion von  $U$  und  $V$  (vergl. Nr. 58a) darstellt, die *kanonische Zustandsgleichung*, leitet dieselbe ebenfalls für harte elastische Kugeln und einen van der Waals'schen Kohäsionsdruck in der *Boltzmann'schen* Weise ab und erhält daraus, nur die Glieder erster Ordnung in  $b/v$  berücksichtigend,

$$\phi_s = - \frac{v}{2b_{WA}} \ln \left( 1 - \frac{2b_{WA}}{v} \right), \quad (70)$$

welche bis zur genannten Größenordnung mit Gl. (6) übereinstimmt. Einige weitere Anwendungen dieser Methode zur Ableitung der Zustandsgleichung werden demnächst in Amsterdam Akad. Versl. gegeben werden.

letztere Erscheinungen einerseits, über die Anwendbarkeit des *Boltzmann'schen* Ansatzes Gl. (69) auf die Probleme der Wärmestrahlung andererseits liefert (vergl. Fussn. 173).

519) *M. Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 32 (1908), p. 633.

*F. Jüttner*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 856, leitet die kanonische Zustandsgleichung für ein Gas mit attraktions- und ausbreitungslosen Molekülen auf Grund der Relativtheorie ab (vergl. Fussn. 35). Für die zu verwirklichenen Temperaturen fällt das Resultat mit dem der *Newton'schen* Mechanik zusammen. Vergl. weiter *F. Jüttner*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 145, *W. H. Westphal*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 590, *A. Weber*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 695, 974.

c) Die von *Boltzmann* und von *Maxwell* gegründete<sup>520)</sup>, besonders von *Gibbs* [e] ausgearbeitete Darstellung kennzeichnet sich durch die Betrachtung eines Stoffes in einem bestimmten Zustande als eines Individuums aus einer grossen Anzahl von einander unabhängiger Systeme, einer *Gesamtheit von Systemen*. *Boltzmann* [b] § 26 hatte insbesondere eine unendliche Anzahl mechanischer Systeme, alle von gleicher Natur und denselben Bewegungsgleichungen unterworfen, aber jedes von verschiedenen Anfangswerten ausgehend, die jedoch der Bedingung unterliegen, dass die verschiedenen Systeme alle dieselbe totale Energie haben, der Betrachtung unterzogen. Wenn weiter die Verteilung der Systeme nach den generalisierten Koordinaten und Momenten so ist, dass dieselbe mit der Zeit sich nicht ändert, so hat man eine Gesamtheit, die von *Boltzmann* [b] p. 89 *Ergode* genannt worden ist. *Boltzmann* leitete für solche Gesamtheiten gewisse Mittelwertsätze bezüglich der den verschiedenen *Momentoiden* (Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27) entsprechenden kinetischen Energie (vergl. Nr. 57a) ab, die er dann als gültig ansetzte für Körper, die sich im Wärmegleichgewicht befinden ([b] p. 102).

*Gibbs* [e] fasst besonders die auch schon von *Boltzmann* studirten, und von diesem *Holoden* genannten, *kanonischen Gesamtheiten* ins Auge. Bei diesen wird die Verteilung der Systeme nach den generalisierten Koordinaten und Momenten  $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ , welche zusammen die *statistische Phase* bestimmen, bei gegebenen *äußeren Koordinaten* (in dem von uns betrachteten Fall, in dem das System durch  $T$  und  $V$  bestimmt ist, das Volumen) durch die Formel

$$e^{\frac{\psi_G - \varepsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n \quad (71)$$

charakterisiert, wo wir in diesen *Gibbs'schen* Betrachtungen durch  $\varepsilon$  die totale Energie (kinetische + potentielle) des Systems als Funktion von  $p_1 \dots q_n$  vorstellen, und  $\theta_G$  und  $\psi_G$  Konstanten für die kanonische Systemgesamtheit sind. *Gibbs* macht bei dem Studium dieser Gesamtheiten eine ausgiebige Anwendung der Vorstellungen der mehrdimensionalen Geometrie, indem er jede statistische Phase durch einen Punkt in einer  $2n$ -dimensionalen Mannigfaltigkeit darstellt. Ein System beschreibt dann bei seiner

520) L. Boltzmann. Wien Sitz.-Ber. 63 (1871), p. 679 = Wiss. Abh. 1, p. 259.  
J. f. d. reine u. angew. Math. 98 (1884), p. 68 = Wiss. Abh. 3, p. 122.  
J. C. Maxwell. Cambridge Phil. Soc. Trans. 12 (1879), p. 547 = Scient. pap. 2, p. 713.

Bewegung eine Bahn in der *Phasenmannigfaltigkeit*. Gl. (71) gibt für jedes Element in der Phasenmannigfaltigkeit die *Phasendichte*. Aus dem *Liouville'schen Satz* (Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27) wird leicht bewiesen, dass die Phasendichte sich mit der Zeit nicht ändert, die Gesamtheit also in *statistischem Gleichgewicht* ist, wenn die Phasendichte als Funktion der Energie allein vorgestellt werden kann, wie das bei der kanonischen Verteilung der Fall ist.

Bei seiner Untersuchung fand *Gibbs*, dass für verschiedene Mittelwerte einer kanonischen Gesamtheit Sätze aufgestellt werden können, die mit den thermodynamischen Sätzen für beliebige Körper vollkommen übereinstimmen. Es sind dann  $\theta_G$  (*Modul der kanonischen Gesamtheit*), bzw.  $\psi_G$  (*statistische freie Energie*  $\mathfrak{F}_{VTG}$ ) der Temperatur, bzw. freien Energie analog.

Die kanonische Gesamtheit ist dementsprechend als eine Gesamtheit von Systemen mit gegebenem Volumen und gegebener Temperatur aufzufassen.

Zu einer mit der Ergode von *Boltzmann* übereinstimmenden Gesamtheit von Systemen gelangt *Gibbs* dadurch, dass er eine Gesamtheit betrachtet, bei der die Systeme in der Phasenmannigfaltigkeit zwischen zwei Flächen (2  $n-1$ -dimensionalen Mannigfaltigkeiten), die durch zwei Werte  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  für die totale Energie charakterisiert sind, eingeschlossen und da mit konstanter Dichte verteilt sind, und dann die zwei einschliessenden Flächen sich bis zum Zusammenfallen einander nähern lässt. Eine so erhaltene Gesamtheit, die auch in statistischem Gleichgewicht ist, nennt er eine *mikrokanonische*.

*Lorentz*<sup>521)</sup> fügt den *Gibbs'schen* Betrachtungen die Annahme hinzu, jeder Körper, an dem wir einen Gleichgewichtszustand beobachten, habe dieselben messbaren Eigenschaften wie ein beliebig aus einer geeigneten (die Anzahl Freiheitsgrade  $n$  jedes Systems sehr gross vorausgesetzt) kanonisch oder mikrokanonisch verteilten Systemgesamtheit herausgegriffenes System [nach *Ornstein*<sup>522)</sup>: das in einer Systemmenge am meisten vorkommende System, genauere Definition siehe ebenda]<sup>523)</sup>, und gelangt

521) *H. A. Lorentz*. Abhandlungen I, Leipzig und Berlin, 1906, p. 287. Diese Annahme entspricht der *Boltzmann'schen* der molekularen Ungeordnetheit (vergl. a). Vergl. auch *L. Boltzmann* [b] § 35.

522) *L. S. Ornstein*. Diss. Leiden, 1908.

523) Dieses gilt soweit man nicht, wie z. B. Nr. 50, im System die Abweichungen von dem wahrscheinlichsten Zustand studiert. Man hat in diesem Fall anzunehmen, dass die Werte der messbaren Eigenschaften in einem wirklichen System

damit zum Beweise, dass das kanonische Verteilungsgesetz nicht allein die Grundgesetze der Kinetik: das *Maxwell*'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, sowie das *Boltzmann*'sche Verteilungsgesetz für mehratomige Moleküle unter der Wirkung äusserer Kräfte umfasst, sondern auch zum Entropieprinzip der Thermodynamik führt<sup>524)</sup>.

Die *Gibbs*'sche Methode der statistischen Mechanik wurde von *Ornstein*<sup>521)</sup> zur Ableitung der Zustandsgleichung angewandt. Diese erfolgt, indem der Druck eines Gases gleich dem Mittelwert des Druckes in einer kanonisch verteilten Menge von aus den Molekülen gebildeten Systemen gesetzt wird, aus

$$p = - \frac{\partial \psi_G}{\partial v}, \text{ wo } e^{-\frac{\psi_G}{\theta_G}} = \int^{\text{alle Phasen.}} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dq_n. \quad (72)$$

Er löste dieses Problem 1. bis zu  $\phi_{s2}$  (Nr. 40b) in Gl. (25) für vollkommen elastische harte (Nr. 30b) kugelförmige Moleküle mit einem *van der Waals*'schen Kohäsionsdruck (Nr. 18a), 2. leitete er  $b_w$  und  $a_w$  in erster Annäherung ab für ebensolche Moleküle und *Boltzmann-van der Waals*'sche Attraktionskräfte (Nr. 30d), siehe Nr. 47c.

d) Die *Gibbs*'sche Methode (c) führt allgemein für ein System mit sehr viel Freiheitsgraden zu denselben Resultaten wie die *Boltzmann*'sche ( $a$  und  $b$ ). Bei einer kanonischen Gesamtheit solcher Systeme liegt nämlich die überaus grosse Mehrheit derselben zwischen zwei sehr dicht benachbarten Flächen (vergl. c)  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + d\varepsilon$  in der Phasenmangfaltigkeit, und zwar in diesem Gebiet mit konstanter Dichte verteilt, sodass die Mittelwerte für die kanonische Gesamtheit dieselben werden wie für die entsprechende mikrokanonische (c). Wie *Lorentz*<sup>525)</sup> zeigt, ist nun wieder die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit der *Boltzmann*'schen Methode äquivalent. *Lorentz*<sup>526)</sup> gewinnt so aus der Theorie der mikrokanonischen Gesamt-

unter gegebenen Bedingungen gleich den Mittelwerten derselben in der entsprechenden Gesamtheit sind.

524) Nach A. Wassmuth, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 117 (1908), p. 1253, soll der Gleichgewichtssatz für die kinetische Energie zweier sich berührender Systeme, zwischen denen kein Energieübergang stattfindet, auf die kanonische Verteilung führen.

525) H. A. Lorentz, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1257.

526) Den Vorlesungen des Herrn Lorentz entnommen, vergl. J. W. Gibbs [e] p. 179. Vergl. auch A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 170, P. Debye, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 441.

