3. Über die mittlere molekulare Weglänge unter Berücksichtigung des Molekularvolumens; von E. A. Holm.

Inhalt:

- § 1. Kurzgefaßter Bericht über frühere direkte Ableitungen der mittleren molekularen Weglänge.
- § 2. Betrachtung der Bewegung einer Deckungssphäre zwischen regellos verteilten, festen Molekülmittelpunkten.
- § 3. Ersatz der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche.
- § 4. Ersatz der festen, regellos verteilten Molekülmittelpunkte durch Punkte, welche in Bewegung sind und sich einander nur bis zum Abstände σ nähern können.
- § 5. Bemerkung über den Zusammenhang zwischen Gasdruck und molekularer Weglänge.
- § 6. Zusammenfassung.

Bezeichnungen:

- v Volumen des Gases.
- n Anzahl der gleich großen, sphärischen und inkompressiblen Moleküle im Gase.
- σ Durchmesser der Moleküle.
- $b = \frac{2}{3} n \pi \sigma^3$ vierfaches Gesamtvolumen der n Moleküle.
- V Geschwindigkeit eines Moleküls.
- $\bar{V}$ mittlere Geschwindigkeit sämtlicher Moleküle.
- $\bar{r}$ mittlere relative Geschwindigkeit sämtlicher Kombinationen aus je zwei Molekülen.
- P Stoßzahl oder Anzahl Stöße eines Moleküls in der Zeiteinheit.
- L mittlere Weglänge eines Moleküls zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen desselben mit anderen Molekülen.

§ 1. Kurzgefaßter Bericht über frühere direkte Ableitungen der mittleren molekularen Weglänge.

Die erste Bestimmung der mittleren molekularen Weglänge rührt von Clausius¹⁾ her. Dieser Forscher ging dabei von der Betrachtung eines einfacheren Falles aus, indem er

1) R. Clausius, Pogg. Ann. **105**, p. 249. 1858; Phil. Mag. (4) **17**, p. 81. 1859; Mech. Wärmetheorie 1. Aufl. **2**, p. 272. Braunschweig 1864; 2. Aufl. **3**, p. 55. Braunschweig 1889—91.

zuerst nur ein Molekül als bewegt und alle anderen als ruhend annahm. Er dachte sich ferner die unbeweglichen Moleküle durch eine Sphäre mit dem Radius σ — die Deckungssphäre¹⁾ — begrenzt und das bewegliche Molekül durch einen Punkt ersetzt, „welcher zwischen den Wirkungssphären (= Deckungssphären) der ruhenden Moleküle umherfliegt und bald hier, bald dort an eine derselben anstößt“.²⁾ Zur Vereinfachung der Rechnung wurden zudem senkrecht zur Bewegungsrichtung des punktförmigen Moleküls größte Kreisflächen durch die Deckungssphären der festen Moleküle gelegt; es sollte dann ein Zusammentreffen stattfinden, wenn die Bahnlinie des Punktes eine solche Kreisfläche schneidet.

Von Maxwell³⁾ wird der betreffende vereinfachte Fall so behandelt, als ob dem beweglichen Molekül eine Deckungs-

1) In der Terminologie von Clausius wird diese Sphäre Wirkungssphäre genannt. Dieselbe Bezeichnungsweise benutzt auch G. Jäger, Wien. Ber. 105. IIa. p. 97. 1896 (vgl. auch Winkelmanns Handb. d. Phys. 3. p. 695. 1906). J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. 5. p. 151. 1897, nennt dieselbe Abstandssphäre, und L. Boltzmann, welcher sich zuerst, Wien. Ber. 105. IIa. p. 699. 1896; Wiss. Abh. 3. p. 551. Leipzig 1909, der Clausiusschen Terminologie anschließt, wendet später, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 7, 143, 144. Leipzig 1898, den obigen Namen Deckungssphäre an. Bei Betrachtungen über die molekulare Weglänge ersetzt O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 1. Aufl. p. 69, 109, 110 usw. Breslau 1877; 2. Aufl. p. 102, 103, 153 usw. Breslau 1899, die „Molekularsphäre“ durch eine Wirkungssphäre mit einem doppelt so großen Radius. Andererseits denkt er sich aber, l. c. 2. p. 311, durch Drehung dieser Wirkungssphäre einen Raum entstanden, der Molekularvolumen heißt und „aus welchem die molekularen Kräfte, bald hierhin, bald dorthin, fremde Eindringlinge zu entfernen suchen. Das Molekularvolumen ist also der kleinste Raum, dessen die Molekel bedarf, falls sie nicht ganz in Ruhe oder, mit anderen Worten, jeglicher Wärme beraubt ist“. In Übereinstimmung mit dieser letzterwähnten Betrachtungsweise habe ich vorher, Ann. d. Phys. (4) 47. p. 1; 48. p. 481. 1915, die Benennung Wirkungssphäre in der Bedeutung des sphärischen Volumens des Moleküls selbst gebraucht oder σ als „Durchmesser der molekularen Wirkungssphäre“ bezeichnet.

2) R. Clausius, Wied. Ann. 10. p. 100. 1880.

3) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19. p. 25. 1860; Sc. Papers 1. p. 384. Cambr. 1890. — Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 1. Aufl. p. 290. Breslau 1877; 2. Aufl. Math. Zusätze p. 61. Breslau 1899; J. D. van der Waals, Kontinuität 1. Aufl. p. 44. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 43. Leipzig 1899; G. Jäger, Fortschritte d. Kinetischen Gastheorie, Die Wissenschaft 12. p. 20, 23. Braunschweig 1906.

sphäre beigelegt würde und die festen Moleküle punktförmig wären. In der Zeit t bewegt sich dann die Vorderseite — die in der Bewegungsrichtung liegende Seite — der Deckungssphäre des beweglichen Moleküls oder die durch diese Deckungssphäre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche durch das Volumen $\pi \sigma^2 V t$. Da sich in demselben $\pi \sigma^2 V t n : v$ Moleküle befinden, so ist die wahrscheinliche Zahl der Stöße, welche das Molekül in der Zeit t erhält, ebenfalls gleich $\pi \sigma^2 V t n : v$; es ergibt sich dann für die Anzahl Stöße in der Zeiteinheit

$$(1) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 n V}{v}.$$

Die entsprechende mittlere molekulare Weglänge ist

$$L = \frac{V}{P} = \frac{v}{\pi \sigma^2 n}.$$

Denken wir uns alle Moleküle beweglich, und zwar mit durchschnittlich gleichen Geschwindigkeiten, so wird

$$(2) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 n \bar{v}}{v}; \quad L = \frac{\bar{V}}{P} = \frac{v \bar{V}}{\pi \sigma^2 n \bar{v}}.$$

Unter der Annahme, daß alle Moleküle nicht nur durchschnittlich, sondern fortwährend gleiche Geschwindigkeiten haben (was in Anbetracht der Änderung der Geschwindigkeiten bei jedem Stoß nicht streng gültig ist), berechnete Clausius¹⁾ $\bar{V} : \bar{v} = 3 : 4$. Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung unter den Molekülen nach dem von ihm aufgestellten Gesetze fand Maxwell²⁾ hier den nur wenig abweichenden Wert $1 : \sqrt{2} = 0,707$, also

1) R. Clausius, Phil. Mag. (4) **19**. p. 434. 1860. — Vgl. Pogg. Ann. **115**. p. 41. 1862; Mech. Wärmetheorie 1. Aufl. **2**. Anm. zu p. 265. Braunschweig 1864; 2. Aufl. **3**. p. 61. Braunschweig 1889—91. Der betreffende Wert war übrigens bereits in der ersten der in Anm. 1 p. 768 angegebenen Arbeiten (Pogg. Ann. **105**. p. 244, 249. 1858) mitgeteilt, jedoch ohne Beweis.

2) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) **19**. p. 28. 1860; Sc. Papers **1**. p. 387. Cambr. 1890. — P. G. Tait, Trans. Edinb. **33**. p. 73ff. 1886, definiert die mittlere molekulare Weglänge in von der zweiten Formel (2) etwas abweichender Weise und erhält hierbei als Wert des Zifferkoeffizienten — je nach der Definition — 0,677 und 0,734. Vgl. hierüber auch L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie **1**. p. 72. Leipzig 1896; Wien. Ber. **96** II. p. 904. 1887; Phil. Mag. (5) **25**. p. 81. 1888; Wiss. Abb. **3**. p. 306. Leipzig 1909.

$$(3) \quad L = \frac{v}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n}}.$$

Die Formeln (2) wurden von van der Waals¹⁾ für den Umstand berichtigt, daß Clausius und Maxwell „den Molekülen wohl Ausdehnung in einer auf die Richtung der Bewegung senkrechten Ebene zuerkennen, jedoch keineswegs in dieser Richtung selbst; man könnte sagen, wohl Breite, aber keine Dicke. Die von ihnen in die Rechnung eingeführte Vereinfachung läßt sich auch so bezeichnen, daß man sagt, sie vernachlässigten die Dicke der Moleküle gegenüber der mittleren Weglänge. Infolgedessen haben sie den mittleren Weg zu groß angegeben, gerade als wollte man bei einem an die Wand geworfenen Ball als Weg den Abstand vom Mittelpunkt zu Anfang der Bewegung bis an die Wand nehmen, während derselbe um die Länge des Radius verkleinert werden muß. So findet man also mit Berücksichtigung der Dicke der Moleküle eine kürzere mittlere Weglänge, und infolgedessen eine verhältnismäßig größere Anzahl Stöße“. Aus seinen Überlegungen ergab sich für die Stoßzahl, statt (2),

$$(4) \quad P_w = \frac{\pi\sigma^2 n \bar{r}}{v - b}.$$

Bald nachher führte auch Clausius²⁾ — ohne mit der van der Waalschen Arbeit bekannt zu sein — eine erneute Bestimmung der mittleren molekularen Weglänge durch, bei der die frühere Verlegung der Stoßpunkte in die größten Kreisflächen nicht vorkommt. Ist im allgemeinen der für die Bewegung des punktförmigen Moleküls verfügbare Raum gleich W , und ist ferner derselbe durch eine Fläche S von beliebiger Form begrenzt, so tritt an Stelle der Formel (1)

$$(5) \quad P = \frac{S V}{4 W}$$

und an Stelle der ersten Formel (2)

$$(6) \quad P = \frac{S \bar{r}}{4 W}.$$

1) J. D. van der Waals, Diss. Leiden 1873; Beibl. zu Wied. Ann. 1. p. 12. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 43. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 42. Leipzig 1899.

2) R. Clausius, Sitz. d. Niederrhein. Ges. für Natur- u. Heilkunde 1874; Pogg. Ann. Ergzbd. 7. p. 247ff. 1876; Mech. Wärmetheorie 2. Aufl. 3. p. 51ff. Braunschweig 1889—91.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß für W nicht der ganze von dem Gase eingenommene Raum zu setzen ist, sondern nur derjenige Teil desselben, welcher nach Abziehung des Volumens ($2b$) der sämtlichen Deckungssphären übrig bleibt, erhielt Clausius statt (4) eine Formel, in der b im Nenner durch $2b$ ersetzt war.

Van der Waals¹⁾ bemerkt, daß diese Berichtigung eigentlich nur für den durch (5) ausgedrückten Spezialfall mit nur einem Molekül in Bewegung und den übrigen in Ruhe gilt. Bedenkt man aber, daß sich beide zusammenstoßenden Moleküle bewegen, so muß die Clausiussche Verkürzung der mittleren Weglänge auf das von ihnen gebildete System bezogen werden; auf jedes Molekül kommt also die Hälfte, wodurch sich die Formel (4) wieder ergibt.²⁾

Hervorzuheben ist, daß nach dieser Ansicht ein direkter Übergang von der Formel (5) zur Formel (6) — oder von dem von Clausius zuerst betrachteten Spezialfalle zu dem wirklich vorhandenen Falle — nicht ohne weiteres zulässig ist.

Korteweg³⁾ beansprucht, zum erstenmal (1875) eine strenge Ableitung des van der Waalschen Ausdruckes (4) gegeben zu haben. Eine ähnliche Untersuchung wurde bald

1) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 334. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 214. 1877.

2) Unter Annahme, daß sämtliche Moleküle mit Ausnahme eines einzigen zwar anfänglich, aber nicht fortwährend ruhen, d. h. daß sie durch das bewegliche Molekül aus ihren vorherigen Ruhelagen nach den Stoßgesetzen entfernt werden, findet van der Waals, daß eine Verkürzung der Weglänge durch den Stoß nicht am Anfangs-, sondern nur am Endpunkte jedes neuen Weges vorkommt. Hieraus folgt gleichfalls eine Halbierung der Clausiusschen Berichtigung. — Heutigentags rechnet van der Waals, Proc. Amst. 15. II. p. 1135. 1913, in dem wirklich vorkommenden Falle mit demselben Bewegungszustand bei sämtlichen Molekülen, mit einer Verkürzung an beiden Endpunkten des freien Weges und nimmt für dieselbe einen Wert, entsprechend $b:2$ in Formel (4), an.

3) D. J. Korteweg, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 349. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 241. 1877. Vgl. Wied. Ann. 12. p. 139. 1881; Nature 45. p. 152. 1891. Vgl. auch J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) p. 331, 332. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 211, 212. 1877. — Ursprünglich nahm Korteweg für die Stoßzahl den halben Wert (4) — oder für die Weglänge den doppelten entsprechenden Wert — an, was aber bereits vorher von Clausius, Pogg. Ann. 115. p. 20ff. 1862, als unrichtig erwiesen worden war. Vgl. hierüber auch L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. p. 71, 72. Leipzig 1896.

nachher auch von van der Waals¹⁾ selbst ausgeführt und dadurch noch erweitert, daß er²⁾ auch den Fall mit Mischungen von Gasmolekülen von verschiedenen Dimensionen berücksichtigte. Hierbei wurde außerdem hervorgehoben, daß die Gültigkeit der Formel (4) auf den Fall beschränkt ist, wo Zusammenstöße zwischen mehr als zwei Molekülen gleichzeitig — als verhältnismäßig selten vorkommend — ausgeschlossen sind. Korteweg³⁾ bemerkt später, daß er in seiner Ableitung den Umstand nicht berücksichtigt hat, daß während einer kurzen Zeit nach jedem Stoße die Möglichkeit neuer Zusammenstöße durch die Anwesenheit des wegfahrenden Moleküls erheblich beeinflußt wird.

In einer kurzen Besprechung der vorherigen Arbeiten über vorliegenden Gegenstand weist Clausius⁴⁾ (1880) nach, daß dieselben sämtlich die Tatsache nicht in Betracht ziehen, „daß, wenn zwei Moleküle einander sehr nahe liegen, ihre Wirkungssphären (= Deckungssphären) sich zum Teil gegenseitig decken können“. Hierdurch wird eine Abänderung der Formeln (2) bewirkt, welche von derselben Größenordnung wie die vorherigen Berichtigungen ist. In der Tat hatte er auch die betreffende Korrektur bereits berechnet, gibt aber erst später⁵⁾ das Resultat seiner Überlegungen an. Der neue Ausdruck für die Stoßzahl, welcher also auch den Umstand berücksichtigt, daß für S in (6) nicht die ganze Oberfläche der Deckungssphären der Moleküle einzusetzen ist, lautet

$$(7) \quad P_c = \frac{\pi \sigma^2 n \bar{r}}{v} \alpha; \quad \alpha = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v}}{1 - 2 \frac{b}{v}} = 1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v}.$$

Dies Ergebnis stimmt aber nicht mit dem van der Waalschen (4) überein. Die Richtigkeit der letztgenannten Formel

1) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 321. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 201. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 46. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 45. Leipzig 1899.

2) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 337. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 217. 1877.

3) D. J. Korteweg, Nature 45. p. 153. 1891.

4) R. Clausius, Wied. Ann. 10. p. 102. 1880; Mech. Wärmetheorie 2. Aufl. 3. p. 213. Braunschweig 1889—91.

5) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie 2. Aufl. 3. p. 57 ff. Braunschweig 1889—91.

ist nun außer von Korteweg auch von O. E. Meyer¹⁾ angenommen worden. Andererseits sind aber gegen diese Auffassung von verschiedenen Seiten Einwände erhoben worden. Jäger²⁾ bestimmt die Stoßzahl in folgender Weise. Er faßt ein Molekül ins Auge, reduziert dasselbe zu einem Punkt und denkt sich durch ihn und senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung eine Ebene gelegt. Von den Deckungssphären der übrigen Moleküle wird dann aus dieser Ebene ein bestimmtes Stück — α für die Flächeneinheit der Ebene — herausgeschnitten, auf welchem der Punkt nicht liegen kann. Infolge der Bewegung der Moleküle wird ferner in der unendlich kleinen Zeit dt aus der Flächeneinheit der Ebene ein neues Stück β herausgeschnitten. „Die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt auf diesem Stücke liegt, ist durch das Verhältnis $\beta : (1 - \alpha)$ gegeben. Das ist also auch die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt in der Zeit dt einen Zusammenstoß erfährt.“ Unter Anwendung einer solchen Betrachtungsweise gelangt Jäger zur Clausiusschen Formel (7).

