Der kritische Punkt und die Bedeutung der Größe b in der Gleichung von van der Waals.¹

VON THEODORE W. RICHARDS.²

Mit 1 Figur im Text.

Die Gleichung von VAN DER WAALS hat weitgehendes Interesse hervorgerufen und mehr als 30 Jahre lang wohlverdiente Beachtung gefunden. Der Genius des großen Holländers betonte zum ersten Male den wahrscheinlich wichtigen Einfluß der Kohäsionswirkung der Molekel auf das Volumen eines Gases und zeigte, daß bei Berücksichtigung dieser Wirkung die früher von BUDDE für Wasserstoff aufgestellte Gleichung $p(v-b) = nRT$ in weiterem Umfange Anwendung finden kann, so daß sie ziemlich gut auch für andere Gase benutzbar ist.

Die in dieser Weise veränderte wohlbekannte Gleichung — $(p + a/v^2)(v-b) = nRT$ — findet vielfach Verwendung, wenngleich ihre Grenzen und ihr Mangel an genauer Gültigkeit allgemein bekannt sind. Daß sie nicht nur eine abstrakte mathematische Formel vorstellt, sondern auch wirklich, wenn auch etwas weitläufig, mit den wichtigsten Einflüssen in Verbindung steht, die das Volumen eines Gases bestimmen, wird wahrscheinlich von den meisten physikalischen Chemikern zugegeben. Deswegen ist die Deutung dieses Ausdruckes von Interesse und von Wichtigkeit. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Deutung der Größe b , des „Kovolumens“; es ist dies die ziemlich kleine Größe, die von dem Volumen eines Gases abgezogen werden muß, damit der übriggbleibende Teil einigermaßen genau mit den Gasgesetzen übereinstimmt. Die Behandlung dieses Gegenstandes wird im wesentlichen nicht auf mathematischem Wege erfolgen, zum Teil deswegen, weil die besprochenen Fragen gegenwärtig so verwickelt

¹) Eine vorläufige Behandlung dieses Themas erfolgte in den *Lowell lectures* in Boston 1908 und weiterhin in einer Mitteilung vor dem VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York, September 1912.

²) Aus dem *Journ. of the Amer. Chem. Soc.* **36** (1914), 617, ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

sind, daß sie sich für eine genaue mathematische Behandlung nicht eignen. Die folgende Erörterung wird hoffentlich sowohl den mathematisch gebildeten, wie den mit der Mathematik weniger vertrauten Lesern verständlich sein.

Bei dem Versuch zu einer Deutung dieser Art besteht der erste Schritt darin, das Verhalten der fraglichen Größe unter wechselnden Bedingungen zu untersuchen. Wenngleich man oft annimmt, daß b konstant sei, so liegen doch viele Andeutungen dafür vor, welche beweisen, daß diese Größe wahrscheinlich unter verschiedenen Verhältnissen sich ändert. Diese Möglichkeit wurde von VAN DER WAALS in seiner ersten Arbeit¹ vor langer Zeit berücksichtigt, aber die Folgerung wurde dadurch verwickelt, daß der für b berechnete Wert von dem für a angenommenen abhängig ist, und die Änderung der Werte von b schien nicht größer zu sein, als wenn sie bedingt wäre durch die Unsicherheit in dieser Annahme. Deswegen haben die physikalischen Chemiker sich in der Regel damit begnügt, sowohl a wie b als konstant anzunehmen.

Vor ungefähr 14 Jahren schienen einige versuchsweise ausgeführte, nicht veröffentlichte Rechnungen mir deutlich zu zeigen, daß b in der Tat veränderlich sei, und diese Rechnungen lenkten meine Aufmerksamkeit wieder auf die Originalarbeit von VAN DER WAALS. Sie bildeten in der Tat den ersten Anstoß, der mich auf die wahrscheinliche Zusammendrückbarkeit der Atome aufmerksam machte, und das Ergebnis wurde sehr kurz in dem dritten Absatz der Zusammenfassung der zweiten Mitteilung über die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens² folgendermaßen angegeben:

„3. Daß es mit ihrer Hilfe (d. h. der Theorie der kompressiblen Atome) möglich sein wird, die wirklichen Abweichungen der Gase von den Gasgesetzen besser zu interpretieren als durch irgendeine andere Theorie. Man wird dabei den wesentlichen Inhalt der VAN DER WAALSSchen Gleichung beibehalten und diese Gleichung nur in Beziehung auf die Veränderlichkeit von a und b modifizieren.“

Nachdem ich die ganze Frage zwölf Jahre lang sorgfältig erwogen habe, hoffe ich, den Hauptgedanken in der vorliegenden Mitteilung etwas vollständiger darlegen zu können, wenn allerdings hier auch die Angelegenheit noch nicht endgültig behandelt werden kann.

¹ VAN DER WAALS: Over de Continuïteit van den Gas en Vloeistofoestand, S. 77. Leiden 1873. Übersetzt von ROTH (Leipzig 1881), S. 81.

² *Proc. Amer. Acad.* 37 (1902), 409; *Z. phys. Chem.* 40 (1902), 607.

Wir wollen zuerst einige typische Zahlen aus der ersten Arbeit von VAN DER WAALS betrachten. Die folgende Tabelle zeigt die Änderung von b (für Kohlendioxyd) mit der Temperatur. In dieser Tabelle ist b zuerst ausgedrückt als Bruchteil des Gesamtvolumens bei 0° unter dem Druck einer Atmosphäre, berechnet unter der Annahme, daß $a = 0,00874$; und dann in Kubikzentimetern für 1 Grammol Gas.

Einfluß der Temperatur auf b .

Temperatur	b (für $v = 1.0000$ bei 0° und 760 mm)	b (in ccm für 1 Mol)
0°	0.0023	51
13°	0.0024	53
34°	0.0026	58
50°	0.0027	60
100°	0.0029	64

Augenscheinlich verändert sich b deutlich mit der Temperatur, indem es sich mit Zunahme der Temperatur vergrößert. Ähnliche Zahlen sind in derselben Arbeit für Stickoxyd und Äthylen mitgeteilt, aus denen sich ergibt, daß diese beiden Gase ebenfalls kleine, aber etwas weniger deutlich positive Temperaturkoeffizienten für b besitzen.

Wenngleich daher auch die Übereinstimmung der Ergebnisse sie wechselseitig bestätigt, so ist doch nicht zu leugnen, daß alle Zahlen von den für a gewählten Werten abhängen; eine Änderung dieser anderen „Konstanten“ könnte zu einem anderen Schluß über die Veränderlichkeit von b geführt haben. Deswegen ist eine andere Bestätigung willkommen, welche man durch die Untersuchung des Druckeinflusses auf b erhält, ein Verfahren, das die Veränderlichkeit der Größe a einer Untersuchung unterwirft. Die folgende Tabelle (S. 4) enthält die geeigneten Zahlen.

So scheint b im wesentlichen über ein weites Druckgebiet konstant zu bleiben; aber plötzlich beginnt eine Verminderung, wenn sehr hohe Drucke und sehr kleine Volumina erreicht sind. Die Konstanz von b unter niederen Drucken scheint wenigstens darauf hinzudeuten, daß, wenn a und b sich ändern, diese Veränderungen sich vollständig gegenseitig ausgleichen. Es ist kein ersichtlicher Grund, weshalb b sich über ein weites Druckgebiet ändern sollte, bis man in die Nähe der Größe b selbst kommt, einerlei ob die Molekeln zusammendrückbar sind oder nicht. Andererseits kann die plötz-

liche Abnahme von b unter starken Drucken (wenn das Volumen des Gases fast bis auf die Größe b selbst vermindert ist) andeuten, daß dann die durch b dargestellte Menge wirklich komprimiert wird. Es ist vielleicht kein Zufall, daß die Größe, bei welcher diese Kompression beginnt, sich bemerkbar zu machen, etwa dem kritischen Volumen entspricht, wie später gezeigt werden soll.