Auch die von Boltzmann, vergl. Beibl. 5 (1881), p. 403 = Wiss. Abh. 2,

heiten eine der *Gibbs'schen* Darstellung entlehnte Deutung des der *Boltzmann'schen* Methode zu Grunde liegenden Begriffes der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (eines Makrozustandes, entsprechend einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, vergl. *b* und *a*), indem er

$$W d\epsilon = \int_{d\epsilon} dp_1 \dots dp_n \cdot dq_1 \dots dq_n \quad (73)$$

setzt, wo das Integral das Volumen jenes Teiles der von den Flächen  $\epsilon$  und  $\epsilon + d\epsilon$  begrenzten Schicht der Phasenmannigfaltigkeit darstellt, der Phasen entspricht, die dem betreffenden Zustand unterzuordnen sind.

**47. Berücksichtigung der Vergrösserung der Stosszahl bei der Annahme Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte. 3<sup>e</sup> Modifikation von  $b_w$ .** *a*) Im Allgemeinen lässt sich, wenn man Nr. 46*a* entsprechend die Voraussetzung fallen lässt, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben, aussagen, dass die Moleküle längs gekrümmter Bahnen zum Stoss gelangen, die Bewegungen in der Nähe von einander beschleunigt sind, und den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. 46) gemäss [besonders Gl. (68)] kleinere Abstände der Moleküle relativ mehr wahrscheinlich sind. Es sind dann  $b_w$  und  $a_w$  im Allgemeinen notwendig als Funktionen von  $v$  und  $T$  zu setzen. Ob dieses auch mit  $R_w$  (vergl. Nr. 18*a*) der Fall ist oder nicht, hängt davon ab, ob man die sich genäherten, bzw. Zentralbahnen um einander beschreibenden Moleküle als Doppel- bzw. mehrfachen Molekülen (Konglomeraten) angehörend auffasst und also das Virial ihrer gegenseitigen Attraktionskräfte in die Zustandsgleichung des Konglomerats, welches dann als ein zusammendrückbares Molekfil (Nr. 43) zu betrachten ist, eingehen lässt, oder ob man dabei bleibt, die einfachen Moleküle ins Auge zu fassen und das Attraktionsvirial der obengenannten Moleküle in die Hauptzustandsgleichung

p. 582, stammende, von *Einstein*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 187, wieder besonders hervorgehobene Definition der Wahrscheinlichkeit des Zustandes mittels einer *Zeitgesamtheit* führt zu denselben Resultaten wie die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit. Vergl. weiter *P. Hertz*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 225, 537, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 824, *L. S. Ornstein*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 809, Jan. 1911, p. 947, Sept. 1911, p. 243, *J. D. van der Waals Jr.*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 185.

Wegen der Frage, ob sich das statistische Gleichgewicht einstellt, vergl. *J. Kroð*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 907, *F. Hasenöhrl*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 120 (1911), p. 923.

aufnimmt (vergl. Fussn. 299 und weiter Nr. 49) <sup>527</sup>). Bei den zu referirenden Arbeiten, welche unter den Gesichtspunkt der Auflösung des Kohäsionsdruckes in *Boltzmann-van der Waals'sche* und *Boltzmann'sche* Kräfte gebracht werden können, wird die entsprechende Änderung der Zustandsgleichung meistens in eine (oder zwei) dieser Grössen verlegt; dem entspricht die Einteilung unter dieser und den beiden folgenden Nrn. 48 und 49.

b) Es wird für die Verlegung der Änderungen in  $b_w$  und  $a_w$  besonders dann Grund sein, wenn beim Annähern der Moleküle unter gewissen Verhältnissen für ein Umkreisen eine geringe Wahrscheinlichkeit sich ergibt, für Änderung von  $R_w$ , wenn das umgekehrte der Fall ist; dabei geht dann der Fall einer langdauernden Umkreisung langsam in den zusammendrückbarer mehrfacher Moleküle mit veränderlichem  $b_w$  über. Geschieht die Umkreisung in der Weise, dass pendelnde Bewegungen der Moleküle gegen einander in den Vordergrund treten, oder zwei Stellen der beiden Moleküle innig verbunden bleiben, so nähert man sich dem Fall chemischer Verbindung <sup>528</sup>) (vergl. Nr. 49a) und,

527) Man kann in der Analyse behufs Anwendung des Virialsatzes verschiedene Stufen unterscheiden, je nachdem man eventuelle Konglomerate, nur einfache Moleküle, Atome, oder schliesslich die die Atome aufbauenden kleineren Teilchen (Dynamiten oder Elektronen, Nr. 82) den Rechnungen zu Grunde legt. Je nachdem man in dieser Analyse tiefer geht, treten in der Virialgleichung an beiden Seiten neue Glieder auf (Bewegungsentnergie der Moleküle im Konglomerat, der Atome im Molekül, ..., Virial der Kräfte zwischen den Molekülen des Konglomerats, der Atome des Moleküls, ...), die stets einander gleich sind (vergl. *van der Waals* [a] p. 61).

528) Aus der Übereinstimmung der Grössenordnung von chemischer Energie und Verdampfungswärme, wie z. B. der molekularen Bildungswärme von  $H_2O$  (gasförmig) bei  $0^\circ C$ : 58100 cal nach *Berthelot* und *Matignon*, Ann. chim. phys. (6) 30 (1893), p. 553, und der molekularen Verdampfungswärme des  $H_2O$  bei  $0^\circ C$ : 10700 cal nach *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 37 (1885), p. 494, kann man schliessen, dass die chemischen Kräfte derselben Ursprungs sind als die Kohäsionskräfte (vergl. *Stark*, Fussn. 308). Andere Beispiele liefert die Vergleichung der Dissoziationswärmen von  $J_2$  und  $N_2O_4$ , vergl. *Boltzmann* [b] p. 194, mit ihren Verdampfungswärmern, vergl. *Landolt-Börnstein's Physik. Chem. Tabellen* 3te Aufl., p. 474. Vergl. auch Fussn. 713 für grössere in  $\Delta wab$  auftretende *Boltzmann'sche* Kräfte neben zu *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften sich mittelwertlich zusammenfassenden Kräften.

Die Haftprozesse mittels empfindlicher Stellen der Oberfläche hat *Boltzmann* nur auf die Erklärung der chemischen Erscheinungen angewandt, und zwar um das Nichtzusammenfallen zu Konglomeraten von viel grösserer Komplexität zu erklären, während letzteres bei grösserer Dichte mit der Annahme von empfindlichen Hüllen nicht zu umgehen ist, vergl. *Boltzmann* [b] § 73. Wir haben gemeint, diese Auffassung auf die Molekularkräfte ausdehnen zu dürfen, und fassen also die Molekularkräfte als durch *Boltzmann'sche* Haftprozesse bedingt auf, welche mit den Haftprozessen, die

wenn die Erscheinung zu gleicher Zeit an verschiedenen Seiten des Moleküls auftritt und sich auf mehrere benachbarte Moleküle zugleich erstreckt, der Wirkungen, welche die vielleicht sperrige Struktur des festen Zustandes zur Folge haben (vergl. Nr. 32a) und in letzterem Zustand bei sehr tiefen Temperaturen nach dem *Planck-Einstein*'schen Gesetz (Nr. 74c) die Teile eines ganzen Körpers wie zu einem einzigen Atom vereinen. In dem Falle, dass sich in dieser Weise schon im Flüssigkeitszustand Andeutungen des festen Zustandes bemerkbar machen, wird die Ausführung der Rechnung zeigen, dass unter den Prozessen, welche die Kompressibilität beherrschen, langsam solche in den Vordergrund treten, welche zu gleicher Zeit eine Formelastizität bedingen. Fassen wir jetzt wieder das Fluidgebiet im Allgemeinen ins Auge, so können sich bei verschiedenen Verhältnissen die Bedingungen für das Auftreten oder Vorherrschen von Umkreisung in verschiedenem Maasse bei verschiedener Komplexität der Konglomerate (Nr. 34d) entwickeln und es können folglich in verschiedenen Zustandsgebieten in verschiedenen Verhältnissen Änderungen von  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  bedingt werden.

Die Anzahl und die Art der Umkreisungen und der Zusammenhaf-  
tungen<sup>529)</sup> stehen ganz unter dem *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetz  
(Nr. 46a), wenn dieses, wo nötig, auch für Prozesse, bei denen die Gleichungen  
der Mechanik nicht mehr gelten (vergl. Fussn. 406 und 517) verallgemeinert  
gedacht ist. Nur dieses Verteilungsgesetz kann darüber entscheiden ob man  
in  $a_w$ ,  $b_w$  oder  $R_w$  die Hauptänderung zu verlegen hat. Wenn wir also  $R_w$  eine  
Änderung zuschreiben, so schliesst dies ein, dass angenommen wird, dass  
die Ausrechnung auf Grund dieses Gesetzes<sup>530)</sup> in irgend einer Weise  
eine Bevorzugung von Umkreisen oder Zusammenhaften ergeben würde.  
Das *Boltzmann*'sche Gesetz lässt jedenfalls die Möglichkeit offen, dass

in der chemischen Bindung zur Äusserung kommen, identischen Ursprungs sind.  
Diese Auffassung, die also den Angriffspunkt der Molekularkräfte in die Valenzstellen  
und etwaigen denselben analogen Stellen lokalisiert, geht weiter als die von *E.* und  
*M. Bose*, ZS. physik. Chem. 69 (1909), p. 52, welche den Angriffspunkt der Mole-  
kularkräfte zwar in den einzelnen Atomen des Moleküls lokalisiert, aber dieselben in  
Bezug auf die Atome wieder als den *Boltzmann-van der Waals*'schen Kräften analog  
auffasst. In der Litteratur finden wir außer in letztergenannter Arbeit nur die Zurück-  
führung auf vom Molekül ausgehende *Boltzmann-van der Waals*'sche Kräfte, welche  
also eine Krafthülle um das ganze Molekül herum voraussetzen, erwähnt.

529) Dies gilt sogar von dem Aufbau des Moleküls aus den Atomen zufolge der  
zwischen denselben wirkenden und von den Molekularkräften nicht grundsätzlich  
verschiedenen Kräften.

530) Vergl. *L. S. Ornstein*, Fussn. 522, p. 74.

in gewissen Gebieten entweder  $a_w$ ,  $b_w$ , oder  $R_w$  mit seiner Änderung in den Vordergrund tritt, sowie auch dass die Änderungen von den drei Grössen oder von zweien einander in der Weise heben, dass man mit der Annahme, dass eine von diesen oder zwei oder alle drei konstant sind, auskommt. Aus dem hier etwas ausführlicher erörterten Ergebnis der statistischen Mechanik, dass  $b_w$  und  $a_w$ , und bei Annahme von Konglomeratenbildung auch  $R_w$ , zugleich vom *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetze beherrscht werden, beruht auch unsere in Nr. 5a ausgesprochene Ansicht, dass empirisch gelungene Ansätze sich durch Ausrechnung auf Grund der statistischen Mechanik erklären lassen werden; insbesondere auch, dass wir die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes innerhalb weiter Grenzen erklären durch die Ähnlichkeit von Mittelwerten innerhalb gewisser Gebiete (Nr. 31).

c) Wir gehen jetzt von dem allgemeinen Bilde über zu den Fällen, in welchen die Rechnung auf Grund der Annahme *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte geführt oder versucht oder durch empirische Ansätze vorweggenommen ist und betrachten zuerst den Vorgang, wenn Umkreisungen, obgleich dieselben in gewisser Zahl wohl nach dem *Boltzmann'schen* Gesetz anwesend sein werden, nicht in den Vordergrund treten.