Boltzmann³⁾ findet für die Wahrscheinlichkeit, daß in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment t der Mittelpunkt eines „hervorgehobenen“ Moleküls in einer die Deckungssphäre eines „restierenden“ Moleküls umschließenden Kugelschale von der unendlich kleinen Dicke δ liegt, den Ausdruck

$$(8) \quad \frac{4\pi\sigma^2 n \delta}{v} \kappa; \quad \kappa = 1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v},$$

wo also κ das Verhältnis angibt, in dem die betreffende Wahrscheinlichkeit durch den Einfluß des Molekularvolumens erhöht

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 2. Aufl. § 117, Math. Zusätze § 34. Breslau 1899. Vorher, Kinetische Theorie d. Gase, 1. Aufl. p. 298. Breslau 1877, erhielt der Verfasser $\sqrt{2}b$ statt b in Formel (4). Tatsächlich wurde auch jener Wert von E. Heilborn, Exners Repert. d. Phys. 27. p. 369. 1891; Ann. chim. phys. (6) 27. p. 352. 1892; Phil. Mag. (5) 34. p. 459. 1892, und von P. A. Guye, Arch. d. sc. phys. et nat. Genève (3) 31. p. 178. 1894, befürwortet. — Vgl. hierüber auch F. Richarz, Wied. Ann. 52. p. 392. 1894; S. Young, Trans. chem. Soc. 71. p. 452. 1897; Chem. News 78. p. 200. 1898; Rep. Brit. Ass. p. 833. 1898; Phil. Mag. (5) 50. p. 295. 1900; J. Traube, Wied. Ann. 61. p. 385. 1897; Drudes Ann. 5. p. 561. 1901; 8. p. 287, 295, 296. 1902 und A. Boutaric, Ann. de chim. 1. p. 455. 1914.

2) G. Jäger, Wien. Ber. 105 IIa. p. 97. 1896. — Vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys. 3. p. 703. 1906.

3) L. Boltzmann, Wien. Ber. 105 IIa. p. 699. 1896; Vorlesungen über Gastheorie 2. §§ 51, 57, 58. Leipzig 1898; Wiss. Abh. 3. p. 552. Leipzig 1909.

ist. Die Anzahl Stöße, welche diese Deckungssphäre in der unendlich kleinen Zeit von t bis $t + dt$ gegen die umgebenden Molekülmittelpunkte ausführt, wird dann offenbar auch in gleichem Maße vergrößert. Um nun aber, nach dem Verfahren von Boltzmann, dem Quotienten aus dieser Anzahl und dt die Bedeutung von Stoßzahl, d. h. von Anzahl aufeinander folgender Stöße der Deckungssphäre während einer Sekunde, zuerteilen zu können, wird jedoch erforderlich, daß auch für die folgenden, an Zahl unendlich vielen Zeitelemente dt in der Zeiteinheit dasselbe Resultat erhalten wird, d. h. daß die Deckungssphäre nicht nur während der unendlich kleinen Zeit von t bis $t + dt$, sondern fortwährend sich in einer Atmosphäre von Molekülmittelpunkten mit der im Verhältnisse κ vergrößerten Dichtigkeit der Punkte bewegt. Bei einer solchen Annahme¹⁾ wird der ohne Berücksichtigung der Moleküldimensionen geltende Ausdruck (2) für die Stoßzahl ganz einfach mit κ multipliziert, wodurch sich die Formel (7) ergibt.

Endlich hat Kohnstamm²⁾ die Ausführungen von van der Waals und Korteweg einer eingehenden Kritik unterzogen und sich in derselben Richtung ausgesprochen. Dieser Autor betrachtet jene Moleküle, welche mit einer nach Größe und Richtung gegebenen Geschwindigkeit in einer gegebenen Zeit an ein ausgewähltes Molekül anstoßen, und bestimmt ihre mittlere Weglänge durch Zusammenzählen der Wege, welche von jedem dieser Moleküle zwischen dem betreffenden Stoß und dem nächst vorhergehenden — im „letzten Stoßpunkte“ stattfindenden — Stoß durchlaufen wird, und durch Division dieser Summe durch die Anzahl der Moleküle. Hierbei spricht er, wie Clausius, von den stoßenden Molekülen als bloßen Punkten und ersetzt das gestoßene Molekül teils durch seine Deckungssphäre und teils durch eine senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung gelegte größte Kreisfläche durch diese Deckungssphäre. Es erweist sich dann, daß man

1) In der Tat gilt der angegebene Wert von κ in (8) nur für den Radius σ der dünnen Kugelschale; wächst ferner dieser Radius bis 2σ , so nimmt κ bis zum Grenzwerte 1 ab (vgl. die Betrachtungsweise von H. Happel, Ann. d. Phys. (4) **21**, p. 346, 347. 1906). Die betreffende Annahme verträgt sich aber mit einer molekularen Ungeordnetheit beim Stoße.

2) Ph. Kohnstamm, Proc. Amst. **6** II. p. 788. 1904; Journ. chim. phys. **3**. p. 162. 1905. — Vgl. hierüber auch C. J. Kool, Bull. soc. Vaud. sc. nat. (3) **28**. p. 212. 1892.

in beiden Fällen ganz dasselbe Resultat erhält. Die Moleküle, welche ihren letzten Stoßpunkt in dem halbsphärischen Raume zwischen der Vorderseite — in der relativen Geschwindigkeitsrichtung gelegenen Seite — der Deckungssphäre und der Kreisfläche haben, können nun freilich nicht im angegebenen Zeitintervall gegen die Deckungssphäre stoßen; es läßt sich aber andererseits immer ein anderer, gleich großer halbsphärischer Raum bestimmen, welcher durch Parallelverschiebung des vorigen um eine gewisse Strecke in der relativen Geschwindigkeitsrichtung entsteht und so gelegen ist, daß die Moleküle mit dem letzten Stoßpunkt in demselben in der betreffenden Zeit wohl Stöße gegen die Deckungssphäre, aber nicht gegen die Kreisfläche ausführen können. Wenn also, folgert Kohnstamm, die von van der Waals angegebene Ursache zur Berichtigung der freien Weglänge (vgl. p. 771) die einzige wäre, so müßten die Formeln (2) tatsächlich exakt gelten. Dies ist nun aber nicht der Fall, denn wie bereits bemerkt ist, sind nach der Meinung sowohl von van der Waals selbst als von Korteweg in der Ableitung der Formel (4) Zusammenstöße zwischen drei und mehreren Molekülen gleichzeitig nicht berücksichtigt. Dieser Umstand ist jedoch in Betracht gezogen von Clausius, und hält Kohnstamm auch seine Formel (7) für richtig.

Er¹⁾ bemerkt ferner, daß die genannte, auf dem Ausdrucke (6) fußende Formel eigentlich einen Quotienten von zwei Zahlen darstellt, und denkt sich den genaueren Wert des Berichtigungsfaktors α in der Form geschrieben:

$$(9) \quad \alpha = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + B \frac{b^2}{v^2} + C \frac{b^3}{v^3} + \dots + N \frac{b^m}{v^m}}{1 - 2 \frac{b}{v} + B_1 \frac{b^2}{v^2} + C_1 \frac{b^3}{v^3} + \dots + N_1 \frac{b^m}{v^m}}.$$

Hier ist m eine endliche Zahl, indem ein Punkt gleichzeitig nur in einer endlichen Anzahl von Deckungssphären liegen kann.²⁾

1) Vgl. Ph. Kohnstamm, Proc. Amst. 6 II. p. 800. 1904; Journ. chim. phys. 3. p. 178. 1905.

2) Höchstens in zwölf nach der Ansicht von J. J. van Laar, Arch. Teyler (2) 6 III. p. 284. 1899.

Im Ausdrucke (9) setzt Kohnstamm $B_1 = 17 : 16$, welche Zahl zuerst von van der Waals¹⁾ durch eine direkte Berechnung erhalten wurde. Happel²⁾ führt später eine direkte Berechnung auch von B durch; hierbei wird jedoch nicht explicite der Wert dieses Koeffizienten, sondern nur die Entwicklung von (9) bis einschließlich Glieder der Ordnung $(b : v)^2$ angegeben. Dieselbe lautet

$$(10) \quad \kappa = 1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v} + 0,2869 \frac{b^2}{v^2}$$

und stellt auch einen genaueren Wert des Berichtigungsfaktors in (8) dar.

Die Ausführungen von Kohnstamm sind später weitergeführt worden von Ornstein.³⁾

§ 2. Betrachtung der Bewegung einer Deckungssphäre zwischen regellos verteilten, festen Molekülmittelpunkten.

Wir beschränken uns zunächst mit Clausius auf den im Anfang von § 1 behandelten Fall, wo nur ein Molekül beweglich ist, während die übrigen in festen Lagen beharren. Wie bei der Ableitung der Formel (1) denken wir uns ferner, nach dem Vorgange von Maxwell, die ruhenden Moleküle durch bloße Punkte — die Molekülmittelpunkte — und das bewegliche Molekül durch seine Deckungssphäre ersetzt. Diese

1) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. 5. p. 152. 1897. — Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 167. Leipzig 1898. Unter Anwendung einer Arbeit von J. J. van Laar, Proc. Amst. 1. p. 273. 1899; Arch. Teyler (2) 6 III. p. 283. 1899, gibt Boltzmann, Proc. Amst. 1. p. 403. 1899; Wiss. Abh. 3. p. 663. Leipzig 1909, auch den Wert von C_1 an.

