

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

23. November 1917.

Heft 47.

Johannes Diederich van der Waals zu seinem 80. Geburtstag.

Von Prof. Dr. P. Zeeman, Amsterdam.

Johannes Diederich van der Waals vollendet am 23. November 1917 sein 80. Lebensjahr.

Wir wollen versuchen, hier über die Lebensarbeit *van der Waals'* eine kurze Übersicht zu geben, obgleich wir dabei von vornherein von der Unmöglichkeit überzeugt sind, unsere Bewunderung auch denen voll mitzuteilen, die nur als Zuschauer der Entwicklung der Physik folgen können. Aber auch der Fernerstehende wird die seltene Einheit und Ganzheit, welche die Leistungen *van der Waals'* kennzeichnen, verstehen und schätzen können. Es sind drei fundamentale Gedanken, in denen *van der Waals'* schöpferische Tätigkeit gipfelt, drei Leistungen, von denen jede für sich genügt hätte, um ihrem Schöpfer einen bleibenden Ruhm in der Wissenschaft zu sichern. Diese drei größten Ruhmestitel sind: die Zustandsgleichung, das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, die Theorie der binären Mischungen.

Schon die Tatsache, daß bei deren Veröffentlichung ihr Schöpfer 36, 43, 52 Jahre zählte, beweist, daß der wissenschaftliche Typus *van der Waals'* durchaus der des Klassikers, nach der Unterscheidung *Ostwalds*, ist. —

Die äußerst wichtige Tatsache, daß viele Substanzen bei derselben Temperatur sowohl als Dampf, wie als Flüssigkeit bestehen können, hatte schon früh die Frage aufkommen lassen, ob die Gase, welche die Chemie uns zur Verfügung stellt, vielleicht Dämpfe außerordentlich flüchtiger Flüssigkeiten sind.

Obgleich es gelang, mehrere dieser Gase zu verflüssigen, gab es doch einige wenige, welche trotz Anwendung sehr hoher Drucke bei den Versuchen gasförmig blieben und seitdem mit dem Namen permanente Gase geschmückt wurden.

Faraday (1845) erkannte zwar richtig, daß gleichzeitige Verwendung großer Drucke und starker Abkühlung zur Verflüssigung der Gase förderlich war, es blieb aber *Andrews* (1863, 1869) vorbehalten, am Beispiel der Kohlensäure zu zeigen, daß es eine „kritische“ Temperatur gibt, oberhalb welcher auch die höchsten Drucke keine Spaltung der Substanz in „Flüssigkeit“ und „Dampf“ mehr zu erzeugen vermögen. Weiter konnte *Andrews* nachweisen, daß es möglich ist, Dampf auf kontinuierliche Weise in Flüssigkeit überzuführen und ebenso den umgekehrten Prozeß durchzuführen. Das Verständnis dieser Resultate und einer Menge allgemeiner und besonderer Zusammenhänge gelang *van der Waals* durch die Entdeckung,

welche er 1873 in seiner Dissertation „*Over de continuïteit van den gas- en vloeistof-toestand*“ mitteilte, und welche gipfelt in der Aufstellung einer aus der Theorie abgeleiteten Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur für die flüssigen und dampfförmigen Zustände. Wie *van der Waals* in seinem Nobelvortrag erzählt, kam ihm der erste Anstoß zu seiner Arbeit, als er nach seinen Universitätsstudien Kenntnis nahm von einer Abhandlung von *Clausius* (1857) über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. Die Vorstellung, daß ein Gas aus einer großen Anzahl Moleküle besteht, welche sich mit großer Geschwindigkeit bewegen, war zu einer Theorie entwickelt, woraus die Gasgesetze abgeleitet wurden. Die Arbeit von *Clausius* war *van der Waals* eine Offenbarung, zugleich kam ihm der Gedanke, daß, wenn ein Gas in äußerst verdünntem Zustand „aus sich bewegenden kleinen Körpern besteht, es doch selbstverständlich ist, daß dies auch der Fall ist, wenn man das Volumen kleiner macht; ja dann muß dies noch der Fall sein bis zur äußersten Verdichtung und auch bei den sogenannten Flüssigkeiten, welche doch nur als verdichtete Gase bei niedriger Temperatur zu betrachten sind. Und so entstand bei mir der Gedanke, daß es keinen wesentlichen Unterschied gibt zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustand der Materie“; der Gedanke also der Kontinuität. *Van der Waals* brachte in der Theorie der verdünnten Gase, die zum Boyleschen Gesetz führt, zwei Umstände in Rechnung: einerseits die Anziehung der Moleküle, andererseits das Volumen der Moleküle. Die Berücksichtigung beider Voraussetzungen führt ihn dann „gewissermaßen durch Inspiration“, wie *Boltzmann* es ausdrückt, zu der Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$$

In dieser „Zustandsgleichung nach *van der Waals*“ sind mit p , v , T Druck, Volumen und Temperatur, mit R , a , b Konstanten, welche von der Natur des betrachteten Gases abhängen, bezeichnet. a trägt der Anziehung der Moleküle Rechnung, b rührt her von der Größe der Moleküle. Die erste Konstante bestimmt die Anziehung zweier Schichten einer Flüssigkeit, und spielt eine Rolle in der von *Laplace* entwickelten Kapillaritätstheorie. Sie fällt bei *Laplace* aber stets aus den Endgleichungen heraus und konnte dann auch von ihm nicht gefunden werden. Die Wahl des Gegenstandes der ersten Schrift *van der Waals'* war gerade dem Wunsche entsprungen, die genannte Konstante numerisch zu bestimmen, wie in der Vorrede von ihm mitgeteilt wird.

