

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_0399

LOG Titel: d) Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse bei Versuchen zur Darstellung der in der van der Waalsschen Hauptzustandsgleichung eingeführten Größen als Funktionen des Zustandes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Das Zustandsgebiet, in welchem die Gleichung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Wenn man (vergl. Nr. 18a) annimmt, dass die Moleküle vollkommen harte, d. h. auch unter dem grössten Druck nur unendlich wenig deformierbare, elastische Kugeln sind, wird man theoretisch auf ein *Limitvolumen* ($v_{\text{lim}} = b_{\text{w lim}}$, vergl. Nr. 43) geführt, das kleinste Volumen, zu welchem ein Stoff bei $p = \infty$ oder bei $T = 0$ zusammenfallen würde. Um die Beziehung desselben zu b_{WA} (vergl. Nr. 30b) anzugeben, wäre dementsprechend das Verhältnis k_s [Gl. (29)], das für $p = 0$ gleich 1 ist, für $p = \infty$ gleich $3\sqrt{2}/4\pi = 0,338$ zu setzen⁴¹⁸). Zu der Vorstellung eines Limitvolumens kommt man auch, wenn man (vergl. Nr. 43) das Molekül in Anbetracht der demselben zuzuschreibenden Kompressibilität als System gegen einander mehr oder weniger beweglicher kugelförmiger Atome mit den Eigenschaften der einfachen harten elastischen Moleküle auffasst, Atome, die wir in Gegensatz zu den in Nr. 32 erwähnten komplizierter gedachten kurz *van der Waals'sche Atome* nennen werden (vergl. Nr. 30g)⁴¹⁹).

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

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

418) Vergl. aber *J. D. van der Waals* [a] p. 181. Bei der grössten Flüssigkeitsdichte nach der *Mathias'schen* Regel (Fussn. 1003) ist der Abstand der Zentren zweier benachbarter Moleküle im Mittel $1,25 \times$ dem Diameter dieser als Kugeln gedacht [wie aus $v_{\text{liq}} = 1/3 v_k$, $v_k = 2,17 b_{\text{WA}}$ (Fussn. 459), $v_{\text{lim}} = 0,338 b_{\text{WA}}$ hervorgeht].

419) Elastische Atome, welche geeignet aufgebaut sein sollen, um die Spektre zu erklären, sind eingeführt von *F. Lindemann*, München Sitz.-Ber. 31 (1901), p. 441; 33 (1903), p. 27 [vergl. *Nature* 73 (1906), p. 392]. Vergl. *W. Ritz*, Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 264. Derselbe setzt später⁸⁰⁹) molekularmagnetische Kräfte an die Stelle der elastischen, wobei er durch eine spezielle Annahme über die Wirkung sowohl des molekularmagnetischen als eines äusseren magnetischen Feldes auf die Bewegung der Atome zu gleicher Zeit verschiedene experimentelle Ergebnisse den *Zeeman-Effekt* betreffend zu deuten versucht, vergl. *A. Cotton*, Rev. gén. des sc. 22 (1911), p. 597, vergl. aber *W. Voigt*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 873. Vergl. weiter Fussn. 309.

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

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

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

c) Bei den in *b* angeführten Extrapolationen ist nicht zu vergessen, dass das experimentell durchforschte Gebiet nur ein kleiner Bruchteil der nach $p = \infty$ und $T = 0$ hin denkbaren Zustände umfasst⁴²⁴⁾. Wenn diese Extrapolationen also auch mit Recht zum Ausdruck bringen sollten, dass für das gesamte sich auf den fluiden Zustand beziehende Beobachtungsgebiet die Auffassung des Moleküls als aus *van der Waals'schen* Atomen gebaut sich mit der Zustandsgleichung (vergl. Nr. 30g und Nr. 43) am besten verträgt und die Moleküle sowie die Flüssigkeit bei niedrigerem t und grösserem p zunächst einem Limitvolumen zustreben sollten, so können dieselben doch nicht lehren, ob dieses Limitvolumen bei Zuständen, die sich $p = \infty$ und $t = 0$ nähern, beibehalten bleibt. Um über die fundamentale Frage, ob das *van der Waals'sche* Bild der Atome, auch wenn man nur auf die Zustands-

420) *C. M. Guldberg*. ZS. anorg. Chem. 18 (1898), p. 87. *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1914, p. 527, benutzt zur Konstruktion seiner für Drucke oberhalb 1000 Atm als hyperbolisches Paraboloid angesetzten Volumenfläche (vergl. Fussn. 226) dieselben Daten und setzt ebenfalls die durch Extrapolation erhaltenen Werte $v_{T=0}$ und $v_{p=\infty}$ einander gleich.

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

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

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

424) Durch die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums (Nr. 20c und d) ist das Gebiet, in welchem Versuche bei hohem p und niedrigem t (z. B. Wiederholung von Versuchen wie die von *Amagat* über CO_2 und $C_4H_{10}O$ mit anderen Stoffen bei niedrigerem t und Fortsetzung bis zu viel höheren p) ausgeführt werden können, bedeutend erweitert (vergl. Fussn. 223).

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

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

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

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

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

⁴²⁶) Die wichtigen Beziehungen dieser Atomvolumina, sowie der aus diesen abgeleiteten Limitvolumina der Moleküle $b_{w\text{lim}}$ (vergl. Nr. **43**) zu den optischen (und dielektrischen) Konstanten (vergl. Fussn. 337) fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

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

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

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

migen Moleküle bezweckt, machten wir Nr. 30 einen Anfang. Der Charakter des dort eingeführten Verhältnisses k_s (vergl. Nr. 30b) kann z. B. ausgedrückt werden, indem man ⁴³⁰⁾ in empirischer Weise $k_s = 1 - \theta_L e^{-\alpha_L \frac{v}{b_{WA}}}$ setzt ⁴³¹⁾, wodurch eine Zustandsgleichung entsteht, die geeignet ist, eine individuelle Isotherme darzustellen ⁴³²⁾. Die Berechnungen der k_s bestimmenden Stossfunktion Φ_s oder der *Stosskoeffizienten* Φ_{s1} , Φ_{s2} , Φ_{s3} in Gl. (25), und der Quasiverkleinerungskoeffizienten b_{w1} , b_{w2} in Gl. (29), sind für die Kugel wirklich ausgeführt ⁴³³⁾. Es ist dabei die Abweichung erster Ordnung (Φ_{s2} bzw. b_{w1}) vom meisten Interesse (vergl. Nr. 52), während Φ_{s1} , der Definition von b_{WA} entsprechend, immer = 1 ist. Zuerst hat *Jäger* ⁴³⁴⁾ die Möglichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens dreier Moleküle in Rechnung gebracht, derselbe fand $\Phi_{s2} = \frac{5}{8}$. Zu demselben Resultat kam *Boltzmann* ⁴³⁵⁾ bei strenger Anwendung der Virialgleichung auf harte Moleküle (Nr. 30b). *Van der Waals* ⁴³⁶⁾ berechnete den für

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

431) θ_L , α_L und b_{WA} sind hier als Funktionen der reduzierten Temperatur aufzufassen. Bemerkte sei, dass für CO_2 bei 40°C : $\theta_L = 0,9$, $\alpha_L = 1$, für H_2 bei 0°C : $\theta_L = 1,0$, $\alpha_L = 1,5$. Es war auszudrücken, dass ungefähr $b_{w \text{ lim}} = 1/3 b_{WA}$ (vergl. Nr. 39b).

432) Dieselbe wurde von *van Laar* [b] geprüft. Die Prüfung geschah bei CO_2 und H_2 je nur für eine Temperatur. Zu bemerken ist, dass bei den hier erwähnten nicht publizierten Berechnungen von *Kamerlingh Onnes*, um genauen Anschluss an die Beobachtungen zu bekommen, a_w in der *Clausius*'schen Weise (Nr. 48e) abgeändert und auch noch das *Clausius*'sche β_C (Nr. 48e) gleich einer Temperaturfunktion gesetzt wurde. Die Form der Gleichung wird dann so kompliziert und enthält so viele Konstanten, dass die in Nr. 36 aufgestellte derselben bei weitem vorzuziehen ist.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Der Wert von Φ_{s3} wurde von Happel ⁴⁴²⁾ nach anderer Methode geprüft.

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

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

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

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

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

439) Für binäre Gemische vergl. Fussn. 244.

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

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

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

welche Formel $\phi_{s1} = 1$ und $v_{lim} = (1 - k_w) b_{wA}$ gibt. Brechen wir die Entwicklung von ϕ_s mit ϕ_{s2} ab, so entspricht $\phi_{s2} = \frac{5}{8}$ dem Wert $k_w = \frac{3}{8}$ und wäre mit dieser Annäherung für k_w : $v_{lim} = \frac{5}{8} b_{wA}$, während bei kubischer Anordnung $v_{lim} = 0,477 b_{wA}$, bei dichtstmöglicher Annäherung mit Aufhebung der Bewegung (Nr. 39b) $v_{lim} = 0,338 b_{wA}$.

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

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

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

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

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

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

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

⁴⁴⁴) *Ph. Kohnstamm*. Amsterdam Akad. Versl. April 1904, p. 948. Die Gleichung führt auf ein Limitvolumen [ebenso wie Gl. (45), (46)], J. chim. phys. 3 (1905), p. 706, vergl. Nr. 39c.

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

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

*Brinkman*⁴⁴⁶) konnte durch Anwendung der Gl. (26) mit (29) bis zu b_{w3} für Luft bei 15°,7 C, *van Rij*⁴⁴⁷) für O₂ und H₂ bei 0° bis 200° C, ziemlich gute Übereinstimmung mit den *Amagat'schen* Beobachtungen erlangen. Dabei wurde für b_{w1} gute Übereinstimmung mit (44) gefunden, nicht aber für b_{w2} und b_{w3} . Man könnte nun einerseits diese Abweichung der nichtkugelförmigen Gestalt der Moleküle (vergl. b) zuschreiben⁴⁴⁸), und, indem man weiter von der Abweichung von der Kugelform absieht, andererseits die Übereinstimmung von b_{w1} als Beweis für die obige Deutung ansehen wollen. Dieser verliert aber sein Gewicht, wenn man darauf achtet, dass, wie aus Nr. 41 und Nr. 42 hervorgeht, die Quasiverkleinerung, wenn auch in dem betrachteten Gebiet am wichtigsten, doch nicht allein in Betracht kommt⁴⁴⁹)⁴⁵⁰).

41. Der kritische Virialquotient, der kritische Spannungs- und der kritische Dampfspannungsquotient⁴⁵¹). a) Mit den in Nr. 40 angegebenen Abänderungen hat man besonders auch gehofft, den sehr auffallenden quantitativen Unterschied des aus der *van der Waals'schen* Haupt-

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

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

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

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

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

451) Das Verhältnis T_k/p_k , *Dewar* Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 210, wird von *Guye*³⁸⁷) *kritischer Koeffizient* genannt. Über dessen Beziehung zur Molekularrefraktion siehe Fussn. 337; dessen Beziehungen zu den Atomen zuzuschreibenden Parametern fallen ausserhalb des Rahmens dieses Artikels.

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

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

folgenden Wertes $\frac{8}{3}$ oder 2,67 mit dem aus den Beobachtungen folgenden, nicht für alle Stoffe gleichen⁴⁵²⁾, aber doch immer höheren Wert, für CO₂ z. B. 3,61⁴⁵³⁾, zu berichtigen⁴⁵⁴⁾. Die durch Rechnung (von Jäger, Boltzmann, Nr. 40) gefundenen Glieder in Φ_s können aber, bei der Annahme, dass auch die weiteren Stosskoeffizienten in der Entwicklung Gl. (25) alle positiv sind, unter Beibehaltung von $\frac{a_w}{v^2}$, wie Dieterici⁴⁵⁵⁾ gezeigt hat, den kritischen Virialquotienten höchstens auf 3 bringen⁴⁵⁶⁾. Van der Waals⁴⁵⁷⁾ zeigte zwar, dass $k_w < 1$ in Gl. (45) auf kleinere Werte von v_k führt als $k_w = 1$ und später⁴⁵⁸⁾, indem er von Gl. (29) ausging, dass der Boltzmann'sche Wert für b_{w1} bei Weglassung der höheren Glieder für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur (vergl. Fussn. 404) die richtige Zahl für K_4 liefert (vergl. Fussn. 559). Ebenso dass damit in roher Annäherung Übereinstimmung erhalten wird für K_1, K_2 und K_3 ²⁸⁴⁾, wenn der Fundamentzustand²⁸⁴⁾ im Avogadro'schen Zustand genommen wird⁴⁵⁹⁾. Es ergibt sich dann aber ein zu

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

453) Nach den Versuchen von Amagat [a]. v_k ist hier mittels des Gesetzes des geradlinigen Diameters (Nr. 85) berechnet (vergl. Nr. 50 und Fussn. 576). W. H. Keesom [a] findet aus seinen Messungen über die experimentelle Zustandsgleichung des CO₂ mit v_k mittels des geradlinigen Diameters: $K_{4d} = 3,65$, wenn aber v_k durch die Beziehung $K_3 = K_6$ bei $T = T_k$ bestimmt wird (vergl. weiter im Text und Nr. 50b): $K_{4s} = 3,45$ ([a] p. 56), die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (37) liefert $K_4 = 3,34$.

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

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

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

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

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

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

hoher Wert für den *kritischen Spannungsquotienten* ⁴⁶⁰⁾

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

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

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

sein muss. Letzterer wird ziemlich scharf von den Beobachtungen (vergl. Nr. 83) für verschiedene normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur ⁴⁶²⁾ (vergl. *b*) gegeben zu 6,7, während der oben erwähnte *Boltzmann'sche* Wert für b_{w1} bei Nullsetzung der weiteren Quasiverkleinerungskoeffizienten auf 8 führt ⁴⁵⁸⁾. Die Berücksichtigung des *Boltzmann'schen* Wertes für b_{w2} hebt die Schwierigkeit nicht ⁴⁵⁸⁾. Andererseits gibt die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w für K_5 und K_6 den viel zu niedrigen Wert 4.

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

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

Die Versuche, welche in erster Reihe die Aufhebung der Abweichung des aus der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w folgenden Wertes für K_5 und K_6 von dem experimentellen beabsichtigen, gehen nicht wie die in dieser Nr. behandelten auf K_4 gerichteten Versuche von den Vorstellungen des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes und harter Moleküle aus (vergl. Nr. 48e und 43).

⁴⁶¹⁾ *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 457. *Van der Waals*, siehe Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 8, leitete dies ab aus den Eigenschaften der p , V , T -Fläche. Als Kriterium für die Bestimmung des kritischen Zustandes im Diagramm der Isopyknen (Nr. 42) zuerst benutzt von *Ramsay* und *Young*, Phil. mag. (5) 23 (1887), p. 457, später von *Cailletet* und *Colardeau*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 337. Den in der experimentellen Zustandsgleichung beobachteten Unterschied zwischen K_5 und K_6 behandeln wir in Nr. 50.

⁴⁶²⁾ *W. H. Keesom* [a] fand für CO_2 $K_6 = 6,712$.

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

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

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

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

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

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

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

42. Das p, T -Diagramm der Isopyknen. Abweichung der p, v, T -Fläche von einer Begelfläche. a) Der Wert des Spannungskoeffizienten wird dargestellt durch die Neigung der Linien gleichen Volumens auf der p, v, T -Fläche. Nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w wären (Nr. 22a) diese Linien, welche man *isometrische Linien* ⁴⁶⁷, *Isopleren* ⁴⁶⁸, *Isopyknen* ⁴⁶⁹ oder *Isochoren* ⁴⁷⁰ nennt, Geraden. Durch Diskussion der *Regnault*'schen ⁴⁴⁶ Bestimmungen von

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

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

465) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 120a (1911). Dabei war v_k aus $K_5 = K_6$ bestimmt (vergl. Nr. 50 und Fussn. 453). Entgegen der Meinung *Happel*'s, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 366, sind die Isothermen des Argons also nicht mit den *Boltzmann*'schen ϕ_{s2} und ϕ_{s3} mit Weglassung der höheren Glieder übereinzubringen (vergl. a und Fussn. 466).

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

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

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

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

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

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

Die Frage ob im Allgemeinen ⁴⁷¹⁾ ⁴⁷²⁾

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

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

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

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

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

und $\phi_e = -\frac{1}{v(v+k)}$ (vergl. Nr. 47 und 48).

472) Die Indizes in ϕ_s (Nr. 30 b) und ϕ_e , bzw. P_s, P_e , deuten auf Stoss- und Energiefunktion.

473) Siehe den Streit zwischen *Lévy* und *H. F. Weber*, *Boltzmann, de Saint Venant, Clausius, Massieu* in *Paris C. R.* 87 (1878). *Dupré*, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869 [siehe auch *Massieu*, *Paris C. R.* 87 (1878), p. 731], hatte schon früher

darauf hingewiesen, dass wegen $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$, *Enc. V3*, Art. *Bryan*, Gl. (92),

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

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

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

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

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

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

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

Dieselbe Regel leitete *Keesom* ⁴⁸¹) unabhängig aus seinen Beobachtungen für CO_2 ab. Auch *Amagat*'s [a] Beobachtungen für H_2 , N_2 , O_2 , C_2H_4 , CO_2 stimmen mit derselben. Dasselbe ist der Fall mit *Amagat*'s Beobachtungen bei hohen Drucken im Flüssigkeitsgebiet bei Alkohol (vergl. aber Fussn. 343). Dagegen würde sich Äthyläther auch nach *Amagat* (vergl. oben bei *Barus* und dagegen *Mack*) umgekehrt verhalten ⁴⁸²). Während genügend feststeht, dass das Verhalten im Gaszustand durch die *Young*'sche Regel wiedergegeben wird, ist also das Verhalten im Flüssigkeitszustand noch nicht sicher festgestellt.

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

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

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

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

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

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

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

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

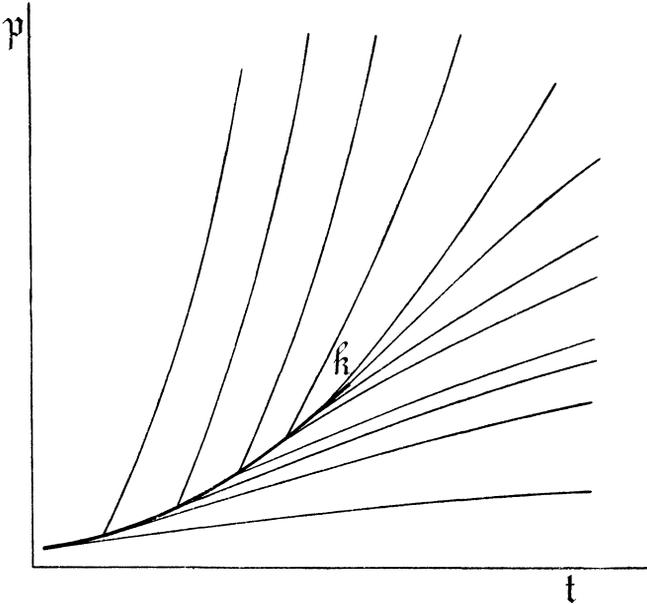


Fig. 17.