2) H. Happel, Ann. d. Phys. (4) 21. p. 348ff. 1906. — Die sämtlichen Dezimalstellen des zweiten Berichtigungsgliedes von (10) sind nicht von Happel berechnet worden. In der Tat findet er nämlich hier — durch Planimetrieren — den annähernden Wert 0,288, betrachtet aber dieses Resultat als eine genügende Bestätigung des angegebenen, vorher von Boltzmann in indirekter Weise (vgl. Anm. 3. p. 784 unten) und gestützt auf die in Anm. 1 oben erwähnte Arbeit von van Laar abgeleiteter Wertes. — Eine Nachprüfung der schwierigen van Laarschen Rechnung auf einem von dem der Originalarbeit abweichenden Wege ist übrigens nachher von J. Nabl, Wien. Ber. 120 IIa. p. 851. 1911, begonnen worden.

3) L. S. Ornstein, Diss. Leiden 1908; Proc. Amst. 14 II. p. 853. 1912; Arch. Néerl. (3a) 3. p. 179. 1913.

Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse möge auch die Annahme einschließen, daß die punktförmigen Moleküle über den ganzen vom Gase eingenommenen Raum völlig regellos verteilt sind, und also auch, daß dieselben beliebig nahe einander liegen können. Um die Worte von Clausius anzuwenden, fliegt nun unsere Deckungssphäre — mit stets derselben Geschwindigkeit V — zwischen den Mittelpunkten der ruhenden Moleküle umher und stößt bald hier, bald dort an einen derselben an. Es fragt sich dann, wie viele Stöße diese Deckungssphäre in der Zeiteinheit erhält.

Berechnet man jenes Volumen, welches von der Vorderseite der Deckungssphäre oder von ihrer senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegten größten Kreisfläche in einer gegebenen Zeit, z. B. der Zeiteinheit, durchlaufen wird, und denkt sich dasselbe von einer Atmosphäre von Molekülmittelpunkten mit derselben Dichtigkeit der Punkte wie im Gase im übrigen erfüllt, so ergibt sich wie vorher die Formel (1) für die Stoßzahl. Zu bemerken ist nun, daß eine solche Ableitung auf der Annahme fußt, daß die stoßende Fläche sich von dem einen bis zu dem anderen der gestoßenen Molekülmittelpunkte stetig bewegt. Die einzige Unstetigkeit der Bewegung, welche hierbei angenommen werden kann, ist die plötzliche Richtungsänderung der Geschwindigkeit beim Stoße und die sie begleitende plötzliche Drehung der stoßenden Fläche um den gestoßenen Molekülmittelpunkt, wenn man nun voraussetzt, daß der Stoß unendlich kleine Zeit beansprucht.

Anfänglich — in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment — befinde sich nun das Zentrum der Deckungssphäre im Punkte Z_0 in Fig. 1 und beim nächstfolgenden Stoße — gegen den Molekülmittelpunkt M_1 — in Z_1 ; wir denken uns hierbei die Ebene der Zeichnung durch den Punkt M_1 und die Bahn $Z_0 Z_1$ gelegt. Bei der Bewegung der Deckungssphäre von Z_0 bis Z_1 durchläuft ihre Vorderseite aec das Volumen $abqdccea$.¹⁾ Nach Ablauf des Stoßes gegen M_1 — was

1) Offenbar stellen die „Vorderseite aec “ und das „Volumen $abqdccea$ “ nur die Durchschnitte der wirklichen Vorderseite bzw. des wirklichen durchlaufenen Volumens mit der Ebene der Zeichnung dar; unter Erinnerung an diese Tatsache möge aber die obige Bezeichnungsweise beibehalten werden.

Volumen $f'' g o k h'' M_1 f''$. Beim Stoße gegen M_2 erleidet die Geschwindigkeit der Deckungssphäre eine plötzliche Änderung ihrer Richtung von $Z_1 Z_2$ bis $Z_2 Z_3$ und die Vorderseite eine plötzliche Änderung ihrer Lage von $g o k$ bis $l g o$. Um eine Ableitung der Formel (1) durchführen zu können, müssen wir aber als neue Lage der Vorderseite $l'' M_2 o''$ annehmen, entsprechend der Lage Z_2' des Zentrums. Bei der Bewegung der Deckungssphäre von der gedachten Ausgangsstellung Z_2' bis zum folgenden Stoße gegen den Molekülmittelpunkt M_3 wird die wirkliche Ausgangsstellung Z_2 nach Durchlaufen der Wegstrecke $Z_2' Z_2 = M_2 m_2$ erreicht; in Wirklichkeit wird also auch diese mit unendlich großer Geschwindigkeit beschrieben. Trifft nun der Stoß gegen M_3 in der Lage Z_3 ein, so hat die Vorderseite bei der betreffenden Bewegung ein Volumen $l'' n M_3 p o'' M_2 l''$ durchlaufen. Nach der Darstellung der Figur ist die Ebene durch M_3 und $Z_2' Z_3$ so gedreht, daß M_3 in der Ebene der Zeichnung liegt.

Wir setzen das obige Verfahren fort und konstruieren auch für die folgenden Stöße der Deckungssphäre gegen die Molekülmittelpunkte $M_4, M_5, M_6, \dots$ das bei der Bewegung der Deckungssphäre zwischen je einem derselben und dem nächstvorhergehenden Molekülmittelpunkt von ihrer Vorderseite durchlaufene Volumen; hierbei gilt als Ausgangsstellung für die Vorderseite immer jene Lage, welche sich aus der Lage vor dem Stoße ergibt durch Drehung um den Stoßpunkt um einen ebenso großen Winkel, wie sich die Geschwindigkeit selbst beim Stoße dreht. Wenn die Zeiteinheit verflossen ist, möge sich das Zentrum der Deckungssphäre im Punkte Z_{p+1} befinden; liegt es ferner in Z_p beim nächstvorhergehenden Stoße mit dem Molekülmittelpunkt M_p , so schließen wir die Untersuchung durch Zeichnen des durchlaufenen Volumens bei der Bewegung zwischen Z_p und Z_{p+1} .

Zur Rektifikation des so erhaltenen Diagrammes denken wir uns zunächst das Volumen $f'' g o k h'' M_1 f''$ um den Punkt M_1 so gedreht, daß der Punkt Z_1' mit Z_1 zusammenfällt; es müssen dann auch, nach dem oben Gesagten, f'' in b und h'' in d fallen. Danach drehen wir das Volumen $l'' n M_3 p o'' M_2 l''$ um M_2 , so daß Z_2' in Z_2 , l'' in g und o'' in k fallen. Fährt man so fort, so ergibt sich schließlich das Resultat in Fig. 2, wo sämtliche Volumina, entsprechend je einem Intervall der

die größte Kreisfläche bd ist.¹⁾ Bezeichnen wir also mit α den Winkel qZ_1M_1 , so ist der betreffende mittlere Wert

$$(11) \quad \overline{M_1 m_1} = \overline{M_1 m_1'} = \frac{2}{\pi \sigma^2} \int_0^{\pi/2} \sigma \cos \alpha \cdot 2\pi \sigma^2 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = \frac{4\sigma}{3}.$$

Um eine Berichtigung für den erörterten Umstand zu erhalten, können wir also so verfahren, daß für jeden von Fig. 2 veranschaulichten Stoß der Vorderseite der Deckungssphäre gegen einen Molekülmittelpunkt M ihr eine plötzliche Verschiebung in der Bewegungsrichtung von der Größe (11) erteilt wird. Für sämtliche Stöße, von der Anzahl $\pi \sigma^2 V n : v$, erhält man also die totale hinzuzufügende Verschiebung

$$\frac{\pi \sigma^2 V n}{v} \cdot \frac{4\sigma}{3} = \frac{2bV}{v}.$$

Unter Anwendung der Terminologie von Korteweg²⁾ kann man diese mit unendlich großer Geschwindigkeit ablaufende Verschiebung den von der Vorderseite bei ihren Stößen gegen die festen Molekülmittelpunkte in der Zeiteinheit „ersparten Wegteil“ nennen. Drückt man denselben im Verhältnis zu dem von der Vorderseite ohne Berichtigung in derselben Zeit durchlaufenen Weg V aus, so ergibt sich der Wert $2b : v$.