Schon *Lorentz*<sup>531)</sup> hatte den Umstand, dass die Wirkungssphäre eines Moleküls nicht mit andern Molekülen gleichmässig gefüllt angenommen werden kann und demgemäß die anziehenden Kräfte sich im Innern des Gases nicht in jedem Augenblick heben, in Betracht gezogen und darauf hingewiesen, dass dieser Umstand nicht nur auf die Berechnung des Attraktionsvirials (vergl. Nr. 48), sondern auch auf das repulsive Virial einen Einfluss<sup>532)</sup> haben muss.

531) *H. A. Lorentz*. Ann. Phys. Chem. 12 (1881), p. 135 = Abhandlungen I, p. 121.

532) *Sutherland*<sup>576)</sup> war der erste, der diesen berechnete, indem er die Vergrösserung der Stosszahl durch die Attraktionskräfte in Betracht zog und dabei annahm, dass die gegenseitigen Beschleunigungen eine grössere mittlere Geschwindigkeit unmittelbar vor dem Stoss und so auch eine entsprechende Vergrösserung des Stossvirials bedingen. Er findet (vergl. Fussn. 278)

$$\phi_s = 1 + \left(1 + c_s T^{-1}\right)^{3/2} \frac{b_s}{v - b_s}. \quad (74)$$

*Reinganum* [a] wandte dazu das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz [in der Form von Gl. (68)] an und erhielt mit dem Kraftgesetz  $Kr-q$  wo  $q > 4$  (vergl. Nr. 48d) eine Zustandsgleichung, welche er in die *Jäger'sche* (Wien. Sitz.-Ber. [2a] 105 (1896), p. 15) Form

Für das Virial der Stosskräfte bei geringen Dichten findet *Reinganum*<sup>533)</sup> mit Hülfe des *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetzes (Nr. 46a) einen Wert, der zu der Stossfunktion (Nr. 30b)

$$\phi_s = 1 + \frac{b_R}{v} e^{\frac{c_B}{T}}, \quad (77)$$

führt, wo wir  $c_B$  die *Boltzmann'sche* Konstante nennen werden, sodass

$$pv = R T + \frac{RT b_R e^{\frac{c_B}{T}} - a(T)}{v}, \quad (78)$$

in welcher Formel  $a(T)$  aus dem Virial der anziehenden Kräfte zu berechnen ist (Nr. 48f). Die Ersetzung der einfachen Stossfunktion der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstantem  $b_w$  durch diese neue *Reinganum'sche*, welche auf (vergl. Nr. 36)

$$B = b_R e^{\frac{c_B}{T}} - \frac{a(T)}{RT}, \quad B = b_R e^{\frac{c_B}{T}} - f(t) \quad (79)$$

$$\text{und} \quad b_w = b_R e^{\frac{c_B}{T}} \quad (80)$$

führt, lässt auf eine Änderung der für die Reibung in Betracht kom-

$$\left( p + \frac{a_J}{v^2} \right) (v - b_J)^4 = RT v^3 \quad (75)$$

bringt unter Einführung komplizirter Funktionen von Temperatur und Volumen  $a_J$  und  $b_J$  (daselbst p. 102). Nach der Prüfung von *D. Berthelot* [a] stimmt diese Gleichung nicht mit den Beobachtungen bei etwa  $t = 0,5$ , und ebenfalls nicht bei hohen Drucken.

Bei dieser ersten *Reinganum'schen* Berechnung (vergl. weiter im Text und Fussn. 533), wie bei der *Sutherland'schen*, wurde noch eine Vergrösserung der mittleren kinetischen Energie durch die Beschleunigungen vor dem Stoss angenommen. Nach den *Boltzmann'schen* und den *Gibbs'schen* Betrachtungen (Nr. 46a und c) aber wird das mittlere Geschwindigkeitsquadrat auch durch innere Kräfte nicht geändert, und bedingt dieser Umstand also keine Vergrösserung des Stossvirials. Es ist deshalb der Exponent  $\frac{4}{3}$  in Gl. (74) als nicht richtig zu betrachten, wie aus Vergleichung mit Gl. (77), die für genügend hohe  $T$  übergeht in

$$\phi_s = 1 + \left( 1 + c_B T^{-1} \right) \frac{b_R}{v}, \quad (76)$$

hervorgeht (der Unterschied im Nenner ist, weil von zweiter Ordnung in  $b/v$ , hier nicht wesentlich).

*Reinganum* nahm seine erste Berechnung teilweise zurück, [b]. Vergl. *J. J. van Laar* [b] p. 212.

533) *M. Reinganum* [c] und *Ann. d. Phys.* (4) 6 (1901), p. 549.

menden Dimension der Moleküle schliessen, die mit den Beobachtungen über die Änderung der aus der Reibung sich ergebenden mittleren Weglänge mit der Temperatur recht gut verträglich ist<sup>534)</sup>). *Reinganum* hat bei den Berechnungen, welche dies zeigten,  $c_B$  für verschiedene Stoffe nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gewählt, welches sich auch in den Koeffizienten der inneren Reibung bestätigt (vergl. Nr. 29b).

Dieselbe Gleichung (78) erhielt *Ornstein* (Nr. 46c) nach der *Gibbs'*-schen Methode der statistischen Mechanik.

d) Die angeführten Ergebnisse der Berücksichtigung der Vergrösserung der Stosszahl bei der Annahme *Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte* sind noch nur in wenigen Fällen mit Beobachtungsresultaten verglichen. *De Langen*<sup>516)</sup> kombinierte die Hauptzustandsgleichung (6) mit Gl. (80) und<sup>535)</sup>  $\phi_{s_2}$  aus Gl. (44), indem er  $c_B$  der inneren Reibung entlehnte, und weiter mit Gl. (86) aus Nr. 48 und fand dann einen zu kleinen Wert für  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ , sodass er die sich für  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$  ergebende Formel in empirischer Weise abändern musste, um Übereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten zu erhalten. Auch die Kombination von der Hauptzustandsgleichung (6) mit Gl. (80) und Gl. (47) und weiter mit (86) aus Nr. 48 stimmt nicht für  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ . *Braak*<sup>536)</sup> leitete aus den von *Kamerlingh Onnes* und ihm bestimmten Wasserstoffisothermen<sup>534)</sup> Werte von  $b_w$  ab, die sich an Gl. (79) erst anpassen lassen, wenn dabei  $c_B$  von dem aus Reibungsexperimenten hervorgegangenen Werte verschieden angenommen wird.

Jedenfalls wäre es unbefriedigend (siehe auch Nr. 47a), wenn man bei der Annahme harter Moleküle und der Voraussetzung, dass Konglomerate nur nebenbei vorkommen, die Auflösung des Kohäsionsdruckes in *Boltzmann-van der Waals'schen Kräften* nur bei der Berechnung des Stossvirials, nicht aber bei der Berechnung des Attraktionsvirials berücksichtigen würde.

#### 48. Berücksichtigung des Aufbaus des Kohäsionsdruckes aus Boltzmann-van der Waals'schen Kräften bei Konglomeratenbildung. Modifikation von $a_w$ .

a) Für das Attraktionsvirial wird die Annahme

534) *M. Reinganum* [d], [e].

535) Inwiefern dieses erlaubt ist, würde erst eine nähere Berechnung des zweiten Stosskoeffizienten  $\phi_{s_2}$  auf Grund des *Boltzmann'schen Verteilungsgesetzes* bei *Boltzmann-van der Waals'schen Kräften* ergeben (vergl. Nr. 52).

536) *C. Braak*. Diss. Leiden 1908.

*Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte* (Nr. 30d) oder, bei weiterer Analyse, *Boltzmann'scher Kräfte* (vergl. Fussn. 528), im Allgemeinen auf verwickeltere Volum- und Temperaturfunktionen führen, wie es auch durch die experimentellen Ergebnisse von Nr. 45 verlangt wird.

b) Nur in besonderen Fällen wird für diese (vergl. Nr. 47b) auch das *Boltzmann'sche Verteilungsgesetz* auf ein nahezu konstantes  $a_w$  führen; ein solcher Fall ist der, dass das Kräftepottential (vergl. Nr. 34d), von dem Zentrum des Moleküls aus gerechnet, ausserhalb des von  $b_w$  bestimmten Volumens des Moleküls sich zuerst nicht sehr schnell ändert, und die Moleküle in so geringen Abstand von einander gebracht sind, dass über den Weg, den eines derselben zwischen den benachbarten ablegt, die Änderungen dieses Potentials nur gering sind<sup>537)</sup>.

c) Als Grundlage einer Theorie der Kohäsionskräfte, die für den allgemeinen Fall nötig ist, wird man wohl die Annahme elektrischer Wirkungen zu bevorzugen haben, deren Vorteile in Nr. 31 (vergl. auch Nr. 32) besprochen sind.

Aus den Berechnungen von *van der Waals Jr.*<sup>538)</sup>, der das *Boltzmann'sche Verteilungsgesetz* (Nr. 46a) auf die Richtung der als elektrische Bipole gedachten Moleküle anwendet, lässt sich auf eine Temperaturabhängigkeit des Attraktionsvirials schliessen<sup>539)</sup>. Man erhält dafür eine unendliche Reihe mit  $T^{-1}$  im ersten Glied, wenn das elektrische Moment des Bipols konstant angenommen wird. *Rayleigh*<sup>540)</sup> kommt zu einem ähnlichen Schluss aus allgemeinen Dimensionsbetrachtungen. Dass man so zu einer von empirischer Seite wiederholt (vergl. Fussn. 543) eingeführten Temperaturabhängigkeit des  $a_w$  kommt (vergl. e), gibt jener Annahme eine wichtige Stütze. Auch für die Erklärung des Einflusses tiefer Temperaturen auf die Abweichungen von der Ähnlichkeit scheint diese Annahme wichtig.

d) Ist man in dieser Richtung noch wenig über allgemeine Gesichtspunkte hinausgekommen, und ist für die Darstellung von  $a_w$  kein fester

537) Bei denselben Stoffen in geringer Dichte wird aber wieder das *Boltzmann'sche Verteilungsgesetz* ein veränderliches  $a_w$  bedingen (vergl. f).

538) *J. D. van der Waals Jr.* Amsterdam Akad. Versl. Mai 1900, p. 46, Juni, Okt. 1908, p. 130, 391.

539) Vergl. Fussn. 317. *Reinganum* [e] hatte die Moleküle bei ihrer gegenseitigen Annäherung einfachheitshalber als gleich gerichtet angenommen [vergl. Fussn. 823 und *Nagaoka* Fussn. 305; vergl. auch *M. Reinganum*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 670].