Fig. 17 stellt das nach den thermischen Beobachtungen der *Young*'schen Regel entsprechend konstruierte empirische p, T -Diagramm der Isopyknen schematisch dar⁴⁸³⁾.

c) Ziehen wir jetzt die γ_v in Betracht. *Joly*⁴⁸⁴⁾ fand bei Luft und CO_2 $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} < 0$ ($273 < T < 373$ und $v > v_k$), bei H_2 $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} > 0$, und stellte

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

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

bei späterer Wiederholung⁴⁸⁵⁾ die Form der Funktion $\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} = f\left(\frac{1}{v}\right)$ bei einigen Temperaturen fest. *Dieterici*⁴⁸⁶⁾ untersuchte den Verlauf von γ_v bei CO_2 und Isopentan auch für $v < v_k$ und fand ein deutliches Maximum bei ungefähr v_k ⁴⁸⁷⁾. Die hier erörterten Resultate für CO_2 und Isopentan sind mit der in *b* behandelten *Young*'schen Regel in Übereinstimmung.

d) Die gestrichene Linie (-----) im p, v -Diagramm Fig. 18 zeigt, wie die Grenze zwischen $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v > 0$ und < 0 zu erwarten wäre nach der mittleren empirischen Zustandsgleichung von Nr. 36⁴⁸⁸⁾. Nach höheren Temperaturen und kleinen Dichten geht dieser zufolge der Wert von $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ nach 0.

In Fig. 18 ist weiter die Verteilung des Zeichens von $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ auf Grund der angeführten Beobachtungen in verschiedenen Gebieten angegeben⁴⁸⁹⁾; die gezogenen Linien deuten die in Betracht kommenden

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

486) *C. Dieterici*. Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 154. Vergl. *E. Mathias*, J. de phys. (4) 3 (1904), p. 939, (4) 4 (1905), p. 76 und *C. Dieterici*, J. de phys. (4) 4 (1905), p. 562. Die Messungen von *W. A. D. Rudge*, Cambridge Proc. Phil. Soc. 14 (1907), p. 85, an CO_2 sind wohl sehr unsicher.

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

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

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

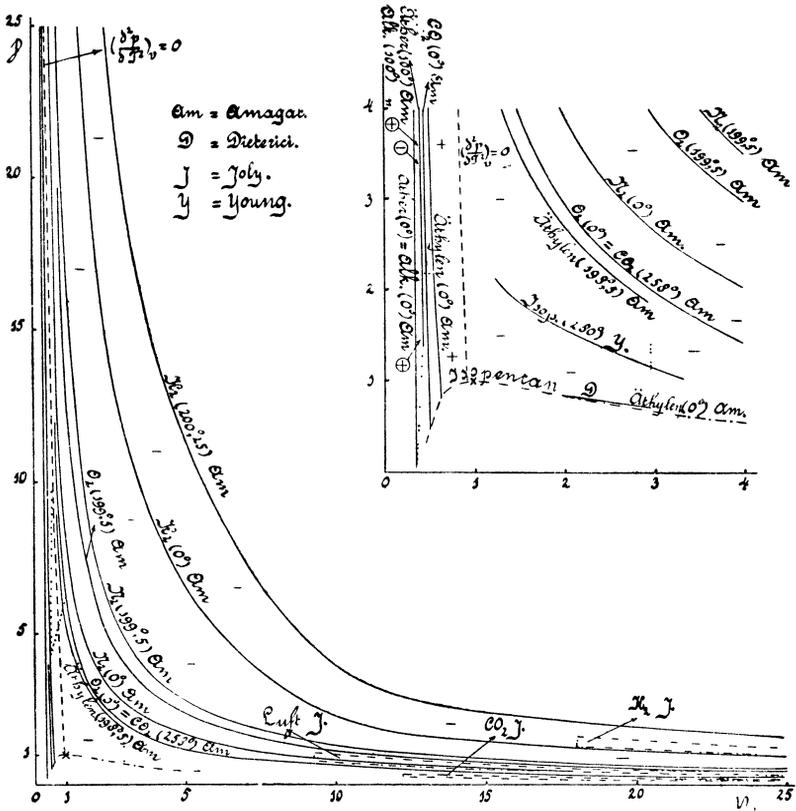


Fig. 18.

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

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

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v, T=\infty} = 0.$$

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

490) Nicht alle sind aufgenommen.

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

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

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

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

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

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

492) Es käme dabei ja die Nr. 43 zu behandelnde Kompressibilität nicht in Betracht. Nach Nr. 47c wird aber auch bei diesem einfachsten Molekülbau $(\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0$ nicht genau erfüllt sein, wie denn auch *Kamerlingh Onnes* und *Crommelin* aus noch nicht publizierten Rechnungen an den Isothermen von Argon ³⁵⁴) finden.

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

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

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

liegt und u. A. von der Zahl der Atome und der Beweglichkeit derselben (Zahl der Freiheitsgrade), bei drei- und mehratomigen aber auch vom jeweiligen Zustand ⁴⁹⁵⁾ abhängt. Unter Einführung von b_{wA} (Nr. 30b) kommt

$$\frac{b_w - b_{wlim}}{v - b_w} = f_z \left\{ 1 - \left(\frac{b_w - b_{wlim}}{b_{wA} - b_{wlim}} \right)^2 \right\} = f_z (1 - z^2). \quad (55)$$

b_w und v gehen zugleich über in b_{wlim} , $\left(\frac{\partial b_w}{\partial v} \right)_T$ steigt von 0 bei $v = \infty$ bis $\frac{f_z}{1+f_z}$ bei $v = b_{wlim}$ ^{496) 497)}.

b) Die Gleichung (55) ist von *van der Waals* ^{493) 495)} allgemein diskutiert worden ⁴⁹⁸⁾. Um für normale Stoffe mit nicht tiefer kritischer Temperatur den richtigen Wert der K_4 und K_5 (Nr. 41a) zu erhalten, wäre α_w proportional T zu setzen ⁴⁹⁹⁾ (b_{wlim} unabhängig von T), was

495) *J. D. van der Waals. Bosscha* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 47. Hier finden sich auch die komplizierten Gleichungen für dreiatomige Moleküle.

496) Über die Beziehungen von b_{wlim} zu den optischen Grössen vergl. Fussn. 426.

497) *H. Moulin*, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 111, bringt die Zustandsgleichung des Moleküls dadurch in Rechnung, dass er dem kinetischen Druck noch ein Glied $CT(v - b_w)^{-3}$ zufügt: es ist dann aber b_w noch eine unbestimmte Funktion von v und T .

498) Zu einer ähnlichen Anschauung über das Volumen des Moleküls, wie sie in der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung desselben ausgedrückt ist, gelangte schon früher *I. Traube* auf Grund von spekulativen chemischen Rechnungen, optischen und elektrischen Beziehungen. Auf p. 70 seiner Schrift „Ueber den Raum der Atome“, Stuttgart 1899, sagt derselbe: „Die Vermutung liegt nahe, dass das atomare Covolumen durch die Affinität (bei einatomigen Elementen durch die Kohäsion) nach demselben Gesetze beeinflusst wird, als das molekulare Covolumen der Gase, Flüssigkeiten und festen Stoffe durch die Kohäsion, dass das Gesetz von *Boyle* auch für die Anziehungen der Atome Giltigkeit hat“. Für eine Übersicht über *Traube's* zahlreiche Schriften sei verwiesen auf die *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 430 und Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik 3 (1907), p. 168, 184; vergl. auch Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 519, Physik. ZS. 10 (1909), p. 667. Es möge, da aus den Betrachtungen dieses Forschers keine Folgerungen in mathematischer Weise abgeleitet werden (wie z. B. die Beziehung zwischen f_z und α bei *van der Waals*), dieser Hinweis auf dieselben hier genügen. Vergl. auch Nr. 74g.

499) *Van der Waals* ⁴⁹⁵⁾ findet aus seiner Hauptzustandsgleichung mit a_w und R_w unabhängig von v und T , b_w unabhängig von T : $K_4 = \frac{8}{3} \frac{(1 - \alpha_k - \beta_k)^2}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$,

$K_5 = 4 \frac{1 - \alpha_k - \beta_k}{1 - \alpha_k - 4\beta_k}$, wo $\alpha_k = \left(\frac{db_w}{dv} \right)_k$, $\beta_k = - \left[\frac{v - b_w}{2} \frac{d^2 b_w}{dv^2} \left(1 - \frac{db_w}{dv} \right)^{-1} \right]_k$.

Diese Gleichungen können auch dazu dienen, aus den experimentellen Werten von

einschliesst, dass die Moleküle, obgleich kompressibel, als nicht ausdehnbar durch die Wärme zu betrachten sind. Auch in anderer Hinsicht leistet die Gleichung dann Vieles. *Van der Waals*⁵⁰⁰⁾ zeigt, dass bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung des Moleküls in der Dampfspannungsformel Gl. (12) für niedere t der richtige Wert von f_w (vergl. Nr. 83f) gefunden wird. Auch für den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität der Flüssigkeit bei niedrigem t findet er alsdann richtige Werte (vergl. Nr. 86e und f). Indem *van der Waals* die Zustandsgleichung des Moleküls auch benutzt, um κ_A abzuleiten, bringt er eine vorher fehlende Verbindung zwischen den kalorischen und den thermischen Eigenschaften (vergl. Nr. 3a und 5a), sodass der Unterschied verschiedener Gruppen (Nr. 34), und verschiedener Individuen in den Gruppen (ibid.) nicht nur unmittelbar durch Verschiedenheiten in f_z gedeutet, sondern auch zu den Unterschieden in κ_A oder in der Änderung von κ_A mit der Temperatur (Nr. 55, 56, 57) in Beziehung gebracht werden kann⁵⁰¹⁾.

c) Es wird aber bei α_w proportional T wieder b_w eine reine Volumfunktion⁵⁰²⁾, und es bleiben die Isopyknen (entgegen Nr. 42) Geraden. Insbesondere ist dann auch die Erklärung für die Änderung der Kompressibilität und des Spannungskoeffizienten der Gase und Dämpfe bei geringen Dichten mit T (Nr. 44) ausgeschlossen.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt erstens, dass die Quasiverkleinerung (Nr. 40) nicht in Rechnung gebracht ist. Weiter, dass wahrscheinlich noch andere Umstände als die bis jetzt berücksichtigten in Betracht zu

K_4 und K_5 unter den genannten Voraussetzungen $\left(\frac{db_w}{dv}\right)_k$ und $\left(\frac{d^2b_w}{dv^2}\right)_k$ abzuleiten (vergl. Fussn. 284). Aus p_k und T_k folgen dann weiter α_w und b_{wk} . Dabei zeigen sich die erste und dritte von Gl. (9) mit b_{wk} noch annähernd erfüllt (vergl. Nr. 41a), in der zweiten nähert sich der Koeffizient an 2 (vergl. Fussn. 459).

500) *J. D. van der Waals* [e] Juni 1903, p. 82.

501) Eine besonders grosse Zusammendrückbarkeit des Moleküls kann zu Erscheinungen, die der Assoziation analog sind, Anlass geben (vergl. Nr. 35a).

502) Einer der bei α_w proportional T angenommenen Freiheitsgrade (vergl. Fussn. 660) ist schwer zu erklären.

J. J. van Laar, Amsterdam Akad. Versl. März 1903, p. 713, der die Gleichungen (54) und (55) prüfte für H_2 (*Amagat*) bei 0° , 100° , 200° C, fand α_w unabhängig von der Temperatur aber $b_{w\text{lim}}$ bei steigender Temperatur abnehmend. Er findet dann $b_w = b_{wA} - \gamma_L p$ mit $\gamma_{LN} = 10^{-7}$ unabhängig von T . Bei konstant gehaltenem α_w ergibt sich hier ein bedeutend kleinerer Wert für die Kompressibilität des Moleküls als mit der von *Goebel*⁵⁴⁷⁾ angesetzten Proportionalität von α_w mit $(1 - \beta v - 1) - 2$, die z. B. für N_2 $\gamma_{LN} = 13 \cdot 10^{-7}$ verlangt (vergl. Fussn. 494).

ziehen sind (Nr. 47a). Man darf also aus der unter b gefundenen Übereinstimmung nicht auf die Richtigkeit der Voraussetzungen schliessen.

d) Aus dem Gesichtspunkt der neueren Theorie der spezifischen Wärme von *Einstein* und *Nernst* (Nr. 74c und 57f) wird die Intensität der von *van der Waals* betrachteten zyklischen Bewegungen (Atombewegungen, die, weil derselbe, vergl. Nr. 57c, Rotationen ausschliesst, als Schwingungen von Vibratoren im Molekül aufzufassen sind) durch das Strahlungsgleichgewicht nach der *Planck'schen* Formel bestimmt (vergl. Nr. 57) und ist sie bei tiefer Temperatur = 0. Es wird die Anzahl der Freiheitsgrade mit der Temperatur in einer durch die Frequenz der Vibratoren bestimmten Weise zunehmen und die in letzteren aufgenommene Energie innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes viel schneller wie die Temperatur ansteigen können. Dies wird in der Zustandsgleichung sowie in der spezifischen Wärme zum Vorschein treten, und zwar, wie sich nach dieser Anschauung erwarten lässt, für verschiedene Stoffe, den verschiedenen Frequenzen entsprechend, in verschiedener Weise.

44. Die Abweichung des zweiten Virialkoeffizienten von einer linearen Funktion der reziproken Temperatur. a) Es kommt hier besonders dasjenige Gebiet in Betracht, in welchem die Zustandsgleichung

$$pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right) \quad 503) \quad (56)$$

und mit grosser Annäherung [besonders nach einer der mittleren empirischen Zustandsgleichung (37) entnommenen Korrektur $\Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})} = ACv^{-2}$, sodass $[pv]_{\text{korr}\mathfrak{C}} = pv - \Delta_{pv}^{(\mathfrak{C})}$]

$$[pv]_{\text{korr}\mathfrak{C}} = A \left(1 + \frac{B}{v} \right), \quad 504) \quad (57)$$

503) Die von *Regnault*, *Mém. de l'Inst. de France* 21 (1847), p. 419, angewandte empirische Formel ist auf diese zurückzuführen. *M. Thiesen*, *Ann. Phys. Chem.* 24 (1885), p. 467, hat die Koeffizienten B und C aus den Bestimmungen *Regnault's* berechnet, sie stimmen ziemlich mit den aus der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37) abgeleiteten.

504) Dieselbe ist des genauen Anschlusses wegen einer Entwicklung nach p mit derselben Anzahl Glieder vorzuziehen. Für Rechnungen, bei denen v auf das theoretische Normalvolumen bezogen werden muss, ist, wenn dieses nicht gegeben ist, die Umrechnung auf eine Formel nach p [*H. Kamerlingh Onnes* und *C. Zakrzewski*, *Leiden Comm.* Nr. 92 (1904)] manchmal vorteilhaft (vergl. Nr. 78a). Schon von *Wroblewski*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 97 (1888), p. 1321, gebrauchte eine drei-

$$\text{reduziert also } p v = K_4 t \left(1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} + K_4^2 \frac{\mathfrak{C}}{v^2} \right) \quad (58)$$

$$\text{oder } [p v]_{\text{korrekt}} = K_4 t \left(1 + K_4 \frac{\mathfrak{B}}{v} \right) \quad (59)$$

geschrieben werden darf. Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , wäre

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{8} - \frac{27}{64} t^{-1}, \quad \mathfrak{C} = \frac{1}{64} \quad (60)$$

zu setzen. Die Geradlinigkeit der Isopkynen, welche jene Gleichung (nach Nr. 42) mit konstanten a_w , b_w , R_w (und auch noch mit b_w von Nr. 40 und 43b) ergibt, offenbart sich in dem jetzt betrachteten Gebiet also darin, dass \mathfrak{B} eine lineare Funktion der reziproken Temperatur wird.

b) Die Frage, ob dies der Fall ist, lässt sich nur entscheiden durch Abweichungen, welche $p v$ gegenüber unbedeutend sind, und deren Unsicherheiten in B stark vergrößert auftreten. Glücklicherweise sind aber diese Abweichungen sehr genau zu bestimmen. Da nun dieselben mit der Art, in der die Moleküle bei ihrer gegenseitigen Annäherung, bei der *planetarischen Wechselwirkung*⁵⁰⁵⁾ von zweien, ausserhalb der Wirkungssphäre (vergl. Nr. 30d) der andern, sich verhalten, aufs engste zusammenhängen müssen, so sind sehr genaue Untersuchungen über B (oder \mathfrak{B}) für die Ansichten über die Moleküle und deren Kräfte von höchster Wichtigkeit⁵⁰⁶⁾.

Was die Versuche bis jetzt über \mathfrak{B} lehren, ist in erster Annäherung niedergelegt in der mittleren reduzierten Zustandsgleichung (37). Dass dieselbe, obgleich hauptsächlich auf *Amagat'sche* (vergl. Nr. 36) Beobachtungen (also meistens nur bis $p = 50$ Atm herunter gehende Drucke) fussend, mit der von *Leduc*⁵⁰⁷⁾ aus den von ihm und *Sacerdote*

gliedrige Entwicklung von $p v$ nach p . Weiter *O. Knoblauch*, *R. Linde* und *H. Klebe*, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 21 (1905), Sonderabdr. p. 20. Auf zwei Glieder beschränkten sich *O. Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 108 (1899), p. 1058, *M. Thiesen*, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 80, *A. Bestelmeyer* und *S. Valentiner*⁵⁰⁴⁾, 505) *M. Reinganum* [d], [c].

506) Die Bedeutung, welche die Bestimmung von B in dieser Richtung hat, übertrifft vielleicht noch die von *Rayleigh*, London Proc. Roy. Soc. 73 (1904), p. 153, betonte Bedeutung für die Bestimmung des Molekulargewichts (vergl. Nr. 78).

507) *A. Leduc* [a] p. 81 (vergl. Nr. 54b), vergl. auch die Fussn. 889 zitierte Arbeit. Auch die Entwicklung von B nach T durch *Rose Innes*, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 130, stimmt befriedigend mit der mittleren reduzierten Zustandsgleichung.

45. Experiment. über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. 765

gemachten Kompressibilitätsbestimmungen (vergl. Fussn. 902) abgeleiteten Formel nach t , so wie der vereinfachten von *D. Berthelot* ⁹⁰³) im grossen und ganzen stimmt, stellt die Tatsache wohl ausser Zweifel, dass \mathfrak{B} nicht ⁵⁰⁸) eine lineare, sondern Gl. (37) entsprechend eine ziemlich komplizierte Funktion der reziproken Temperatur ist (vergl. Abschn. **VIA b**) ⁵⁰⁹).

c) Man kann natürlich versuchen, die *van der Waals*'sche Gleichung (54) mit diesem Resultat zu versöhnen, indem man in den Betrachtungen der vorigen Nr. α_w nicht proportional der Temperatur annimmt oder b_w _{lim} mit derselben veränderlich setzt. Mit diesen Annahmen, die nur für diesen Zweck zu machen wären (auch die von Nr. **43b** haben keinen theoretischen Hintergrund), gibt man aber (Nr. **43b**) die (freilich durch Nr. **43c** in Bedeutung verminderte) Ableitung der richtigen Werte von K_4 und K_5 preis. Jedenfalls ist es (vergl. Nr. **47**) angezeigt, auch die Auflösung des Kohäsionsdrucks in *Boltzmann-van der Waals*'sche Kräfte (Nr. **30d**) zu Hülfe zu ziehen.

