

## 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\_0372

**LOG Titel:** a) Die Hauptzustandsgleichung von van der Waals, Historisches und Allgemeines.

**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 these 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 Berührungsebene (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 doppelpointigen 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 ausdehnbaren 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 Berührungsebene 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. 35). Für assoziierte Stoffe vergl. Nr. 35c. 135) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 64.

136) Siehe Enc. V 3, Art. *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 Entwicklungsdruck 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<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, CH<sub>4</sub> (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>141)</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 konstruieren, 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. 23 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).

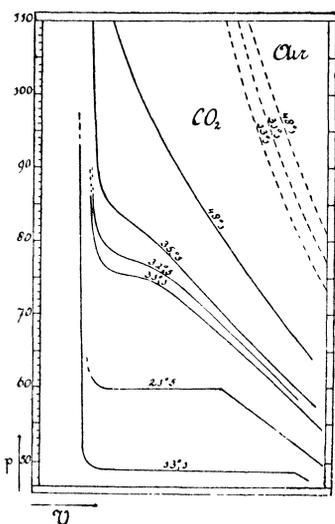


Fig. 13.

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 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. *fg*, 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 aequilibrirten Phasen Flüssigkeit und Dampf bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, die im Verhältnis *gs* zu *fs* (Nr. 8d) auf die beiden Phasen verteilt ist <sup>151)</sup>; der einzelne Punkt stellt

<sup>150)</sup> 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 *Kuener* [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).

<sup>151)</sup> Vergl. Nr. 7a. Zu bemerken ist, dass diese Phasen nicht in unmittelbarer Berührung koexistiren können, sondern nur vermittelt der Mitwirkung der (unendlich vielen) Schichten in nicht homogen aequilibrirten Phasen der Kapillarschicht,

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

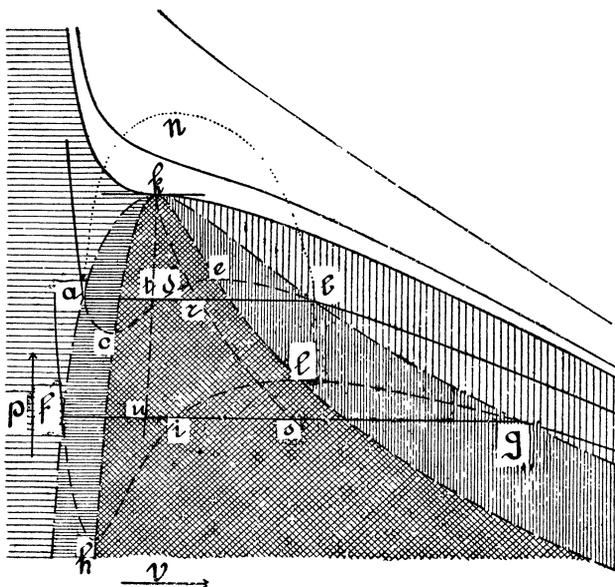


Fig. 14.

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.

152) Vergl. Nr. 8d. Die *Isopsychren* [*Mathias*, J. de phys. (3) 9 (1900), p. 479, nennt dieselben *Linien konstanten Titors*] 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*  $ktu$  vereinen die Punkte  $t, u$ , mit konstantem Verhältnis der Volumina der koexistierenden Phasen [*Amagat*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 288]. Die in Fig. 14 gezeichneten  $krs$  und  $ktu$  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  $krs$  oder  $ktu$  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 Inflexionspunkte der Isopsychren diskutiert werden.

Die Linien  $gk$  und  $fk$ , zu welchen <sup>153</sup>) die bei einer Temperatur koexistierenden Zustände  $f, g$  und  $a, b$  sich bei verschiedenen Temperaturen jenseits an einander schliessen, sind der Flüssigkeits- und der Dampfzweig der *Grenzzlinie* <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* definieren 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 angedeutet 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 *kondensieren* zu können (vergl. Nr. 20).

c) In Fig. 14 sind zu dem *Andrews'schen* Diagramm noch die von *J. Thomson* [a] gezogenen gestrichelten Linien  $acdeb$  und  $fhilg$  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 Grenzzlinie verlaufenden Kurve  $anb$  in dem einen oder andern Sinn durchläuft, so wird ein Flüssigkeitszustand  $a$  durch eine Reihe von Zuständen hindurch, welche mit der

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

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

<sup>155</sup>) 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. Pellat*, 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. Kuenen* [c] p. 53, 54. Vergl. weiter Nr. 24 und 50.