540) *Rayleigh*. Phil. Mag. (6) 9 (1905), p. 494. Vergl. *S. H. Burbury*, Phil. Mag. (6) 10 (1905), p. 33.

Halt gewonnen, so haben die verschiedenen Versuche, welche gemacht worden sind, um aus den experimentellen Daten ein bestimmtes Abstandsgesetz für die als *van der Waals*'sche oder *Boltzmann-van der Waals*'sche Kraft aufgefasste Molekularattraktion abzuleiten, bis jetzt noch weniger Erfolg gehabt. Es ist dabei hauptsächlich nur zum Ausdruck gebracht, dass, damit sämtliche Eigenschaften der Phase von der Masse derselben unabhängig werden (die Dimensionen gross gegen die molekularen vorausgesetzt, Nr. 1a), das Attraktionsgesetz eine genügend schnelle Abnahme bei zunehmendem Abstand aufweisen muss. Dieses wird erreicht, wenn man, wie *van der Waals*<sup>292)</sup>, das Potential  $P_w = -f r^{-1} e^{-\frac{r}{L}}$  setzt. Bei  $F = Kr^{-q}$  muss dazu<sup>541)</sup>  $q > 4$  sein. Die Annahme von elektrischen Bipolen, deren Richtung durch das *Boltzmann*'sche Verteilungsgesetz beherrscht wird (vergl. c), genügt ebenfalls jener Forderung<sup>542)</sup>.

541) Vergl. *M. Reinganum* [a] p. 69 und Fussn. 532.

542) Dagegen nicht die von *P. Bohl*, Ann. Phys. Chem. 36 (1889), p. 334, *B. Galitzine*, ZS. physik. Chem. 4 (1889), p. 417, Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 781, befürwortete Kraftfunktion  $F = Kr^{-2}$ . *G. Bakker*, Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 207, meint, dass die dieser Kraftfunktion anhaftende Schwierigkeit durch die Anordnung der Moleküle rings um das anziehende Molekül nach dem *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetz gehoben wird; dieses wird jedenfalls bei grosser Dichte oder bei hoher Temperatur nicht der Fall sein. *J. E. Mills*, J. phys. chem. 6 (1902), p. 209; 8 (1904), p. 383, 593; 9 (1905), p. 402; 10 (1906), p. 1; 11 (1907), p. 132, 594; 13 (1909), p. 512; 15 (1911), p. 417, *J. Amer. Chem. Soc.* 31 (1909), p. 1099, *Phil. Mag.* (6) 20 (1910), p. 629; 22 (1911), p. 84, schliesst aus  $\lambda_1$ :  $(\rho_{\text{liq}}^{1/3} - \rho_{\text{vap}}^{1/3}) = \text{konst.}$  (vergl. Fussn. 1060) ebenfalls auf  $F = Kr^{-2}$ . Um dann aber die spezifische Energie unabhängig von der totalen Masse zu bekommen, muss er eine nicht näher bestimmte Schirmwirkung der Moleküle für die Molekularattraktion annehmen, von der er dann wieder den Einfluss auf die Energie nicht in Betracht zieht.

*W. Sutherland*, Phil. Mag. (5) 22 (1886), p. 81; (5) 35 (1893), p. 211, schliesst daraus, dass er aus den *Joule-Kelvin*'schen Experimenten (Nr. 90) die Energieänderung, aus den *Ramsay* und *Young*'schen Bestimmungen das Attraktionsvirial,  $-v \phi_e(v)$  (Nr. 42a), proportional  $v^{-1}$  findet, auf  $q = 4$ , wobei Abweichungen von  $\phi_e(v)$  proportional  $v^{-2}$  einem Glied  $r^{-6}$  zugeschrieben werden. Es gibt aber jedes Attraktionsgesetz, in dem ein Glied  $r^{-q}$  vorkommt, für das nicht  $q > 4$ , zu der obengenannten Schwierigkeit Anlass, dass der Einfluss weiter entfernter Massen auf die Energie nicht verschwindet [vergl. die Hypothese von *Sutherland* zur Vermeidung dieser Schwierigkeit Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 251]. Vergl. weiter *E. H. Amagat*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1135; 153 (1911), p. 851, *R. D. Kleeman*, Phil. Mag. (6) 19 (1910), p. 783; 20 (1910), p. 665, 905; 21 (1911), p. 83, 325, 535; 22 (1911), p. 355, 566; *A. Leduc*, Paris C. R. 153 (1911), p. 179 (vergl. Fussn. 512).

In verschiedenen dieser Arbeiten wird bei der Berechnung der inneren Arbeit bei Expansion eines Gases oder einer Flüssigkeit aus einem bestimmten Abstands-

Bei den Versuchen, die man gemacht hat, um für den fluiden Zustand ein Abstandsgesetz für die als *van der Waals'sche* oder *Boltzmann-van der Waals'sche* aufgefasste Molekularkräfte aufzustellen, hat man die Frage, ob, was für den fluiden Zustand abgeleitet wurde, auch für den festen Zustand (vergl. Nr. 74) passt, bis jetzt nur ausnahmsweise (vergl. Fussn. 539 und 823) gestellt.

e) Die Vorschläge zur Modifikation von  $a_w$  sind in der Hauptsache nur empirisch begründet. *Clausius*<sup>543)</sup> hat in Anschluss an allgemeine Überlegungen über Konglomeratenbildung als empirische Darstellung

$$a_w = a_c \left(1 + \frac{\beta_c}{v}\right)^{-2} \theta_c \text{ und für CO}_2 \theta_c = \frac{1}{T} \quad (81)$$

gewählt. *Sarrau*<sup>544)</sup> hat  $\theta_c = e^{-r/T}$  gesetzt und *van der Waals*, um eine weniger starke Zunahme von  $a_w$  bei niedriger Temperatur zu bekommen und zugleich das Gesetz der übereinstimmenden Zustände zum Ausdruck zu bringen (bei  $\beta_c = 0$ ),

$$\theta_c = e^{\frac{T_k - T}{T_k}}. \quad (82)$$

gesetz für die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte die Abstandsänderung je zweier aufeinander wirkender Kraftzentren gleich der Änderung der linearen Dimension bei gleichförmiger Volumenänderung angenommen und also von dem Einfluss der molekularen Bewegung abgesehen; dieses wird aber bei *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften, und besonders bei *Boltzmann'schen* Kräften nicht erlaubt sein.

543) *R. Clausius*. Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 337. Vergl. Fussn. 945 und 1010. Vergl. auch Fussn. 553. Diese Zustandsgleichung wurde zur Darstellung ihrer Isothermenbestimmungen angenommen von *J. P. Kuenen* [a], *H. C. Schamhardt*, Fussn. 324, *C. Dorsman*, ebenda (vergl. Fussn. 494). Für das Gebiet ihrer Messungen kann mittels derselben eine ziemlich gute Übereinstimmung erhalten werden, außerhalb derselben aber nicht (vergl. weiter die Prüfung *Berthelot's* [a]). Wie *Rein-ganum* [f] p. 1013 bemerkt, gibt Gl. (81)  $\partial^2 p / \partial T^2 < 0$  für jedes  $v$  (vergl. Nr. 42b), und  $a_R$  zugleich mit  $v$  abnehmend, aber kein Minimum (vergl. Nr. 45a).

Ein Vorläufer der *Clausius'schen* Modifikation ist die Zustandsgleichung von *Rankine*,  $pv = RT - \frac{a}{Tb}$ , siehe *Joule* und *Thomson*, London Phil. Trans. 144 (1854), p. 337, und die mit derselben in erster Annäherung übereinstimmenden von *Joule* und *Thomson* [London Phil. Trans. 152 (1862), p. 579]. Dieselbe gibt aber nicht den kritischen Punkt und nicht die Flüssigkeit. Vergl. auch die Ableitung einer nicht weiter geprüften Zustandsgleichung aus den Ergebnissen der *Joule-Kelvin'schen* Experimente (Nr. 90) und  $\gamma_{pA} = \text{konst.}$  (Nr. 54, 55, 56): *M. Planck*, [a] p. 132.

544) *E. Sarrau*. Paris C. R. 101 (1885), p. 941 u. s. w.; 110 (1890), p. 880. Von *Wroblewski*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1359, setzt dabei  $\beta_c = 0$ .

Später suchte *Clausius*<sup>545)</sup> eine bessere Annäherung zu erhalten, indem er setzte  $\theta_c = AT^{1-n} - BT$ , *Battelli*<sup>546)</sup> endlich  $\theta_c = mT^{-\mu} - nT^\nu$ . (83)

Was den Faktor  $\left(1 + \frac{\beta_c}{v}\right)^{-2}$  betrifft, wird angegeben, dass die Ausführung der Berechnungen<sup>547)</sup> für bestimmte Kraftgesetze vielmehr auf  $\left(1 - \frac{\beta}{v}\right)^{-2}$  führt<sup>548)</sup>. *Schiller*<sup>549)</sup> findet

$$a_w = a_0 \frac{1 + \mu p}{T \left(1 + \frac{\beta}{v}\right)^2} \quad (\text{bei } b_w = \gamma T) \quad (84)$$

geeignet, um die *E. Natanson'schen*<sup>550)</sup> Versuche über den *Joule-Kelvin-Effekt* (Nr. 90) wiederzugeben<sup>551)</sup>. Aus der eingehenden Prüfung *D. Berthelot's* [a], welche sich speziell auf die Linien  $pv = \text{minimum}$  bei  $T = \text{konst.}$ ,  $pv = RT$ <sup>552)</sup>, und die besonderen Linien für den *Joule-Kelvin-Effekt* (Nr. 90) bezieht, folgt aber, dass sämtliche Modifi-

545) *R. Clausius*, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279 und 692.

546) *A. Battelli*, Ann. chim. phys. (6) 25 (1892), p. 38 u.s.w. bis (7) 9 (1896), p. 409.

547) Vergl. auch *J. B. Goebel*, ZS. physik. Chem. 47 (1904), p. 471; 49 (1904), p. 129. Die Möglichkeit die Molekulanziehung auf gewisse den zusammentretenden Atomen zuzuschreibende Parameter zurückzuführen, vergl. *J. B. Goebel*, ZS. physik. Chem. 50 (1905), p. 238, würde die Annahme der Wesensgleichheit der *Boltzmann-van der Waals'schen* und *Boltzmann'schen* Kräfte (vergl. Nr. 31 und Fussn. 528) stützen. Diese Zurückführung fällt weiter ausserhalb des Rahmens dieses Art.

548) *O. Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 111 (1902), p. 524, findet aus seinen Rechnungen auf Grund der Füllung des Attraktionsraumes mit diskreten Molekülen  $a_w = K \left(1 - \sqrt[3]{\frac{bT^2}{4\sqrt{2}v^2}}\right)$ , mit einem der Prüfung an den Experimentalergebnissen für  $CS_2$  entnommenem  $K$ : für  $T > 273^\circ$ :  $\frac{A-B(T-273)^2}{T0,3}$ , für  $T < 273^\circ$ :  $\frac{A}{T0,3}$ .