45. Experimentelles über die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen. a) Dass die *van der Waals*'schen Voraussetzungen bezüglich der zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte (Nr. **18a**) für verschiedene Gebiete abzuändern sind, geht am direktesten hervor aus der Betrachtung der Änderung der inneren Energie mit dem Volumen für Fälle, in denen die Kompressibilität der Moleküle (Nr. **43**) nicht besonders in den Vordergrund tritt. Nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w wäre

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{a_w}{v^2}. \quad (61)$$

Wenn nur auf die Quasiverkleinerung der Moleküle (Nr. **40**) zu achten ist, bleibt dies der Fall; ebenfalls wenn die Kompressibilität der Moleküle nach Nr. **43b** zu nehmen ist.

508) Dies zeigt auch die aus ganz anderen Erscheinungen hergeleitete Zustandsgleichung in Fussn. 543.

509) Der Einfluss der *Adsorption* an den Gefässwänden dürfte bei niedrigen t von Einfluss werden auf den experimentellen Wert von B ; in welchem Maasse muss noch durch genaue systematische Kompressibilitätsbestimmungen bei stark geändertem Verhältnis von Oberfläche und Volumen, bei denen auch auf die Beschaffenheit der Oberflächenschicht geachtet werden soll wie bei den Versuchen von *Scheel* und *Heuse* ⁴¹⁰), weiter quantitativ festgestellt werden (vergl. Nr. **39a**).

Die Grösse $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ ist nun von *Amagat*⁵¹⁰⁾, der dieselbe den *inneren Druck*⁵¹¹⁾ heisst, untersucht. Er fand dieselbe bei CO_2 und C_2H_4 bis zu 1000 Atm und zwischen 0° und 200°C nur wenig veränderlich mit T (vergl. Nr. 42b); bei O_2 und N_2 nimmt dieselbe mit abnehmendem v bis zu einem Maximum zu, um darauf wieder abzunehmen⁵¹²⁾; bei H_2 wird $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ sogar beträchtlich negativ (vergl. Fussn. 311). Letzteres Resultat ist mit den der Ableitung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w gleichwie der Modifikation von Nr. 40 zu Grunde liegenden Voraussetzungen einer scharfen Trennung der Anziehungs- und der nur beim Stoss auftretenden repulsiven Kräfte bei Unveränderlichkeit des Moleküls nicht zu vereinen; dasselbe gilt für die Ersetzung des harten Moleküls durch gegen einander bewegliche einander anziehende harte Atome in Nr. 43.

Die Messungen *Amagat's* über den Flüssigkeitszustand bei sehr hohen Drucken ergeben für die untersuchte Grösse eine reine Temperaturfunktion (vergl. die Zustandsgleichung von *Tumlirz* Nr. 86f).

*Reinganum*⁵¹³⁾ untersuchte in ähnlicher Weise die (nach Nr. 22 als nahezu invariant zu betrachtende) Funktion

510) *E. H. Amagat*, J. de phys. (3) 3 (1894), p. 307.

511) Die Funktion $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ ist aus den Isothermen im u, v -Diagramm (Nr. 68c) unmittelbar abzuleiten, vergl. das experimentelle Diagramm für Wasser von *Dieterici*, Fussn. 699. Was den Begriff des inneren Druckes betrifft vergl. Fussn. 170 und 178. In Paris C. R. 142 (1906), p. 371, nennt *Amagat* den Druck $RT/v - p$, der dem äusseren Druck p zugefügt werden muss, um ein ideales Gas bis zu v zusammenzudrücken, auch inneren Druck, später, Paris C. R. 153 (1911), p. 851, zur Unterscheidung *totalen inneren Druck*. *Amagat* (vergl. Fussn. 512) findet letzteren für grosse Volumina umgekehrt proportional v^2 , was mit Gl. (31) in Übereinstimmung ist. Für Binnendruck vergl. Fussn. 178.

512) Vergl. weiter *E. H. Amagat*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1135, 1359; 153 (1911), p. 851; *A. Leduc*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1391. Dass *Amagat* $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ bei grossen Volumina v^2 umgekehrt proportional findet, ist in Übereinstimmung mit Gl. (31). Für die Abhängigkeit von der Temperatur vergl. auch noch *A. Leduc*, Paris C. R. 153 (1911), p. 179. In letztgenannter Arbeit wird für einige Gase, deren Moleküle ähnllich konstituiert sind (folglich eine gleiche Anzahl Atome im Molekül haben), $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$ in korrespondirenden Temperaturen bei gleichem mittleren Molekularabstande dem Quadrate des Molekulargewichts proportional gefunden.

513) *M. Reinganum* [a], [f]. Eine empirische Darstellung von a_R für Isopentan mit Heranziehung von Beobachtungen von Verdampfungswärme und spezifischer Wärme gibt *G. Vogel*, ZS. physik. Chem. 73 (1910), p. 429, vergl. *M. Reinganum*,

$$a_R = v^2 \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\}, \quad (62)$$

die mit der Energie durch $a_R = - \left(\frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T$ zusammenhängt und deren Änderung mit der Temperatur durch $\left(\frac{\partial a_R}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \rho} \right)_T = v^2 T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ aus Nr. 42 hervorgeht. Bei T unweit von T_k (z. B. $t = 1,03$) nimmt a_R bei kleiner werdendem v bis zu einem Minimum ab, und nimmt dann wieder zu. Es ist $a_{R\min} = 0,5 a_{RA}$ (a_R im *Avogadro'schen* Zustand, Nr. 39a) bei $v = 0,75 v_k$. Bei höheren t (permanenten Gasen) ist a_R bei $v > v_k$ ziemlich konstant (vergl. Fussn. 512) und nimmt dann bei den Drucken, bis zu denen *Amagat* seine Beobachtungen anstellte, erst langsam und dann rascher ab. Beim H_2 wird a_R bei diesen höheren Drucken, wie aus dem oben bei der Betrachtung von $(\partial u / \partial v)_T$ angeführten unmittelbar folgt, negativ. Dieses Verhalten verdient besondere Aufmerksamkeit weil Konglomeratenbildung (Nr. 49) bei hohen Werten von t wohl nicht in Betracht kommt.

b) Für die Grenzlinie gilt

$$\int_{v_{liq}}^{v_{vap}} \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right\} dv = \left(T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) (v_{vap} - v_{liq}) = u_{vap} - u_{liq}. \quad (63)$$

Nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w wäre dieses gleich $a_w \left(\frac{1}{v_{liq}} - \frac{1}{v_{vap}} \right)$, also

$$\left(T \frac{dp_{koex}}{dT} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = a_w = \text{konst.}, \quad (64)$$

oder

$$\left(t \frac{dp_{koex}}{dt} - p_{koex} \right) v_{liq} v_{vap} = \text{konst.} = K_6 - 1. \quad (65a)$$

Die Beobachtungen ergeben dieses aber nicht. *Van der Waals*⁵¹⁴) findet für $C_6 H_5 F$ u. s. w. nach den Messungen von *Young*, und ebenso *van Rij*⁴⁴⁷) für CO_2 nach den Messungen von *Cailletet* und *Mathias, Amagat, Keesom* bis etwa $t = 0,93$:

Physik. ZS. 11 (1910), p. 735 (vergl. Fussn. 554). Die von *Hall*⁵⁴⁵) für Alkohol und Äther nach den Beobachtungen *Amagat's* [vergl. auch *A. W. Smith*, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. 42 (1907), p. 421] studierte Funktion $a_R = v^2 (\alpha_p e T - p)$ ist dieselbe wie a_R (vergl. weiter Fussn. 343 und Fussn. 186).

514) *J. D. van der Waals*, siehe *van Rij*, l. c. Fussn. 447, p. 62.

$$\left(t \frac{d\mathfrak{p}_{\text{koex}}}{dt} - \mathfrak{p}_{\text{koex}} \right) v_{\text{liq}} v_{\text{vap}} = \alpha_{\text{vR}} = (K_6 - 1) \left(1 + \sqrt{1-t} \right), \quad (65b)$$

van der Waals ⁴²¹) wiederum für Äther nach Ramsay und Young bis $t = 0,68$ hinunter

$$\alpha_{\text{vR}} = (K_6 - 1) \left\{ 1 + \sqrt{1-t} - \frac{1}{2}(1-t) \right\}. \quad (65c)$$

Er ⁵¹⁵) schliesst, dass eine Abhängigkeit von α_w oder b_w von der Temperatur allein diese Änderung nicht geben kann.

c) Die empirische Zustandsgleichung Gl. (31) gibt

$$a_{\text{R}} = - R \left(\frac{dB}{dT^{-1}} + \frac{1}{v} \frac{dC}{dT^{-1}} + \dots \right). \quad (66)$$

Das Studium von a_{R} ist also sehr geeignet als eine zweite Methode (vergl. Nr. 44), die Temperaturabhängigkeit der ersten Virialkoeffizienten aus den Isothermenbestimmungen abzuleiten. Versuche bei kleinen Dichten (vergl. Nr. 44) geben durch $a_{\text{RA}} = - R \frac{dB}{dT^{-1}}$ gleich die Temperaturabhängigkeit von B , Versuche bei etwas grösseren Dichten (z.B. etwa 4 bis 20 Atm für CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur) sind geeignet, die zweite Annäherung (vergl. Nr. 52) und also $\frac{dC}{dT^{-1}}$ zu liefern. Es kann dazu

$$\alpha_{\text{vR}} = K_4^2 \left(\frac{d\mathfrak{B}}{dt^{-1}} + K_4 \frac{d\mathfrak{C}}{dt^{-1}} \frac{v_{\text{vap}}^{-1} + v_{\text{liq}}^{-1}}{2} + \dots \right) \quad (67)$$

auch in Betracht gezogen werden.

Umgekehrt kann aus den Werten, welche die empirische Zustandsgleichung (37) für \mathfrak{B} und \mathfrak{C} ergeben, wie in Nr. 44c geschlossen werden, dass das Kraftfeld, in welchem die Moleküle im Innern des Stoffes sich bewegen, nicht von homogener, sondern von körniger Struktur ist. Wir werden sehen, dass auch die in dieser Nummer angeführten Tatsachen sich dadurch jedenfalls teilweise erklären lassen.

46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik. a) Nr. 42, 44 und 45 zufolge werden wir in den folgenden Nummern von unseren Voraussetzungen die in Nr. 40 und 43 noch beibehaltene fallen lassen, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben. Wir fassen dabei erst den Fall ins Auge, dass die anziehenden Kräfte der Moleküle als Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte

⁵¹⁵) Siehe van der Waals bei van Rij, Fussn. 447, p. 74–84, und Fussn. 421. Er schreibt diese Temperaturabhängigkeit von α_{vR} der in Nr. 48 und 49 zu behandelnden Scheinassoziation zu.

aufgefasst werden können, die an die Schwerpunkte der Moleküle an- greifen, die Richtung der Verbindungslinie derselben haben und nur eine Funktion derer Abstände sind, und dass auch die Stosskräfte den- selben Voraussetzungen unterliegen. Bei den bezüglichen Rechnungen kommt die Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der gegenseitigen Kräfte wesentlich in Betracht, und ist man deshalb auf die Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung der Moleküle über den ihnen zugewiesenen Raum bzw. auf die Abzählung der einer ent- sprechenden Bedingung unterliegenden Fälle aus der Gesamtzahl der möglichen Fälle angewiesen. Die Grundlage für diese Rechnungen bildet ein von *Boltzmann* aufgestellter Satz, den wir erst in der Form, zu der sie für die Anwendung auf diesen Fall zu spezialisiren ist, hinschreiben wollen. Es brauchen in diesem Fall, um die Virialgleichung anwenden zu können, nur die Geschwindigkeiten und die Abstände der Schwer- punkte der Moleküle bekannt zu sein. Erstere werden durch das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz beherrscht. Um über die Lage der Schwerpunkte etwas auszusagen, betrachten wir die verschiede- nen *Schwerpunktsdistributionen*, die bei einem durch Energie und Volumen bestimmten Zustand möglich sind. Wir verteilen das Volumen in bestimmte Volumenelemente $d\omega_1, d\omega_2 \dots d\omega_k$, deren jedes noch viele Molekülschwerpunkte enthalten kann, aber dennoch so zu dimen- sioniren ist, dass die Änderungen des Potentials der Kraftwirkungen der Moleküle innerhalb derselben vernachlässigt werden können. Den Fall, dass z. B. der Schwerpunkt des

1. Moleküls innerhalb eines bestimmten Volumenelements $d\omega_i$,

2. " " " " " " $d\omega_j$ u. s. w.

liegt, nennen wir eine *individuell-bestimmte Distribution der Schwer- punkte*. Der erwähnte *Boltzmann'sche* Satz ⁵¹⁶⁾ sagt nun aus, dass die Wahrscheinlichkeit einer solchen individuell-bestimmten Distribution der Schwerpunkte proportional

$$e^{-\frac{u_{\omega}}{k_p T}} d\omega_i d\omega_j \dots \quad (68)$$

ist, wo u_{ω} die totale potentielle Energie des Systems in Bezug auf die gegenseitigen Kraftwirkungen zwischen den Molekülen vorstellt.

⁵¹⁶⁾ *L. Boltzmann*, Wien Sitz.-Ber. 105 (1896), p. 695 = *Wiss. Abh.* 3, p. 547. *Z. J. de Langen*, Diss. Groningen 1907, leitete aus diesem eine mit der Gleichheit des thermodynamischen Potentials übereinstimmende Gleichgewichtsbedingung zwischen koexistirenden Dampf- und Flüssigkeitsphasen ab, vergl. *Boltzmann* [b] § 60.

Aus diesem *Boltzmann'schen* Satz lässt sich unter den angeführten Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Kräfte ableiten, wieviel Molekülpaare in einem System von Molekülen im als wahrscheinlichsten Zustand aufgefassten Gleichgewichtszustand vorkommen, deren Schwerpunktsabstand zwischen zwei gegebenen, gegen den mittleren Schwerpunktsabstand angrenzender Moleküle und gegen den Abstand, über welche die gegenseitigen Kräfte eine merkliche Änderung aufweisen, nur wenig differirenden Grenzen liegt. Dabei sind die Volumenelemente $d\omega_1 \dots$ jede als eine Gesamtheit von Schalen geringer Dicke um die Moleküle anzunehmen, und zwar um jedes Molekül eine das ganze Molekül einschliessende, so lange die Fälle, in denen mehr als zwei Moleküle Kräfte auf einander ausüben, gegen die, wobei in der Wirkungssphäre eines Moleküls nur ein anderes Molekül vorkommt, vernachlässigt werden können. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann so zu führen, dass bei Berücksichtigung der Anzahl der aufeinander wirkenden Molekülpaare die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Will man auch bei weiterer Annäherung die Fälle, in denen zwei oder mehr Moleküle in der Wirkungssphäre eines anderen Moleküls liegen, berücksichtigen, so ist das Problem in analoger Weise zu behandeln.

Die Berechnung wird beträchtlich komplizierter, wenn die Moleküle *Boltzmann'sche* Kräfte auf einander ausüben und auch die Stosskräfte nicht mehr den oben angeführten vereinfachenden Bedingungen unterliegen. Dieselben gründen sich dann, wie erwähnt, auf einen allgemeineren von *Boltzmann* aufgestellten Satz. Zu dessen Formulierung ziehen wir jetzt mit *Boltzmann* ganz allgemein zur Bestimmung eines augenblicklichen Zustandes (eines Mikrozustandes, vergl. Fussn. 38) eines Systems von Molekülen auch die Schwerpunktsgeschwindigkeiten der Moleküle, weiter die Koordinaten, welche die Richtung von im Molekül fest angebrachten Koordinatenachsen bestimmen, sowie die bezüglichlichen Rotationsgeschwindigkeiten und schliesslich die (generalisirten) inneren Koordinaten und die bezüglichlichen Bewegungsmomente der Moleküle in Betracht und definiren allgemein als *Mikrokomplexion* den Fall, dass z. B. die Koordinaten (q) und Momente (p) des 1. Moleküls liegen zwischen den Grenzen

$$q_{1i} \text{ und } q_{1i} + dq_{1i}, \quad q_{2i} \text{ und } q_{2i} + dq_{2i} \dots\dots,$$

$$p_{1i} \text{ und } p_{1i} + dp_{1i}, \quad p_{2i} \text{ und } p_{2i} + dp_{2i} \dots\dots,$$

jene des 2. ten Moleküls zwischen den Grenzen

$$q_{1j} \text{ und } q_{1j} + dq_{1j}, \quad q_{2j} \text{ u. s. w.}$$

Dabei sind die *Mikrodifferentiale* (Planck [c] p. 59) dq_{1i} , dq_{2i} . . . , dq_{1j} . . . so klein zu wählen, dass die angedeutete Angabe der Verteilung der Moleküle nach generalisirten Koordinaten und Momenten in der Mikrokomplexion genügt, um auch alle generalisirten Kräfte eindeutig als zwischen Grenzen liegend, deren Differenz für das betrachtete Problem zu vernachlässigen ist, zu bestimmen. Wir setzen weiter voraus, dass die verschiedenen Elemente $dq_{1i} dq_{2i}$. . . $dp_{1i} dp_{2i}$. . . der sich auf die Koordinaten q und die Bewegungsmomente p beziehenden Mannigfaltigkeit, die *Mikroelemente*, gleich gross sind.

Wir fassen jetzt die Zustände des Molekülsystems ins Auge, die durch gewisse Bedingungen bestimmt sind, welche je nach dem speziellen Problem verschieden zu formuliren sind, im Allgemeinen so, dass die Zahlen der Moleküle oder der Gruppen von Molekülen, für welche z. B. gewisse Koordinaten, gegenseitige Abstände oder Orientirungen, Bewegungsmomente, relative Geschwindigkeiten der Moleküle zwischen vorgeschriebenen Grenzen liegen, gegeben sind. Diese Bedingungen sollen dermassen formulirt und die Grenzen so gewählt sein, dass die oben angedeutete Angabe der Zahlen der Moleküle u. s. w. genügt, um den Zustand für einen *Makrobeobachter* (Planck [c] p. 46 u. f.), insoweit es die Beantwortung des behandelten Problems erfordert, für den Augenblick, für den jene Zahlen gegeben sind, eindeutig zu bestimmen. Dabei geht jedenfalls die Individualität der einzelnen Moleküle in diese Bestimmung nicht ein. Es sollen die Grenzen weiter so angenommen werden, dass der durch sie bestimmte Makrozustand⁵¹⁷) durch eine sehr grosse Zahl Mikrokomplexionen realisirt werden kann. Die Gesamtheit dieser Mikrokomplexionen nennen wir eine *nicht-individuell-bestimmte Makrokomplexion*.

