

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_0409

LOG Titel: 48. Berücksichtigung des Aufbaus des Kohäsionsdruckes aus Boltzmann-van der Waalsschen Kräften bei Konglomeratenbildung. Modifikation von aw

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

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 Clausius⁵⁴⁵) eine bessere Annäherung zu erhalten, indem er setzte $\theta_c = AT^{1-n} - BT$, Battelli⁵⁴⁶) 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). Schiller⁵⁴⁹) findet

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

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 CS₂ 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

$$a(T) = \frac{R b_R c_B (q-1)}{q-4} \left\{ 1 + \frac{q-4}{2q-5} \frac{c_B}{T} + \frac{(q-4) c_B^2}{21(3q-6) T^2} + \frac{(q-4) c_B^3}{31(4q-7) T^3} + \dots \right\}. \quad (86)$$

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.