Der eben genannte Autor denkt sich, zur Berechnung des Einflusses der molekularen Ausdehnung auf den Druck eines Gases, die Gasmasse zwischen zwei parallelen Wänden eingeschlossen. Bei jeder Begegnung zwischen zwei Molekülen

1) Vgl. O. E. Meyer, *Kinetische Theorie d. Gase*, Math. Zusätze 1. Aufl. p. 298. Breslau 1877; 2. Aufl. p. 77. Breslau 1899; D. J. Korteweg, *Versl. K. Ak. van Wet.* (2) **10**, p. 358. 1877; *Arch. Néerl.* **12**, p. 250. 1877; J. D. van der Waals, *Versl. K. Ak. van Wet.* (2) **10**, p. 332. 1877; *Arch. Néerl.* **12**, p. 213. 1877; *Kontinuität* 1. Aufl. p. 54. Leipzig 1881; 2. Aufl. **1**, p. 53. Leipzig 1899. — Nach der ersten Berechnung des letzterwähnten Autors (vgl. *Beibl. zu Wied. Ann.* **1**, p. 13. 1877; *Kontinuität* 1. Aufl. p. 46; 2. Aufl. p. 45) tritt an Stelle von (11) der Wert σ . Hierbei wird angenommen, daß „die Wahrscheinlichkeit, daß der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich groß ist, . . .“ Zu bemerken ist jedoch, daß es im vorliegenden Falle sich um die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens des Mittelpunktes mit dem Oberflächenpunkt in einer bestimmten Zeit handelt.

2) D. J. Korteweg, *Versl. K. Ak. van Wet.* (2) **10**, p. 363. 1877; *Arch. Néerl.* **12**, p. 255. 1877; *Wied. Ann.* **12**, p. 141. 1881.

legt er ferner durch den Stoßpunkt eine den Wänden parallele Ebene, die „Stoßebene“. „Müßten die Mittelpunkte beider Moleküle bis zu dieser Stoßebene vordringen, so würde sich die Anzahl der Wandstöße, also auch der Druck, infolge der Stöße im Innern nicht ändern. Weil dem aber nicht so ist, wird bei jeder Begegnung bei beiden Molekülen ein Teil des Weges erspart.“ Berechnet man nun für eine bestimmte Molekülschar mit willkürlich gewählter Größe und Richtung der Geschwindigkeit teils die Summe aller Wegteile, welche durch die Stöße in einer bestimmten Zeit erspart wird, und teils die Summe aller Wege in senkrechter Richtung zur Stoßebene in derselben Zeit, so ist jene Summe, im Verhältnis zu dieser ausgedrückt, gleich $b:v$. Hieraus wird geschlossen, „daß die Häufigkeit der Wandstöße und also auch der Druck im Verhältnis von $1:(1 - b:v)^1$ sich vermehrt haben muß.“

Bei einer Behandlung desselben Problems bemerkt Jäger²⁾, daß man nach der kinetischen Theorie unter dem Druck des Gases jene Bewegungsgröße versteht, welche die Moleküle infolge der Zusammenstöße mit der Wand in der Zeiteinheit an die Flächeneinheit abgeben. In Übereinstimmung mit der obigen Kortewegschen Untersuchung kann man nun sagen, daß die von einem Molekül transportierte Bewegungsgröße bei jedem Stoß des Moleküls gewissermaßen einen Sprung vorwärts macht. Die so entstehende „Förderung“ der Bewegungsgröße, welche die in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle in der Zeiteinheit erfahren, wird von Jäger berechnet und hat den relativen Wert $b:v$. Hieraus schließt er aber, im Gegensatz zu Korteweg, daß der Druck im Verhältnis $1 + b:v$ gewachsen ist.³⁾

Kohnstamm⁴⁾ rechnet mit „the saved distance“ für jede mittlere molekulare Weglänge von der Größe (3). Diese

1) Der Verfasser gibt freilich $(x - 4b_1):v = (1 - b:v):1$ an, was aber offenbar ein Schreibfehler ist.

2) G. Jäger, Wien. Ber. 105 IIa. p. 15. 1896.

3) Vgl. auch C. J. Kool, Bull. Soc. Vaud. sc. nat. (3) 28. p. 224. 1892. Dieser Autor studiert die „quantité de chocs“ und ihre Vergrößerung durch die Ausdehnung der Moleküle.

4) Ph. Kohnstamm, Proc. Amst. 6 II. p. 798. 1904; Journ. chin. phys. 3. p. 176. 1905.

Distanz berechnet sich nun im Mittel zu $\sqrt{2}\sigma:3^1)$; die Bewegungsgröße „bewegt sich daher im Mittel

$$(12) \quad \left(\frac{v}{\sqrt{2}\pi\sigma^2n} + \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma \right) : \frac{v}{\sqrt{2}\pi\sigma^2n} = 1 + \frac{b}{v}$$

mal schneller, als wenn man die Dicke der Moleküle vernachlässigt²⁾, und der Druck erhöht sich mithin in demselben Verhältnis. Bezüglich der obigen abweichenden Schlußfolgerung von Korteweg macht Kohnstamm eine Bemerkung des Inhaltes, daß, wenn eine Anzahl von Molekülen durch ihre eigene Bewegung in einer bestimmten Zeit eine bestimmte Wegstrecke durchlaufen, und gleichzeitig eine Wegstrecke durch die Stöße erspart wird, welche — im Verhältnis zur vorigen gemessen — gleich $b:v$ ist, es scheint, als ob diese Moleküle sich mit einer $1 + b:v$ mal größeren Geschwindigkeit als vorher bewegen; es muß dann auch die Stoßzahl (und der Druck) in gleichem Maße wachsen.

Um auch den Umstand zu berücksichtigen, daß die Deckungssphären „cover each other“, denkt sich der betreffende Autor die Maxwellsche mittlere Weglänge in (12) durch den Clausiusschen Berichtigungsfaktor κ in der Form (9) dividiert. Wendet man hier die Entwicklung (10) von κ an, so ergibt sich für das korrigierte Verhältnis, in dem die Geschwindigkeit der Bewegungsgröße oder der Druck des Gases sich infolge der Ausdehnung der Moleküle vermehrt³⁾,

$$(13) \quad 1 + \frac{b}{v}\kappa = 1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2} + 0,2869\frac{b^3}{v^3}.$$

1) Vgl. z. B. O. E. Meyer, *Kinetische Theorie d. Gase*, 2. Aufl. Math. Zusätze p. 78. Breslau 1899.

2) J. P. Kuenen, *Die Zustandsgleichung* p. 214. Braunschweig 1907.

3) Unter Anwendung der Formel (7) für κ leitete Jäger, l. c. p. 20, nach dieser Methode zum erstenmal das zweite Berichtigungsglied in der Druckerhöhungsformel (13) ab. Boltzmann berechnete bis einschließlich Berichtigungsglieder der Ordnung $(b:v)^3$ — vgl. Anm. I. p. 777, l. c. 2 — den für den Mittelpunkt eines neu hinzugekommenen Moleküls verfügbaren Raum im Gefäße, worin das Gas eingeschlossen ist, und mit Hilfe desselben einen Ausdruck für die Entropie des Gases. Aus der allgemeinen thermodynamischen Definitionsgleichung der Entropie erhielt er dann zum erstenmal die Formel (13) mit sämtlichen Berichtigungsgliedern. Diese Ableitung scheint von jeder Annahme über die Stoßzahl unabhängig zu sein.

Wir wenden uns nun wieder unserem Falle zu, wo bei der Bewegung der stoßenden Fläche im Diagramm 2 ein ersparter Wegteil von der relativen Größe $2b:v$ vorhanden ist. Unter Anwendung der obengenannten, unzweifelhaft richtigen Betrachtungsweise von Jäger und Kohnstamm können wir dann sagen, daß die stoßende Fläche durch die Ausdehnung der Moleküle eine im Verhältnis $1 + 2b:v$ vergrößerte Geschwindigkeit erhalten hat und somit auch in der Zeiteinheit die größere Anzahl Stöße

$$(14) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 V n}{v} \left(1 + \frac{2b}{v} \right).$$

ausführt.

§ 3. Ersatz der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche.

Bei der Ableitung der Formel (14) haben wir die Stöße der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre gegen die festen Molekülmittelpunkte betrachtet. Insbesondere in Betracht der Kohnstammschen, in § 1 (p. 775) erwähnten Bemerkung über die van der Waalsche Berichtigung der Stoßzahl für das Molekularvolumen möge aber auch untersucht werden, ob das Resultat noch besteht, wenn diese Vorderseite durch eine senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche durch die Deckungssphäre ersetzt wird. Der Durchschnitt dieser Kreisfläche mit der Ebene der Zeichnung in Fig. 1 liegt anfänglich in ac und beim ersten Stoß der Deckungssphäre — mit dem Molekülmittelpunkt M_1 — in bd ; während der unendlich kurzen Zeit, welche dieser Stoß beansprucht, dreht sie sich ferner aus der Stellung bd in die Stellung fh um. Beim beginnenden Stoß der Deckungssphäre gegen den Molekülmittelpunkt M_2 befindet sich die Kreisfläche in gk und dreht sich hier augenblicklich in die neue Lage lo um. Wenn schließlich der Stoß gegen den Punkt M_3 einsetzt, hat sie die Lage np erreicht usw.