<sup>156</sup>) Von *Mendelejeff* [siehe z. B. Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 618] *absolute Siedetemperatur* genannt.

Temperatur sich kontinuierlich deformierenden Isothermen oder Isothermentellen angehören, in einen Gaszustand  $b$  kontinuierlich übergeführt 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 kontinuierliche Folge von mit der Natur des Stoffes verträglichen Gleichgewichtszuständen, durch welche hindurch die Flüssigkeit bei gleich bleibender Temperatur in Gas übergeführt 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 Flüssigkeitszustand andererseits 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 kontinuierlichen 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 kontinuierliche 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

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

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°C erhitzen konnte. Dieser Siedeverzug kann bei isothermischer Druckverminderung 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:  $^{\circ}1_{82} T_k$ ). 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 Dampfes*.

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

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

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  $\alpha_w$  und  $b_w$ , die zunächst konstant gesetzt

*suis*, 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 *komprimierten 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*, l. 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 herühren, 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 Drucke 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 Rÿj*, *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 Mensbrugge*, *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:  $(v - \psi)(p + K_w) = c(1 + at)$ , insofern dieselbe beabsichtigt auch Flüssigkeitszustände darzustellen, und das „*Volumen der Atome*“  $\psi$  und den „*inneren Druck*“ (vergl. Fussn. 178 und Nr. 45a)  $K_w$  berücksichtigt. Dieselbe ist aber nicht kinetisch abgeleitet und da  $K_w$  nicht analytisch dargestellt ist, kann aus dieser Gleichung der kritische Zustand [vergl. Gl. (9)] nicht deduziert 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  $p(v + \beta) = C\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)$ . 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. 41 (1910), p. 464, gezeigt wurde] in grossen Zügen in vergrössertem Maassstabe sichtbar gemacht. *Perrin* fand, Paris C. R. 152 (1911), p. 1380, aus der Untersuchung derselben  $N = 6,85 \cdot 10^{23}$ . Die Zahl der in  $1 \text{ cm}^3$  im theoretischen Normalzustand <sup>23</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 57f).

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  $\frac{2}{3}$  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  $\frac{2}{3}$  der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der Temperatur  $T$ . Mit  $N$  nach *Perrin* <sup>173</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 *Kelvinskala* (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.  $a_{w\ominus}$ ,  $b_{w\ominus}$  und  $R_{w\ominus}$  (vergl. Fussn. 23):

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

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>

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

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 1911]. 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 Tammann [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. Stiertsema, 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, zitirt 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

<sup>180</sup>) 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.

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

Gebiet mit Hilfe der Hauptzustandsgleichung deduzieren, 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  $\text{CO}_2$  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 Hilfe 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. 201.

185) Im Falle des Äthylens fand *Kuenen* [c] p. 81, dass  $a_w$  und  $b_w$ , die die Isotherme bei  $20^\circ\text{C}$  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 besonders 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 assoziierten 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 Ermittlung 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  $-105,4$  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  $-104$  C) und erreichten bei Verdampfung desselben im Luftleeren Temperaturen unter (vergl. Nr. 16b) der kritischen von  $O_2$  ( $-119$  C), sodann auch von  $N_2$  ( $-146$  C), sodass es endlich gelang, diese Gase und die Luft (sowie  $CH_4$ , 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 übergossen, zu wissenschaftlichen Untersuchungen zwischen  $-164$  C und  $-217$  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 evakuirten 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. 812. Diese gehören zu den ersten in der Beobachtungsreihe, durch welche *Amagat* (besonders [a]) die Versuche *Regnault's* <sup>146</sup>) und *Natterer's* <sup>146</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 kontinuierlichen 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  $-23$  C bis  $-200$  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 Hilfe 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 Hilfe 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 dieselben 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; extrapolierend 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, andererseits von *G. Claude* bei Anwendung von Entspannung mit äusserer Arbeitsleistung angebahnte Industrie der Trennung der Luft in ihre Bestandteile mit Hilfe 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. 34; cf. *Travers, Senter* und *Jaquero*d, 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 kontinuierlichen 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 erfordernten 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  $1,7\text{ K}$  <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 Hilfe der in *c* erwähnten Bäder von flüssigem Wasserstoff bis  $-259^\circ\text{C}$  hinab. Als die Arbeit bis  $-217^\circ\text{C}$  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  $T_k = 5^\circ\text{K}$  und  $p_k = 5$  bis  $7\text{ Atm}$ , und konstruirte 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  $60\text{ Atm}$  komprimirt, 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 kontinuierlichen 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 [ $2,75\text{ Atm}$ , *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 112 (1909); nach einer neueren Bestimmung  $2,26\text{ Atm}$ , *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  $1\text{ Atm}$  wäre dann dieser aufgetreten.