Einfluß des Druckes auf b (32.5°).

v bei 32.5° (wenn bei 0° und 760 mm $v = 1.00$)	b (für $v = 1.000$ bei 0° und 760 mm)	b (in ccm für 1 Mol)
1.130	(0.00255)	57
0.013	0.00251	56
0.0080	0.00254	57
0.0072	0.00252	56
0.0090	0.00251	56
0.0063	0.00248	55
0.00427 ¹	—	—
0.0038	0.00216	48
0.0032	0.00199	44
0.0029	0.00190	42

Als VAN DER WAALS nach mehr als einem Vierteljahrhundert zu diesem Gegenstand zurückkehrte², gelangte er zu dem Schluß, daß sein älterer Wert für a zu groß sein könnte, und der genauere Wert schien näher an 0.0085 zu liegen als an 0.00874; seine weiteren Rechnungen, die so verwickelt sind, daß sie auszugsweise nicht angeführt werden können, brachten ihn auf den Gedanken, daß die Vergrößerung von b mit der Temperatur geringer und die Zusammendrückbarkeit von b bei hohen Drucken größer wäre, als er zuerst angenommen hatte. Wenngleich der übliche Wert für b sich auf 0.0023 zu belaufen schien, so kann doch der kleinste mögliche Wert von b unter großen Drucken vielleicht nur 0.0007 betragen, also nur ein Drittel des Wertes, den man dieser sogenannten Konstanten gewöhnlich zugeschrieben hat. Es kommt hier wenig darauf an, welche Möglichkeit man wählt. Wenngleich die Angelegenheit durchaus nicht klar ist, und wenngleich VAN DER WAALS selbst durch einige Ergebnisse seiner eigenen Rechnungen überrascht wurde, so verläßt man doch die Durchsicht seiner Arbeit

¹ Dies ist das kritische Volumen. Die Dichte von Kohlendioxyd beim kritischen Punkt (31.35°) ist 0.464 (AMAGAT, *Compt. rend.* **114** [1892], 1093). KEESOM fand 0.0042—0.0044, je nach der benutzten Methode. Siehe seine Diss. Amsterdam 1904.

² *Z. phys. Chem.* **38** (1901), 257. Siehe auch *Chem. Weekblad* **10**, 624; Auszug in *Chem. Abstr.* **8** (1914), 598.

mit dem Gefühl der Übereinstimmung mit VAN DER WAALS' eigenem Schluß, daß der Wert von b unter sehr hohen Drucken als abnehmend angenommen werden muß, einerlei, welchen Wert man auch für a wählt, und daß er sich mit zunehmender Temperatur etwas verändert. Außer VAN DER WAALS haben auch viele andere, insbesondere RAMSAY und YOUNG, sich im Sinne einer Veränderlichkeit von b ausgesprochen.¹ VAN DER WAALS hat versuchsweise den Gedanken ausgesprochen (S. 284 l. c.), daß die Annahme der Zusammendrückbarkeit der Atome aufklärend wirken könne; aber weder er noch irgendein anderer scheinen diesen Gedanken zu einem logischen Schluß gebracht zu haben.

In fast allen Fällen hängt der der Größe b zugeschriebene Wert (wie in dem obigen Falle) von dem für a gewählten Wert ab. Da selbst die Konstanz von b in einem Gebiet mäßiger Drucke keine sichere Entscheidung darüber liefern kann, ob die Wahl richtig getroffen ist oder nicht, so ist es augenscheinlich wünschenswert, wenn möglich Zahlen zu erhalten, die frei sind von einer Abhängigkeit von der Kohäsionskonstanten. Glücklicherweise existieren zwei elementare Substanzen, Wasserstoff und Helium, mit so ungewöhnlich kleinen Werten für a , daß diese Größe in erster Annäherung völlig bei diesen Gasen unter atmosphärischem Druck vernachlässigt werden kann. Diese elementaren Gase sollten daher wertvolle und interessante Aufklärung über das fragliche Problem liefern; was sie lehren, ist von besonderer Bedeutung, weil das erste dieser Gase zwei Atome und das zweite nur ein Atom in der Molekel enthält. Der Vergleich zwischen beiden Gasen müßte uns demnach nicht nur zeigen, ob b sich mit der Temperatur ändert, sondern auch entscheiden, ob diese Änderung nur von dem Raum zwischen den Atommittelpunkten abhängig ist, oder ob die Atome selbst zusammengedrückt werden. Wenn Helium eine Änderung von b mit der Temperatur zeigt, so müssen wir annehmen, daß sein Atom wirklich unter veränderlichen Bedingungen ein anderes Volumen annehmen kann.

Glücklicherweise sind neuere genaue Daten sowohl für Wasserstoff wie für Helium vorhanden.² Aus dem Reichtum der verfügbaren Zahlen muß der Wert b , um eine Änderung von a nach Mög-

¹ *Phil. Mag.* 1887, S. 196.

² Wasserstoff. — WITKOWSKI, *Krak. Anz.* 1905, S. 305—338. Helium. — KAMERLINGH ONNES, *Proc. Sci. Akad. Amsterdam*, 23. Januar 1908, S. 448. — 28. März 1908, S. 741 u. 742. — *Comm. Leid.* Nr. 102a.

lichkeit von der Betrachtung auszuschließen, offenbar aus den Resultaten berechnet werden, die unter verhältnismäßig kleinen Drucken und bei nicht zu niedrigen Temperaturen erlangt sind, so daß das Volumen des Gases ziemlich groß und der Ausdruck a/v^2 so klein wie möglich wird. Die folgende Tabelle enthält vergleichbare Ergebnisse bei 0° und 100° sowohl für Helium wie für Wasserstoff. Der wirkliche Wert für $p v$ bei 0° und Atmosphärendruck ist gleich der Einheit gesetzt worden.

Tabelle 1.

Helium.

Temperatur	p	$p v$
0	1	1.0000
	26.634	1.0139
100.35°	1	1.3674
	42.574	1.3873
Wasserstoff.		
0°	1	1.0000
	30.00	1.0181
100°	1	1.3661
	30.00	1.3858

Unter der Annahme, daß a in jedem Fall so klein ist, daß es vernachlässigt werden kann, wenn v über 0.7 l für ein Mol hinausgeht, kann aus diesen Zahlen der Wert von b leicht mit großer Annäherung aus der Gleichung von BUDDE berechnet werden: $p'(v' - b) = RT = p(v - b)$; hier ist $b = (p v - RT) / p$; oder $b = (p' v' - p v) / (p' - p)$. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.¹

Tabelle 2.

Werte von b für Helium und Wasserstoff
(in cem für 1 Mol Gas).