Für die Behauptung von *Tumlirz*: die Stabilitätsbedingungen führen bei Annahme der *van der Waals'schen* Form für den Kohäsionsdruck auf einen Widerspruch mit der Gleichheit des Druckes in koexistenten Phasen, vergl. Fussn. 688.

549) *N. Schiller*, Ann. Phys. Chem. 40 (1890), p. 149.

550) *E. Natanson*, Ann. Phys. Chem. 31 (1887), p. 502.

551) *D. Berthelot*, Paris C. R. 130 (1900), p. 69 u. 713, kam empirisch auf

$a_w = \frac{a}{1 + 2l \frac{b}{v} + m \frac{b^2}{v^2}}$ . *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 685, setzte

$a_w = av^{1/3}$  (vergl. auch Fussn. 590).

552) *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 307, nennt diese Zustände *orthometrische*, und findet die Linie im  $p, T$ -Diagramm für Äthyläther gerade. Für die Linie  $(\partial^2 p / \partial v^2)T = 0$  vergl. *H. G. Schamhardt*, Diss. Amsterdam 1908, p. 62 u. f.

kationen für quantitative Darstellung des Sachverhaltes unbrauchbar sind<sup>553)</sup> <sup>554)</sup>.

f) Es sind nur noch wenig Berechnungen des Einflusses, den die Verteilung der Moleküle über den ihnen zugewiesenen Raum nach den in Nr. 46 angeführten Prinzipien auf das Attraktionsvirial hat, durchgeführt.

Wir erwähnen erst die Smoluchowski'schen<sup>555)</sup> Rechnungen über die *Schwarmbildung* (vergl. auch Nr. 50), bei denen die von den Prinzipien der statistischen Mechanik beherrschten zufälligen Unterschiede der Dichte in den Wirkungssphären der verschiedenen Moleküle bei Annahme *van der Waals'scher* Kräfte berücksichtigt werden. Er kommt zu der Form

$$a_w = a_0 \left[ 1 + \frac{b_{SM}}{\rho + \varepsilon \rho^2 + \xi \rho^3 - \gamma \rho^2 T^{-1}} \right], \quad (85)$$

wo  $b_{SM}$ ,  $\varepsilon$ ,  $\xi$ ,  $\gamma$  Konstanten sind.

Die explizite Ausführung der Berechnung des Attraktionsvirials (vergl. auch Fussn. 562) bei Berücksichtigung der Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der als *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte aufgefassten Attraktionskräfte nach Nr. 46 ist bis jetzt auf kleine Dichten beschränkt geblieben. Dieselben könnten an den Koeffizienten  $\mathfrak{B}$  der mittleren reduzierten empirischen Zustandsgleichung geprüft werden. *Reinganum*<sup>553)</sup> findet für kleine Dichten mit dem Kraftgesetz  $Kr^{-q}$  mit  $q > 4$  (vergl. d und Fussn. 532) das Attraktionsvirial  $\frac{a(T)}{v}$  [Gl. (78)] mit

$$a(T) = \frac{R b_R c_B (q-1)}{q-4} \left\{ 1 + \frac{q-4}{2q-5} \frac{c_B}{T} + \frac{(q-4) c_B^2}{21(3q-6) T^2} + \frac{(q-4) c_B^3}{3! (4q-7) T^3} + \dots \right\}. \quad (86)$$

*Ornstein*<sup>556)</sup> behandelt dieses Problem nach der *Gibbs'schen Methode*

553) Für Gl. (81) schon von *D. J. Korteweg*, Ann. Phys. Chem. 12 (1881), p. 135, nachgewiesen.

554) Eine auf Grund der Untersuchung von  $a_R$  (Nr. 45) aufgestellte Zustandsgleichung gibt *G. Vogel*, Fussn. 513.

555) *M. von Smoluchowski*, *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 626. *S. H. Burbury*, *Phil. Mag.* (6) 2 (1901), p. 403, deutete die Notwendigkeit, die *Schwarmbildung* zu berücksichtigen, an. Die Form von *Boltzmann* und *Mache* (Nr. 49b) ist formell eine Änderung von  $a_w$  bei ungeändertem  $Rw$ .

556) *L. S. Ornstein*, Diss. Leiden 1908, p. 73.

der statistischen Mechanik und kommt zu einem gleichen Resultat (vergl. Nr. 46c und 47c). Es wäre interessant zu wissen, in wie weit die Rechnungen von *Reinganum* über die Zustandsgleichung schwach komprimirter Gase (vergl. Nr. 44b) eine Stütze für die von ihm abgeleitete Temperaturfunktion geben. Vergl. weiter Nr. 47d.

Von *van der Waals*<sup>557)</sup> wird (vergl. Nr. 45b) der Einfluss der Konglomeratenbildung, dem er auch durch eine Modifikation von  $R_w$  (vergl. Nr. 47b), also eine *Scheinassoziation*, Rechnung trägt (Nr. 49), in  $a_w$  berücksichtigt, indem

$$a_w = a_{w0} \{1 - (1 - k_a) x\}^2 \quad (87)$$

gesetzt wird, wo  $k_a < 1$ , wahrscheinlich unweit von 0,5, und  $x$  die relative Zahl der als einfach gezählten Moleküle, die zu komplexen Molekülen zusammengetreten sind (vergl. Nr. 49c), vorstellt. Dies entspricht der Annahme, dass  $a_w$  durch Aneinanderlagerung der Moleküle vermindert wird, indem die zu einander gekehrten Teile der Moleküle nicht oder nur abgeschwächt nach aussen zur Wirkung kommen, z. B. dadurch, dass dieselben dem Auftreten von Haftprozessen (vergl. Nr. 31b) mit anderen Molekülen nicht zugänglich sind.

**49. Berücksichtigung der Bildung von Konglomeraten bei der Berechnung der Stossfunktion. Modifikation von  $R_w$ .** a) Wir kommen jetzt zu den Fällen (vergl. Nr. 47a und b), in denen das Boltzmannsche Verteilungsgesetz (Nr. 46a), wenn man die Rechnung durchführen könnte, lehren würde, dass bei dem Zusammentreffen zwei Moleküle relativ häufig einige Zeit nahezu geschlossene Bahnen um einander beschreiben, bzw. eines in der Nähe eines anderen verbleibt, sodass sie als ein Doppelmolekül (vergl. Nr. 35), oder dass verschiedene Moleküle während kurzer Zeit einander äusserst nahe sind, sodass sie als mehrfache Moleküle aufgefasst werden können. Es ist besonders Grund vorhanden, vorübergehende Konglomeratenbildung ins Auge zu fassen, wenn in dem mittleren zur Wirkung kommenden Attraktionspotential rund um ein Molekül, das im Allgemeinen aus verschiedenen Teilen bestehend aufgefasst werden kann (vergl. Nr. 31c), der

557) J. D. van der Waals, Fussn. 421. In [e] Okt. 1910 beweist derselbe, dass die Annahme eines Kohäsionsdruckes gleich  $\frac{a}{v^\mu}$  mit konstanten  $a$  und  $\mu$  nicht die richtige Form für  $a_{vR}$  (Nr. 45b) gibt.

den *Boltzmann*-*van der Waals*'schen Kräften zuzuschreibende Teil überwiegt. Man könnte diesen Fällen die *van der Waals*'sche Scheinassoziation zuordnen, während bei dem Überwiegen des zweiten Teiles des Anziehungspotentials, jenes der *Boltzmann*'schen Kräfte, von der zu den chemischen Wirkungen übergehenden (vergl. Nr. 47b) Assoziation<sup>558)</sup> zu sprechen wäre<sup>559)</sup>.

b) Man kann diese Doppel- oder mehrfachen Moleküle (vergl. a) als einem in Dissoziation begriffenen Stoff angehörend betrachten und die nach der Berechnung auf dieser Grundlage augenblicklich anwesende Zahl derselben bei der Angabe von  $R_w$  für den jetzt als Gemisch (vergl. Abschn. IVb) aufgefassten Stoff berücksichtigen<sup>560)</sup>. In dieser Weise kam *Natanson*<sup>561)</sup> zu der Gleichung

$$pv = RT \left( 1 - \frac{a_{\text{NAT}} T e^{\frac{m_{\text{NAT}}}{T}}}{v} + \frac{b_{\text{NAT}}}{Tv^2} \right) \quad (88)$$

für nicht sehr grosse Dichten. Für grössere wäre dieselbe durch sehr komplizierte Glieder zu ergänzen. Sie stimmt aber auch bei niedrigen Drucken nicht recht gut.

Zu der Form  $p = RT(v - b_{\text{BM}})^{-1} - A_{\text{BM}}(v - b_{\text{BM}})^{-2}$  gelangten bei kleinen Dichten *Boltzmann* und *Mache*<sup>562)</sup>, und zwar setzen sie mit Vernachlässigung der Quasiverkleinerung (Nr. 30b)  $b_{\text{BM}} = \text{konst.}$ ; die Gleichung gibt dann aber nicht nur keinen kritischen Punkt, sondern auch keine Flüssigkeit; um diese zu erhalten, muss dann die Bildung von Konglomeraten, welche auf höhere Potenzen von  $(v - b_{\text{BM}})^{-1}$  führen, angenommen werden<sup>563)</sup>.

558) Vergl. für diese Nr. 35c und Fussn. 351.

559) Weil aber jedenfalls die Quasiverkleinerung (Nr. 40) in Rechnung gezogen werden soll, so gehen *P. Bogdan*, ZS. physik. Chem. 57 (1907), p. 349, vergl. Fussn. 381, der jede Abweichung von der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  auf Rechnung der Assoziation schreibt, und *H. v. Jüptner*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 579, besonders 64 (1908), p. 709, der dasselbe für die Abweichung, welche  $K_4$  von  $\frac{8}{3}$  zeigt (Nr. 41a), tut [vergl. *J. J. van Laar*, Arch. Teyler (2) 11 (1908), p. 267, 276], zu weit, wenn sie aus jenen Abweichungen den zwingenden Schluss ziehen wollen, dass jede Flüssigkeit als polymerisiert angesehen werden soll (vergl. Nr. 35b).

560) Vergl. *Drucker*, Nr. 51a.

561) *L. Natanson*. Diss. Dorpat 1887; Ann. Phys. Chem. 33 (1888), p. 683.

562) *Boltzmann* und *Mache*. Cambridge Trans. Phil. Soc. 18 (1899), p. 91 = *Boltzmann* Wiss. Abh. 3, p. 654.

563) Von *G. Jäger*, Wien. Sitz.-Ber. 101 (1892), p. 925, vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 31, wird angenommen, dass der Flüssigkeitszustand einfach durch Encykl. d. math. Wissenschaft. V 1.

c) *Van der Waals*<sup>564)</sup> und *Swart*<sup>565)</sup> haben die als Dissoziationsproblem gefasste Bestimmung der Zahl von Komplexen von zwei Molekülen allgemeiner behandelt für den Fall, dass man die weiteren Kräfte zu einem Kohäsionsdruck zusammenfassen kann und die Moleküle harte (Nr. 30b) sind. Die gefundene Lösung ist für kleine Dichten wohl anwendbar.