Bei der Bewegung der Deckungssphäre zwischen den Molekülmittelpunkten stößt also die betreffende Kreisfläche überhaupt nicht gegen dieselben. Um eine stetige Bewegung der stoßenden Fläche von dem einen gestoßenen Molekülmittelpunkt bis zum anderen zu erhalten, muß man sich in diesem Falle denken, daß die Kreisfläche von der Stellung bd beim

beginnenden Stoß der Deckungssphäre gegen M_1 ihre vorige Bewegung fortsetzt, bis die Lage $b' d'$ erreicht wird, dann eine plötzliche Umdrehung in die neue Lage $f' h'$ erfährt und danach sich stetig bis zur Lage $g' k'$ fortbewegt. Hier erfährt die Kreisfläche wieder eine plötzliche Umdrehung in die Lage $l' o'$ und bewegt sich von da ab stetig in der neuen Richtung bis zur Lage $n' p'$ usw.

Eine solche Bewegung der Kreisfläche stimmt nun aber nicht mit den tatsächlichen Verhältnissen überein, sondern es wird in der Umgebung von M_1 die Strecke zwischen den Lagen $b d$ und $b' d'$ und die zwischen $f' h'$ und $f h$, d. h. in Summa eine Strecke gleich $M_1 m_1$ mit unendlicher Geschwindigkeit durchlaufen; in der Umgebung von M_2 gilt dasselbe für eine Strecke gleich $M_2 m_2$. Diese Wegstrecken sind gleich den Sprüngen bei der Bewegung der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre nach ihrem Stoße gegen M_1 bzw. M_2 .

Wir vernachlässigen aber zunächst diese Berichtigung des gedachten Vorganges und bemerken, daß die Kreisfläche von dem Anfang der Bewegung bis zum Stoße gegen M_1 , zwischen den Stößen gegen M_1 und M_2 und zwischen den Stößen gegen M_2 und M_3 die Volumina $ab' d' ca$, $f' g' k' h' f'$ bzw. $l' n' p' o' l'$ beschreibt. Wir denken uns ferner auch die Volumina zwischen den Stößen gegen M_3 und M_4 , M_4 und M_5 usw. und schließlich das Volumen zwischen dem letzten Stoß gegen M_p und dem Ende der Bewegung in Z_{p+1} konstruiert. Es mögen ferner die verschiedenen Volumina um die Stoßpunkte so gedreht werden, daß sie sich aneinander ohne Zwischenraum anschließen; es ergibt sich dann ein Diagramm nach Art von Fig. 2, wo nur die halbsphärische Vorderseite der Deckungssphäre in ihren sukzessiven Lagen durch eine senkrecht zur Bewegungsrichtung ($Z_0 Z_{p+1}$) gelegte größte Kreisfläche durch Z_0 , M_1 , M_2 , M_3 , . . . M_p , bzw. Z_{p+1} ersetzt ist.¹⁾

Eine solche Änderung des Diagramms kann nun aber offenbar keine Änderung der mit Hilfe desselben berechneten (unberichtigten) Stoßzahl (1) bewirken. Berücksichtigen wir ferner den Umstand, daß die beiden stoßenden Flächen in Wirklichkeit nicht die von dem Diagramm veranschaulichte stetige Bewegung ausführen, so ist, wie bereits bemerkt, der

1) Vgl. J. D. van der Waals, *Kontinuität* 1. Aufl. p. 44. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 43. Leipzig 1899.

Sprung der Kreisfläche in der Umgebung jedes Molekülmittelpunktes von ganz derselben Größe wie der entsprechende Sprung der Vorderseite unmittelbar nach der Passage des Punktes.¹

Ein bloßer Ersatz der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche kann also gar keine Änderung der in § 2 abgeleiteten Formel (14) bewirken. Dieses Resultat stimmt in der Tat mit der oben erwähnten Untersuchung von Kohnstamm überein.

Schließlich möge noch bemerkt werden, daß eine Betrachtung der Stöße eines beweglichen Punktes gegen feste Deckungssphären — d. h. eine genaue Nachahmung der Voraussetzungen von Clausius — gleichfalls zur Formel (14) führt.

§ 4. Ersatz der festen, regellos verteilten Molekülmittelpunkte durch Punkte, welche in Bewegung sind und sich einander nur bis zum Abstände σ nähern können.

Die Stoßzahl (14) ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Deckungssphäre eines sich bewegenden Moleküls an regellos verteilte, feste Punkte — die Mittelpunkte der übrigen Moleküle — anprallt, und daß dabei nur die Richtung, aber nicht die Größe V ihrer Geschwindigkeit geändert wird.

Wir denken uns nun diese Molekülmittelpunkte von ihren vorigen festen Lagen losgemacht und schreiben zudem vor, daß jeder derselben nicht nur dem Mittelpunkte des vorigen beweglichen Moleküls, sondern allen übrigen Molekülmittelpunkten überhaupt nicht näher kommen kann als bis zum Abstände σ . Sämtliche Moleküle geraten dann in Bewegung und erhalten Geschwindigkeiten, welche bei jedem Stoß sich sowohl nach Größe wie nach Richtung ändern, aber durchschnittlich — über eine genügend lange Zeit gemessen — denselben Wert $\bar{V}$ haben. Um diesen Umständen Rechnung zu tragen, ist zunächst, in Übereinstimmung mit dem Clausius'schen Übergange von der Formel (5) zu (6), der Hauptfaktor von (14) so zu berichtigen, daß die vorige konstante Geschwindigkeit V der Deckungssphäre durch die mittlere relative Geschwindigkeit $\bar{r}$ zweier Moleküle ersetzt wird.

Nach der durchgeführten Änderung des in §§ 2 und 3 behandelten Spezialfalles ist aber auch nicht der Berichtigungsfaktor von (14) richtig. Denn nunmehr hat man ja den sämtlichen Molekülen auch eine freie Weglänge oder Stoßzahl beizulegen. Der im Vorhergehenden berechnete Sprung vorwärts von der mittleren Größe (11), welchen die Vorderseite der beweglichen Deckungssphäre beim Stoß gegen einen als fest angenommenen Molekülmittelpunkt machte, ist solchenfalls nur zu seinem halben Wert der stoßenden Deckungssphäre selbst zuzurechnen; die andere Hälfte kommt auf den gestoßenen Molekülmittelpunkt. Berücksichtigt man auch diese Tatsache, so tritt an Stelle von Formel (14):

$$(15) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 n \bar{v}}{v} \left(1 + \frac{b}{v} \right).$$

Eine solche Auffassung des Einflusses der Beweglichkeit und Ausdehnung des gestoßenen Moleküls auf die Korrektur in (14) stimmt vollkommen mit derjenigen überein, welche von van der Waals bei seiner Kritik der ersten Clausius'schen Berichtigung der Formeln (2) ausgesprochen wurde, und worüber in § 1 (p. 772) berichtet ist.¹⁾

Der betreffende Umstand läßt sich übrigens auch auf folgende Weise veranschaulichen. Wir betrachten wieder die festen Molekülmittelpunkte und die zwischen ihnen sich bewegende Deckungssphäre und greifen einen dieser Punkte — M in Fig. 3 — heraus. Nach der Annahme der regellosen Verteilung der genannten Punkte befindet sich dann M durchschnittlich in keiner ausgezeichneten Stellung gegenüber den umgebenden Molekülmittelpunkten. Daraus folgt aber unmittelbar, daß die gegen diesen Punkt mit der Geschwindigkeit V stoßende Deckungssphäre Z — mit endlicher Ausdehnung — nicht dieselbe Eigenschaft haben kann. Denkt man sich also den Molekülmittelpunkt M durch eine Deckungssphäre Z' und die Deckungssphäre Z durch einen Molekülmittelpunkt M' ersetzt²⁾, so läßt sich eine solche Veränderung

1) Vgl. auch das am Ende von Anm. 2. p. 772 Gesagte.

2) In diesem Falle ist — mit beibehaltener Geschwindigkeit V — der Stoß zwischen Deckungssphäre (Z') und Molekülmittelpunkt (M') soeben vollendet, und die Deckungssphäre entfernt sich von dem Punkte.

nicht ohne weiteres durchführen, denn dazu ist noch erforderlich, um die Forderung der regellosen Verteilung der Molekülmittelpunkte fortwährend zu erfüllen, daß dem Systeme $M'Z'$ von Molekülmittelpunkt und Deckungssphäre eine Verschiebung von der Größe $M'Z' = \sigma$ in der Richtung von M' nach Z' erteilt wird (so daß M' in M fällt).