Temperatur	Wasserstoff	Helium
100°	15.1	10.4
0°	13.5	12.0

¹ Wenn a nicht so klein ist, daß es vernachlässigt werden kann, so ist das Ergebnis dieser Rechnung natürlich nicht b , sondern ein Virial von der angenäherten Form $b - a/pv$. Für Wasserstoff und Helium kann dies bei den gewöhnlichen niedrigen Drucken und hohen Temperaturen numerisch ohne merklichen Fehler der Größe $b - a/RT$ gleichgesetzt werden. Wenn demnach

Der interessante und wichtige Punkt bei diesen Zahlen ist, daß mit steigender Temperatur der Wert von b für Wasserstoff zunimmt, für Helium dagegen abnimmt. Vielleicht könnte man diese kleinen Unterschiede auf Versuchsfehler zurückführen; aber die Übereinstimmung der Zahlen für Wasserstoff, selbst bei höheren Drucken, führt zu der Annahme, daß die Versuchsfehler viel kleiner sind als diese Größen.¹ Berechnet man in derselben Weise den Wert von b für Wasserstoff zwischen 30 und 60 Atmosphären, so erhält man 15.2 bei 100° und 14.2 bei 0°, was ziemlich übereinstimmt mit den in der Tabelle für viel kleinere Drucke angegebenen Zahlen. Beim Helium allerdings scheinen die Ergebnisse bei höheren Drucken nicht ganz so übereinstimmend zu sein. Wenn wir die äußersten Druckgrenzen nehmen, bei denen KAMERLINGH-ONNES noch Messungen ausgeführt hat (50 Atmosphären bei 0° und 66 Atmosphären bei 100°), so ergibt sich 10.8 für 100° und 11.5 für 0°. Wenngleich der Unterschied zwischen diesen Zahlen geringer ist

a bei diesen Gasen groß angenommen wird, so muß b beim Helium notwendigerweise eine noch größere Zunahme mit fallender Temperatur zeigen, als oben angegeben ist; und beim Wasserstoff kann der Temperaturkoeffizient von b negativ werden, ebenso wie beim Helium. Wenn man für Wasserstoff annimmt, daß a größer ist als 0.0002, so wird b größer als 0.0008 (oder 18 cem für ein Mol), und sein Temperaturkoeffizient wird negativ werden. Nachdem diese Arbeit bereits zum Druck geschickt war, hat Herr R. H. KENT von der Physikalischen Abteilung der Harvard-Universität mich mit mathematisch entwickelten, bisher von ihm nicht veröffentlichten Beweisen bekanntgemacht, die darauf hindeuten, daß dies wirklich bei Wasserstoff und Argon und wahrscheinlich auch bei Kohlendioxyd und vielen anderen Gasen zutrifft. Hierdurch wird die Beweisführung in dieser Arbeit unterstützt. Nichtsdestoweniger ziehe ich im Augenblick vor, meine ursprünglichen Ausführungen unverändert stehen zu lassen und die gewöhnlichen Werte für a und b beizubehalten, weil dann keine Gefahr vorhanden ist, daß der Beweis zu weit getrieben wird. Für die benutzte Beweisführung genügt es, daß ein Gas eine bestimmte Abnahme von b mit zunehmender Temperatur zeigt. Keinerlei Annahme über den Wert von a kann diese Folgerung verändern. Die Frage, ob die anderen Gase einen positiven oder negativen Temperaturkoeffizienten besitzen, hängt lediglich davon ab, ob der positive oder negative Effekt (von denen einer vorhanden sein muß) zufällig vorwiegt. Das Auftreten eines positiven Pflockeffektes beim Wasserstoff kann vielleicht zum Teil durch die den fraglichen Atomen innewohnende abstoßende Kraft erklärt werden. Bei den meisten Gasen muß man annehmen, daß sie verborgen und übertroffen wird durch den größeren negativen Pflockeffekt, der von der Kohäsion stammt.

¹ Die ausgezeichneten Daten von KAMERLINGH ONNES führen zu demselben Schluß. *Proc. Sci. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* 1908, S. 420.

als zwischen denen der Tabelle¹ bei niedrigeren Drucken, ist doch der qualitative Schluß derselbe: der Wert von b scheint abzunehmen, wenn die Temperatur steigt, anstatt sich zu vergrößern wie beim Wasserstoff.

Die wahrscheinlichste Erklärung für das entgegengesetzte Verhalten der beiden Gase ist nicht weit zu suchen. Wir wollen zuerst den Fall des Heliums betrachten. Die Größe b ist, wie man allgemein annimmt, eine Funktion des Raumes der Molekel selbst. Deswegen müssen Änderungen von b zurückbezogen werden auf Änderungen dieser Größe. Nach der oben stehenden Tabelle scheint demnach, falls die Molekel eines Gases einzelne isolierte Atome sind, der verfügbare Raum selbst mit steigender Temperatur abzunehmen. Da wir b betrachten müssen als Funktion einer Größe, die bezeichnet werden kann als „wirklicher Zusammenstoßraum“ der Molekel, müssen wir fragen, ob nicht diese Zusammenziehung mit steigender Temperatur bedeutet, daß die einzelnen Atome des Heliums durch den Zusammenstoß um so mehr zusammengepreßt werden, je größer die kinetische Energie der sich bewegendenden Molekel ist. Es wäre höchst wünschenswert, diese Annahme bei anderen Gasen zu bestätigen; leider haben aber alle anderen einatomigen Gase große Werte von a .²

Der ganz abweichende Fall, welcher beim Wasserstoff und Kohlendioxyd vorliegt, ist auf derselben Grundlage gleichfalls leicht zu erklären; und wahrscheinlich müssen zahlreiche andere Substanzen auch von dieser Art sein, da die meisten von ihnen mehratomige Molekel besitzen. Hier ist der Ausdehnungskoeffizient von b positiv oder in jedem Falle (selbst wenn wir annehmen, daß a und b beide entschieden größer sind, als hier vorausgesetzt wurde) deutlich weniger ausgesprochen negativ als beim Helium. Ist es nicht wahrscheinlich, daß zwei einander entgegengesetzte Wirkungen in diesen mehratomigen Molekeln stattfinden? Vermehrte Zusammendrückung bei Stößen mit zunehmender Temperatur muß sowohl beim Wasser-

¹ Die Ursache für die mangelnde Übereinstimmung ist nicht leicht zu finden. Auch bei niedrigen Temperaturen ist Helium unregelmäßig. Möglicherweise hat Helium Neigung unter hohem Druck und bei tiefen Temperaturen Doppelmolekel zu bilden. Das auffällige Maximum in der Dichte des flüssigen Heliums (KAMERLINGH-ONNES) bei 2.2° abs. weist nach dieser Richtung.

² Vgl. STEFAN (*Wien. Sitz.-Ber.* 45, II (1872), 339; O. E. MEYER: „Kinetische Theorie“ (1899), 166. — STEFAN nahm eine zusammendrückbare Hülle an, hielt aber an der Existenz des harten Kernes fest.

stoff wie beim Helium stattfinden; aber die Wirkung zeigt sich nicht, da zur selben Zeit die Mittelpunkte der Atome in jeder gegebenen Molekel wahrscheinlich sich weiter voneinander entfernen, wenn die Temperatur steigt, infolge der Rotation der zweiatomigen Molekel, die die scheinbare Größe beeinflussen kann. Demnach scheinen diese beiden Wirkungen: die Abnahme des wirklichen Zusammenstoßraumes des Atomes infolge stärkerer Beanspruchung und die Zunahme infolge des ausgedehnten Drehungszustandes der Molekel sich gegenseitig auszugleichen, wobei jedoch die letztgenannte Wirkung etwas vorherrscht, wenn a klein ist.

Die Folgerung, daß freie und unverbundene Atome, wie die des Heliums, sich nur wenig, wenn überhaupt, mit steigender Temperatur ausdehnen, ist vollständig in Übereinstimmung mit der bekannten Annahme der kinetischen Theorie der Gase, daß die ganze Wärmeenergie einatomiger Gase translatorisch und keine innere Energie vorhanden ist. Die scheinbare Ausdehnung der Wasserstoffmolekel bei Erwärmung ist gleichfalls in Übereinstimmung mit dieser Theorie, weil die vergrößerte spezifische Wärme des Wasserstoffs und der anderen Gase mit mehratomigen Molekeln auf den Verbrauch von Energie in der sich drehenden Molekel, wie man gewöhnlich annimmt, oder auch in anderer Weise deutet.

Demnach liegen starke und sehr übereinstimmende Beweise dafür vor, daß sich b mit Änderung der Bedingungen gleichfalls verändert, und die wahrscheinlichste Erklärung dieser Tatsachen scheint nicht nur darauf zu deuten, daß die Molekel, sondern auch die Atome selbst zusammendrückbar sind.