In Ausführung der *van der Waals*'schen Anschauungen über die Scheinassoziation (vergl. Nr. 48f und 23) behandelt *van Rij*<sup>566)</sup> dasselbe Problem weiter. Merkwürdig ist, dass in Übereinstimmung mit *van der Waals*<sup>567)</sup> aus vorliegenden Bestimmungen der Grenzlinie und aus den *Amagat*'schen Isothermen für CO<sub>2</sub> Bildung von Konglomeraten aus mehr als zwei Molekülen zugleich gefunden wird.

Bei der weiteren Entwicklung der Zustandsgleichung auf Grund dieser Anschauungen, bei der  $a_w$  nach Gl. (87) und

$$R_w = R_{w0} \left\{ 1 - \frac{n-1}{n} x \right\} \quad (89)$$

angesetzt werden, und nach Nr. 69c eine Beziehung zwischen  $x$  (vergl. Nr. 48f) und  $v$  und  $T$  abgeleitet wird, findet *van der Waals*<sup>568)</sup>

Zusammenballen der Moleküle mittels *Boltzmann*'scher Kräfte entsteht, sodass die Zahl der komplexen Moleküle jedesmal mit  $pv_M = R_{JM}(1 + \alpha t)$  und die mittlere Geschwindigkeit  $u_J$  derselben mit  $M_J u_J^2 = Mu^2$  aus  $M$  und  $u$  im *Avogadro*'schen Zustand gefunden werden. Diese Vorstellung von übereinander rollenden, tropfenartigen [H. Mache, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 110 (1901), p. 176; 111 (1902), p. 382] Kugelhaufen von Hunderten Molekülen ist wohl zuerst von de Heen [Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 27 (1894), p. 885] ausgedacht. Anknüpfung an eine weiter ausgearbeitete Theorie besteht nicht. In Winkelmann's Handbuch der Physik III 2te Aufl., Leipzig 1906, p. 711, kommt Jäger durch Betrachtung der Änderung von  $R_w$  infolge von Komplexbildung und Einführung von  $b_w$  zur *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung. Für eine besondere Zustandsgleichung für Flüssigkeiten vergl. Fussn. 587.

564) *J. D. van der Waals* [b] p. 29.

565) *A. J. Swart*, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 120. Diss. Amsterdam 1890.

566) *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 85.

567) Siehe bei *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 82.

568) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910 p. 78. Vergl. weiter [e] Okt. 1910, p. 549, März, April 1911, p. 1310, 1458. Dabei wird vorläufig der Einfluss der Konglomeratenbildung auf  $b_w$  nicht mit in Betracht gezogen. *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1911, p. 367, verlegt dagegen jenen Einfluss in  $R_w$  und  $b_w$  und lässt  $\alpha_w$  ungeändert. Dabei nimmt er in der Umgegend des kritischen Punktes die Konglomerate als aus 2 bis 3 Molekülen bestehend an (vergl. Fussn. 569). Vergl. Fussn. 1043.

## 50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas. 793

(vergl. auch Fussn. 463) sogar die Zahl der zu einem Konglomerat zusammentretenden Moleküle grösser als sieben (vergl. Nr. 86a) <sup>569)</sup>.

50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas. a) Da bei der Annäherung an den kritischen Punkt Liquid-Gas die von den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) beherrschten Dichteunterschiede (Schwarmbildung Nr. 48f), der bis  $\infty$  ansteigenden Zusammendrückbarkeit der Substanz wegen, besonders hervortreten, ist zu erwarten, dass bei der Entwicklung der Zustandsgleichung für die Umgebung des kritischen Punktes nach jenen Prinzipien Glieder auftreten werden, die mit der grossen Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes zusammenhängen. Diese Glieder werden wahrscheinlich durch die Art der Abweichung der Zusammendrückbarkeit in dem kritischen Gebiet ( $\infty$  im kritischen Punkt und von diesem aus, soweit sie das realisirbare homogene Gebiet betrifft, allseitig schnell abfallend) für dasselbe eine besondere Bedeutung erlangen, während sie für benachbarte Gebiete nicht mehr in Betracht kommen. Während eine allmähliche Verschiebung oder Verzerrung, die sich durch das ganze Diagramm durchzieht, wie z. B. eine kontinuirliche Änderung von  $a_w$ ,  $b_w$  oder  $R_w$ , sich experimentell nicht besonders zeigen würde, werden die betreffenden Glieder in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes demgemäss zum Schluss führen können, dass die Eigenschaften in diesem Gebiet in beobachtbarer Weise abweichen von den Eigenschaften, die man durch Interpolation zwischen Zuständen, die um den kritischen herumliegen, aber weiter von ihm entfernt bleiben, erwarten sollte <sup>570)</sup>.

b) In der Tat scheint nach *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* <sup>571)</sup> aus den vorliegenden genauesten Messungen in der Nähe des kritischen

---

569) Es könnten diese aus mehreren Molekülen bestehenden Konglomerate, die vielleicht sperrige Struktur haben, den Übergang in den festen Aggregatzustand vorbereiten und schliesslich (vergl. Nr. 47b) bewirken, während die an bestimmte empfindliche Stellen (*Boltzmann* [b] Abschn. VI) gebundene, im Gegensatz zu der oben behandelten als chemisch zu betrachtende Assoziation (Nr. 35) dagegen in Konglomeratenbildung aus nur wenigen (z. B. zwei) Molekülen bestehen könnte.

570) Dieser Fall würde z. B. eintreten, wenn die betreffenden Glieder eine Form hätten wie

$$p_{st} = - \left\{ m_{10} (v - v_k) + m_{01} (T - T_k) \dots \dots \right\} e^{-n_{20} (v - v_k)^2 - n_{02} (T - T_k)^2}$$

571) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Leiden Comm. Nr. 104a (1908).

Punktes hervorzugehen, dass dieser Schluss von den Tatsachen bestätigt wird. Man hat dann zu unterscheiden zwischen der von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten (vergl. Fussn. 84) *Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes*<sup>572)</sup> und der Zustandsgleichung, die z.B. nach Nr. 36 aus Isothermenbestimmungen, die den kritischen Punkt umfassen, aber sich nicht zu dicht demselben nähern, abgeleitet wird, und die von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*<sup>571)</sup> die *spezielle ungestörte Zustandsgleichung* genannt wird. Der Unterschied zwischen diesen beiden ist dann die *Störungsfunktion in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes*<sup>573)</sup>.

Dass eine solche Störungsfunktion vermutlich existirt, wurde abgeleitet aus:

a. dem Unterschied der aus der empirischen Zustandsgleichung (Nr. 36) berechneten kritischen Daten und den experimentellen<sup>574)</sup>;

572) Es wird dabei vorausgesetzt, dass die einkomponentige Substanz in thermodynamischem Gleichgewicht ist und keinen andern äussern Kräften als dem äussern Druck unterliegt (vergl. Nr. 1a), sodass Einflüsse, wie die von Temperaturunterschieden, von kleinen Quantitäten Beimischung und besonders von nicht gleichgewichtsmässiger Verteilung derselben (vergl. Fussn. 239), von Gravitation [Gouy, Paris C. R. 115 (1892), p. 720, 116 (1893), p. 1289, J. P. Kuenen, Leiden Comm. Nr. 17 (1895), W. H. Keesom [a] p. 51, G. H. Fabius, Diss. Leiden 1908, p. 86, bei Anwesenheit einer geringen Quantität Beimischung Fussn. 728], von Kapillarität, von Adsorption der Gefäßwände, eliminiert oder berücksichtigt sind (vergl. van der Waals [e] Juni 1903, p. 106).

573) Von experimenteller Seite treten noch Störungen, die verursacht sein können durch Beimischungen, die chemisch eine eigene Existenz führen können, welche zu entfernen es aber nicht möglich gewesen ist, und welche immer in bestimmten Quantitäten auftreten, in die Störungsfunktion ein, so lange die Natur und die Quantität dieser Beimischungen nicht bekannt sind (vergl. weiter Leiden Comm. Nr. 104a, p. 5).

574) *H. Kamerlingh Onnes* und Frl. *T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907), p. 5, berechneten aus der speziellen empirischen reduzierten Zustandsgleichung für CO<sub>2</sub> (Fussn. 368) nach Gl. (10) für den kritischen Punkt in dieser ungestörten Zustandsgleichung:

$$t_{k, \text{un gest.}} = 1,010595, \quad v_{k, \text{un gest.}} = 1,0379, \quad p_{k, \text{un gest.}} = 1,06566.$$

Die beträchtliche Verschiebung des kritischen Punktes, welche man hier findet, wird von einer relativ geringen Neigungsveränderung der Isothermen in diesem Gebiete hervorgerufen.

Eine derartige Abweichung im Isotherendiagramm zeigte sich schon *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 74 (1901), p. 15, vergl. auch *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 330 und für die *Keesom'schen* CO<sub>2</sub>-Isothermen Leiden Comm. Nr. 104a (1908), p. 6. Es ist indessen die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass eine Störung, wie sie hier hervortritt, dadurch bedingt sein könnte, dass die empirische Zustands-

β. der Ungleichheit, welche die genauesten bis jetzt vorliegenden Messungen ergeben zwischen  $K_5$  und  $K_6$  (Nr. 41a), wenn  $K_5$  aus Isothermbestimmungen oberhalb  $T_k$ ,  $K_6$  aus der Dampfspannungskurve abgeleitet wird<sup>575)</sup>; während

γ) in den Dampfspannungskurven, und vielleicht auch in dem Sättigungsvolumen, für  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  einige  $\frac{1}{10}^\circ$  unter  $T_k$  Andeutungen einer Störung vorliegen<sup>576)</sup>.

Aus dem unter β gefundenen folgt, dass man mittels der Planck-schen Beziehung (Nr. 41a)

$$\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_{v_k, T_k} = \left[ \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} \right]_{T_k} \quad (90)$$

ein anderes  $v_k$  ableitet als mittels des Gesetzes der geraden Mittellinie aus den Volumina der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes gefunden wird. Wir werden das erstere<sup>577)</sup>  $v_{ks}$ , das letztere  $v_{kd}$  nennen,

gleichung mit der beschränkten Zahl Virialkoeffizienten von Nr. 36 nicht im Stande sei, den von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes zu folgen.