Der erwähnte allgemeine *Boltzmann'sche Satz* ist nun so zu formuliren, dass jede Mikrokomplexion eine gleiche Wahrscheinlichkeit⁵¹⁷)

517) Es ist hier und weiter immer die *Wahrscheinlichkeit a priori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*) gemeint. Um mit der gewöhnlichen Definition der Wahrscheinlichkeit als einer Zahl zwischen 0 und 1 völlig in Übereinstimmung zu sein, sollten wir durch die als sehr gross anzunehmende und als immer konstant zu betrachtende Zahl der im Ganzen möglichen Mikrokomplexionen, welche z. B. alle möglichen Werte des Volumens und der Energie umfassen sollen, dividiren. Wir sehen von dieser Konstante als für unsere Betrachtungen völlig belanglos ab. Die *Wahrscheinlichkeit a posteriori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*), dass der Zustand eines Systems bei gegebener Energie und gegebenem Volumen einer bestimmten Makrokomplexion entspricht, und die dadurch erhalten wird, dass man die Zahl der Mikrokomplexionen die in der Makrokomplexion enthalten sind, dividirt durch die Zahl der bei gegebener Energie und gegebenem Volumen überhaupt möglichen Mikrokomplexionen, geht in unsere Betrachtungen nicht ein (vergl. *M. Planck*

hat. Daraus folgt sogleich, dass die *Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion* proportional oder, falls man von einem willkürlichen konstanten Multiplikatoren absieht, *gleich der Anzahl der Mikrokomplexionen* zu setzen ist, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind.

Zur Berechnung jener Zahl ist es in vielen Fällen angewiesen, erst die Zahl der Mikrokomplexionen zu berechnen, die in einer *individuell-bestimmten Makrokomplexion* enthalten sind. Die Definition der letzteren ergibt sich aus der der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion dadurch, dass die Individualität der einzelnen Moleküle in die Bestimmung des Zustandes eingeht. Die Berechnung der Zahl der Mikrokomplexionen, die in einer individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind, ist für jedes spezielle Problem für sich zu führen. Diese ist dann, um die Zahl der in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthaltenen Mikrokomplexionen zu bekommen, noch zu multiplizieren mit der Zahl der individuell-bestimmten Makrokomplexionen, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind. Letztere Zahl, die allgemein auf einfache Weise mittels der Permuta-

[b] § 137). Diese Bemerkung fällt ins Gewicht, wenn man Zustände bei verschiedener Energie oder bei verschiedenem Volumen mit einander vergleicht [vergl. *H. A. Lorentz*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1254].

Die *Planck'sche* Hypothese des elementaren Wirkungsquantums (Nr. 57f) lässt sich in diese Betrachtungen einführen, vergl. *M. Planck* [c] p. 88 u. f., als die von *A. Sommerfeld*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1057, besonders hervorgehobene Hypothese der endlichen Zustandsbereiche. Dieselbe verteilt die sich auf einen Oszillator beziehende Phasenebene (vergl. c) in elementare elliptische Ringe einer gewissen endlichen Grösse, und setzt die innerhalb dieser Ringe dargestellten Zustände als nicht unterscheidbar an (man fasst dabei die Zeitmittelwerte ins Auge). Diese Ringe sind für diesen Fall als die Mikroelemente, denen die gleiche Wahrscheinlichkeit zukommt, anzusehen.

Eine Verwertung der von *Sommerfeld* (vergl. die eben zitierte Arbeit) auch auf nicht periodische Bewegungen übertragenen Hypothese des elementaren Wirkungsquantums auf die Probleme der Zustandsgleichung, anders als bei der Betrachtung von Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden (Nr. 57f), liegt nicht vor. Man könnte sich vorstellen, dass bei ganz tiefen Temperaturen die Dauer eines Zusammenstosses soweit verlängert wird, dass dieselbe bei Dichten, bei denen bei höheren Temperaturen der *Avogadro'sche* Zustand verwirklicht ist, gegen die mittlere freie Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen nicht mehr zu vernachlässigen ist. Weil experimentelle Ergebnisse, die hierfür einen Beleg geben könnten, bis jetzt aber ausstehen, werden wir diese Möglichkeit weiter nicht berücksichtigen. Auch was die für die Zustandsgleichung in Betracht kommenden Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade betrifft, werden wir in dieser Nummer an der Gültigkeit des aus den *Hamilton'schen* Gleichungen folgenden *Liouville'schen* Satzes, auf dem der *Boltzmann'sche* Ansatz der gleichen Wahrscheinlichkeit der Mikrokomplexionen beruht, festhalten.

tionsrechnung erhalten wird, definiren wir als das *Permutabilitätsmaass* der Makrokomplexion.

Aus dem Ergebnis für die Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion ist für ein nach aussen abgeschlossenes System von Molekülen, so *bei gegebener Energie und gegebenem Volumen*, abzuleiten, für welche der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexionen die Wahrscheinlichkeit einen Maximalwert hat. *Boltzmann* setzt nun allgemein an, dass die für diese Makrokomplexion gefundene Verteilung der Moleküle nach den zur Bestimmung der Makrokomplexion dienenden Koordinaten u. s. w. im makroskopischen Sinne einen Gleichgewichtszustand des Molekülsystems bestimmt. Tatsächlich ist es *Boltzmann* für einige spezialisirte Fälle gelungen, mittels der *H-Funktion* (*Boltzmann* [a] § 5) zu beweisen, dass die Stösse der Moleküle, wenn gewisse Bedingungen (der molekularen Ungeordnetheit, vergl. Fussn. 521), auf die wir nicht eingehen können, erfüllt sind, dahin gehen, das System in wahrscheinlichere Zustände überzuführen, wenn es sich noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet.

Weiter lässt sich aus der Verteilung der Moleküle in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, der eine maximale Wahrscheinlichkeit zukommt, die Verteilung der Moleküle im entsprechenden Gleichgewichtszustand je nach einer gewissen Zahl bestimmter Koordinaten, relativer Abstände oder Orientirungen u. s. w. ermitteln, indem man über die übrigen Koordinaten oder Momente integriert. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann weiter so zu führen, dass mit Berücksichtigung der so gefundenen Verteilung der Moleküle im Gleichgewichtszustand die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Die Behandlung in den Nrn. 47, 48, 49 entspricht dieser Darstellung. Wenn wir weiter in diesem Art. von einer Berechnung anführen, dass sie mittels des *Boltzmann'schen Verteilungsgesetzes* geführt oder zu führen ist, so verstehen wir darunter die oben skizzirte Berechnungsweise.

Die Ableitung der Zustandsgleichung kann aber auch auf direktere Weise bei Umgehung der Virialgleichung geführt werden, indem man von der von *Boltzmann* aufgedeckten Beziehung zwischen der Entropie eines Systems und seiner Zustandswahrscheinlichkeit ausgeht, auf die auch die *Gibbs'sche* Darstellung (vergl. *c*) zurückgeführt werden kann (vergl. *d*). Wir behandeln diese Methoden hier (in *b* und *c*), weil dieselben bei weiterer Ausarbeitung auch zur Lösung der hier betrachteten Probleme der Zustandsgleichung führen können, in einigen ein-

fachen Fällen (vergl. *b* und *c*) in erster Annäherung auch schon geführt haben und bemerken hier nur noch, dass auch die oben angeführten *Boltzmann*'schen Verteilungssätze in der *Boltzmann*'schen Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit enthalten sind. Dementsprechend fassen wir alle in dieser Nummer skizzirten Rechnungen, die im Grunde genommen allgemein durch die Abzählung von gewissen Bedingungen unterliegenden Fällen (Mikrokomplexionen, statistische Phasen vergl. *c*) charakterisirt werden, als zur *statistischen Mechanik* gehörend auf, dabei den Begriff der statistischen Mechanik etwas allgemeiner fassend als dies von *Maxwell* und *Gibbs*, vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27, getan ist.

b) Die von *Boltzmann* [a] § 8 und 6 aufgestellte Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit geht dahin, dass die Entropieen verschiedener nicht-individuell-bestimmter Makrokomplexionen, die mittels derselben Grenzen für die Koordinaten u. s. w. (vergl. *a*) charakterisirt sind, mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante den Logarithmen der in *a* definirten Wahrscheinlichkeiten, *W*, derselben, proportional sind.

Für die nicht-individuell-bestimmte Makrokomplexion, die dem Gleichgewichtszustand entspricht und die in *a* als diejenige charakterisirt wurde, welche die grösste Wahrscheinlichkeit *W* hat, ist dann bei gegebener Energie und gegebenem Volumen die so definirte Entropie maximal.

In dem einfachen Fall, in dem die Zahl der Mikrokomplexionen in jeder individuell-bestimmten Makrokomplexion dieselbe ist wie bei der Ableitung der Zustandsgleichung für Moleküle, von denen man die Attraktion und die Ausdehnung vernachlässigt, wird die Entropie bei Fortlassung einer additiven Konstante einfach proportional dem Logarithmus des Permutabilitätsmaasses der Makrokomplexion.

Setzen wir mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante allgemein (für eine Definition von *W*, die der in *a* gegebenen äquivalent ist, vergl. *d*) :

$$S = k_p \ln W, \quad (69)$$

wo $k_p = R_M/N$ (vergl. Fussn. 173 und 174) ⁵¹⁸, so findet man für

518) *M. Planck* [b] p. 162 leitet aus den Messungen der Wärmestrahlung den Wert $k_p = 1,346 \cdot 10^{-16}$ [Erg/1° K] ab, dessen Übereinstimmung mit der von *Perrin*, vergl. Fussn. 174, aus Beobachtungen der *Brown*'schen Bewegung gefundenen Zahl eine quantitative Befestigung der heutigen Anschauungen über

die Entropie in dem Gleichgewichtszustand eines Gases mit Molekülen, von denen man die Ausdehnung und die Attraktion vernachlässigt, eine Funktion von v und T , die mit der aus der thermodynamischen Definition folgenden, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (113), identisch ist.

Mit diesem Ansatz, welchen wir *das Boltzmann'sche Entropieprinzip* nennen werden, hat *Boltzmann* eine Definition der Entropie gegeben, die auch für Zustände, die keine Gleichgewichtszustände sind, geeignet ist.

Die in dieser Weise bei speziellen Voraussetzungen über die Moleküle und deren Kraftwirkungen geführte Berechnung der Entropie S im Gleichgewichtszustand bei gegebener Energie und gegebenem Volumen führt direkt auf die entsprechende fundamentale Zustandsgleichung, aus der sowohl die spezifische Wärme wie auch die thermische Zustandsgleichung unmittelbar folgt.

Mittels der Berechnung von W auf Grund der in a angeführten Definition leitete *Boltzmann* [b] § 61 für ein System harter elastischer Kugeln bei Annahme eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes die Entropie ab und aus dieser auf thermodynamischer Weise den Druck, dabei die Stossfunktion bis zu Φ_{s2} (siehe den Wert Nr. 40b) entwickelnd. *Planck*⁵¹⁹) nennt die Gleichung, welche S als Funktion von U und V (vergl. Nr. 58a) darstellt, die *kanonische Zustandsgleichung*, leitet dieselbe ebenfalls für harte elastische Kugeln und einen *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck in der *Boltzmann'schen* Weise ab und erhält daraus, nur die Glieder erster Ordnung in b/v berücksichtigend,

$$\Phi_s = - \frac{v}{2b_{wA}} \ln \left(1 - \frac{2b_{wA}}{v} \right), \quad (70)$$

welche bis zur genannten Grössenordnung mit Gl. (6) übereinstimmt. Einige weitere Anwendungen dieser Methode zur Ableitung der Zustandsgleichung werden demnächst in Amsterdam Akad. Versl. gegeben werden.

letztere Erscheinungen einerseits, über die Anwendbarkeit des *Boltzmann'schen* Ansatzes Gl. (69) auf die Probleme der Wärmestrahlung andererseits liefert (vergl. Fussn. 173).

519) *M. Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 32 (1908), p. 633.

F. Jüttner, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 856, leitet die kanonische Zustandsgleichung für ein Gas mit attraktions- und ausbreitungslosen Molekülen auf Grund der Relativtheorie ab (vergl. Fussn. 35). Für die zu verwirklichenden Temperaturen fällt das Resultat mit dem der *Newton'schen* Mechanik zusammen. Vergl. weiter *F. Jüttner*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 145, *W. H. Westphal*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 590, *A. Weber*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 695, 974.

c) Die von *Boltzmann* und von *Maxwell* gegründete⁵²⁰⁾, besonders von *Gibbs* [e] ausgearbeitete Darstellung kennzeichnet sich durch die Betrachtung eines Stoffes in einem bestimmten Zustande als eines Individuums aus einer grossen Anzahl von einander unabhängiger Systeme, einer *Gesamtheit von Systemen*. *Boltzmann* [b] § 26 hatte insbesondere eine unendliche Anzahl mechanischer Systeme, alle von gleicher Natur und denselben Bewegungsgleichungen unterworfen, aber jedes von verschiedenen Anfangswerten ausgehend, die jedoch der Bedingung unterliegen, dass die verschiedenen Systeme alle dieselbe totale Energie haben, der Betrachtung unterzogen. Wenn weiter die Verteilung der Systeme nach den generalisirten Koordinaten und Momenten so ist, dass dieselbe mit der Zeit sich nicht ändert, so hat man eine Gesamtheit, die von *Boltzmann* [b] p. 89 *Ergode* genannt worden ist. *Boltzmann* leitete für solche Gesamtheiten gewisse Mittelwertsätze bezüglich der den verschiedenen *Momentoiden* (Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27) entsprechenden kinetischen Energie (vergl. Nr. 57a) ab, die er dann als gültig ansetzte für Körper, die sich im Wärmegleichgewicht befinden ([b] p. 102).

Gibbs [e] fasst besonders die auch schon von *Boltzmann* studirten, und von diesem *Holoden* genannten, *kanonischen Gesamtheiten* ins Auge. Bei diesen wird die Verteilung der Systeme nach den generalisirten Koordinaten und Momenten $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$, welche zusammen die *statistische Phase* bestimmen, bei gegebenen *äusseren Koordinaten* (in dem von uns betrachteten Fall, in dem das System durch T und V bestimmt ist, das Volumen) durch die Formel

$$e^{-\frac{\psi_G - \epsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n \quad (71)$$

charakterisirt, wo wir in diesen *Gibbs'schen* Betrachtungen durch ϵ die totale Energie (kinetische + potentielle) des Systems als Funktion von $p_1 \dots p_n$ vorstellen, und θ_G und ψ_G Konstanten für die kanonische Systemgesamtheit sind. *Gibbs* macht bei dem Studium dieser Gesamtheiten eine ausgiebige Anwendung der Vorstellungen der mehrdimensionalen Geometrie, indem er jede statistische Phase durch einen Punkt in einer $2n$ -dimensionalen Mannigfaltigkeit darstellt. Ein System beschreibt dann bei seiner

520) *L. Boltzmann*. Wien Sitz.-Ber. 63 (1871), p. 679 = *Wiss. Abh.* 1, p. 259.
J. f. d. reine u. angew. Math. 98 (1884), p. 68 = *Wiss. Abh.* 3, p. 122.
J. C. Maxwell. Cambridge Phil. Soc. Trans. 12 (1879), p. 547 = *Scient. pap.* 2, p. 713.

Bewegung eine Bahn in der *Phasenmannigfaltigkeit*. Gl. (71) gibt für jedes Element in der Phasenmannigfaltigkeit die *Phasendichte*. Aus dem *Liouville'schen Satz* (Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27) wird leicht bewiesen, dass die Phasendichte sich mit der Zeit nicht ändert, die Gesamtheit also in *statistischem Gleichgewicht* ist, wenn die Phasendichte als Funktion der Energie allein vorgestellt werden kann, wie das bei der kanonischen Verteilung der Fall ist.

Bei seiner Untersuchung fand *Gibbs*, dass für verschiedene Mittelwerte einer kanonischen Gesamtheit Sätze aufgestellt werden können, die mit den thermodynamischen Sätzen für beliebige Körper vollkommen übereinstimmen. Es sind dann θ_G (*Modul der kanonischen Gesamtheit*), bzw. ψ_G (*statistische freie Energie* \mathfrak{F}_{VTG}) der Temperatur, bzw. freien Energie analog.

Die kanonische Gesamtheit ist dementsprechend als eine Gesamtheit von Systemen *mit gegebenem Volumen und gegebener Temperatur* aufzufassen.

Zu einer mit der Ergode von *Boltzmann* übereinstimmenden Gesamtheit von Systemen gelangt *Gibbs* dadurch, dass er eine Gesamtheit betrachtet, bei der die Systeme in der Phasenmannigfaltigkeit zwischen zwei Flächen ($2n-1$ -dimensionalen Mannigfaltigkeiten), die durch zwei Werte ε' und ε'' für die totale Energie charakterisiert sind, eingeschlossen und da mit konstanter Dichte verteilt sind, und dann die zwei einschliessenden Flächen sich bis zum Zusammenfallen einander nähern lässt. Eine so erhaltene Gesamtheit, die auch in statistischem Gleichgewicht ist, nennt er eine *mikrokanonische*.

*Lorentz*⁵²¹⁾ fügt den *Gibbs'schen* Betrachtungen die Annahme hinzu, jeder Körper, an dem wir einen Gleichgewichtszustand beobachten, habe dieselben messbaren Eigenschaften wie ein beliebig aus einer geeigneten (die Anzahl Freiheitsgrade n jedes Systems sehr gross vorausgesetzt) kanonisch oder mikrokanonisch verteilten Systemgesamtheit herausgegriffenes System [nach *Ornstein*⁵²²⁾: das in einer Systemmenge *am meisten vorkommende* System, genauere Definition siehe ebenda]⁵²³⁾, und gelangt

521) *H. A. Lorentz*. Abhandlungen I, Leipzig und Berlin, 1906, p. 287. Diese Annahme entspricht der *Boltzmann'schen* der molekularen Ungeordnetheit (vergl. *a*). Vergl. auch *L. Boltzmann* [b] § 35.

522) *L. S. Ornstein*. Diss. Leiden, 1908.

523) Dieses gilt soweit man nicht, wie z. B. Nr. 50, im System die Abweichungen von dem wahrscheinlichsten Zustande studirt. Man hat in diesem Fall anzunehmen, dass die Werte der messbaren Eigenschaften in einem wirklichen System

damit zum Beweise, dass das kanonische Verteilungsgesetz nicht allein die Grundgesetze der Kinetik: das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, sowie das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz für mehratomige Moleküle unter der Wirkung äusserer Kräfte umfasst, sondern auch zum Entropieprinzip der Thermodynamik führt ⁵²⁴).