Wenn demnach die Molekel ihren Raum unter wechselnden Bedingungen verändern können, und wenn sie deformiert oder verzerrt werden bei der heftigen Beanspruchung durch ihre wechselseitigen Zusammenstöße bei der Bewegung in einem begrenzten Raum, so ist man unausweislich weiter zu dem Schluß gezwungen, daß der Akt des Zusammenstoßes Zeit brauchen muß.

Die Beziehung dieser Zeit, die während des Zusammenstoßes verstreicht, zu dem Zeitraum der Bewegung über die mittlere freie Weglänge zwischen den Zusammenstößen ist eine wichtige Tatsache, die gleichfalls erwogen werden muß. Die mittlere freie Weglänge des Wasserstoffs unter gewöhnlichen Verhältnissen ist zu 0.000185 mm berechnet worden, während der Durchmesser des Wasserstoffmolekels nur zu 0.0000001 mm angenommen wird, eine Größe, die weniger als 0.1—1% des freien Weges ausmacht. Wenn dies der Fall ist,

so könnte die Zeit während des Zusammenstoßes, selbst wenn die Molekel durch die Kraft der Beanspruchung erheblich deformiert würde, kaum einen sehr erheblichen Bruchteil der gesamten Zeit vorstellen, wenngleich die Deformation einen sehr merklichen Bruchteil vom Durchmesser des Atoms betragen kann. Für diese Besprechung ist es von Wichtigkeit, darauf zu achten, daß die Zeit des Zusammenstoßes wahrscheinlich dieselbe ist für alle Temperaturen, denn die Zeit des wirklichen Zusammenstoßes einer elastischen Kugel mit einer elastischen Wand ist unabhängig von der Geschwindigkeit der auftreffenden Kugel. Wenn dies der Fall ist, so müssen sich die erwähnten Zahlen, besonders für Helium, die einfacher zu deuten sind, auf eine wirkliche Zunahme der Zusammendrückung des Atoms bei steigender Temperatur beziehen, weil die Abnahme von b nicht auf eine Zunahme der Beanspruchungszeit zurückgeführt werden kann.

Mehrere Monate vor dem Erscheinen von VAN DER WAALS erwähnter Mitteilung¹ brachte ich versuchsweise eine Anzahl von Gründen ganz verschiedener Art vor, die zeigen sollten, daß Atome (und demnach auch Molekel) als zusammendrückbar betrachtet werden können; die Tatsachen, die nach dieser Richtung hinweisen, konnten in den letzten zehn Jahren stark vermehrt werden.² Bei

¹ *Z. phys. Chem.* **38** (1901), 283.

² Folgendes sind die Titel verschiedener neuerer Arbeiten über die Theorie der Zusammendrückbarkeit der Atome:

„Die mögliche Bedeutung einer Änderung des Atomvolumens“. *Proc. Am. Acad.* **37** (1901), 1; *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 169; *Chem. News* **86** (1902), 81.

„Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. II. Die wahrscheinliche Quelle der Wärmetönung bei chemischen Verbindungen und eine neue Atomhypothese“. *Proc. Am. Acad.* **37** (1902), 399; *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 597.

„Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. III. Die Beziehung der Änderung der spezifischen Wärme zur Änderung der freien Energie, der Reaktionswärme, der Volumenänderung und der chemischen Affinität“. *Proc. Am. Acad.* **38** (1902), 293; *Z. phys. Chem.* **42** (1902), 129.

„Neue Methode zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit, angewendet auf Brom, Jod, Chloroform, Bromoform, Kohlenstofftetrachlorid, Phosphor, Wasser und Glas“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26** (1904), 399; *Z. phys. Chem.* **49** (1904), 1.

„Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens: IV. Die Einflüsse des chemischen und kohäsiven inneren Druckes“. *Proc. Am. Acad.* **39** (1904), 581; *Z. phys. Chem.* **49** (1904), 15.

„Die Beziehung der Hypothese der zusammendrückbaren Atome zur Elektrochemie“. *Trans. Internat. Electr. Congress* **2** (1905), 7.

den neuesten Untersuchungen unter den höchsten bei genauen Versuchen über Zusammendrückbarkeit bisher erreichten Drucken äußert BRIDGMAN¹ die Ansicht, daß die Atome wahrscheinlich als zusammendrückbar angenommen werden müssen, damit die erhaltenen Ergebnisse erklärbar seien. Es liegt demnach ein sehr großes Material vor, das mit der früheren Annahme von VAN DER WAALS, die Atome seien nicht zusammendrückbar und der Rückprall nach dem Zusammenstoß zwischen ihnen sei tatsächlich augenblicklich, nicht zu vereinbaren ist.

Wenn ich so die Atome als zusammendrückbar annehme, so will ich keine irgendwelche Ansicht äußern über die Art der Verteilung ihrer „Substanz“ (wie diese auch immer beschaffen sein mag) in ihren Grenzen. Ich möchte nur feststellen, daß eine Neigung zur Ausdehnung in jedem Atom besteht, die von der Wärmebewegung völlig verschieden ist und zu dieser in keinerlei Beziehung steht;

„Dichten von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 117.

„Die Zusammendrückbarkeit von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium“. *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 9; *Z. phys. Chem.* **61** (1907), 77.

„Die Zusammendrückbarkeit von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel und Selen“. *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 29; *Z. phys. Chem.* **61** (1907), 77.

„Die lineare Zusammendrückbarkeit von Kupfer und Eisen und die räumliche Zusammendrückbarkeit von Quecksilber“. *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 44; *Z. phys. Chem.* **61** (1907), 183.

„Die Zusammendrückbarkeit der wichtigeren festen Elemente und ihre Periodischen Beziehungen“. *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 56; *Z. phys. Chem.* **61** (1907), 183.

„Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 154.

„Die Zusammendrückbarkeit der Chloride, Bromide und Jodide von Natrium, Kalium, Silber und Thallium“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 158; *Z. phys. Chem.* **71** (1910), 152.

„Die fundamentalen Eigenschaften der Elemente“. *Faraday-Lecture. J. Chem. Soc.* **100** (1911), 1201; *Science, N. S.* **34** (1911), 537; *Proc. Chem. Soc.* **27** (1911), 177; *Revue scientifique* **50** (1912), 321; *Smithsonian Report* 1912, S. 199.

„Zusammendrückbarkeit einiger Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Amine und organischer Halogenverbindungen“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 971.

„Die Bestimmung der Kompressibilität flüssiger und fester Substanzen“. *Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie*, S. 247. Leipzig 1912.

„Die chemische Bedeutung der Kristallform“. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1913), 381.

„Die Theorie der zusammendrückbaren Atome“. *Harvard Graduates' Magazine* **21** (1913), 595.

¹ *Proc. Am. Acad.* **47** (1912), 549.

diese Neigung zur Ausdehnung scheint eine ziemlich wohldefinierte Grenze zu haben, die durch Anwendung von Druck zusammengepreßt wird. Wärme scheint diese Grenze nur auszudehnen, wenn die Atome chemisch oder durch Kohäsion mit anderen Atomen verbunden sind. Es kann natürlich sein, daß das Atom, wie LARMOR und andere ausgesprochen haben, ein leerer Raum in einem außerordentlich dichten Äther ist. Wenn dies der Fall wäre, muß die erwähnte Grenze als Grenzfläche des leeren Raumes betrachtet werden. Die Annahme der Zusammendrückbarkeit des Atomes ist durchaus vereinbar mit der neuen Hypothese, die eine zusammengesetzte Struktur unter Annahme von Elektronen annimmt. Auch viele andere Annahmen vertragen sich mit den Erfordernissen; soweit ich aber sehe, liegen keine Tatsachen vor, die die Annahme der kleinen harten, nicht zusammendrückbaren Kerne verlangen, die früher oftmals Gegenstand der Spekulation und fruchtloser mathematischer Rechnungen gewesen sind.

