

## 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\_0400

**LOG Titel:** 39. Extreme Zustandsgebiete

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

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

## Contact

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

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

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

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

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

<sup>404</sup>) 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).

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

<sup>406</sup>) 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* <sup>407</sup>), *Thiesen* <sup>408</sup>), *Hering* <sup>409</sup>), *Scheel* und *Heuse* <sup>410</sup>), und wie auch die von *Knudsen* <sup>411</sup>) schliessen lassen, jedenfalls für viele Stoffe (entsprechend der hohen Dissoziationstemperatur, vergl. Fussn. 629) mit der jetzt bei den Beobachtungen erreichbaren Genauigkeit innerhalb dieses Gebietes gültig zu sein bis zu Drucken von 0,01 mm oder bis zu Dichten, wofür etwa  $v = 10^7$ .

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

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

Das Zustandsgebiet, in welchem die Gleichung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Wenn man (vergl. Nr. 18a) annimmt, dass die Moleküle vollkommen harte, d. h. auch unter dem grössten Druck nur unendlich wenig 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  $b_{\text{WA}}$  (vergl. Nr. 30b) anzugeben, wäre dementsprechend das Verhältnis  $k_s$  [Gl. (29)], das für  $p = 0$  gleich 1 ist, für  $p = \infty$  gleich  $3\sqrt{2}/4\pi = 0,338$  zu setzen<sup>418</sup>). Zu der Vorstellung eines Limitvolumens kommt man auch, wenn man (vergl. Nr. 43) das Molekül in Anbetracht der demselben zuzuschreibenden Kompressibilität als System gegen einander mehr oder weniger beweglicher kugelförmiger Atome mit den Eigenschaften der einfachen harten elastischen Moleküle auffasst, Atome, die wir in Gegensatz zu den in Nr. 32 erwähnten komplizierter gedachten kurz *van der Waals'sche Atome* nennen werden (vergl. Nr. 30g)<sup>419</sup>).

Auch aus den Beobachtungen hat man auf ein Limitvolumen schliessen wollen. Die in der mittleren empirischen Zustandsgleichung von Nr. 36 verarbeiteten Beobachtungen, welche auch die von *Amagat* [a] über den Flüssigkeitszustand von Äther unter hohen Drucken umfassen, würden sich zwar vielleicht mit  $v_{\text{lim}} = 0$  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 später<sup>809</sup>) molekularmagnetische Kräfte an die Stelle der elastischen, wobei er durch eine spezielle Annahme über die Wirkung sowohl des molekularmagnetischen als eines äusseren magnetischen Feldes auf die Bewegung der Atome zu gleicher Zeit verschiedene experimentelle Ergebnisse den *Zeeman-Effekt* betreffend zu deuten versucht, vergl. *A. Cotton*, Rev. gén. des sc. 22 (1911), p. 597, vergl. aber *W. Voigt*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 873. Vergl. weiter Fussn. 309.

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

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

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

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

420) *C. M. Guldberg*. ZS. anorg. Chem. 18 (1898), p. 87. *G. Tammann*, Gött. Nachr. 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  $\rho_{lim}/\rho_k$  und  $K_{4d}$  (Nr. 41a). Vergl. auch Fussn. 418.

422) *D. Berthelot*. Paris C. R. 130 (1900), p. 743.

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 <sup>425</sup>), noch bei weiterer Analyse geeignet ist, zu entscheiden, sind weitere Versuche bei sehr hohen Drucken äusserst wichtig. Wir erachten es als wahrscheinlich, dass das Bild ungefähr richtig bleibt bis zu der Grenze, auf welche der auf ein Gas ausgeübte Druck steigen kann, bevor das mutmassliche 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 <sup>426</sup>) oder ob dieselben, wie bei den aus elektrischen Quanten aufgebauten (Nr. **32**) <sup>427</sup>) denkbar wäre, einander durchdringen oder zu einem kleinen, vielleicht der gewöhnlichen Raumerfüllung gegenüber sogar sehr kleinen <sup>428</sup>) Volumen zusammenfallen, bleibt unentschieden.

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

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

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

<sup>426</sup>) 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.

<sup>427</sup>) 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).

<sup>428</sup>) 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).

<sup>429</sup>) 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.