Die *Gibbs'sche* Methode der statistischen Mechanik wurde von *Ornstein* ⁵²¹) zur Ableitung der Zustandsgleichung angewandt. Diese erfolgt, indem der Druck eines Gases gleich dem Mittelwert des Druckes in einer kanonisch verteilten Menge von aus den Molekülen gebildeten Systemen gesetzt wird, aus

$$p = - \frac{\partial \psi_G}{\partial v}, \text{ wo } e^{-\frac{\psi_G}{\theta_G}} = \int_{\text{alle Phasen.}} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dq_n. \quad (72)$$

Er löste dieses Problem 1. bis zu Φ_{s2} (Nr. 40b) in Gl. (25) für vollkommen elastische harte (Nr. 30b) kugelförmige Moleküle mit einem *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck (Nr. 18a), 2. leitete er b_w und a_w in erster Annäherung ab für ebensolche Moleküle und *Boltzmann-van der Waals'sche* Attraktionskräfte (Nr. 30d), siehe Nr. 47c.

d) Die *Gibbs'sche* Methode (c) führt allgemein für ein System mit sehr viel Freiheitsgraden zu denselben Resultaten wie die *Boltzmann'sche* (a und b). Bei einer kanonischen Gesamtheit solcher Systeme liegt nämlich die überaus grosse Mehrheit derselben zwischen zwei sehr dicht benachbarten Flächen (vergl. c) ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ in der Phasenmannigfaltigkeit, und zwar in diesem Gebiet mit konstanter Dichte verteilt, sodass die Mittelwerte für die kanonische Gesamtheit dieselben werden wie für die entsprechende mikrokanonische (c). Wie *Lorentz* ⁵²⁵) zeigt, ist nun wieder die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit der *Boltzmann'schen* Methode äquivalent. *Lorentz* ⁵²⁶) gewinnt so aus der Theorie der mikrokanonischen Gesamt-

unter gegebenen Bedingungen gleich den Mittelwerten derselben in der entsprechenden Gesamtheit sind.

524) Nach *A. Wassmuth*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 117 (1908), p. 1253, soll der Gleichgewichtssatz für die kinetische Energie zweier sich berührender Systeme, zwischen denen kein Energieübergang stattfindet, auf die kanonische Verteilung führen.

525) *H. A. Lorentz*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1257.

526) Den Vorlesungen des Herrn *Lorentz* entnommen, vergl. *J. W. Gibbs* [e] p. 179. Vergl. auch *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 170, *P. Debije*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 441.

Auch die von *Boltzmann*, vergl. Beibl. 5 (1881), p. 403 = Wiss. Abh. 2,

heiten eine der *Gibbs'schen* Darstellung entlehnte Deutung des der *Boltzmann'schen* Methode zu Grunde liegenden Begriffes der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (eines Makrozustandes, entsprechend einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, vergl. *b* und *a*), indem er

$$W d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} dp_1 \dots dp_n \cdot dq_1 \dots dq_n \quad (73)$$

setzt, wo das Integral das Volumen jenes Teiles der von den Flächen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ begrenzten Schicht der Phasenmannigfaltigkeit darstellt, der Phasen entspricht, die dem betreffenden Zustand unterzuordnen sind.

47. Berücksichtigung der Vergrößerung der Stosszahl bei der Annahme Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte. 3^e Modifikation von *b_w*. *a*) Im Allgemeinen lässt sich, wenn man Nr. 46*a* entsprechend die Voraussetzung fallen lässt, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben, aussagen, dass die Moleküle längs gekrümmter Bahnen zum Stoss gelangen, die Bewegungen in der Nähe von einander beschleunigt sind, und den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. 46) gemäss [besonders Gl. (68)] kleinere Abstände der Moleküle relativ mehr wahrscheinlich sind. Es sind dann *b_w* und *a_w* im Allgemeinen notwendig als Funktionen von *v* und *T* zu setzen. Ob dieses auch mit *R_w* (vergl. Nr. 18*a*) der Fall ist oder nicht, hängt davon ab, ob man die sich genäherten, bzw. Zentralbahnen um einander beschreibenden Moleküle als Doppel- bzw. mehrfachen Molekülen (Konglomeraten) angehörend auffasst und also das Virial ihrer gegenseitigen Attraktionskräfte in die Zustandsgleichung des Konglomerats, welches dann als ein zusammendrückbares Molekül (Nr. 43) zu betrachten ist, eingehen lässt, oder ob man dabei bleibt, die einfachen Moleküle ins Auge zu fassen und das Attraktionsvirial der obengenannten Moleküle in die Hauptzustandsgleichung

p. 582, stammende, von *Einstein*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 187, wieder besonders hervorgehobene Definition der Wahrscheinlichkeit des Zustandes mittels einer *Zeitgesamtheit* führt zu denselben Resultaten wie die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit. Vergl. weiter *P. Hertz*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 225, 537, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 824, *L. S. Ornstein*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 809, Jan. 1911, p. 947, Sept. 1911, p. 243, *J. D. van der Waals Jr.*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 185.

Wegen der Frage, ob sich das statistische Gleichgewicht einstellt, vergl. *J. Kroó*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 907, *F. Hasenöhr*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 120 (1911), p. 923.

aufnimmt (vergl. Fussn. 299 und weiter Nr. 49)⁵²⁷). Bei den zu referirenden Arbeiten, welche unter den Gesichtspunkt der Auflösung des Kohäsionsdruckes in *Boltzmann-van der Waals'sche* und *Boltzmann'sche* Kräfte gebracht werden können, wird die entsprechende Änderung der Zustandsgleichung meistens in eine (oder zwei) dieser Grössen verlegt; dem entspricht die Einteilung unter dieser und den beiden folgenden Nrn. 48 und 49.

b) Es wird für die Verlegung der Änderungen in b_w und a_w besonders dann Grund sein, wenn beim Annähern der Moleküle unter gewissen Verhältnissen für ein Umkreisen eine geringe Wahrscheinlichkeit sich ergibt, für Änderung von R_w , wenn das umgekehrte der Fall ist; dabei geht dann der Fall einer langdauernden Umkreisung langsam in den zusammendrückbarer mehrfacher Moleküle mit veränderlichem b_w über. Geschieht die Umkreisung in der Weise, dass pendelnde Bewegungen der Moleküle gegen einander in den Vordergrund treten, oder zwei Stellen der beiden Moleküle innig verbunden bleiben, so nähert man sich dem Fall chemischer Verbindung⁵²⁸) (vergl. Nr. 49a) und,

527) Man kann in der Analyse behufs Anwendung des Virialsatzes verschiedene Stufen unterscheiden, je nachdem man eventuelle Konglomerate, nur einfache Moleküle, Atome, oder schliesslich die die Atome aufbauenden kleineren Teilchen (Dynamiden oder Elektronen, Nr. 32) den Rechnungen zu Grunde legt. Je nachdem man in dieser Analyse tiefer geht, treten in der Virialgleichung an beiden Seiten neue Glieder auf (Bewegungsenergie der Moleküle im Konglomerat, der Atome im Molekül, ..., Virial der Kräfte zwischen den Molekülen des Konglomerats, der Atome des Moleküls, ...), die stets einander gleich sind (vergl. *van der Waals* [a] p. 61).

528) Aus der Übereinstimmung der Grössenordnung von chemischer Energie und Verdampfungswärme, wie z. B. der molekularen Bildungswärme von H_2O (gasförmig) bei $0^\circ C$: 58100 cal nach *Berthelot* und *Matignon*, Ann. chim. phys. (6) 30 (1893), p. 553, und der molekularen Verdampfungswärme des H_2O bei $0^\circ C$: 10700 cal nach *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 37 (1885), p. 494, kann man schliessen, dass die chemischen Kräfte desselben Ursprungs sind als die Kohäsionskräfte (vergl. *Stark*, Fussn. 308). Andere Beispiele liefert die Vergleichung der Dissoziationswärmen von J_2 und $N_2 O_4$, vergl. *Boltzmann* [b] p. 194, mit ihren Verdampfungswärmen, vergl. *Landolt-Börnstein's* Physik. Chem. Tabellen 3te Aufl., p. 474. Vergl. auch Fussn. 713 für grössere in a_{wab} auftretende *Boltzmann'sche* Kräfte neben zu *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften sich mittelwertlich zusammenfassenden Kräften.

Die Haftprozesse mittels empfindlicher Stellen der Oberfläche hat *Boltzmann* nur auf die Erklärung der chemischen Erscheinungen angewandt, und zwar um das Nicht-zusammenfallen zu Konglomeraten von viel grösserer Komplexität zu erklären, während letzteres bei grösserer Dichte mit der Annahme von empfindlichen Hüllen nicht zu umgehen ist, vergl. *Boltzmann* [b] § 73. Wir haben gemeint, diese Auffassung auf die Molekularkräfte ausdehnen zu dürfen, und fassen also die Molekularkräfte als durch *Boltzmann'sche* Haftprozesse bedingt auf, welche mit den Haftprozessen, die

wenn die Erscheinung zu gleicher Zeit an verschiedenen Seiten des Moleküls auftritt und sich auf mehrere benachbarte Moleküle zugleich erstreckt, der Wirkungen, welche die vielleicht sperrige Struktur des festen Zustandes zur Folge haben (vergl. Nr. 32a) und in letzterem Zustand bei sehr tiefen Temperaturen nach dem *Planck-Einstein*'schen Gesetz (Nr. 74c) die Teile eines ganzen Körpers wie zu einem einzigen Atom vereinen. In dem Falle, dass sich in dieser Weise schon im Flüssigkeitszustand Andeutungen des festen Zustandes bemerkbar machen, wird die Ausführung der Rechnung zeigen, dass unter den Prozessen, welche die Kompressibilität beherrschen, langsam solche in den Vordergrund treten, welche zu gleicher Zeit eine Formelastizität bedingen. Fassen wir jetzt wieder das Fluidgebiet im Allgemeinen ins Auge, so können sich bei verschiedenen Verhältnissen die Bedingungen für das Auftreten oder Vorherrschen von Umkreisung in verschiedenem Maasse bei verschiedener Komplexität der Konglomerate (Nr. 34d) entwickeln und es können folglich in verschiedenen Zustandsgebieten in verschiedenen Verhältnissen Änderungen von a_w , b_w und R_w bedingt werden.

Die Anzahl und die Art der Umkreisungen und der Zusammenhaltungen⁵²⁹⁾ stehen ganz unter dem *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetz (Nr. 46a), wenn dieses, wo nötig, auch für Prozesse, bei denen die Gleichungen der Mechanik nicht mehr gelten (vergl. Fussn. 406 und 517) verallgemeinert gedacht ist. Nur dieses Verteilungsgesetz kann darüber entscheiden ob man in a_w , b_w oder R_w die Hauptänderung zu verlegen hat. Wenn wir also R_w eine Änderung zuschreiben, so schliesst dies ein, dass angenommen wird, dass die Ausrechnung auf Grund dieses Gesetzes⁵³⁰⁾ in irgend einer Weise eine Bevorzugung von Umkreisen oder Zusammenhaften ergeben würde. Das *Boltzmann*'sche Gesetz lässt jedenfalls die Möglichkeit offen, dass

in der chemischen Bindung zur Äusserung kommen, identischen Ursprungs sind. Diese Auffassung, die also den Angriffspunkt der Molekularkräfte in die Valenzstellen und etwaigen denselben analogen Stellen lokalisiert, geht weiter als die von *E.* und *M. Bose*, ZS. physik. Chem. 69 (1909), p. 52, welche den Angriffspunkt der Molekularkräfte zwar in den einzelnen Atomen des Moleküls lokalisiert, aber dieselben in Bezug auf die Atome wieder als den *Boltzmann-van der Waals*'schen Kräften analog auffasst. In der Litteratur finden wir ausser in letztgenannter Arbeit nur die Zurückführung auf vom Molekül ausgehende *Boltzmann-van der Waals*'sche Kräfte, welche also eine Krafthülle um das ganze Molekül herum voraussetzen, erwähnt.

529) Dies gilt sogar von dem Aufbau des Moleküls aus den Atomen zufolge der zwischen denselben wirkenden und von den Molekularkräften nicht grundsätzlich verschiedenen Kräften.

530) Vergl. *L. S. Ornstein*, Fussn. 522, p. 74.

in gewissen Gebieten entweder a_w , b_w , oder R_w mit seiner Änderung in den Vordergrund tritt, sowie auch dass die Änderungen von den drei Grössen oder von zweien einander in der Weise heben, dass man mit der Annahme, dass eine von diesen oder zwei oder alle drei konstant sind, auskommt. Aus dem hier etwas ausführlicher erörterten Ergebnis der statistischen Mechanik, dass b_w und a_w , und bei Annahme von Konglomeratenbildung auch R_w , zugleich vom *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetze beherrscht werden, beruht auch unsere in Nr. 5a ausgesprochene Ansicht, dass empirisch gelungene Ansätze sich durch Ausrechnung auf Grund der statistischen Mechanik erklären lassen werden; insbesondere auch, dass wir die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes innerhalb weiter Grenzen erklären durch die Ähnlichkeit von Mittelwerten innerhalb gewisser Gebiete (Nr. 31).

c) Wir gehen jetzt von dem allgemeinen Bilde über zu den Fällen, in welchen die Rechnung auf Grund der Annahme *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte geführt oder versucht oder durch empirische Ansätze vorweggenommen ist und betrachten zuerst den Vorgang, wenn Umkreisungen, obgleich dieselben in gewisser Zahl wohl nach dem *Boltzmann'schen* Gesetz anwesend sein werden, nicht in den Vordergrund treten.

Schon *Lorentz*⁵³¹⁾ hatte den Umstand, dass die Wirkungssphäre eines Moleküls nicht mit andern Molekülen gleichmässig gefüllt angenommen werden kann und demgemäss die anziehenden Kräfte sich im Innern des Gases nicht in jedem Augenblick heben, in Betracht gezogen und darauf hingewiesen, dass dieser Umstand nicht nur auf die Berechnung des Attraktionsvirials (vergl. Nr. 48), sondern auch auf das repulsive Virial einen Einfluss⁵³²⁾ haben muss.

531) *H. A. Lorentz*, Ann. Phys. Chem. 12 (1884), p. 135 = Abhandlungen I, p. 121.

532) *Sutherland*²⁷⁹⁾ war der erste, der diesen berechnete, indem er die Vergrösserung der Stosszahl durch die Attraktionskräfte in Betracht zog und dabei annahm, dass die gegenseitigen Beschleunigungen eine grössere mittlere Geschwindigkeit unmittelbar vor dem Stoss und so auch eine entsprechende Vergrösserung des Stossvirials bedingen. Er findet (vergl. Fussn. 278)

$$\phi_s = 1 + \left(1 + c_s T^{-1}\right)^{3/2} \frac{b_s}{v - b_s}. \quad (74)$$

Reinganum [a] wandte dazu das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz [in der Form von Gl. (68)] an und erhielt mit dem Kraftgesetz $Kr - q$ wo $q > 4$ (vergl. Nr. 48d) eine Zustandsgleichung, welche er in die *Jäger'sche* (Wien. Sitz.-Ber. [2a] 105 (1896), p. 15) Form

Für das Virial der Stosskräfte bei geringen Dichten findet *Reinganum* ⁵³³⁾ mit Hilfe des *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetzes (Nr. 46a) einen Wert, der zu der Stossfunktion (Nr. 30b)

$$\phi_s = 1 + \frac{b_R}{v} e^{\frac{c_B}{T}}, \quad (77)$$

führt, wo wir c_B die *Boltzmann*'sche Konstante nennen werden, sodass

$$pv = RT + \frac{RT b_R e^{\frac{c_B}{T}} - a(T)}{v}, \quad (78)$$

in welcher Formel $a(T)$ aus dem Virial der anziehenden Kräfte zu berechnen ist (Nr. 48f). Die Ersetzung der einfachen Stossfunktion der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstantem b_w durch diese neue *Reinganum*'sche, welche auf (vergl. Nr. 36)

$$B = b_R e^{\frac{c_B}{T}} - \frac{a(T)}{RT}, \quad \mathfrak{B} = b_R e^{\frac{c_B}{T}} - f(t) \quad (79)$$

und
$$b_w = b_R e^{\frac{c_B}{T}} \quad (80)$$

führt, lässt auf eine Änderung der für die Reibung in Betracht kom-

$$\left(p + \frac{a_J}{v^2}\right) (v - b_J)^4 = RTv^3 \quad (75)$$

bringt unter Einführung komplizierter Funktionen von Temperatur und Volumen a_J und b_J (dasselbst p. 102). Nach der Prüfung von *D. Berthelot* [a] stimmt diese Gleichung nicht mit den Beobachtungen bei etwa $t = 0,5$, und ebenfalls nicht bei hohen Drucken.

Bei dieser ersten *Reinganum*'schen Berechnung (vergl. weiter im Text und Fussn. 533), wie bei der *Sutherland*'schen, wurde noch eine Vergrößerung der mittleren kinetischen Energie durch die Beschleunigungen vor dem Stoss angenommen. Nach den *Boltzmann*'schen und den *Gibbs*'schen Betrachtungen (Nr. 46a und c) aber wird das mittlere Geschwindigkeitsquadrat auch durch innere Kräfte nicht geändert, und bedingt dieser Umstand also keine Vergrößerung des Stossvirials. Es ist deshalb der Exponent $\frac{3}{2}$ in Gl. (74) als nicht richtig zu betrachten, wie aus Vergleichung mit Gl. (77), die für genügend hohe T übergeht in

$$\phi_s = 1 + \left(1 + c_B T^{-1}\right) \frac{b_R}{v}, \quad (76)$$

hervorgeht (der Unterschied im Nenner ist, weil von zweiter Ordnung in b/v , hier nicht wesentlich).

Reinganum nahm seine erste Berechnung teilweise zurück, [b]. Vergl. *J. J. van Laar* [b] p. 212.

533) *M. Reinganum* [c] und *Ann. d. Phys.* (4) 6 (1901), p. 549.

menden Dimension der Moleküle schliessen, die mit den Beobachtungen über die Änderung der aus der Reibung sich ergebenden mittleren Weglänge mit der Temperatur recht gut verträglich ist⁵³⁴). *Reinganum* hat bei den Berechnungen, welche dies zeigten, c_B für verschiedene Stoffe nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gewählt, welches sich auch in den Koeffizienten der inneren Reibung bestätigt (vergl. Nr. 29b).

Dieselbe Gleichung (78) erhielt *Ornstein* (Nr. 46c) nach der *Gibbs'schen* Methode der statistischen Mechanik.

d) Die angeführten Ergebnisse der Berücksichtigung der Vergrößerung der Stosszahl bei der Annahme *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte sind noch nur in wenigen Fällen mit Beobachtungsergebnissen verglichen. *De Langen*⁵¹⁶) kombinierte die Hauptzustandsgleichung (6) mit Gl. (80) und⁵³⁵) Φ_{s_2} aus Gl. (44), indem er c_B der inneren Reibung entlehnte, und weiter mit Gl. (86) aus Nr. 48 und fand dann einen zu kleinen Wert für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, sodass er die sich für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ ergebende Formel in empirischer Weise abändern musste, um Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen zu erhalten. Auch die Kombination von der Hauptzustandsgleichung (6) mit Gl. (80) und Gl. (47) und weiter mit (86) aus Nr. 48 stimmt nicht für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. *Braak*⁵³⁶) leitete aus den von *Kamerlingh Onnes* und ihm bestimmten Wasserstoffisothermen³⁵⁴) Werte von b_w ab, die sich an Gl. (79) erst anpassen lassen, wenn dabei c_B von dem aus Reibungsexperimenten hervorgegangenen Werte verschieden angenommen wird.