Die meisten, wenn nicht alle Forscher scheinen ein sehr einfaches Verfahren übersehen zu haben, um zu prüfen, ob Molekeln und Atome (wie VAN DER WAALS vorschlug) voneinander nur durch die Wärmebewegung getrennt gehalten werden, wie meist angenommen wird, oder ob dies nicht der Fall ist. Ist dies der Fall, so würden die Teilchen dicht gepackt liegen, wenn alle Wärme aus einem Körper entfernt wird, weil dann keine Schwingungen mehr stattfinden. Der kleinstmögliche Raum, den Molekeln einnehmen können, wäre dann aus ihrem Raum bei dem absoluten Nullpunkt zu erschließen, unter der Annahme, daß bei dieser Temperatur keine kinetische Energie mehr vorhanden ist. Wir wollen zur Besprechung das Quecksilber wählen, das dafür wegen seiner einatomigen Molekel sehr geeignet ist. Das Volumen eines Grammatoms Quecksilber bei seinem Siedepunkt (357°) ist 15.7 ccm, bei -39° in festem Zustand ist es 14.1 ccm, bei -188° ist es 13.9 ccm. Wenn man geradlinig bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliert, so findet man eine Zahl, die nicht kleiner ist als 13.8. Die gesamte Volumenabnahme vom Siedepunkt bis zum absoluten Nullpunkt beträgt etwa 12% oder 1.9 ccm für das Grammatom; wenn aber ein System von nicht zusammendrückbaren Kugeln (wie VAN DER WAALS annimmt) in die engste Packung gebracht würde, so müßte die Abnahme des Volumens nicht 12%, sondern wenigstens 40% betragen.¹ Augen-

¹ Das Volumen von VAN DER WAALS Molekel ($\frac{1}{4} b$) des Quecksilbers ist wie gewöhnlich als 0.3 des Volumens der Flüssigkeit beim Siedepunkt oder = 4.7 ccm angenommen; und das engst gepackte System kleiner Kugeln nimmt nur 57% des Volumens des Gefäßes ein.

scheinlich wird also durch einen in der Gleichung von VAN DER WAALS nicht enthaltenen Faktor und unabhängig von der Wärme die Annäherung der Atomkerne, wie man sie sich gewöhnlich vorstellt, aneinander verhindert.

Der Fall des Quecksilbers steht nicht allein da und ist auch nicht ungewöhnlich. Dieselben Erscheinungen sind bei den meisten, wenn nicht bei allen anderen Substanzen zu beobachten. Z. B. hat ROTH die Dichte des gewöhnlichen Eises bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliert und findet das Molarvolumen bei dieser Temperatur zu 19.2. Dies ist tatsächlich größer als das Volumen derselben Menge Wasser bei ihrem Siedepunkt (18,8). Im allgemeinen findet man die Zusammenziehung der Stoffe beim Abkühlen auf den absoluten Nullpunkt nur sehr gering. COHEN und OLIE¹ fanden, daß bei tiefen Temperaturen die Dichte des Diamanten fast unabhängig ist von der Temperatur, und auch Graphit hat nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten. Wenn man von Zimmertemperatur auf -163° hinabgeht, so erfährt weißes Zinn nur eine Volumenabnahme von weniger als 1%, und beim grauen Zinn ändert sich in demselben Gebiet das Volumen nur um ungefähr $\frac{1}{3}\%$. Das Volumen von grauem Zinn beim absoluten Nullpunkt ist viel größer als das des flüssigen Zinns bei den höchsten bisher untersuchten Temperaturen; denn nach DAY und SOSMAN² ist die Dichte von Zinn (6.16) bei 1600° fast 6% größer als die Dichte vom grauen Zinn (5.75) bei -163° . Zinn und Eis nehmen nun zwar eine Ausnahmestellung ein; aber es bleibt die Tatsache, daß im allgemeinen die Zusammenziehung aller Stoffe beim Abkühlen (soweit ich finden kann) viel geringer ist, als erforderlich wäre, wenn man die kleinen nicht zusammendrückbaren Kerne von VAN DER WAALS annimmt. Offenbar begleitet die zusammendrückbare „Wirkungssphäre“ das Atom überall; der angenommene nicht zusammendrückbare Kern bezeichnet nur die Grenze der Zusammendrückbarkeit in jedem besonderen Falle. Die verwirrenden Änderungen dieses vorgestellten Kernes dürfen demnach nicht überraschen.

Wir wollen jetzt untersuchen, welche Bedeutung die Zusammendrückbarkeit der Molekel für die Auffassung der Größe b hat.

Gleich zuerst bemerken wir den unvermeidlichen Fehler einer allgemein angenommenen Auffassung von VAN DER WAALS, nämlich,

¹ Z. phys. Chem. 71 (1910), 400.

² Privatmitteilung für LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen 1912, S. 168.

daß die Größe b viermal das tatsächliche Volumen der Molekel darstellt. Diese Annahme scheint ganz allgemein ohne viel Nachprüfung geteilt zu werden. Aber sie verliert an Glaubhaftigkeit, wenn die Molekel zusammendrückbar sind, weil die Nichtzusammendrückbarkeit der Molekel bei der geistreichen Ableitung angenommen worden war.¹ Die Gerechtigkeit gegen den großen holländischen Forscher fordert die Feststellung der Tatsache, daß er selbst seinen eigenen Vorschlag nur mit einiger Reserve annahm. Dies ergibt sich klar aus seinen Ausführungen, die zeigen, daß die vermutete Beziehung in stark komprimierten Gasen unmöglich zutreffen kann.²

Die weitere Untersuchung scheint den Gedanken nahe zu legen, daß die Molekeln in Wirklichkeit einen viel größeren Raum einnehmen als den vierten Teil von b . Zwei Ursachen würden die scheinbare Größe von b vermindern, wenn die Molekeln zusammendrückbar wären. In erster Linie würde die gegenseitige Zusammendrückung zweier Molekeln beim Zusammenstoß ihren scheinbaren Durchmesser während der Berührung kleiner erscheinen lassen, als er wäre, wenn jede Molekel frei ist. Zweitens würde die während des Zusammenstoßes verlaufende Zeit eine noch engere Annäherung der Mittelpunkte der Molekeln aneinander vortäuschen, als tatsächlich vorhanden ist. Aus dem ersten Grunde allein würde eine Verminderung des Durchmessers von nur einem Drittel bewirken, daß das Volumen der Molekel nur etwa ein Viertel ihres wirklichen Volumens zu sein scheint. Wir wollen einen Augenblick annehmen, daß dies in Wirklichkeit die Größe der Zusammendrückung bei dem Zusammenstoß sei. Wenn man dann b viermal so groß als das scheinbare Volumen annimmt, so würde die aus diesen Daten berechnete Größe, wenngleich das Vierfache der scheinbaren Größe, nicht weit entfernt sein von dem Raum, den die Molekeln tatsächlich einnehmen. Wenn man demnach annimmt, daß die Molekeln zusammendrückbar sind, so scheint es leicht möglich, daß der von ihnen eingenommene Raum wenigstens die Größe b erreicht.

Im Hinblick auf diese Überlegungen wollen wir noch einmal die Messungen am Kohlendioxyd betrachten. Aus der bereits angeführten Tabelle von VAN DER WAALS über die Wirkung des Druckes

¹ VAN DER WAALS, Over de Continuïteit etc., S. 52 (1873). Dieses Kapitel wurde in der deutschen Übersetzung sehr ausgedehnt und die zuerst stillschweigend angenommene Inkompressibilität der Molekel wurde ausdrücklich festgestellt. Vgl. S. 46, 57, 59 der Übersetzung (1885).