Stellen wir uns aber vor, daß auch die bisher als fest angenommenen, punktförmigen Moleküle sich bewegen und Ausdehnung im Raume haben, so ist jedes derselben als völlig gleichgestellt mit der ihn berührenden Deckungssphäre anzunehmen und muß durch dieselbe unmittelbar ersetzt werden können. Mit anderen Worten, das System MZ nimmt dann, als ein Ganzes betrachtet, eine regellose Lage gegenüber den umgebenden Molekülmittelpunkten ein, was offenbar einer Verschiebung desselben aus der Lage in Fig. 3 um die Strecke $ZM:2 = \sigma:2$ in der Richtung von Z nach M entspricht. Bezeichnen wir mit β den Winkel zwischen dieser Richtung und der Geschwindigkeitsrichtung ZV , so ist die mittlere Projektion der betreffenden Verschiebung auf die Geschwindigkeitsrichtung, unter Beachtung der Wahrscheinlichkeit der Befindlichkeit von M innerhalb eines gegebenen Elementes der Oberfläche der Deckungssphäre, gleich

Fig. 3.

$$\frac{1}{\pi \sigma^2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sigma}{2} \cos \beta \cdot 2 \pi \sigma^2 \sin \beta \cos \beta d\beta = \frac{\sigma}{3}.$$

Die mittlere Projektion derselben Verschiebung auf die Richtung der Geschwindigkeit nach dem Stoß ist gleich groß, aber entgegengesetzt dieser Geschwindigkeit gerichtet.

Die eben besprochene Veränderung jenes Vorganges, welcher dem Diagramm 2 zugrunde liegt, läßt sich auf folgende Weise ausdrücken. Denken wir uns im betreffenden Diagramm die Vorderseite der Deckungssphäre gleich vor dem Stoße gegen einen Molekülmittelpunkt M , so tritt in Wirklichkeit an Stelle der unendlich kleinen Wegstrecke der Vorderseite bis zur Berührung mit M_1 eine endliche Wegstrecke von der Größe $\sigma:3$ (welche mit der Geschwindigkeit V zu durchlaufen ist);

hat ferner die Vorderseite, nach Vollendung des Stoßes gegen M , sich eine unendlich kleine Strecke fortbewegt, so entspricht in Wirklichkeit auch dieser eine endliche Strecke von gleicher Größe. Um Übereinstimmung mit den tatsächlichen Verhältnissen zu erhalten, kann man also so verfahren, daß jedesmal, wenn die Vorderseite in Fig. 2 einen Molekülmittelpunkt M passiert, ihr eine plötzliche Verschiebung von der Größe $2\sigma:3$ *entgegengesetzt* der Bewegungsrichtung erteilt wird. Zählen wir ferner diese Verschiebung mit der vorher berechneten plötzlichen Verschiebung (11) in der Bewegungsrichtung zusammen, so ergibt sich die resultierende Verschiebung $2\sigma:3$ in der Bewegungsrichtung. Hierdurch wird das Berichtigungsglied der Klammer von (14) auf den halben Wert gebracht, d. h. die Gültigkeit von (15) ist nochmals erwiesen.

Die eben durchgeführte Betrachtung über die Begegnung zwischen der Deckungssphäre und einem Molekülmittelpunkt — wobei die Beweglichkeit des letzteren und die Ausdehnung des durch ihn repräsentierten Moleküls in der Weise berücksichtigt wurde, daß dem Systeme aus Deckungssphäre und Molekülmittelpunkt eine molekular ungeordnete Stellung erteilt wurde — ist nun aber in gewisser Hinsicht zu vervollständigen. Studieren wir nämlich, in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment, die Verteilung der (beweglichen) Molekülmittelpunkte in der Umgebung unserer Deckungssphäre teils unter der Annahme, daß dieselben völlig regellos im Raume ausgebreitet sind, und teils unter Berücksichtigung, daß sie sich einander nur bis zum Abstände σ nähern können, so ergibt sich, nach dem bereits in § 1 (p. 774) Gesagten, daß die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit eines Molekülmittelpunktes unmittelbar an der Oberfläche der Deckungssphäre in diesem Falle größer ist als in jenem, und zwar im Verhältnis $\varkappa$, wo $\varkappa$ in bisher erreichter Annäherung durch die Formel (10) ausgedrückt ist.

Die aus den Formeln (7) und (10) hervorgehende Stoßzahl berücksichtigt nun auch diesen Umstand und in der Weise, daß die unkorrigierte Form (2) der Stoßzahl einfach mit dem betreffenden $\varkappa$ multipliziert wird. Nach dieser Auffassung hat man sich also zu denken, daß die Deckungssphäre jederzeit sich in einer Umgebung von Molekülmittelpunkten bewegt, deren

Anzahl pro Volumeneinheit im Verhältnis κ vergrößert ist (und daß dabei ihre Vorderseite wie vorher eine stetige Bewegung von dem einen Punkte bis zum anderen ausführt). Wie in § 1 (p. 775) bemerkt ist, wird in der Tat die Boltzmannsche Berechnung der Stoßzahl explicite in solcher Weise geführt.

Um in demselben Sinne eine schließliche Berichtigung des ursprünglichen Diagrammes 2 zu erhalten, haben wir uns also vorzustellen, daß das von der Vorderseite der Deckungssphäre bei ihrer stetigen Bewegung in der Zeiteinheit durchlaufene Volumen $\pi \sigma^2 V$ eine im Verhältnis κ größere Anzahl Molekülmittelpunkte als vorher enthält, d. h. daß diese Anzahl nunmehr gleich $\kappa \pi \sigma^2 V n : v$ ist; die bei dieser Bewegung von der Vorderseite ausgeführte Anzahl Stöße wird also gleich groß. Bei jedem von diesen Stößen wird ferner ein Teil des Weges erspart, welcher, unter Berücksichtigung der obigen Berichtigung des Wertes (11), gleich $2\sigma : 3$ anzunehmen ist. Der gesamte in der Zeiteinheit ersparte Weg ist also gleich

$$\frac{\kappa \pi \sigma^2 V n}{v} \cdot \frac{2\sigma}{3} = \frac{\kappa b V}{v}$$

oder, in relativem Maße ausgedrückt, gleich $\kappa b : V$. In derselben Weise, welche bei der Ableitung der Formel (14) Verfahren wurde, hat man also hier mit einer im Verhältnis

$$(16) \quad 1 + \frac{b}{v} \kappa$$

vergrößerten Geschwindigkeit der Vorderseite zu rechnen. In demselben Verhältnis erhöht sich dann auch die Stoßzahl.

Durch die Zahl (16) ist mithin der Korrektionsfaktor der Formel (15) zu ersetzen, wodurch sich als endgültiger Ausdruck für die Stoßzahl ergibt:

$$\begin{aligned} P &= \frac{\pi \sigma^2 n \bar{r}}{v} \left(1 + \frac{b}{v} \kappa \right) \\ &= \frac{\pi \sigma^2 n \bar{r}}{v} \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{v^2} + 0,2869 \frac{b^3}{v^3} \right). \end{aligned}$$

In der Form der van der Waalsschen Stoßzahl (4) geschrieben, wird derselbe

$$P = \pi \sigma^2 n \bar{r} \frac{1}{v - b \left(1 - \frac{3}{8} \frac{b}{v} + 0,0369 \frac{b^2}{v^2} \right)}.$$

In erster Annäherung stimmen also die beiden Formeln miteinander überein.

§ 5. Bemerkung über den Zusammenhang zwischen Gasdruck und molekularer Weglänge.

Das Verhältnis (16), in dem die Geschwindigkeit der stoßenden Fläche und die Stoßzahl sich infolge der Ausdehnung der Moleküle erhöht hat, deckt sich vollständig mit der von Jäger und Kohnstamm auf analoge Weise berechneten Zahl (13), welche ausdrückt, wie viel mal schneller die Bewegungsgröße sich aus derselben Ursache bewegt oder wie viel größer der Gasdruck geworden ist. Es ergibt sich also, daß der Gasdruck direkt proportional der Stoßzahl der Moleküle oder umgekehrt proportional ihrer mittleren Weglänge ist.

Bei der ursprünglichen Ableitung seiner berühmten Zustandsgleichung nahm nun van der Waals¹⁾ tatsächlich die Gültigkeit dieses Satzes an und erhielt mit Hilfe desselben unmittelbar aus (4) den für das Molekularvolumen in erster Annäherung berichtigten Gasdruck. Von den meisten Forschern ist aber die Richtigkeit dieser Ableitung angezweifelt oder bestritten worden. Korteweg²⁾, welcher jedoch, wie vorher erwähnt (p. 772), bezüglich der Berichtigung der Stoßzahl für die molekulare Ausdehnung derselben Auffassung wie van der Waals ist — und auch die erste genaue Ableitung seiner Formel (4) gegeben hat — sagt über den betreffenden Satz, obwohl er „seine Richtigkeit, die durch das bei der direkten

1) J. D. van der Waals, Diss. Leiden 1873; Beibl. zu Wied. Ann. 1. p. 12. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 44, 56. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 43, 55. Leipzig 1899.

2) D. J. Korteweg, Wied. Ann. 12. p. 140. 1881. Vgl. auch Nature 45. p. 153. 1891.