Jedenfalls wäre es unbefriedigend (siehe auch Nr. 47a), wenn man bei der Annahme harter Moleküle und der Voraussetzung, dass Konglomerate nur nebenbei vorkommen, die Auflösung des Kohäsionsdruckes in *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften nur bei der Berechnung des Stossvirials, nicht aber bei der Berechnung des Attraktionsvirials berücksichtigen würde.

48. Berücksichtigung des Aufbaus des Kohäsionsdruckes aus Boltzmann-van der Waals'schen Kräften bei Konglomeratenbildung. Modifikation von α_w . a) Für das Attraktionsvirial wird die Annahme

534) *M. Reinganum* [d], [e].

535) In wiefern dieses erlaubt ist, würde erst eine nähere Berechnung des zweiten Stosskoeffizienten Φ_{s_2} auf Grund des *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetzes bei *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften ergeben (vergl. Nr. 52).

536) *C. Braak*. Diss. Leiden 1908.

Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte (Nr. 30d) oder, bei weiterer Analyse, *Boltzmann'scher* Kräfte (vergl. Fussn. 528), im Allgemeinen auf verwickeltere Volum- und Temperaturfunktionen führen, wie es auch durch die experimentellen Ergebnisse von Nr. 45 verlangt wird.

b) Nur in besonderen Fällen wird für diese (vergl. Nr. 47b) auch das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz auf ein nahezu konstantes a_w führen; ein solcher Fall ist der, dass das Kräftepotential (vergl. Nr. 34d), von dem Zentrum des Moleküls aus gerechnet, ausserhalb des von b_w bestimmten Volumens des Moleküls sich zuerst nicht sehr schnell ändert, und die Moleküle in so geringen Abstand von einander gebracht sind, dass über den Weg, den eines derselben zwischen den benachbarten ablegt, die Änderungen dieses Potentials nur gering sind⁵³⁷).

c) Als Grundlage einer Theorie der Kohäsionskräfte, die für den allgemeinen Fall nötig ist, wird man wohl die Annahme elektrischer Wirkungen zu bevorzugen haben, deren Vorteile in Nr. 31 (vergl. auch Nr. 32) besprochen sind.

Aus den Berechnungen von *van der Waals Jr.*⁵³⁸), der das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) auf die Richtung der als elektrische Bipole gedachten Moleküle anwendet, lässt sich auf eine Temperaturabhängigkeit des Attraktionsvirials schliessen⁵³⁹). Man erhält dafür eine unendliche Reihe mit T^{-1} im ersten Glied, wenn das elektrische Moment des Bipols konstant angenommen wird. *Rayleigh*⁵⁴⁰) kommt zu einem ähnlichen Schluss aus allgemeinen Dimensionsbetrachtungen. Dass man so zu einer von empirischer Seite wiederholt (vergl. Fussn. 543) eingeführten Temperaturabhängigkeit des a_w kommt (vergl. e), gibt jener Annahme eine wichtige Stütze. Auch für die Erklärung des Einflusses tiefer Temperaturen auf die Abweichungen von der Ähnlichkeit scheint diese Annahme wichtig.

d) Ist man in dieser Richtung noch wenig über allgemeine Gesichtspunkte hinausgekommen, und ist für die Darstellung von a_w kein fester

537) Bei denselben Stoffen in geringer Dichte wird aber wieder das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz ein veränderliches a_w bedingen (vergl. f).

538) *J. D. van der Waals Jr.* Amsterdam Akad. Versl. Mai 1900, p. 46, Juni, Okt. 1908, p. 130, 391.

539) Vergl. Fussn. 317. *Reinganum* [e] hatte die Moleküle bei ihrer gegenseitigen Annäherung einfachheitshalber als gleich gerichtet angenommen [vergl. Fussn. 823 und *Nagaoka* Fussn. 305; vergl. auch *M. Reinganum*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 670].

540) *Rayleigh*. Phil. Mag. (6) 9 (1905), p. 494. Vergl. *S. H. Burbury*, Phil. Mag. (6) 10 (1905), p. 33.

Halt gewonnen, so haben die verschiedenen Versuche, welche gemacht worden sind, um aus den experimentellen Daten ein bestimmtes Abstandsgesetz für die als *van der Waals'sche* oder *Boltzmann-van der Waals'sche* Kraft aufgefasste Molekularattraktion abzuleiten, bis jetzt noch weniger Erfolg gehabt. Es ist dabei hauptsächlich nur zum Ausdruck gebracht, dass, damit sämtliche Eigenschaften der Phase von der Masse derselben unabhängig werden (die Dimensionen gross gegen die molekularen vorausgesetzt, Nr. 1a), das Attraktionsgesetz eine genügend schnelle Abnahme bei zunehmendem Abstand aufweisen muss. Dieses wird erreicht, wenn man, wie *van der Waals* ²⁹²), das Potential $P_w = -f r^{-1} e^{-\frac{r}{L}}$ setzt. Bei $F = Kr^{-q}$ muss dazu ⁵⁴¹) $q > 4$ sein. Die Annahme von elektrischen Bipolen, deren Richtung durch das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz beherrscht wird (vergl. c), genügt ebenfalls jener Forderung ⁵⁴²).

541) Vergl. *M. Reinganum* [a] p. 69 und Fussn. 532.

542) Dagegen nicht die von *P. Bohl*, Ann. Phys. Chem. 36 (1889), p. 334, *B. Galitzine*, ZS. physik. Chem. 4 (1889), p. 417, Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 781, befürwortete Kraftfunktion $F = Kr^{-2}$. *G. Bakker*, Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 207, meint, dass die dieser Kraftfunktion anhaftende Schwierigkeit durch die Anordnung der Moleküle rings um das anziehende Molekül nach dem *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetz gehoben wird; dieses wird jedenfalls bei grosser Dichte oder bei hoher Temperatur nicht der Fall sein. *J. E. Mills*, J. phys. chem. 6 (1902), p. 209; 8 (1904), p. 383, 593; 9 (1905), p. 402; 10 (1906), p. 1; 11 (1907), p. 132, 594; 13 (1909), p. 512; 15 (1911), p. 417, J. Amer. Chem. Soc. 31 (1909), p. 1099, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 629; 22 (1911), p. 84, schliesst aus $\lambda_1: (\rho_{\text{liq}}^{1/\beta} - \rho_{\text{vap}}^{1/\beta}) = \text{konst.}$ (vergl. Fussn. 1060) ebenfalls auf $F = Kr^{-2}$. Um dann aber die spezifische Energie unabhängig von der totalen Masse zu bekommen, muss er eine nicht näher bestimmte Schirmwirkung der Moleküle für die Molekularattraktion annehmen, von der er dann wieder den Einfluss auf die Energie nicht in Betracht zieht.

W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 22 (1886), p. 81; (5) 35 (1893), p. 211, schliesst daraus, dass er aus den *Joule-Kelvin'schen* Experimenten (Nr. 90) die Energieänderung, aus den *Ramsay* und *Young'schen* Bestimmungen das Attraktionsvirial, $-v \phi_e(v)$ (Nr. 42a), proportional v^{-1} findet, auf $q = 4$, wobei Abweichungen von $\phi_e(v)$ proportional v^{-2} einem Glied r^{-6} zugeschrieben werden. Es gibt aber jedes Attraktionsgesetz, in dem ein Glied r^{-q} vorkommt, für das nicht $q > 4$, zu der obengenannten Schwierigkeit Anlass, dass der Einfluss weiter entfernter Massen auf die Energie nicht verschwindet [vergl. die Hypothese von *Sutherland* zur Vermeidung dieser Schwierigkeit Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 251]. Vergl. weiter *E. H. Amagat*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1135; 153 (1911), p. 851, *R. D. Kleeman*, Phil. Mag. (6) 19 (1910), p. 783; 20 (1910), p. 665, 905; 21 (1911), p. 83, 325, 535; 22 (1911), p. 355, 566; *A. Leduc*, Paris C. R. 153 (1911), p. 179 (vergl. Fussn. 512).

In verschiedenen dieser Arbeiten wird bei der Berechnung der inneren Arbeit bei Expansion eines Gases oder einer Flüssigkeit aus einem bestimmten Abstands-

Bei den Versuchen, die man gemacht hat, um für den fluiden Zustand ein Abstandsgesetz für die als *van der Waals'sche* oder *Boltzmann-van der Waals'sche* aufgefasste Molekularkräfte aufzustellen, hat man die Frage, ob, was für den fluiden Zustand abgeleitet wurde, auch für den festen Zustand (vergl. Nr. 74) passt, bis jetzt nur ausnahmsweise (vergl. Fussn. 539 und 823) gestellt.

e) Die Vorschläge zur Modifikation von a_w sind in der Hauptsache nur empirisch begründet. *Clausius* ⁵⁴³) hat in Anschluss an allgemeine Überlegungen über Konglomeratenbildung als empirische Darstellung

$$a_w = a_c \left(1 + \frac{\beta_c}{v} \right)^{-2} \theta_c \text{ und für CO}_2 \theta_c = \frac{1}{T} \quad (81)$$

gewählt. *Sarrau* ⁵⁴⁴) hat $\theta_c = e^{-rT}$ gesetzt und *van der Waals*, um eine weniger starke Zunahme von a_w bei niedriger Temperatur zu bekommen und zugleich das Gesetz der übereinstimmenden Zustände zum Ausdruck zu bringen (bei $\beta_c = 0$),

$$\theta_c = e^{-\frac{T_k - T}{T_k}} \quad (82)$$

gesetzt für die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte die Abstandsänderung je zweier aufeinander wirkender Kraftzentren gleich der Änderung der linearen Dimension bei gleichförmiger Volumenänderung angenommen und also von dem Einfluss der molekularen Bewegung abgesehen; dieses wird aber bei *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften, und besonders bei *Boltzmann'schen* Kräften nicht erlaubt sein.

543) *R. Clausius*. Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 337. Vergl. Fussn. 945 und 1010. Vergl. auch Fussn. 553. Diese Zustandsgleichung wurde zur Darstellung ihrer Isothermenbestimmungen angenommen von *J. P. Kuenen* [a], *H. C. Schamhardt*, Fussn. 324, *C. Dorsman*, ebenda (vergl. Fussn. 494). Für das Gebiet ihrer Messungen kann mittels derselben eine ziemlich gute Übereinstimmung erhalten werden, ausserhalb desselben aber nicht (vergl. weiter die Prüfung *Berthelot's* [a]). Wie *Reinganum* [f] p. 1013 bemerkt, gibt Gl. (81) $\partial^2 p / \partial T^2 < 0$ für jedes v (vergl. Nr. 42b), und a_R zugleich mit v abnehmend, aber kein Minimum (vergl. Nr. 45a).

Ein Vorläufer der *Clausius'schen* Modifikation ist die Zustandsgleichung von *Rankine*, $pv = RT - \frac{a}{Tv}$, siehe *Joule* und *Thomson*, London Phil. Trans. 144 (1854), p. 337, und die mit derselben in erster Annäherung übereinstimmenden von *Joule* und *Thomson* [London Phil. Trans. 152 (1862), p. 579]. Dieselbe gibt aber nicht den kritischen Punkt und nicht die Flüssigkeit. Vergl. auch die Ableitung einer nicht weiter geprüften Zustandsgleichung aus den Ergebnissen der *Joule-Kelvin'schen* Experimente (Nr. 90) und $\gamma_{pA} = \text{konst.}$ (Nr. 54, 55, 56): *M. Planck*, [a] p. 132.

544) *E. Sarrau*. Paris C. R. 101 (1885), p. 941 u. s. w.; 110 (1890), p. 880. Von *Wroblewski*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1359, setzt dabei $\beta_c = 0$.

Später suchte *Clausius*⁵⁴⁵⁾ eine bessere Annäherung zu erhalten, indem er setzte $\theta_c = AT^{1-n} - BT$, *Battelli*⁵⁴⁶⁾ endlich $\theta_c = mT^{-\mu} - nT^\nu$. (83)

Was den Faktor $\left(1 + \frac{\beta_c}{v}\right)^{-2}$ betrifft, wird angegeben, dass die Ausführung der Berechnungen⁵⁴⁷⁾ für bestimmte Kraftgesetze vielmehr auf $\left(1 - \frac{\beta}{v}\right)^{-2}$ führt⁵⁴⁸⁾. *Schiller*⁵⁴⁹⁾ findet

$$a_w = a_0 \frac{1 + \mu p}{T \left(1 + \frac{\beta}{v}\right)^2} \quad (\text{bei } b_w = \gamma T) \quad (84)$$

geeignet, um die *E. Natanson*'schen⁵⁵⁰⁾ Versuche über den *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 90) wiederzugeben⁵⁵¹⁾. Aus der eingehenden Prüfung *D. Berthelot*'s [a], welche sich speziell auf die Linien $pv = \text{minimum}$ bei $T = \text{konst.}$, $pv = RT$ ⁵⁵²⁾, und die besonderen Linien für den *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 90) bezieht, folgt aber, dass sämtliche Modifi-

545) *R. Clausius*. Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279 und 692.

546) *A. Battelli*. Ann. chim. phys. (6) 25 (1892), p. 38 u.s.w. bis (7) 9 (1896), p. 409.

547) Vergl. auch *J. B. Goebel*, ZS. physik. Chem. 47 (1904), p. 471; 49 (1904), p. 129. Die Möglichkeit die Molekülanziehung auf gewisse den zusammentretenden Atomen zuzuschreibende Parameter zurückzuführen, vergl. *J. B. Goebel*, ZS. physik. Chem. 50 (1905), p. 238, würde die Annahme der Wesensgleichheit der *Boltzmann*-*van der Waals*'schen und *Boltzmann*'schen Kräfte (vergl. Nr. 31 und Fussn. 528) stützen. Diese Zurückführung fällt weiter ausserhalb des Rahmens dieses Art.

548) *O. Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 111 (1902), p. 524, findet aus seinen Rechnungen auf Grund der Füllung des Attraktionsraumes mit diskreten Molekülen

$$a_w = K \left(1 - \sqrt[3]{\frac{bT^2}{4\sqrt{2}v^2}}\right), \text{ mit einem der Prüfung an den Experimentalergeb-}$$

nissen für CS_2 entnommenem K : für $T > 273^\circ$: $\frac{A-B(T-273)^2}{T^{0,3}}$, für $T < 273^\circ$: $\frac{A}{T^{0,3}}$.

Für die Behauptung von *Tumlirz*: die Stabilitätsbedingungen führen bei Annahme der *van der Waals*'schen Form für den Kohäsionsdruck auf einen Widerspruch mit der Gleichheit des Druckes in koexistenten Phasen, vergl. Fussn. 688.

549) *N. Schiller*. Ann. Phys. Chem. 40 (1890), p. 149.

550) *E. Natanson*. Ann. Phys. Chem. 31 (1887), p. 502.

551) *D. Berthelot*, Paris C. R. 130 (1900), p. 69 u. 713, kam empirisch auf

$$a_w = \frac{a}{1 + 2l \frac{b}{v} + m \frac{b^2}{v^2}}. \text{ Dieterici, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 685, setzte}$$

$$a_w = av^{1/3} \text{ (vergl. auch Fussn. 590).}$$

552) *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 307, nennt diese Zustände *orthometrische*, und findet die Linie im p, T -Diagramm für Äthyläther gerade. Für die Linie $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$ vergl. *H. C. Schamhardt*, Diss. Amsterdam 1908, p. 62 u. f.

kationen für quantitative Darstellung des Sachverhaltes unbrauchbar sind ⁵⁵³⁾ ⁵⁵⁴⁾).

f) Es sind nur noch wenig Berechnungen des Einflusses, den die Verteilung der Moleküle über den ihnen zugewiesenen Raum nach den in Nr. 46 angeführten Prinzipien auf das Attraktionsvirial hat, durchgeführt.

Wir erwähnen erst die *Smoluchowski'schen* ⁵⁵⁵⁾ Rechnungen über die *Schwarmbildung* (vergl. auch Nr. 50), bei denen die von den Prinzipien der statistischen Mechanik beherrschten zufälligen Unterschiede der Dichte in den Wirkungssphären der verschiedenen Moleküle bei Annahme *van der Waals'scher* Kräfte berücksichtigt werden. Er kommt zu der Form

$$a_w = a_0 \left[1 + \frac{b_{SM}}{\rho + \varepsilon \rho^2 + \xi \rho^3 - \gamma \rho^2 T^{-1}} \right], \quad (85)$$

wo b_{SM} , ε , ξ , γ Konstanten sind.

Die explizite Ausführung der Berechnung des Attraktionsvirials (vergl. auch Fussn. 562) bei Berücksichtigung der Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der als *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte aufgefassten Attraktionskräfte nach Nr. 46 ist bis jetzt auf kleine Dichten beschränkt geblieben. Dieselben könnten an den Koeffizienten \mathfrak{B} der mittleren reduzierten empirischen Zustandsgleichung geprüft werden. *Rein-ganum* ⁵⁵³⁾ findet für kleine Dichten mit dem Kraftgesetz Kr^{-a} mit $q > 4$ (vergl. d und Fussn. 532) das Attraktionsvirial $\frac{a(T)}{v}$ [Gl. (78)] mit

$$a(T) = \frac{R b_R c_B (q-1)}{q-4} \left\{ 1 + \frac{q-4}{2q-5} \frac{c_B}{T} + \frac{(q-4) c_B^2}{2!(3q-6) T^2} + \frac{(q-4) c_B^3}{3!(4q-7) T^3} + \dots \right\}. \quad (86)$$

Ornstein ⁵⁵⁶⁾ behandelt dieses Problem nach der *Gibbs'schen* Methode

553) Für Gl. (81) schon von *D. J. Korteweg*, *Ann. Phys. Chem.* 12 (1881), p. 135, nachgewiesen.

554) Eine auf Grund der Untersuchung von a_R (Nr. 45) aufgestellte Zustandsgleichung gibt *G. Vogel*, Fussn. 513.

555) *M. von Smoluchowski*. *Boltzmann-Festschrift* 1904, p. 626. *S. H. Burbury*, *Phil. Mag.* (6) 2 (1901), p. 403, deutete die Notwendigkeit, die Schwarmbildung zu berücksichtigen, an. Die Form von *Boltzmann* und *Mache* (Nr. 49b) ist formell eine Änderung von a_w bei ungeändertem R_w .

556) *L. S. Ornstein*. *Diss. Leiden* 1908, p. 73.

der statistischen Mechanik und kommt zu einem gleichen Resultat (vergl. Nr. 46c und 47c). Es wäre interessant zu wissen, in wie weit die Rechnungen von *Reinganum* über die Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase (vergl. Nr. 44b) eine Stütze für die von ihm abgeleitete Temperaturfunktion geben. Vergl. weiter Nr. 47d.