² VAN DER WAALS, Kontinuität usw. Übersetzung von ROTH, S. 55. Leipzig 1881.

findet man, daß bei 32.5° b im wesentlichen mit abnehmendem Volumen konstant bleibt, bis das Gas auf $\frac{1}{160}$ seines Volumens unter Atmosphärendruck zusammengedrückt ist. Wenn man dieses Volumen jetzt wieder auf die Hälfte vermindert, indem man es bis in die Nähe von b bringt, so sieht man, daß b schließlich verschwindet. Wir können demnach schließen: solange die Molekeln im Gase ziemlich weit voneinander entfernt sind, hängt der der Größe b zugeschriebene Volumeneffekt nur von einzelnen Zusammenstößen ab und diese verursachen bei einer gegebenen Temperatur keine größeren Volumenänderungen in einem stark zusammengedrückten Gas als in einem verhältnismäßig verdünnten. Wenn andererseits das Volumen des Gases so vermindert wird, daß es fast das Volumen der Molekeln selbst erreicht, so beginnt eine Zusammenpressung dieser Teilchen durch den äußeren Druck, und die ganze Lage ist verändert; a kann als schnell anwachsend angenommen werden, und die gesamte Wirkung der Zusammendrückung wird größer sein, als allein durch die Zusammenstöße bedingt werden kann. Nach der oben befürworteten Theorie darf bei diesem Punkt der Druck nicht mehr länger hauptsächlich auf die freien Zusammenstöße mit den Wänden zurückgeführt werden, sondern vielmehr auf die oben besprochene Ausdehnungsneigung der Atome selbst, die unterstützt wird durch die unendlich kleinen Stöße einer elastischen Bewegung, wie sie in vergrößerter Form in der Brownschen Bewegung zu sehen ist. Aus der Konstanz von b bis zu einem bestimmten Punkt herab und seiner späteren plötzlichen Abnahme kann man schließen, daß das Volumen, bei dem die Molekeln selbst zusammengedrückt zu werden beginnen (d. h. also das kritische Volumen), nicht sehr weit von dem wirklichen Volumen der Molekel abweicht. Beim Kohlendioxyd beträgt es etwa $\frac{5}{3} b$ bei 31.35° .

Die nebenstehende Zeichnung stellt einen Querschnitt durch die drei betrachteten Volumina dar, die zunächst als Kugel angenommen werden, wenngleich man natürlich bei einer unregelmäßigen

Fig. 1.

Molekel kaum genaue Kugelgestalt voraussetzen kann. Das tatsächlich experimentell gefundene Volumen von 44 g Kohlendioxyd beim kritischen Punkt beträgt 94.8 ccm, und der Wert

von b , berechnet aus dem Gas bei derselben Temperatur, beträgt 57 cem. Ein Viertel von b ist demnach 14.25. Die Radien dieser drei Kugeln mit diesen Volumenverhältnissen haben das Verhältnis 1.86 : 1.55 : 1 und die mit diesen Halbmessern gezeichneten Kreise geben eine ungefähre Vorstellung von den besprochenen Größenbeziehungen.

Die Folgerung, daß das wirkliche Volumen der Molekeln größer als b ist (anstatt nur $\frac{1}{4} b$ zu sein, wie VAN DER WAALS annimmt), wird weiter unterstützt durch die bekannte, aber oft übersehene Tatsache, daß die Größe b , wenn man sie aus dem Verhalten eines Gases berechnet, nicht sehr abweicht von dem wirklichen Volumen der Flüssigkeit, die man aus dem Gas erhalten würde.

Einige Daten werden zeigen, wie sehr sich die Größe b dem wirklichen Volumen der Flüssigkeit nähert. Zuerst mag der klassische Fall des Kohlendioxyds besprochen werden; der Wert von b , berechnet bei 13° aus dem Verhalten des Gases und ausgedrückt in Kubikzentimetern für ein Mol des Gases, ist 53 cem. Das wirkliche Molarvolumen von flüssigem Kohlendioxyd bei 13° ist gleichfalls etwa 53 cem.¹ Demnach ist im Falle des Kohlendioxyds b gleich dem tatsächlichen Volumen der Flüssigkeit bei 13° . Bei niedrigeren Temperaturen wird der Raum der Flüssigkeit kleiner, bei höheren Temperaturen wird er größer als der von b .

Andere bezeichnende Daten derselben Art sind nicht in reichlicher Menge vorhanden, weil b nur selten, wie oben, aus dem Verhalten des Gases berechnet worden ist. Dies geschah durch VAN DER WAALS in seiner ursprünglichen Arbeit für Stickoxyd und Äthylen; aber leider ist unsere Kenntnis von den Dichten dieser Gase im flüssigen Zustande nicht sehr umfangreich. Die Molarwerte für b nach den Rechnungen von VAN DER WAALS bei diesen beiden Stoffen (etwa 42 und 56 cem für eine Grammolekel) würden den Dichten entsprechen, die man wahrscheinlich bei den Flüssigkeiten bei einem Siedepunkt unter größerem als Atmosphärendruck erreicht, aber weit unterhalb des kritischen Druckes.

Wenngleich die aus dem Gaszustand abgeleiteten Zahlen für b durchaus nicht reichlich vorhanden sind, so sind doch viele Werte für diese sogenannte Konstante aus den kritischen Daten nach der Gleichung von VAN DER WAALS berechnet worden. Für den hier verfolgten Zweck ist dies Verfahren nicht befriedigend; denn es nimmt die genaue Gültigkeit einer Gleichung an, die in der Tat nur angenähert zutrifft. Überdies stimmen in den Fällen, wo ein

¹ AMAGAT fand die Dichte bei $13^{\circ} = 0.831$ (LANDOLT-BÖRNSTEIN 1912, S. 155).

Vergleich zwischen den auf verschiedenen Wegen erlangten Werten angestellt wird, die Zahlen für b nicht genau überein. Die erste umfassende Sammlung solcher Daten wurde von GUYE und FRIEDRICH¹ zusammengestellt und eine viel größere Sammlung ist in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN² enthalten. Als Beispiel für die mangelnde Übereinstimmung mag das Kohlendioxyd zitiert werden. Das Gas liefert einen Molarwert für b zwischen 51 und 64, je nach der Temperatur; aber der aus den kritischen Daten nach der Gleichung von VAN DER WAALS berechnete Wert ist nur 42.8.

Nimmt man jedoch an, daß die aus VAN DER WAALS Gleichung hervorgehenden Werte wenigstens von der richtigen Größenordnung sind, so ist es von Interesse, festzustellen, daß im allgemeinen b ein etwa 1.2mal so großes Volumen dargestellt, als der Flüssigkeit beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck entspricht. Der Parallelismus fast aller Flüssigkeiten in dieser Beziehung ist bereits von anderen bemerkt worden und wird gewöhnlich in der folgenden Form dargestellt³: „Nimmt man den wirklichen Raum der Molekel als $b/4$ an, so beträgt er fast allgemein drei Zehntel des Raumes der Flüssigkeit beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck“. Lassen wir die Annahme, daß b viermal so groß ist wie der wirkliche Raum der Molekel, außer acht, wozu wir durch die obigen Auseinandersetzungen geführt werden, so haben die Zahlen neues Interesse dadurch, daß sie zeigen, daß der Raum der Flüssigkeit unter Druck etwas oberhalb des Siedepunktes genau die Größe von b erreicht. Wenn wir den Schluß zulassen, daß b nach der Berechnung aus dem kritischen Punkt mit Hilfe der Gleichung von VAN DER WAALS etwas zu klein ausfällt, so trifft das allgemeine Prinzip wahrscheinlich noch immer zu, wenngleich die genaue Form der Regel einer kleinen Änderung unterliegt.