4° K bis ungefähr 1°,5 K [*Kamerlingh Onnes* <sup>1009</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 Anspruch: „Stoff wird wohl immer Anziehung zeigen müssen.“

219) Nur noch teilweise publizirt. *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

---

<sup>220</sup>) 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) zusammengefasst 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  $\beta_r \nu T^{-1}$  (Nr. 74c) für Stoffe mit verschiedenen  $\nu$  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

---

<sup>221)</sup> 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 Experimentieren 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 grösstem Wert ist <sup>224)</sup> <sup>225)</sup>.

Dies alles lässt die nach Nr. 20 mit Hilfe der Zustandsgleichung erschlossenen tiefen Temperaturen nun wieder als ein mächtiges Hilfsmittel 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 Gerüsts 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  $p_k = 2,26$  Atm <sup>217)</sup>, 3000 Atm entspricht also 97000 Atm bei CO<sub>2</sub>; für H<sub>2</sub>  $T_k = 32^\circ$  K,  $200^\circ$  C entspricht also  $4000^\circ$  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 konstruirten  $p, V, T$ -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. 87*d* 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. 48*e* und Nr. 64*c* und besondere Punkte in Nr. 76*b* und Fussn. 706.

d) Die Grössen  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , welche bei dem tieferen Studium der Zustandsgleichung (vergl. Abschn. II*b* und II*d*) als Funktionen von  $v$  und  $T$  aufgefasst werden, kann man dabei in zweierlei Weise behandeln. Man kann entweder von der denselben in Nr. 18*c* 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  $v^2 \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} = - \left( \frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T$  (Nr. 45*a*),  $b_w$  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. 83.

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-kontinuierliche 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) modifiziert, der Charakter der kontinuierlichen Reihe isothermischer Gleichgewichtszustände bleibt aber bestehen, wenn nur die Zahl der Konglomerate (vergl. Nr. 49) bei derselben Temperatur eine kontinuierliche 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 Zeitdauer 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 gearbeitet. (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>):

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

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

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

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

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*'s, 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. Kuenen* [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>25</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  $a_{waa}$ , . . .  $b_{wbb}$  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. 30b) 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 *Partialdrucke*,  $p_x$  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:  $x v_a T_p + (1-x) v_b T_p - v_x T_p$  (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  $2b^{1/2}_{w\ominus ab} = b^{1/2}_{w\ominus aa} + b^{1/2}_{w\ominus bb}$ . Für qualitative Rechnungen wurde manchmal  $2b_{w\ominus ab} = b_{w\ominus aa} + b_{w\ominus bb}$ , daher  $b_{w\ominus x} = b_{w\ominus aa} x + b_{w\ominus bb} (1-x)$ , und  $a^2_{w\ominus ab} = a_{w\ominus aa} \cdot a_{w\ominus bb}$  [*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  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_3$  oder  $a_{23}$ , bzw.  $b_1$  u. s. w., angegeben. Wir werden weiter abkürzen zu  $a_{waa}$  u. s. w.; ebenso wird  $a_{w\ominus x}$  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 Zusammen-  
setzung <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  $a_{wx}, b_{wx}, R_{wx}$  <sup>246</sup>) statt  $a_w, b_w, R_w$ ], fällt im Allgemeinen in das  
unstabile 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

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

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

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

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*. Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp- en vloeistoflijnen 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).