Von *van der Waals*⁵⁵⁷⁾ wird (vergl. Nr. 45b) der Einfluss der Konglomeratenbildung, dem er auch durch eine Modifikation von R_w (vergl. Nr. 47b), also eine *Scheinassoziation*, Rechnung trägt (Nr. 49), in a_w berücksichtigt, indem

$$a_w = a_{w0} \{1 - (1 - k_a) x\}^2 \quad (87)$$

gesetzt wird, wo $k_a < 1$, wahrscheinlich unweit von 0,5, und x die relative Zahl der als einfach gezählten Moleküle, die zu komplexen Molekülen zusammengetreten sind (vergl. Nr. 49c), vorstellt. Dies entspricht der Annahme, dass a_w durch Aneinanderlagerung der Moleküle vermindert wird, indem die zu einander gekehrten Teile der Moleküle nicht oder nur abgeschwächt nach aussen zur Wirkung kommen, z. B. dadurch, dass dieselben dem Auftreten von Haftprozessen (vergl. Nr. 31b) mit anderen Molekülen nicht zugänglich sind.

49. Berücksichtigung der Bildung von Konglomeraten bei der Berechnung der Stossfunktion. Modifikation von R_w . a) Wir kommen jetzt zu den Fällen (vergl. Nr. 47a und b), in denen das *Boltzmannsche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a), wenn man die Rechnung durchführen könnte, lehren würde, dass bei dem Zusammentreffen zwei Moleküle relativ häufig einige Zeit nahezu geschlossene Bahnen um einander beschreiben, bzw. eines in der Nähe eines anderen verbleibt, sodass sie als ein Doppelmolekül (vergl. Nr. 35), oder dass verschiedene Moleküle während kurzer Zeit einander äusserst nahe sind, sodass sie als mehrfache Moleküle aufgefasst werden können. Es ist besonders Grund vorhanden, vorübergehende Konglomeratenbildung ins Auge zu fassen, wenn in dem mittleren zur Wirkung kommenden Attraktionspotential rund um ein Molekül, das im Allgemeinen als aus verschiedenen Teilen bestehend aufgefasst werden kann (vergl. Nr. 31c), der

557) *J. D. van der Waals*, Fussn. 421. In [e] Okt. 1910 beweist derselbe, dass die Annahme eines Kohäsionsdruckes gleich $\frac{a}{v^\mu}$ mit konstanten a und μ nicht die richtige Form für a_{vR} (Nr. 45b) gibt.

den *Boltzmann-van der Waals'schen* Kräften zuzuschreibende Teil überwiegt. Man könnte diesen Fällen die *van der Waals'sche* Scheinassoziation zuordnen, während bei dem Überwiegen des zweiten Teiles des Anziehungspotentials, jenes der *Boltzmann'schen* Kräfte, von der zu den chemischen Wirkungen übergehenden (vergl. Nr. 47b) Assoziation⁵⁵⁸) zu sprechen wäre⁵⁵⁹).

b) Man kann diese Doppel- oder mehrfachen Moleküle (vergl. a) als einem in Dissoziation begriffenen Stoff angehörend betrachten und die nach der Berechnung auf dieser Grundlage augenblicklich anwesende Zahl derselben bei der Angabe von R_w für den jetzt als Gemisch (vergl. Abschn. IVb) aufgefassten Stoff berücksichtigen⁵⁶⁰). In dieser Weise kam *Natanson*⁵⁶¹) zu der Gleichung

$$pv = RT \left(1 - \frac{a_{\text{NAT}} T e^{\frac{m_{\text{NAT}}}{T}}}{v} + \frac{b_{\text{NAT}}}{T v^2} \right) \quad (88)$$

für nicht sehr grosse Dichten. Für grössere wäre dieselbe durch sehr komplizierte Glieder zu ergänzen. Sie stimmt aber auch bei niedrigen Drucken nicht recht gut.

Zu der Form $p = RT (v - b_{\text{BM}})^{-1} - A_{\text{BM}} (v - b_{\text{BM}})^{-2}$ gelangten bei kleinen Dichten *Boltzmann* und *Mache*⁵⁶²), und zwar setzen sie mit Vernachlässigung der Quasiverkleinerung (Nr. 30b) $b_{\text{BM}} = \text{konst.}$; die Gleichung gibt dann aber nicht nur keinen kritischen Punkt, sondern auch keine Flüssigkeit; um diese zu erhalten, muss dann die Bildung von Konglomeraten, welche auf höhere Potenzen von $(v - b_{\text{BM}})^{-1}$ führen, angenommen werden⁵⁶³).

558) Vergl. für diese Nr. 35c und Fussn. 351.

559) Weil aber jedenfalls die Quasiverkleinerung (Nr. 40) in Rechnung gezogen werden soll, so gehen *P. Bogdan*, ZS. physik. Chem. 57 (1907), p. 349, vergl. Fussn. 381, der jede Abweichung von der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w auf Rechnung der Assoziation schreibt, und *H. v. Jüptner*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 579, besonders 64 (1908), p. 709, der dasselbe für die Abweichung, welche K_4 von $\frac{8}{3}$ zeigt (Nr. 41a), tut [vergl. *J. J. van Laar*, Arch. Teyler (2) 11 (1908), p. 267, 276], zu weit, wenn sie aus jenen Abweichungen den zwingenden Schluss ziehen wollen, dass jede Flüssigkeit als polymerisirt angesehen werden soll (vergl. Nr. 35b).

560) Vergl. *Drucker*, Nr. 51a.

561) *L. Natanson*. Diss. Dorpat 1887; Ann. Phys. Chem. 33 (1888), p. 683.

562) *Boltzmann* und *Mache*. Cambridge Trans. Phil. Soc. 18 (1899), p. 91 = *Boltzmann* Wiss. Abh. 3, p. 654.

563) Von *G. Jäger*, Wien. Sitz.-Ber. 101 (1892), p. 925, vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 31, wird angenommen, dass der Flüssigkeitszustand einfach durch

c) *Van der Waals*⁵⁶⁴) und *Swart*⁵⁶⁵) haben die als Dissoziationsproblem gefasste Bestimmung der Zahl von Komplexen von zwei Molekülen allgemeiner behandelt für den Fall, dass man die weiteren Kräfte zu einem Kohäsionsdruck zusammenfassen kann und die Moleküle harte (Nr. 30b) sind. Die gefundene Lösung ist für kleine Dichten wohl anwendbar.

In Ausführung der *van der Waals*'schen Anschauungen über die Scheinassoziatio (vergl. Nr. 48f und 23) behandelt *van Rij*⁵⁶⁶) dasselbe Problem weiter. Merkwürdig ist, dass in Übereinstimmung mit *van der Waals*⁵⁶⁷) aus vorliegenden Bestimmungen der Grenzlinie und aus den *Amagat*'schen Isothermen für CO₂ Bildung von Konglomeraten aus mehr als zwei Molekülen zugleich gefunden wird.

Bei der weiteren Entwicklung der Zustandsgleichung auf Grund dieser Anschauungen, bei der a_w nach Gl. (87) und

$$R_w = R_{w0} \left\{ 1 - \frac{n-1}{n} x \right\} \quad (89)$$

angesetzt werden, und nach Nr. 69c eine Beziehung zwischen x (vergl. Nr. 48f) und v und T abgeleitet wird, findet *van der Waals*⁵⁶⁸)

Zusammenballen der Moleküle mittels *Boltzmann*'scher Kräfte entsteht, sodass die Zahl der komplexen Moleküle jedesmal mit $pv_M = R_{JM} (1 + \alpha t)$ und die mittlere Geschwindigkeit u_J derselben mit $M_J u_J^2 = Mu^2$ aus M und u im *Avogadro*'schen Zustand gefunden werden. Diese Vorstellung von übereinander rollenden, tropfenartigen [*H. Mache*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 110 (1901), p. 176; 111 (1902), p. 382] Kugelhäufen von Hunderten Molekülen ist wohl zuerst von *de Heen* [Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 27 (1894), p. 885] ausgedacht. Anknüpfung an eine weiter ausgearbeitete Theorie besteht nicht. In *Winkelmann*'s Handbuch der Physik III 2te Aufl., Leipzig 1906, p. 711, kommt *Jäger* durch Betrachtung der Änderung von R_w infolge von Komplexbildung und Einführung von b_w zur *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung. Für eine besondere Zustandsgleichung für Flüssigkeiten vergl. Fussn 587.

564) *J. D. van der Waals* [b] p. 29.

565) *A. J. Swart*, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 120. Diss. Amsterdam 1890.

566) *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 85.

567) Siehe bei *G. van Rij*, Diss. Amsterdam 1908, p. 82.

568) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1910 p. 78. Vergl. weiter [e] Okt. 1910, p. 549, März, April 1911, p. 1310, 1458. Dabei wird vorläufig der Einfluss der Konglomeratenbildung auf b_w nicht mit in Betracht gezogen. *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1911, p. 367, verlegt dagegen jenen Einfluss in R_w und b_w und lässt a_w ungeändert. Dabei nimmt er in der Umgegend des kritischen Punktes die Konglomerate als aus 2 bis 3 Molekülen bestehend an (vergl. Fussn. 569). Vergl. Fussn. 1043.

(vergl. auch Fussn. 463) sogar die Zahl der zu einem Konglomerat zusammentretenden Moleküle grösser als sieben (vergl. Nr. 86a)⁵⁶⁹⁾.

50. Die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas. a) Da bei der Annäherung an den kritischen Punkt Liquid-Gas die von den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) beherrschten Dichteunterschiede (Schwarmbildung Nr. 48f), der bis ∞ ansteigenden Zusammendrückbarkeit der Substanz wegen, besonders hervortreten, ist zu erwarten, dass bei der Entwicklung der Zustandsgleichung für die Umgebung des kritischen Punktes nach jenen Prinzipien Glieder auftreten werden, die mit der grossen Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes zusammenhängen. Diese Glieder werden wahrscheinlich durch die Art der Abweichung der Zusammendrückbarkeit in dem kritischen Gebiet (∞ im kritischen Punkt und von diesem aus, soweit sie das realisierbare homogene Gebiet betrifft, allseitig schnell abfallend) für dasselbe eine besondere Bedeutung erlangen, während sie für benachbarte Gebiete nicht mehr in Betracht kommen. Während eine allmähliche Verschiebung oder Verzerrung, die sich durch das ganze Diagramm durchzieht, wie z. B. eine kontinuierliche Änderung von a_w , b_w oder R_w , sich experimentell nicht besonders zeigen würde, werden die betreffenden Glieder in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes demgemäss zum Schluss führen können, dass die Eigenschaften in diesem Gebiet in beobachtbarer Weise abweichen von den Eigenschaften, die man durch Interpolation zwischen Zuständen, die um den kritischen herumliegen, aber weiter von ihm entfernt bleiben, erwarten sollte⁵⁷⁰⁾.

b) In der Tat scheint nach *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*⁵⁷¹⁾ aus den vorliegenden genauesten Messungen in der Nähe des kritischen

569) Es könnten diese aus mehreren Molekülen bestehenden Konglomerate, die vielleicht sperrige Struktur haben, den Übergang in den festen Aggregatzustand vorbereiten und schliesslich (vergl. Nr. 47b) bewirken, während die an bestimmte empfindliche Stellen (*Boltzmann* [b] Abschn. VI) gebundene, im Gegensatz zu der oben behandelten als chemisch zu betrachtende Assoziation (Nr. 35) dagegen in Konglomeratenbildung aus nur wenigen (z. B. zwei) Molekülen bestehen könnte.

570) Dieser Fall würde z. B. eintreten, wenn die betreffenden Glieder eine Form hätten wie

$$p_{st} = - \left\{ m_{10} (v-v_k) + m_{01} (T-T_k) \dots \right\} e^{-n_{20} (v-v_k)^2 - n_{02} (T-T_k)^2}$$

571) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Leiden Comm. Nr. 404a (1908).

Punktes hervorzugehen, dass dieser Schluss von den Tatsachen bestätigt wird. Man hat dann zu unterscheiden zwischen der von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten (vergl. Fussn. 84) *Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes*⁵⁷²⁾ und der Zustandsgleichung, die z.B. nach Nr. 36 aus Isothermenbestimmungen, die den kritischen Punkt umfassen, aber sich nicht zu dicht demselben nähern, abgeleitet wird, und die von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*⁵⁷⁴⁾ die *spezielle ungestörte Zustandsgleichung* genannt wird. Der Unterschied zwischen diesen beiden ist dann die *Störungsfunktion in der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes*⁵⁷³⁾.

Dass eine solche Störungsfunktion vermutlich existiert, wurde abgeleitet aus:

α. dem Unterschied der aus der empirischen Zustandsgleichung (Nr. 36) berechneten kritischen Daten und den experimentellen⁵⁷⁴⁾;

572) Es wird dabei vorausgesetzt, dass die einkomponentige Substanz in thermodynamischem Gleichgewicht ist und keinen andern äussern Kräften als dem äussern Druck unterliegt (vergl. Nr. 1a), sodass Einflüsse, wie die von Temperaturunterschieden, von kleinen Quantitäten Beimischung und besonders von nicht gleichgewichtsmässiger Verteilung derselben (vergl. Fussn. 239), von Gravitation [*Gouy*, Paris C. R. 115 (1892), p. 720, 116 (1893), p. 1289, *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 17 (1895), *W. H. Keesom* [a] p. 51, *G. H. Fabius*, Diss. Leiden 1908, p. 86, bei Anwesenheit einer geringen Quantität Beimischung Fussn. 728], von Kapillarität, von Adsorption der Gefässwände, eliminiert oder berücksichtigt sind (vergl. *van der Waals* [e] Juni 1903, p. 106).

573) Von experimenteller Seite treten noch Störungen, die verursacht sein können durch Beimischungen, die chemisch eine eigene Existenz führen können, welche zu entfernen es aber nicht möglich gewesen ist, und welche immer in bestimmten Quantitäten auftreten, in die Störungsfunktion ein, so lange die Natur und die Quantität dieser Beimischungen nicht bekannt sind (vergl. weiter Leiden Comm. Nr. 104a, p. 5).

574) *H. Kamerlingh Onnes* und *Frl. T. C. Jolles*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 14 (1907), p. 5, berechneten aus der speziellen empirischen reduzierten Zustandsgleichung für CO_2 (Fussn. 368) nach Gl. (10) für den kritischen Punkt in dieser ungestörten Zustandsgleichung:

$$t_{k.\text{ungest.}} = 1,010595, \quad v_{k.\text{ungest.}} = 1,0379, \quad p_{k.\text{ungest.}} = 1,06566.$$

Die beträchtliche Verschiebung des kritischen Punktes, welche man hier findet, wird von einer relativ geringen Neigungsveränderung der Isothermen in diesem Gebiete hervorgerufen.

Eine derartige Abweichung im Isothermendiagramm zeigte sich schon *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 74 (1901), p. 15, vergl. auch *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 330 und für die *Keesom'schen* CO_2 -Isothermen Leiden Comm. Nr. 104a (1908), p. 6. Es ist indessen die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass eine Störung, wie sie hier hervortritt, dadurch bedingt sein könnte, dass die empirische Zustands-

β . der Ungleichheit, welche die genauesten bis jetzt vorliegenden Messungen ergeben zwischen K_5 und K_6 (Nr. 41a), wenn K_5 aus Isothermbestimmungen oberhalb T_k , K_6 aus der Dampfspannungskurve abgeleitet wird ⁵⁷⁵); während

γ) in den Dampfspannungskurven, und vielleicht auch in dem Sättigungsvolumen, für CO_2 und CH_3Cl einige $\frac{1}{10}^\circ$ unter T_k Andeutungen einer Störung vorliegen ⁵⁷⁶).

Aus dem unter β gefundenen folgt, dass man mittels der *Planck*-schen Beziehung (Nr. 41a)

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v_k} \right]_{T_k} = \left[\frac{dp_{\text{koex}}}{dT} \right]_{T_k} \quad (90)$$

ein anderes v_k ableitet als mittels des Gesetzes der geraden Mittellinie aus den Volumina der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes gefunden wird. Wir werden das erstere ⁵⁷⁷) v_{ks} , das letztere v_{kd} nennen,

gleichung mit der beschränkten Zahl Virialkoeffizienten von Nr. 36 nicht im Stande sei, den von den experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes zu folgen.

575) Aus den Messungen für CO_2 von *Amagat* folgt: $K_{5d} = 7,3$, $K_6 = 6,5$ [*W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 9], aus denen von *Keesom* [a]: $K_{5d} = 7,12$, $K_6 = 6,71$ (Leiden Comm. Nr. 104a, p. 7). Einen gleichartigen Unterschied fanden *Brinkman*, Diss. Amsterdam 1904, für CO_2 und CH_3Cl , und *Mills*, J. phys. chem 8 (1904), p. 594, 635, vergl. 9 (1905), p. 402, für Äthyläther (Messungen von *Ramsay* und *Young*), Isopentan und normales Pentan (*Young*). Es liegt hier jedenfalls ein Verhalten vor, das auf eine Störung in der Zustandsgleichung, sie möge den in *a* erwähnten Dichteunterschieden zuzuschreiben sein oder nicht, hinweist. Vergl. auch Fussn. 577. Die Messungen an Argon, *C. A. Crommelin*, Leiden Comm. Nr. 118a (1910), p. 6, scheinen anzudeuten, dass für diesen Stoff der Unterschied zwischen K_{5d} und K_6 kleiner ist.

576) Siehe weiter Leiden Comm. Nr. 104a. Aus der Vergleichung der Messungen von *Keesom* mit denen von *Kamerlingh Onnes* und *Fabius* an CO_2 würde z. B. eine Krümmung des *Cailletet*- und *Mathias*'schen Durchmessers (Nr. 85) in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes hervorgehen (vergl. die eben zitierte Arbeit, p. 10). Dieses findet eine weitere experimentelle Bestätigung durch die Beobachtungen an SO_2 von *E. Cardoso*, Paris C. R. 153 (1911), p. 257. Dagegen ist hervorzuheben, dass aus den sehr sorgfältigen Messungen von *Young* an Isopentan eine Störung, wie unter γ erwähnt (vergl. aber Fussn. 575), nicht hervorgeht.

577) Dieses wurde von *Keesom* [a] als kritisches Reduktionsvolumen (vergl. Nr. 38b) der Vergleichung von binären Gemischen mit einem einkomponentigen Stoff nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände zu Grunde gelegt, um dadurch den Einfluss der durch β angezeigten Störung, die bei Gemischen im Faltenpunkt, also in einem nur ausnahmsweise (Nr. 67b) mit dem kritischen Punkt des einkomponentigen Stoffes korrespondierenden Zustände zu erwarten ist, zu elimi-

und dementsprechend z. B. $K_{5s} = K_6$ und K_{5d} , K_{4s} und K_{4d} (vergl. Fussn. 453) unterscheiden.