Die Annahme, daß b in Wirklichkeit nicht weit von dem Raum entfernt ist, den die Molekel tatsächlich einnehmen, findet seine Analogie in der von H. N. MORSE beim osmotischen Druck aufgefundenen Regelmäßigkeit, die der gewöhnlichen Regel nur dann ungefähr entspricht, wenn der wirkliche Raum der gelösten Stoffe vom Gesamtvolumen abgezogen wird.

Wenngleich diese Überlegungen das Zutrauen zu den geistreichen mathematischen Ableitungen von VAN DER WAALS unter-

¹ *Arch. Sci. phys. nat.* 9 (1900), 505.

² IV. Aufl. 1912, S. 439.

³ NERNST, *Theoretische Chemie* 1907, S. 225.

graben — nicht wegen irgendeines mathematischen Fehlers, sondern wegen seiner wahrscheinlich irrtümlichen Annahme von der Nicht-zusammendrückbarkeit der Atome —, so bleiben die wesentlichen Gedanken von VAN DER WAALS' Gleichung in Anwendung auf Gase unberührt und behalten ihre Wahrscheinlichkeit wie zuvor. Diese wesentlichen Gedanken sind natürlich: erstens, daß die Molekel eines Gases Raum einnehmen und daß dieser Raum berücksichtigt werden muß; zweitens, daß sie einander anziehen und daß diese Anziehung den Druck vermindert, der bedingt wird durch das auswärts gerichtete Moment der Teilchen, die die einschließende Wand treffen.

Wenn die Gleichung von VAN DER WAALS so eine verständliche und noch gültige, wenn auch etwas rohe Auffassung von der Natur der Gase liefert, so ist ihre Anwendung auf Flüssigkeiten viel stärker in Frage gestellt. Besonders ist sie darin fehlerhaft, daß sie keinerlei Erklärung über die Verdampfung der Flüssigkeiten und die Verdichtung von Dämpfen liefert, also keinen Aufschluß gibt über eines der gewöhnlichsten physiko-chemischen Gleichgewichte. In der Tat fordert sie bekanntlich in dem Gebiet, wo Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen, einen physikalisch unmöglichen Zustand, der durch die Kurve mit Wendepunkt bei den bekannten Isothermen von niedriger Temperatur dargestellt wird.

Man kann wohl die Frage aufwerfen, wie es kommt, daß VAN DER WAALS' Gleichung beim kritischen Punkt anwendbar ist, wenn sie die Verdampfung nicht erklären kann, und wenn wir außerdem folgern müssen, daß alle mathematischen Überlegungen, auf denen sie ruht, zu verändern sind. Tatsächlich ist jedoch die Anwendung der Gleichung beim kritischen Punkt keineswegs zufriedenstellend. Selbst beim Kohlendioxyd ist sie nur sehr angenähert zu benutzen, denn sie ergibt z. B. einen kritischen Druck von 50 Atmosphären, statt des wirklich gefundenen von 73.¹ Die meisten physikalischen Chemiker werden geneigt sein zuzugeben, daß die Gleichung von

¹ Bekanntlich erfolgt die Berechnung folgendermaßen: $pc = a/27b^2 = 0.00874/27 (0.00255)^2$. Die Schwierigkeiten und Widersprüche der Gleichung von VAN DER WAALS sind in höchst interessanter Weise dargelegt, in der meisterhaften Behandlung dieser Theorie von H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM im Supplement 23, Bd. 11, der Mitteilungen aus dem Physikalischen Laboratorium der Universität Leyden. Die Seite ist oben 799 und unten 185 bezeichnet. Die mögliche Zusammendrückbarkeit der Molekel ist nicht nur dort, sondern auch auf Seite 704 (oben) und 90 (unten) besprochen. Diese Monographie wurde auch veröffentlicht in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften 1912, S. 615–945; die obere Seitennummer des Separatabzuges sind die der Enzyklopädie.

VAN DER WAALS sich nicht genau auf sehr stark kondensiertes Material anwenden lassen wird. Um die teilweise Übereinstimmung beim kritischen Punkt zu erklären, ist es nur notwendig, anzunehmen, daß die Umstände des Zusammenstoßes derart sind, daß die zusammendrückbare Molekel infolge ihrer Zusammendrückung einen kleineren Raum einzunehmen scheint als vor dem Zusammenstoß, und daß dieser kleinere Raum zufällig ungefähr derselbe ist, der nach VON DER WAALS erster irrtümlicher Annahme erforderlich war. Es ist durchaus verständlich, daß dieses Volumen bei nicht sehr stark zusammengedrückten Gasen konstant erscheinen muß, denn wenn die Zusammenstöße nicht zu häufig sind, so würde die durch jeden einzelnen Zusammenstoß hervorgerufene Zusammendrückung dieselbe sein, wie bereits angenommen worden ist.

Das Auftreten des kritischen Punktes, bei dem es möglich ist, kontinuierlich aus dem Flüssigkeitszustand in den Gaszustand überzugehen, ohne irgendein sichtbares Zeichen des Überganges, ist immer für eine der besten Stützen der alten Theorie gehalten worden. Ohne Zweifel war es die angenäherte, aber vielleicht zufällige Wirksamkeit der Theorie bei diesem Punkt, die viele dazu veranlasste, die kinetische Theorie der Gase auf Flüssigkeiten anzuwenden, unter der Annahme, daß die beiden Formen der Materie notwendigerweise auch dieselbe Struktur besitzen müßten, wenn ein kontinuierlicher Übergang von der einen zur anderen besteht. Ich werde mich bemühen, hier zu zeigen, daß dies keine notwendige Folge ist, und daß die Tatsache eines kontinuierlichen Überganges von der Flüssigkeit zum Gase bei diesem besonderen Punkt keineswegs zu denselben Anschauungen für Flüssigkeiten und feste Körper führt, wie sie für Gase gelten. Tatsächlich ist ein Dampf und seine Flüssigkeit unterhalb des kritischen Druckes nicht kontinuierlich, und die wirkliche Kontinuität tritt nur beim kritischen Punkt selbst auf.

Läßt sich nicht der kritische Punkt auf Grund der Lehre von den zusammendrückbaren Atomen folgendermaßen erklären: Eine Substanz im Gaszustand bei einer Temperatur oberhalb ihres kritischen Punktes möge allmählich durch äußeren Druck zusammengepreßt werden, bis sie den Raum einnimmt, den auch die Flüssigkeit voraussichtlich einnehmen würde. Der Druck würde dann weit über dem kritischen Druck liegen. Nach der Theorie der zusammendrückbaren Atome würden die Räume zwischen den Molekeln völlig verschwunden sein, d. h. die Molekeln würden ganz eng aneinander gepackt sein, nicht nur infolge ihrer Anziehung,

sondern auch wegen des äußeren Druckes. Würde der Druck aufgehoben, so müßten sie als Gas fortfliegen, weil die Energie ihrer Schwingungen bei dieser hohen Temperatur groß genug sein würde, um die Kohäsion zu überwinden und diese Wirkung auszuüben. Wenn andererseits die Substanz abgekühlt würde, während sie so zusammengedrückt ist, auf eine Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur, so ist es klar, daß keine Änderung des Aussehens zu erwarten wäre; die bereits eng aneinander gepreßten Molekeln könnten sich nicht bei der Abkühlung zu einzelnen Tropfen vereinigen. Ein jedes würde in seiner alten Lage bleiben, aber wenn der Druck bei dieser niedrigen Temperatur nun aufgehoben würde, so würde die Kohäsion ausreichen, um der verminderten Schwingungsenergie zu widerstehen, so daß eine Flüssigkeit im Gefäß zurückbleiben würde. Der Übergang würde nur deswegen kontinuierlich sein, weil die Molekeln so nahe aneinander durch den äußeren Druck gepreßt worden sind, daß sie nicht näher zusammenrücken konnten.