Berechnung erhaltene Resultat bestätigt wird, nicht bestreiten will“, daß der Gasdruck nicht durch die Anzahl der gegenseitigen Stöße der Moleküle im Innern des Gases, sondern durch die Anzahl Stöße der Moleküle an die Wand bestimmt wird, und daß beide Zahlen nicht notwendig proportional miteinander sich ändern. O. E. Meyer¹⁾, der sich gleichfalls (vgl. p. 774) dem Ausdrucke (4) anschließt, denkt sich die Möglichkeit, daß die Volumenkorrektur (b) in der van der Waals'schen Zustandsgleichung durch die aus der Clausiusschen Formel (7) für die Stoßzahl hervorgehende Volumenkorrektur (5 b : 8) zu ersetzen ist. Insbesondere mit Rücksicht auf eine Arbeit von van der Waals jr.²⁾ — in welcher auch Betrachtungen über Wandstöße und Stöße im Innern des Gases vorkommen — findet aber andererseits Kohnstamm³⁾ es außer allem Zweifel, daß die Annahme der direkten Proportionalität des Gasdruckes und der Stoßzahl im Innern nicht stichhaltig ist. Es scheint jedoch, als ob van der Waals, trotz aller Kritik, nie von der Unrichtigkeit seiner anfänglichen Auffassung überzeugt worden ist.⁴⁾

§ 6. Zusammenfassung.

1. Die Wahrscheinlichkeit, daß in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment der Mittelpunkt eines Moleküls innerhalb einer sehr dünnen, die Deckungssphäre eines anderen Moleküls umschließenden Kugelschale liegt, wird infolge der Ausdehnung der Moleküle im Verhältnis $\kappa = 1 + a_1(b:v) + a_2(b:v)^2 + \dots$ gesteigert. In dieser Entwicklung berechnet

1) O. E. Meyer, *Kinetische Theorie d. Gase* 2. Aufl. p. 328. Breslau 1899. Früher, *Kinetische Theorie d. Gase* 1. Aufl. p. 229. Breslau 1877, hatte er jedoch die van der Waalssche Annahme unbedingt für richtig gehalten (wendete aber dabei als gemeinsame Volumenkorrektur $\sqrt{2}b$ an).

2) J. D. van der Waals jr., *Proc. Amst.* 5 II. p. 487. 1903; *Arch. Néerl.* (2) 8. p. 285. 1903; *Physik. Zeitschr.* 5. p. 20. 1904.

3) Ph. Kohnstamm, *Proc. Amst.* 6 II. p. 797. 1904; *Journ. chim. phys.* 3. p. 174. 1905. — Vgl. auch J. P. Kuenen, *Die Zustandsgleichung*, p. 215ff., 225ff. Braunschweig 1907.

4) Vgl. J. D. van der Waals, *Proc. Amst.* 15 II. p. 1134. 1913; „Weiteres zur Zustandsgleichung“, p. 37. Leipzig 1913.

Boltzmann den Wert von $\alpha_1 (= 5:8)$; durch spätere Untersuchungen von ihm selbst und von van Laar und Happel ist auch der Wert von $\alpha_2 (= 0,2869)$ als sichergestellt zu betrachten. Die Berechnung der Stoßzahl wird ferner von Boltzmann so geführt, als ob sich die Deckungssphäre stets in einer Umgebung von Molekülmittelpunkten bewegt, in der die Anzahl Punkte pro Volumeneinheit gleich $\alpha n:v$ ist. Hierdurch wird die für das Molekularvolumen unberichtigte Stoßzahl ganz einfach mit α multipliziert. Das erste Berichtigungsglied dieser korrigierten Stoßzahl ist vorher von Clausius und Jäger angegeben worden.

2. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst, nach dem Vorgehens von Clausius, derjenige vereinfachte Fall betrachtet, wo nur ein einziges Molekül sich mit konstanter Geschwindigkeit V bewegt, während alle übrigen Moleküle in festen Lagen beharren. Das sich bewegende Molekül ist dabei durch seine Deckungssphäre repräsentiert, und die festen Moleküle sind durch bloße Punkte — die Molekülmittelpunkte — mit völlig regelloser Verteilung über den vom Gase eingenommenen Raum ersetzt. Im Laufe der Zeiteinheit wird ferner die Deckungssphäre in ihrer Bewegung zwischen den festen Punkten verfolgt. Um aus dieser Bewegung die von Clausius für den betreffenden Fall abgeleitete Stoßzahl ($\pi \sigma^2 V n:v$) zu erhalten, ist es nun notwendig, eine stetige Bewegung der Vorderseite — der in der Bewegungsrichtung liegenden Seite — der Deckungssphäre von dem einen gestoßenen Molekülmittelpunkte bis zum anderen anzunehmen. Die einzige hierbei mögliche Unstetigkeit ist die plötzliche Richtungsänderung der Geschwindigkeit und die sie begleitende plötzliche Drehung der Vorderseite um den gestoßenen Molekülmittelpunkt bei den unendlich schnell ablaufenden Stößen. Es ergibt sich aber, daß diese stetige Bewegung der Vorderseite in Wirklichkeit nicht existiert, sondern daß die Vorderseite bei jedem Stoß einen Sprung vorwärts macht (von der mittleren Größe $4\sigma:3$). Bei der wirklich vorhandenen Bewegung der Vorderseite wird also ein Teil des Weges „erspart“, und hat derselbe, in relativem Maße ausgedrückt, den Wert $2b:v$. Dieser ersparte Wegteil ist mit dem von Korteweg für die Annäherung der Moleküle an eine im Gase gelegte „Stoßebene“ berechneten ersparten Wegteil vom relativen Werte

$b:v$ oder mit der von Jäger und Kohnstamm abgeleiteten, gleich großen „Förderung“ der Bewegungsgröße zu vergleichen. Nach dem Vorgange der beiden letztgenannten Forscher müssen wir dann, um dem betreffenden Umstand Rechnung zu tragen, mit einer im Verhältnis $1 + 2b:v$ vergrößerten Geschwindigkeit der stoßenden Fläche rechnen. Dadurch wird die Stoßzahl in demselben Verhältnis gesteigert.

3. Ein Ersatz der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche bewirkt keine Änderung des Resultates in Absatz 2, was in Übereinstimmung mit einer Bemerkung von Kohnstamm über die van der Waalssche Berichtigung der Stoßzahl für das Molekularvolumen steht. Denkt man sich statt der beweglichen Deckungssphäre einen sich bewegendenden Punkt und statt der festen Punkte feste Deckungssphären (wie bei der Behandlung des vorliegenden Spezialfalles von Clausius), so ist das Ergebnis gleichfalls dasselbe.

4. Unter der Annahme, daß sämtliche Moleküle sich bewegen und Ausdehnung im Raume haben, muß aber, nach dem Vorgange von van der Waals, der ersparte Wegteil $2b:v$ in Absatz 2 nur zu seinem halben Wert der stoßenden Deckungssphäre zugerechnet werden; die andere Hälfte kommt auf den gestoßenen Molekülmittelpunkt. Eine Annahme, daß nicht, wie vorher, der Mittelpunkt selbst, sondern das System aus diesem Punkte und der in Berührung damit stehenden — stoßenden — Deckungssphäre eine molekular ungeordnete Lage im Verhältnis zu den umgebenden Molekülmittelpunkten einnimmt, ergibt dasselbe Resultat.

5. Um dem in Absatz 1 erörterten Umstand Rechnung zu tragen, hat man, im Sinne der Boltzmannschen Ableitung der Stoßzahl, sich zu denken, daß die stoßende Fläche bei ihrer gedachten stetigen Bewegung zwischen den Molekülmittelpunkten eine κ mal größere Anzahl Stöße als vorher in derselben Zeit ausführt. In demselben Verhältnis wächst dann auch der ersparte Wegteil, und wird also dieser, in Anbetracht der Berichtigung in Absatz 4, gleich $\kappa b:v$. Unter Anwendung der Schlußart in Absatz 2 können wir mithin sagen, daß die Geschwindigkeit der stoßenden Fläche und solchenfalls auch die Stoßzahl infolge der Ausdehnung der Moleküle im Verhältnis $1 + \kappa b:v$ gesteigert ist.

6. Die in Absatz 5 angegebene Erhöhung der Stoßzahl infolge der Ausdehnung der Moleküle gilt auch für die durch denselben Umstand verursachte Erhöhung des Druckes des Gases. Es ergibt sich also, daß der Gasdruck und die Stoßzahl (der Moleküle im Innern des Gases) einander proportionale Größen sind, was von van der Waals bei der ursprünglichen Ableitung seiner Zustandsgleichung angenommen wurde — und augenscheinlich fortwährend angenommen wird — aber von den meisten anderen Forschern bestritten worden ist.

Stockholm, Oktober 1916.

(Eingegangen 7. November 1916.)