575) Aus den Messungen für  $\text{CO}_2$  von *Amagat* folgt:  $K_{5d} = 7,3$ ,  $K_6 = 6,5$  [W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 9], aus denen von *Keesom* [a]:  $K_{5d} = 7,12$ ,  $K_6 = 6,71$  (Leiden Comm. Nr. 104a, p. 7). Einen gleichartigen Unterschied fanden Brinkman, Diss. Amsterdam 1904, für  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , und Mills, J. phys. chem. 8 (1904), p. 594, 635, vergl. 9 (1905), p. 402, für Äthyläther (Messungen von *Ramsay* und *Young*), Isopentan und normales Pentan (*Young*). Es liegt hier jedenfalls ein Verhalten vor, das auf eine Störung in der Zustandsgleichung, sie möge den in α erwähnten Dichteunterschieden zuzuschreiben sein oder nicht, hinweist. Vergl. auch Fussn. 577. Die Messungen an Argon, C. A. Crommelin, Leiden Comm. Nr. 118a (1910), p. 6, scheinen anzudeuten, dass für diesen Stoff der Unterschied zwischen  $K_{5d}$  und  $K_6$  kleiner ist.

576) Siehe weiter Leiden Comm. Nr. 104a. Aus der Vergleichung der Messungen von *Keesom* mit denen von Kamerlingh Onnes und Fabius an  $\text{CO}_2$  würde z. B. eine Krümmung des Cailletet- und Mathias'schen Durchmessers (Nr. 85) in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes hervorgehen (vergl. die eben zitierte Arbeit, p. 10). Dieses findet eine weitere experimentelle Bestätigung durch die Beobachtungen an  $\text{SO}_2$  von E. Cardoso, Paris C. R. 153 (1911), p. 257. Dagegen ist hervorzuheben, dass aus den sehr sorgfältigen Messungen von *Young* an Isopentan eine Störung, wie unter γ erwähnt (vergl. aber Fussn. 575), nicht hervorgeht.

577) Dieses wurde von *Keesom* [a] als kritisches Reduktionsvolumen (vergl. Nr. 38b) der Vergleichung von binären Gemischen mit einem einkomponentigen Stoff nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände zu Grunde gelegt, um dadurch den Einfluss der durch β angezeigten Störung, die bei Gemischen im Faltenpunkt, also in einem nur ausnahmsweise (Nr. 67b) mit dem kritischen Punkt des einkomponentigen Stoffes korrespondierenden Zustande zu erwarten ist, zu elimi-

und dementsprechend z. B.  $K_{5s} = K_6$  und  $K_{5d}$ ,  $K_{4s}$  und  $K_{4d}$  (vergl. Fussn. 453) unterscheiden.

Wie für  $K_{4d}$  und  $K_6$  (Nr. 41a und b) für verschiedene Stoffe verschiedene Werte gefunden werden, so wird auch die Störungsfunktion für verschiedene Stoffe verschieden sein<sup>575)</sup>, und dürfte diese sowie auch die verschiedenen Werte von  $T_{\text{OMEY}}$  und  $v_{\text{OMEY}}$  (vergl. Nr. 38a und Fussn. 386) in Beziehung stehen zu den entsprechenden Werten von  $f_{\text{wk}}$  (Nr. 83, 84).

c) Eine in der Nähe des kritischen Punktes auftretende Erscheinung ist die zuerst von *Avenarius*<sup>578)</sup> erwähnte *kritische Opaleszenz*. Von den vorliegenden Erklärungsversuchen für die dadurch angezeigten Dichteunterschiede von *Konowalow*<sup>579)</sup> (Kondensation um Kerne, vergl. Fussn. 937), *Donnan*<sup>580)</sup> (Bildung von kleinen Flüssigkeitstropfen, weil diese noch eine positive Oberflächenspannung haben sollten bei

---

niren. Dabei wurde angenommen, dass für den einkomponentigen Stoff die Störung in  $p_k$  und  $T_k$  in erster Annäherung zu vernachlässigen sei. Die weitere Untersuchung der Störungsfunktion soll hierüber näheres lehren.

578) *M. Avenarius*, Ann. Phys. Chem. 151 (1874), p. 306. Vergl. weiter für einkomponentige Stoffe: *A. Nadeschdin*, Exner's Repertorium 23 (1887), p. 633; *M. Altschul*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 579; *K. v. Wesendonck*, Naturw. Rundschau 9 (1894), p. 209, 22 (1907), p. 145, ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 262; *W. Ramsay*, ZS. physik. Chem. 14 (1894), p. 486; *P. Villard*, Ann. chim. phys. (7) 10 (1897), p. 408; *W. H. Keesom* [a] p. 51; *M. W. Travers* und *F. L. Usher*, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 247; *S. Young*, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 262; *H. Kamerlingh Onnes* und *G. H. Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907); *F. B. Young*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 793; *E. Cardoso*, J. chim. phys. 9 (1911), p. 769. Die von *Bradley*, *Browne* und *Hale*, Phys. Rev. 19 (1904), p. 258, 26 (1908), p. 470, studierte Erscheinung wird wohl Temperaturunterschieden zuzuschreiben sein, die durch Dichteschwingungen hervorgerufen werden.

579) *D. Konowalow*, Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 360. Diese Arbeit betrifft zwar die Opaleszenz in Flüssigkeitsgemischen nahe am kritischen Trennungspunkt (Nr. 68a), zu bemerken ist aber, dass das Verhalten hier, sowie beim Faltenpunkt der Gas-Liquid-Falte (Nr. 67) für binäre Gemische, dasselbe ist als bei einkomponentigen Stoffen beim kritischen Punkt Gas-Liquid. Vergl. hierüber, sowie auch über ternäre Gemische, weiter *S. v. Wroblewski*, Ann. Phys. Chem. 26 (1885), p. 144; *J. P. Kuenen* [a] p. 375, Diss. Leiden 1892, p. 21; *W. H. Keesom* [a] p. 57; *F. Guthrie*, Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 30, 497, 504; *V. Rothmund*, ZS. physik. Chem. 26 (1898), p. 433; 63 (1908), p. 54, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (*Bredig's Handbuch der angewandten physikalischen Chemie* Bd. 7) Leipzig 1907, p. 76; *J. Friedländer*, ZS. physik. Chem. 38 (1901), p. 385; *W. Ostwald* [c] p. 684; *F. A. H. Schreinemakers*, ZS. physik. Chem. 29 (1890), p. 585; *J. Timmermans*, ZS. physik. Chem. 58 (1907), p. 129, Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1910; *W. v. Lepkowski*, ZS. physik. Chem. 75 (1910), p. 608.

580) *F. G. Donnan*, Chem. News 90 (1904), p. 139. Vergl. Fussn. 582.

Temperaturen, bei denen grössere Tropfen nicht mehr stabil sind), und von Smoluchowski<sup>581)</sup> [durch die Wärmebewegung bedingte, von den Boltzmann-Gibbs'schen Prinzipien (Nr. 46) beherrschte Dichteunterschiede, vergl. a], wird der letzte durch die spektrophotometrischen Messungen von Kamerlingh Onnes und Keesom<sup>582)</sup> als wahrscheinlich richtig hervorgehoben<sup>583)</sup>.

d) Es bleibt noch übrig, wenn möglich aus der Annahme der Smoluchowski'schen Dichteunterschiede (c), welche durch die grosse Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes (a) besonders in den Vordergrund treten, eine Störungsfunktion abzuleiten und zu untersuchen, ob die in b  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , erwähnten Abweichungen dieser Störungsfunktion unterzubringen und so mit der in c behandelten Opaleszenz in Zusammenhang zu bringen sind<sup>584)</sup>.

581) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205. Einen ersten Versuch zur kinetischen Erklärung der kritischen Opaleszenz gab Küster, Lehrbuch der physik. Chemie, p. 1907 (zitiert nach F. B. Young, Fussn. 578).

582) H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 104b (1908). Die Intensität des zerstreuten Lichtes wird (mit Ausnahme eines unmittelbar an  $T_k$  heranliegenden Gebietes) mit  $T - T_k$  annähernd umgekehrt proportional gefunden (vergl. auch die Messungen von F. B. Young, Fussn. 578); es folgt hieraus die mittlere Dichteabweichung annähernd umgekehrt proportional  $(T - T_k)^{1/2}$ , was mit der Smoluchowski'schen Annahme stimmt. Dieselbe Beziehung prüfte Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 848, für Flüssigkeitsgemische in der Nähe des kritischen Trennungspunktes. Ebenfalls fanden Kamerlingh Onnes und Keesom bei einer vorläufigen Messung des Absolutwertes der Intensität des zerstreuten Lichtes, wenigstens der Grössenordnung nach, Übereinstimmung. Dazu wurde die absolute Intensität des zerstreuten Lichtes auf Grund jener Annahme abgeleitet von W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 104b (1908), p. 27 Fussn. 1, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591 [dabei wurde der in letzter Arbeit p. 598 Fussn. 2 erörterten neuen Berechnung die Perrin'sche Zahl  $N = 7,05 \cdot 10^{28}$ , Physik. ZS. 11 (1910), p. 461, zu Grunde gelegt, vergl. die neuere von Perrin gegebene Zahl Fussn. 173]. Eine andere Ableitung gab A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 1275. Es ist als wahrscheinlich zu betrachten, dass die Donnan'schen Tröpfchen sich auf denselben Grund wie die Smoluchowski'schen Dichteunterschiede zurückführen lassen, und dass daher die Ausarbeitung der Donnan'schen Hypothese zu denselben quantitativen Verhältnissen führen sollte [vergl. V. Rothmund, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 54; K. v. Wesendonck, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 483].

583) Es dürfte diese Erscheinung, deren weitere experimentelle und theoretische Untersuchung erwünscht ist, vergl. W. H. Keesom, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591, eine sehr anschauliche Befestigung der Ansichten über die molekulare Bewegung (vergl. Fussn. 173) darstellen.

584) Auf Grund dieser Dichteunterschiede reiht Wo. Ostwald<sup>582)</sup> die einkomponentigen Stoffe in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas in der Klasse der Isodispersoide ein.

Nach K. v. Wesendonck, Fussn. 578 und 582, soll der Übergang vom heterogenen zum homogenen Gleichgewicht, wenn bei konstanter kritischer Dichte die

**51. Andre Formen der Zustandsgleichung.** a) Die vorigen Nummern haben uns für die Zustandsgleichung schon auf Beispiele einer Reihe, von der nur einige Glieder berücksichtigt werden, geführt (vergl. Nr. 40b, 46c, 47c, 48f, 49b). Zu dieser Form, und sich am nächsten an *Natanson* (vergl. Nr. 49b) anschliessend, gehört die von *Drucker*<sup>585)</sup> gegebene Gleichung, die als eine Entwicklung von  $pv/RT$  in eine Reihe nach  $v^{-1}$  (vergl. Nr. 36) aufgefasst werden kann.

b) *Sutherland*<sup>586)</sup> lässt den Gedanken, dass eine einzelne Gleichung den Flüssigkeits- und den Gaszustand umfassen soll (vergl. Nr. 23), fallen und gibt für die Bezirke  $v > v_k$ ,  $v$  angenähert  $= v_k$ ,  $v < v_k$ , eine *suprakritische*, *circumkritische* und *infrakritische* Gleichung, erstens für elementare, zweitens für mehr komplizirte Stoffe, dann für Äthylen noch wieder eine Intermediärform an. Es ist ganz gut denkbar, dass in einem Gebiete Funktionen praktisch Null werden, die in einem anderen Gebiete die Eigenschaften beherrschen (vergl. Nr. 47b), oder dass, auch bei Identität des Mechanismus, die z. B. durch dieselben Differentialgleichungen ausgedrückt wäre, in verschiedenen Gebieten die Integrale durch verschiedene Funktionen dargestellt werden<sup>587)</sup>. Solche Gleichungen müssen dann an den Grenzen kontinuirlich sich anschliessen lassen, da sie sonst zu Resultaten führen, die schon qualitativ unrichtig sind. Die Gleichungen von *Sutherland* genügen dieser Forderung nicht; dieselben bieten also nur die Möglichkeit eines empirischen Anschlusses, wenn man sich mit den Rechnungen innerhalb eines bestimmten Gebietes hält, und stehen in dieser Beziehung schon in der Darstellung von  $p$  hinter den empirischen von Nr. 36 zurück<sup>588)</sup>.