Der kritische Punkt kann augenscheinlich lediglich als die Grenze zwischen der ersten und der zweiten von diesen Möglichkeiten betrachtet werden. So ist nach dieser Erklärung der Siedepunkt derjenige Punkt, bei welchem die Wirkung des thermischen Bestrebens der Flüssigkeit, auseinander zu fliegen, genau ausgeglichen wird durch die Wirkungen der Kohäsion und des Dampfdruckes; während der kritische Punkt jene Temperatur ist, bei welcher die Molekeln, indem sie noch diese Bedingungen erfüllen, im Dampf durch äußeren Druck in die engste Lage gezwungen werden.¹

Die außerordentliche Empfindlichkeit des kritischen Punktes und die ungeheuren Volumenänderungen, die in seiner Nachbarschaft auftreten, sind durchaus in Übereinstimmung mit dieser Erklärung. Das Gleichgewicht zwischen einer anziehenden oder Kohäsionskraft (die man mit der Annäherung als wachsend betrachten kann) und einem thermischen, auf Zerstreuung hinwirkenden Einfluß, der gerade im Mittel imstande ist, diesem, dem Ausdehnungsbestreben der zusammengedrückten Molekeln überlagerten Bindungseffekt zu widerstehen, würde natürlich sehr instabil sein.

Die Gleichung der übereinstimmenden Zustände, über die viel geschrieben worden ist, ist durchaus nicht mit diesen Annahmen über die Natur von b und dem angedeuteten Mechanismus der

¹ Eine kürzere Definition findet man in einer der früheren Arbeiten über die Änderung des Atomvolumens. *Proc. Amer. Acad.* **37** (1902), 409; *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 606.

kritischen Erscheinungen unvereinbar. Andererseits gewährt dieser Standpunkt eine Freiheit, die frühere Verallgemeinerungen vermissen ließen, und die eine verständliche Erklärung für die Tatsache liefert, daß die Gleichungen VAN DER WAALS' und der korrespondierenden Zustände nur angenäherte Verallgemeinerungen sind.

Die außerordentliche Zahl und Mannigfaltigkeit der über den kritischen Punkt und die VAN DER WAALSSche Theorie veröffentlichten Anschauungen und Tatsachen machen es dem Einzelnen unmöglich, ihre Gesamtheit, wenn auch nur flüchtig, kennen zu lernen. Ich habe mich bemüht, aus vielen Quellen Belehrung zu schöpfen, sowohl durch Lesen wie durch persönliche Nachfrage, und ich habe versucht, jedem mir bekannt gewordenen früheren Gedanken gerecht zu werden; aber es ist doch möglich, daß wichtige Anregungen übersehen worden sind. Deswegen soll diese Abhandlung auch in keiner Weise in bezug auf eine der vorgebrachten Gedanken völlige Originalität beanspruchen, wenngleich einige von ihnen neu sein mögen. Vielmehr ist der Versuch gemacht worden, die Änderungen aufzuweisen, die mir an einigen gewöhnlich zugelassenen Annahmen notwendig zu sein scheinen, sowie auch zu zeigen, daß alle Tatsachen mit der Theorie des zusammendrückbaren Atoms in Übereinstimmung sind.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit sind die folgenden Tatsachen und ihre Deutungen näher besprochen:

1. Der Wert von b beim Kohlendioxyd muß als veränderlich mit den Versuchsbedingungen betrachtet werden, so zwar, daß er unter mäßigen Drucken ziemlich konstant bleibt, bei sehr hohen Drucken aber sich stark vermindert.

2. Der Wert von b bei Wasserstoff und Kohlendioxyd wird wahrscheinlich von der Temperatur beeinflusst; die Art dieses Einflusses ist abhängig von dem für b angenommenen Werte. VAN DER WAALS scheint gleichfalls ein solches Verhalten als wahrscheinlich betrachtet zu haben.

3. Der Wert von b für das einatomige Gas Helium besitzt einen ausgesprochen negativen Temperaturkoeffizienten.

4. Diese Abnahme von b mit zunehmender Temperatur scheint zu bedingen, daß die Heliumatome durch Kollision zusammen-

gedrückt werden, und zwar so, daß die größere Zusammendrückung bei höheren Temperaturen stattfindet, wegen der größeren kinetischen Energie des Zusammenstoßes. Dieser Schluß legt ferner den Gedanken nahe, daß unverbundene Atome durch Erhöhung der Temperatur nicht ausgedehnt werden, ein Schluß, welcher übereinstimmt mit dem ausschließlich translatorischen Effekt der Wärme auf einatomige Gase.

5. Man kann annehmen, daß in mehratomigen Molekeln diese Wirkung zum Teil aufgehoben wird durch eine Art Ausdehnung der Molekel infolge der in den Molekeln vorhandenen Energie, wie durch die größeren spezifischen Wärmen der mehratomigen Molekeln angedeutet wird.

6. Da man b als Funktion der wirklichen Größe der Molekeln betrachten kann, wird man zu dem Schluß gezwungen, daß sie ihre wirksame Größe, die sie unter dem Einfluß des Zusammenstoßes annehmen, ändern können.

7. Wenn so die Atome und Molekeln zusammendrückbar sind, so fällt VAN DER WAALS' Schluß, daß b viermal so groß ist wie das wirkliche Volumen der Molekeln, in sich zusammen; man muß annehmen, daß die Molekeln in Wirklichkeit beträchtlich mehr Raum einnehmen. Man hat Grund zu der Vorstellung, daß das wirkliche Volumen der Molekeln (wenn sie nicht durch Zusammenstoß oder Kohäsion zusammengedrückt werden), wahrscheinlich größer ist als b , vielleicht etwa dem kritischen Volumen entspricht.

8. Es ist gezeigt worden, daß tatsächlich b nahezu dem Raum der entsprechenden Flüssigkeit bei einer Temperatur etwas oberhalb des Siedepunktes in vielen Fällen entspricht. Dies zeigt wiederum, daß im Gaszustande die Molekeln, wenn sie durch Kohäsion nicht zusammengedrückt werden, etwas mehr Raum einnehmen als b .

9. Die angenäherte, wenngleich häufig nicht zufriedenstellende Übereinstimmung der Gleichung von VAN DER WAALS beim kritischen Punkt besitzt vielleicht weniger Bedeutung, als man gewöhnlich annimmt. Man kann vermuten, daß die Kontinuität zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand nur beim kritischen Punkt vorhanden ist.

10. Die kritische Temperatur wird definiert durch die Annahme, sie sei der Punkt, wo die kinetische Energie der Molekeln gerade ausreicht, sie zu trennen, wenn der äußere Druck genügt, um die Oberflächen der Molekeln im Mittel zur Berührung zu bringen. Demnach mag das kritische Volumen ungefähr dem wahren Volumen

der nicht zusammenhängenden Molekeln entsprechen, wie oben ausgeführt wurde.

11. Aus diesen Schlüssen ergibt sich, daß die Theorie der zusammendrückbaren Atome eine ausreichende Erklärung für die nicht ausreichende Gültigkeit der Gleichung von VAN DER WAALS und der daraus abgeleiteten Gleichung der übereinstimmenden Zustände liefert. Es ist zu erwarten, daß diese Gleichung sich besser bewähren wird als jene, weil in verschiedenen Gasen oft dieselben Abweichungen auftreten, die dann durch Vergleich eliminiert werden können.

Cambridge, Mass., Walcott Gibbs Memorial Laboratory of Harvard University.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1915.