Wie für K_{4d} und K_6 (Nr. 41a und b) für verschiedene Stoffe verschiedene Werte gefunden werden, so wird auch die Störungsfunktion für verschiedene Stoffe verschieden sein⁵⁷⁵), und dürfte diese sowie auch die verschiedenen Werte von $T_{0\text{MEY}}$ und $v_{0\text{MEY}}$ (vergl. Nr. 38a und Fussn. 386) in Beziehung stehen zu den entsprechenden Werten von f_{wk} (Nr. 83, 84).

c) Eine in der Nähe des kritischen Punktes auftretende Erscheinung ist die zuerst von *Avenarius*⁵⁷⁸) erwähnte *kritische Opaleszenz*. Von den vorliegenden Erklärungsversuchen für die dadurch angezeigten Dichteunterschiede von *Konowalow*⁵⁷⁹) (Kondensation um Kerne, vergl. Fussn. 937), *Donnan*⁵⁸⁰) (Bildung von kleinen Flüssigkeitstropfen, weil diese noch eine positive Oberflächenspannung haben sollten bei

niren. Dabei wurde angenommen, dass für den einkomponentigen Stoff die Störung in p_k und T_k in erster Annäherung zu vernachlässigen sei. Die weitere Untersuchung der Störungsfunktion soll hierüber näheres lehren.

578) *M. Avenarius*. Ann. Phys. Chem. 151 (1874), p. 306. Vergl. weiter für einkomponentige Stoffe: *A. Nadeschdin*, *Exner's Repertorium* 23 (1887), p. 633; *M. Altschul*, ZS. physik. Chem. 11 (1893), p. 579; *K. v. Wesendonck*, Naturw. Rundschau 9 (1894), p. 209, 22 (1907), p. 145, ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 262; *W. Ramsay*, ZS. physik. Chem. 14 (1894), p. 486; *P. Villard*, Ann. chim. phys. (7) 10 (1897), p. 408; *W. H. Keesom* [a] p. 51; *M. W. Travers* und *F. L. Usher*, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 247; *S. Young*, London Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 262; *H. Kamerlingh Onnes* und *G. H. Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907); *F. B. Young*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 793; *E. Cardoso*, J. chim. phys. 9 (1911), p. 769. Die von *Bradley*, *Browne* und *Hale*, Phys. Rev. 19 (1904), p. 258, 26 (1908), p. 470, studierte Erscheinung wird wohl Temperaturunterschieden zuzuschreiben sein, die durch Dichteschwingungen hervorgerufen werden.

579) *D. Konowalow*. Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 360. Diese Arbeit betrifft zwar die Opaleszenz in Flüssigkeitsgemischen nahe am kritischen Trennungspunkt (Nr. 68a), zu bemerken ist aber, dass das Verhalten hier, sowie beim Faltenpunkt der Gas-Liquid-Falte (Nr. 67) für binäre Gemische, dasselbe ist als bei einkomponentigen Stoffen beim kritischen Punkt Gas-Liquid. Vergl. hierüber, sowie auch über ternäre Gemische, weiter *S. v. Wroblewski*, Ann. Phys. Chem. 26 (1885), p. 144; *J. P. Kuenen* [a] p. 375, Diss. Leiden 1892, p. 21; *W. H. Keesom* [a] p. 57; *F. Guthrie*, Phil. Mag. (5) 18 (1884), p. 30, 497, 504; *V. Rothmund*, ZS. physik. Chem. 26 (1898), p. 433; 63 (1908), p. 54, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (*Bredig's* Handbuch der angewandten physikalischen Chemie Bd. 7) Leipzig 1907, p. 76; *J. Friedländer*, ZS. physik. Chem. 38 (1901), p. 385; *W. Ostwald* [c] p. 684; *F. A. H. Schreinemakers*, ZS. physik. Chem. 29 (1890), p. 585; *J. Timmermans*, ZS. physik. Chem. 58 (1907), p. 129, Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1910; *W. v. Lepkowski*, ZS. physik. Chem. 75 (1910), p. 608.

580) *F. G. Donnan*. Chem. News 90 (1904), p. 139. Vergl. Fussn. 582.

Temperaturen, bei denen grössere Tropfen nicht mehr stabil sind), und von *Smoluchowski*⁵⁸¹⁾ [durch die Wärmebewegung bedingte, von den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) beherrschte Dichteunterschiede, vergl. a)], wird der letzte durch die spektrophotometrischen Messungen von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*⁵⁸²⁾ als wahrscheinlich richtig hervorgehoben⁵⁸³⁾.

d) Es bleibt noch übrig, wenn möglich aus der Annahme der *Smoluchowski'schen* Dichteunterschiede (c), welche durch die grosse Zusammendrückbarkeit in der Nähe des kritischen Punktes (a) besonders in den Vordergrund treten, eine Störungsfunktion abzuleiten und zu untersuchen, ob die in *b* α, β, γ , erwähnten Abweichungen dieser Störungsfunktion unterzubringen und so mit der in *c* behandelten Opaleszenz in Zusammenhang zu bringen sind⁵⁸⁴⁾.

581) *M. v. Smoluchowski*. Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205. Einen ersten Versuch zur kinetischen Erklärung der kritischen Opaleszenz gab *Küster*, Lehrbuch der physik. Chemie, p. 1907 (zitirt nach *F. B. Young*, Fussn. 578).

582) *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Leiden Comm. Nr. 104b (1908). Die Intensität des zerstreuten Lichtes wird (mit Ausnahme eines unmittelbar an T_k heranliegenden Gebietes) mit $T - T_k$ annähernd umgekehrt proportional gefunden (vergl. auch die Messungen von *F. B. Young*, Fussn. 578); es folgt hieraus die mittlere Dichteabweichung annähernd umgekehrt proportional $(T - T_k)^{1/2}$, was mit der *Smoluchowski'schen* Annahme stimmt. Dieselbe Beziehung prüfte *Wo. Ostwald*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 848, für Flüssigkeitsgemische in der Nähe des kritischen Trennungspunktes. Ebenfalls fanden *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* bei einer vorläufigen Messung des Absolutwertes der Intensität des zerstreuten Lichtes, wenigstens der Grössenordnung nach, Übereinstimmung. Dazu wurde die absolute Intensität des zerstreuten Lichtes auf Grund jener Annahme abgeleitet von *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Nr. 104b (1908), p. 27 Fussn. 1, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591 [dabei wurde der in letzter Arbeit p. 598 Fussn. 2 erörterten neuen Berechnung die *Perrin'sche* Zahl $N = 7,05 \cdot 10^{23}$, Physik. ZS. 11 (1910), p. 461, zu Grunde gelegt, vergl. die neuere von *Perrin* gegebene Zahl Fussn. 173]. Eine andere Ableitung gab *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 1275. Es ist als wahrscheinlich zu betrachten, dass die *Donnan'schen* Tröpfchen sich auf denselben Grund wie die *Smoluchowski'schen* Dichteunterschiede zurückführen lassen, und dass daher die Ausarbeitung der *Donnan'schen* Hypothese zu denselben quantitativen Verhältnissen führen sollte [vergl. *V. Rothmund*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 54; *K. v. Wesendonck*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 483].

583) Es dürfte diese Erscheinung, deren weitere experimentelle und theoretische Untersuchung erwünscht ist, vergl. *W. H. Keesom*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 591, eine sehr anschauliche Befestigung der Ansichten über die molekulare Bewegung (vergl. Fussn. 173) darstellen.

584) Auf Grund dieser Dichteunterschiede reiht *Wo. Ostwald*⁵⁸²⁾ die ein-komponentigen Stoffe in der Nähe des kritischen Punktes Liquid-Gas in der Klasse der *Isodispersoide* ein.

Nach *K. v. Wesendonck*, Fussn. 578 und 582, soll der Übergang vom heterogenen zum homogenen Gleichgewicht, wenn bei konstanter kritischer Dichte die

51. **Andre Formen der Zustandsgleichung.** *a)* Die vorigen Nummern haben uns für die Zustandsgleichung schon auf Beispiele einer Reihe, von der nur einige Glieder berücksichtigt werden, geführt (vergl. Nr. **40b**, **46c**, **47c**, **48f**, **49b**). Zu dieser Form, und sich am nächsten an *Natanson* (vergl. Nr. **49b**) anschliessend, gehört die von *Drucker*⁵⁸⁵) gegebene Gleichung, die als eine Entwicklung von p/RT in eine Reihe nach v^{-1} (vergl. Nr. **36**) aufgefasst werden kann.

b) *Sutherland*⁵⁸⁶) lässt den Gedanken, dass eine einzelne Gleichung den Flüssigkeits- und den Gaszustand umfassen soll (vergl. Nr. **23**), fallen und gibt für die Bezirke $v > v_k$, v angenähert $= v_k$, $v < v_k$, eine *suprakritische*, *circumkritische* und *infrakritische* Gleichung, erstens für elementare, zweitens für mehr komplizierte Stoffe, dann für Äthylen noch wieder eine Intermediärform an. Es ist ganz gut denkbar, dass in einem Gebiete Funktionen praktisch Null werden, die in einem anderen Gebiete die Eigenschaften beherrschen (vergl. Nr. **47b**), oder dass, auch bei Identität des Mechanismus, die z. B. durch dieselben Differentialgleichungen ausgedrückt wäre, in verschiedenen Gebieten die Integrale durch verschiedene Funktionen dargestellt werden⁵⁸⁷). Solche Gleichungen müssen dann an den Grenzen kontinuierlich sich anschliessen lassen, da sie sonst zu Resultaten führen, die schon qualitativ unrichtig sind. Die Gleichungen von *Sutherland* genügen dieser Forderung nicht; dieselben bieten also nur die Möglichkeit eines empirischen Anschlusses, wenn man sich mit den Rechnungen innerhalb eines bestimmten Gebietes hält, und stehen in dieser Beziehung schon in der Darstellung von p hinter den empirischen von Nr. **36** zurück⁵⁸⁸).

Was hier von den *Sutherland*'schen Gleichungen gesagt ist, dürfte von den empirischen Änderungen, so z. B. von a_w (Nr. **48e**), im Allgemeinen behauptet werden. Wenn nur richtige Darstellung, aber über das

kritische Temperatur überschritten wird, nicht schroff, sondern kontinuierlich stattfinden. In der Tat könnten die die Opaleszenz hervorruhenden Dichteunterschiede hierzu führen. Jedenfalls ist aber der diesen Übergang darstellende *Wesendonck*'sche *Nebelzustand* auf ein Temperaturintervall, das nach *Kamerlingh Onnes* und *Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907), p. 18, kleiner als 0,002 Grad ist, beschränkt.

585) *K. Drucker*. ZS. physik. Chem. 68 (1909), p. 616.

586) *W. Sutherland*. Phil. Mag. (5) 35 (1893), p. 211.

587) Auch *G. Jäger* leitet, siehe *Winkelmann*'s Handbuch der Physik III 2te Aufl. Leipzig 1906, p. 716, für den Flüssigkeitszustand eine besondere Gleichung ab (vergl. Fussn. 563). Vergl. *G. Tammann*, Fussn. 420, für das Gebiet hoher Drucke.

588) So auch die von *A. Keindorf*, Die Zustandsgleichung der Dämpfe, Flüssigkeiten und Gase, Leipzig 1906.

ganze Gebiet der Beobachtungen, verlangt wird, möchten die andren Gleichungen, welche vorgeschlagen sind, alle zurückstehen hinter den mittleren empirischen Gleichungen von Nr. 36, die auch den *van der Waals'schen* Grundgedanken der Identität des flüssigen und gasförmigen Zustandes (Nr. 23) und das Gesetz der korrespondirenden Zustände zum Ausdruck bringen, und deren quantitative Richtigkeit so weit reicht wie letzteres Gesetz selbst⁵⁸⁹⁾ 590). Die erwähnten Gleichungen von Nr. 36 sind aber andererseits, wo es auf Verständnis der Zustandsgleichung ankommt, jeder Gleichung unterlegen, welche, sie möge denn quantitativ unrichtig sein, aus bestimmten, wenn auch (Nr. 5a) mit weitgehender Vereinfachung der Wirklichkeit gewählten Voraussetzungen streng abgeleitet ist⁵⁹¹⁾.

52. Weitere Probleme der Kinetik der Gase mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung. Die öfters grossen Abweichungen, welche zwischen streng abgeleiteten Gleichungen (vergl. Nr. 51b Schluss) und den die Beobachtungen zusammenfassenden empirischen Gleichungen bestehen bleiben, werden unablässig dazu auffordern, neue scharf formulirte Voraussetzungen auszudenken, welche geeignet sind, zu theoretischen Gleichungen zu führen, die in besserer Übereinstimmung mit den empirischen sind als die jetzigen. Man wird bei der Behandlung derselben, das Beispiel von *van*

589) Eine Formel [*Amagat*, J. de phys. (3) 8 (1899), p. 353], welche die Eigenschaften der Kohlensäure innerhalb des Gebietes der Versuche von *Amagat* darstellt, enthält 10 Konstanten, ist aber der Form nach für Rechnungen weniger leicht zu handhaben als die von Nr. 36.

590) Erwähnt seien noch die Gleichungen von *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 703, Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 51, welche letztere als nicht genügend von *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 75 (1901), p. 10, erwiesen ist [vergl. *C. Dieterici*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 222 u. f.]. Vergl. auch *Thorkell Thorkelsson*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 633. Weiter *Berthelot* Paris C. R. 130 (1900), p. 118 mit $b_w = b_{wk} [1 + 0,3 (t - 1)]$ und p. 565 mit $b_w = b_{wk} \cdot e^{0,475 (t-1) + 0,300 (t-1)^2}$ für das Flüssigkeitsgebiet bis $p = 20 \text{ pk}$.

Vergl. *J. E. Verschoffelt*, Leiden Comm. Nr. 55 (1900), und später allgemeiner, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 650, für die Nähe des kritischen Punktes.

Siehe auch *Walter*, die Durchdringlichkeit zweier Moleküle, Ann. Phys. Chem. 16 (1882), p. 500. *Ch. Antoine*, Paris C. R. 110 (1890), p. 632, 112 (1891), p. 284. *Brillouin*, J. de phys. (3) 2 (1893), p. 113. *A. Batschinski*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 310. Für das assoziierte Wasser noch *Starkweather*, Sill. J. (4) 7 (1899), p. 129.

Für *Weinstein* sei auf dessen Lehrbuch, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901—1908, verwiesen.

591) Vergl. *Boltzmann's* Bemerkungen über die Notwendigkeit, die Rechnungen auf Grund bestimmter Vorstellungen exakt durchzuführen, *Boltzmann* [b] p. 4.

der Waals befolgend, der einmal die Quasiverkleinerung, ein anderes Mal die Scheinassoziation, ein anderes Mal die Kompressibilität des Moleküls für sich behandelt, jedesmal wohl nur einen Umstand in Rechnung ziehen. Verschiedene derartige Probleme gehen aus der Darstellung der vorigen Nummern naturgemäss hervor und wurden teilweise schon ausdrücklich angedeutet.

Als eine Aufgabe, die in dieser Hinsicht zunächst in Betracht kommen dürfte, wäre die theoretische Behandlung der zweiten Annäherung in der Zustandsgleichung mittels der *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) für harte kugelförmige Moleküle und *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte, welche Behandlung zur Kenntnis des dritten Virialkoeffizienten nach diesen Voraussetzungen führen würde (vergl. Nr. 47d, besonders Fussn. 535, Nr. 48f), hervorzuheben. Es können dann die Messungen bei nicht zu kleiner Dichte (für CO_2 z. B. bei etwa 4—20 Atm und gewöhnlicher Temperatur, vergl. Nr. 45c und Nr. 44b) zur Prüfung der Voraussetzungen herangezogen werden⁵⁹²).

Auf demselben Gebiet wäre noch bei der ersten Annäherung die Beziehung zur inneren Reibung auf derselben Grundlage durchzumustern, weiter der Einfluss einer ellipsoidischen Form der Moleküle, sowie der eines verschiedenen Verhaltens der Potentialhalbwertsstrecken (Nr. 34d) mit der Temperatur nachzuspüren.

Andererseits wäre es erwünscht, die Theorie der *van der Waals'schen* Grössen a_w (Nr. 48c) und b_w (Fussn. 337, Nr. 43) sowie R_w (Nr. 49) auf Grund der elektrischen Theorie (Nr. 32) mit Berücksichtigung der Konglomeratenbildung weiter auszuführen und mit dem Experiment zu vergleichen⁵⁹³).

Schliesslich dürfte der Einfluss der Temperatur auf die Energie von Vibratorbewegungen, welche die Kompressibilität der Moleküle entsprechend den verschiedenen inneren Freiheitsgraden derselben zur Folge haben, in Betracht gezogen und durch Deviationsfunktionen in Anschluss an die Theorie der spezifischen Wärme (Nr. 57) zum Ausdruck gebracht werden.

592) Es bekommen dadurch Experimente in diesem Gebiet, die nach Nr. 36 Tafel I nur spärlich vorliegen, eine erhöhte Bedeutung.

593) Die Berechnung des besondern Einflusses der Schwarmbildung, die vielleicht zu der Störungsfunktion in der Nähe des kritischen Punktes führen könnte (Nr. 50d), erscheint schon als ein nach den *Boltzmann-Gibbs'schen* Prinzipien (Nr. 46) zu behandelndes Korrekptionsproblem der ungestörten Zustandsgleichung.

Natürlich wird man hierbei wünschen, von der Zustandsgleichung der einatomigen Stoffe als einfachstem Fall ausgehend (für Helium könnte aber nach Fussn. 517 bei ganz tiefen Temperaturen der Einfluss der Stossdauer Komplikationen bedingen), die komplizirteren Zustandsgleichungen aufzubauen.

Erst wenn derartiges vorliegt, scheint es, dass man an eine rationelle Anordnung der Stoffe bezüglich ihres Verhaltens zum Korrespondenzgesetz (vergl. Nr. 34d und Nr. 38) in Verbindung mit den Eigenschaften hinsichtlich Bau und Wirkung der Moleküle (vergl. Nr. 31) denken könnte.

III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Formelles.

53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Grössen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung. a) Um die Werte von S , U , \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} und irgend einer weiteren kalorischen Grösse mit Hilfe der Formeln der allgemeinen Thermodynamik, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16, angeben zu können, genügt, wenn man die *van der Waals'sche* Auffassung der Kontinuität längs einer Isotherme zu Grunde legt⁵⁹⁴), die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung einerseits und einer jener Funktionen S , U , \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} in einem Zustand für jede Temperatur, also entlang einer das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet durchlaufenden Linie in einem Zustandsdiagramm, z. B. auf der p, V, T -Fläche, andererseits. Der Einfachheit der Darstellung halber denken wir U entlang einer isometrischen Linie $V = V_0$ gegeben. Für das ganze Fluidgebiet gilt dann (T_0 ein bestimmter Wert von T):

$$U_{TV_0} = U_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \gamma_{V_0} dT, \quad U = U_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV, \quad (91)$$

594) Wenn man diese Annahme nicht macht, so kompliziert sich die Sache. Es genügt aber dann, wenn man ausser der kalorischen Grundgleichung (Nr. 3) für eine das ganze Temperaturgebiet im homogenen stabilen Gebiet durchlaufende Linie, unabhängig von der thermischen Zustandsgleichung noch die Gleichung der beiden Zweige der Grenzlinie, oder die Energie für eine um den kritischen Punkt im homogen stabilen Gebiet bis zu den in Betracht kommenden Temperaturen herumgehende Linie (bzw. für jede solche Temperatur den Energieunterschied von je einem Punkt des flüssigen und des gasförmigen Zustandes), kennt.