Was hier von den *Sutherland*'schen Gleichungen gesagt ist, dürfte von den empirischen Änderungen, so z. B. von  $a_w$  (Nr. 48e), im Allgemeinen behauptet werden. Wenn nur richtige Darstellung, aber über das

kritische Temperatur überschritten wird, nicht schroff, sondern kontinuirlich stattfinden. In der Tat könnten die die Opaleszenz hervorruenden Dichteunterschiede hierzu führen. Jedenfalls ist aber der diesen Übergang darstellende *Wesendonck*'sche *Nebelzustand* auf ein Temperaturintervall, das nach *Kamerlingh Onnes* und *Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907), p. 18, kleiner als 0,002 Grad ist, beschränkt.

585) *K. Drucker*, ZS. physik. Chem. 68 (1909), p. 616.

586) *W. Sutherland*, Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 211.

587) Auch *G. Jäger* leitet, siehe *Winkelmann*'s Handbuch der Physik III 2te Aufl. Leipzig 1906, p. 716, für den Flüssigkeitszustand eine besondere Gleichung ab (vergl. Fussn. 563). Vergl. *G. Tammann*, Fussn. 420, für das Gebiet hoher Drucke.

588) So auch die von *A. Keindorf*, Die Zustandsgleichung der Dämpfe, Flüssigkeiten und Gase, Leipzig 1906.

ganze Gebiet der Beobachtungen, verlangt wird, möchten die andren Gleichungen, welche vorgeschlagen sind, alle zurückstehen hinter den mittleren empirischen Gleichungen von Nr. 36, die auch den *van der Waals'schen* Grundgedanken der Identität des flüssigen und gasförmigen Zustandes (Nr. 23) und das Gesetz der korrespondirenden Zustände zum Ausdruck bringen, und deren quantitative Richtigkeit so weit reicht wie letzteres Gesetz selbst<sup>589)</sup><sup>590)</sup>. Die erwähnten Gleichungen von Nr. 36 sind aber anderseits, wo es auf Verständnis der Zustandsgleichung ankommt, jeder Gleichung unterlegen, welche, sie möge denn quantitativ unrichtig sein, aus bestimmten, wenn auch (Nr. 5a) mit weitgehender Vereinfachung der Wirklichkeit gewählten Voraussetzungen strenge abgeleitet ist<sup>591)</sup>.

52. Weitere Probleme der Kinetik der Gase mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung. Die öfters grossen Abweichungen, welche zwischen streng abgeleiteten Gleichungen (vergl. Nr. 51b Schluss) und den die Beobachtungen zusammenfassenden empirischen Gleichungen bestehen bleiben, werden unablässig dazu auffordern, neue scharf formulirte Voraussetzungen auszudenken, welche geeignet sind, zu theoretischen Gleichungen zu führen, die in besserer Übereinstimmung mit den empirischen sind als die jetzigen. Man wird bei der Behandlung derselben, das Beispiel von *van*

589) Eine Formel [*Amagat*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 353], welche die Eigenchaften der Kohlensäure innerhalb des Gebietes der Versuche von *Amagat* darstellt, enthält 10 Konstanten, ist aber der Form nach für Rechnungen weniger leicht zu handhaben als die von Nr. 36.

590) Erwähnt seien noch die Gleichungen von *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 703, Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 51, welche letztere als nicht genügend von *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 10, erwiesen ist [vergl. *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 222 u. f.]. Vergl. auch *Thorkell Thorkelsson*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 633. Weiter *Berthelot* Paris C. R. 130 (1900), p. 118 mit  $b_w = b_{wk} [1 + 0,3 (t - 1)]$  und p. 565 mit  $b_w = b_{wk} \cdot e^{0,475(t-1) + 0,300(t-1)^2}$  für das Flüssigkeitsgebiet bis  $p = 20$  pk.

Vergl. *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 55 (1900), und später allgemeiner, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 650, für die Nähe des kritischen Punktes.

Siehe auch *Walter*, die Durchdringlichkeit zweier Moleküle, Ann. Phys. Chem. 16 (1882), p. 500. *Ch. Antoine*, Paris C. R. 110 (1890), p. 632, 112 (1891), p. 284. *Brillouin*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 113. *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 310. Für das assozierte Wasser noch *Starkweather*, Sill. J. (4) 7 (1899), p. 129.

Für *Weinstein* sei auf dessen Lehrbuch, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901—1908, verwiesen.

591) Vergl. *Boltzmann's* Bemerkungen über die Notwendigkeit, die Rechnungen auf Grund bestimmter Vorstellungen exakt durchzuführen, *Boltzmann* [b] p. 4.

der *Waals* befolgend, der einmal die Quasiverkleinerung, ein anderes Mal die Scheinassoziation, ein anderes Mal die Kompressibilität des Moleküls für sich behandelt, jedesmal wohl nur einen Umstand in Rechnung ziehen. Verschiedene derartige Probleme gehen aus der Darstellung der vorigen Nummern naturgemäß hervor und wurden teilweise schon ausdrücklich angedeutet.

Als eine Aufgabe, die in dieser Hinsicht zunächst in Betracht kommen dürfte, wäre die theoretische Behandlung der zweiten Annäherung in der Zustandsgleichung mittels der *Boltzmann-Gibbs'schen Prinzipien* (Nr. 46) für harte kugelförmige Moleküle und *Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte*, welche Behandlung zur Kenntnis des dritten Virialkoeffizienten nach diesen Voraussetzungen führen würde (vergl. Nr. 47d, besonders Fussn. 535, Nr. 48f), hervorzuheben. Es können dann die Messungen bei nicht zu kleiner Dichte (für  $\text{CO}_2$  z. B. bei etwa 4—20 Atm und gewöhnlicher Temperatur, vergl. Nr. 45c und Nr. 44b) zur Prüfung der Voraussetzungen herangezogen werden<sup>592)</sup>.

Auf demselben Gebiet wäre noch bei der ersten Annäherung die Beziehung zur inneren Reibung auf derselben Grundlage durchzumustern, weiter der Einfluss einer ellipsoidischen Form der Moleküle, sowie der eines verschiedenen Verhaltens der Potentialhalbwartsstrecken (Nr. 34d) mit der Temperatur nachzuspüren.

Andrerseits wäre es erwünscht, die Theorie der *van der Waals'schen Grössen*  $a_w$  (Nr. 48c) und  $b_w$  (Fussn. 337, Nr. 43) sowie  $R_w$  (Nr. 49) auf Grund der elektrischen Theorie (Nr. 32) mit Berücksichtigung der Konglomeratenbildung weiter auszuführen und mit dem Experiment zu vergleichen<sup>593)</sup>.

Schliesslich dürfte der Einfluss der Temperatur auf die Energie von Vibratorbewegungen, welche die Kompressibilität der Moleküle entsprechend den verschiedenen inneren Freiheitsgraden derselben zur Folge haben, in Betracht gezogen und durch Deviationsfunktionen in Anschluss an die Theorie der spezifischen Wärme (Nr. 57) zum Ausdruck gebracht werden.

---

592) Es bekommen dadurch Experimente in diesem Gebiet, die nach Nr. 36 Tafel I nur spärlich vorliegen, eine erhöhte Bedeutung.

593) Die Berechnung des besondren Einflusses der Schwarmbildung, die vielleicht zu der Störungsfunktion in der Nähe des kritischen Punktes führen könnte (Nr. 50d), erscheint schon als ein nach den *Boltzmann-Gibbs'schen Prinzipien* (Nr. 46) zu behandelndes Korrektionsproblem der ungestörten Zustandsgleichung.

Natürlich wird man hierbei wünschen, von der Zustandsgleichung der einatomigen Stoffe als einfachstem Fall ausgehend (für Helium könnte aber nach Fussn. 517 bei ganz tiefen Temperaturen der Einfluss der Stossdauer Komplikationen bedingen), die komplizirteren Zustandsgleichungen aufzubauen.

Erst wenn derartiges vorliegt, scheint es, dass man an eine rationnelle Anordnung der Stoffe bezüglich ihres Verhaltens zum Korrespondenzgesetz (vergl. Nr. 34d und Nr. 38) in Verbindung mit den Eigenschaften hinsichtlich Bau und Wirkung der Moleküle (vergl. Nr. 31) denken könnte.

### III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

#### a) Formelles.

53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Grössen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung. a) Um die Werte von  $S$ ,  $U$ ,  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ ,  $\mathfrak{F}_{pT}$  und irgend einer weiteren kalorischen Grösse mit Hülfe der Formeln der allgemeinen Thermodynamik, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16, angeben zu können, genügt, wenn man die *van der Waals'sche* Auffassung der Kontinuität längs einer Isotherme zu Grunde legt<sup>594)</sup>, die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung einerseits und einer jener Funktionen  $S$ ,  $U$ ,  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ ,  $\mathfrak{F}_{pT}$  in einem Zustand für jede Temperatur, also entlang einer das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet durchlaufenden Linie in einem Zustandsdiagramm, z. B. auf der  $p$ ,  $V$ ,  $T$ -Fläche, anderseits. Der Einfachheit der Darstellung halber denken wir  $U$  entlang einer isometrischen Linie  $V = V_0$  gegeben. Für das ganze Fluidgebiet gilt dann ( $T_0$  ein bestimmter Wert von  $T$ ):

$$U_{TV_0} = U_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \gamma_{V_0} dT, \quad U = U_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV, \quad (91)$$

---

594) Wenn man diese Annahme nicht macht, so kompliziert sich die Sache. Es genügt aber dann, wenn man ausser der kalorischen Grundgleichung (Nr. 3) für eine das ganze Temperaturgebiet im homogenen stabilen Gebiet durchlaufende Linie, unabhängig von der thermischen Zustandsgleichung noch die Gleichung der beiden Zweige der Grenzlinie, oder die Energie für eine um den kritischen Punkt im homogenen stabilen Gebiet bis zu den in Betracht kommenden Temperaturen herumgehende Linie (bzw. für jede solche Temperatur den Energieunterschied von je einem Punkt des flüssigen und des gasförmigen Zustandes), kennt.