Durch die Entdeckung *van der Waals* konnte nun die Kontinuität aus dem Wesen der Substanz erklärt werden. Man verstand jetzt die Bedeutung der kritischen Erscheinungen, sowie der Abweichungen vom Boyleschen Gesetz. Es konnten a und b aus der Kompressibilität gasförmiger Kohlensäure bestimmt werden, und aus diesen Werten nach einfachen Formeln die kritischen Daten berechnet werden, wobei sich eine schöne Übereinstimmung mit *Andreus* Beobachtungen ergab. *Van der Waals* konnte auch aus den Beobachtungen bei Zimmertemperaturen kritische Temperaturen vorhersagen. So findet er für Luft -158° , eine Temperatur, die damals nicht zu verwirklichen war und in der Nähe der viel später experimentell bestimmten (-140°) liegt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß beiläufig aus der Theorie *van der Waals*' Schätzungen über Zahl und Größe der Moleküle sich ergaben, die mit späteren Bestimmungen in beachtenswerter Übereinstimmung sind.

Die einfachen Vorstellungen *van der Waals*' ergaben in großen Zügen eine so schöne Anpassung an die Natur, daß die Dissertation — Ausnahme der Ausnahmen — überall als eine Meisterarbeit anerkannt wurde.

Schon 1874 widmete *Maxwell* ihr einen Artikel in der englischen Zeitschrift „*Nature*“. *Maxwells* Prophezeiung „that there can be no doubt that the name of *van der Waals* will soon be amongst the foremost in molecular science“ wurde in glänzendster Weise bestätigt. Ebenso seine spätere Bemerkung: „It certainly has directed the attention of more than one inquirer to the study of the Low-Dutch language in which it is written“.

Von äußeren Schicksalen *van der Waals*' erwähnen wir hier, daß er, der Lehrer der Physik und später auch Direktor der höheren Bürgerschule im Haag war, 1877, als das alte „*Athenaeum Illustre*“ (1632 gegründet) in Amsterdam zur Universität erhoben wurde, daselbst zum Professor ernannt wurde.

Schon 1880 gelang *van der Waals* seine zweite große Entdeckung: das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, ein Gesetz, das, insoweit es das thermische Verhalten betrifft, in jeder Substanz eine Kopie, aber nach verändertem Maßstab, einer anderen zu sehen gestattet. *Maxwell*, der 1879 starb, hat diese Generalisierung nicht mehr erlebt.

Van der Waals kommt zu seinem Korrespondenzgesetz scheinbar mühelos, in Wahrheit nach vergeblichem Ringen mit den größten Schwierigkeiten, dadurch, daß er eine erstaunlich einfache Operation ausführt. Messen wir den Druck in Bruchteilen des kritischen Drucks, das Volumen in Bruchteilen des kritischen Volumens, die Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperatur, so wird nach einer algebraischen Substitution in der Zustandsgleichung dieselbe für alle Substanzen identisch. Alles Spezifische, einer bestimmten

Substanz Eigentümliche ist weggefallen. Zwei willkürlich gewählte Substanzen erhalten vollkommen „übereinstimmende“ Zustandsdiagramme, nur muß man die Drucke, Volumina, Temperaturen in der angegebenen Weise, d. h. in übereinstimmenden, in korrespondierenden Zuständen vergleichen.

„Es ist nicht ganz leicht“, wie *Nernst* sagt, „sich einen Begriff von, man möchte sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen, die das gesamte Verhalten aller homogenen, flüssigen und gasförmigen Substanzen gegenüber Änderungen des Drucks, der Temperatur und des Volumens zum Ausdruck zu bringen beansprucht.“ Es ist nun sehr merkwürdig, daß das Gesetz der übereinstimmenden Zustände sich der Natur viel besser anschließt, als die Abweichungen der einzelnen Substanzen von der Zustandsgleichung zu hoffen erlaubten.

Das Gesetz hat sich als ein sehr sicherer Führer bewiesen bei der Bestimmung der Methode zur Verflüssigung des Wasserstoffs durch *Dewar* und des Heliums durch *Kamerlingh Onnes*.

Wasserstoff ist nach der Bezeichnung *Regnaults* „un gaz, plus que parfait“, da es vom Boyleschen Gesetz in der umgekehrten Richtung abweicht als die übrigen Gase. Auch beim Versuch von *Joule* und *Kelvin*, wobei die Wärmeerscheinungen bei der Dilatation der Gase gemessen werden, indem dieselben durch ein Rohr mit Wattlepfropfen gepreßt werden, ist das Verhalten des Wasserstoffs eigentümlich. Bei allen Gasen finden *Joule* und *Kelvin* Abkühlung, nur beim Wasserstoff Erwärmung.

Es ist nun wieder eine wundervolle Leistung der *van der Waals*chen Theorie, daß man aus a und b berechnen kann, bei welcher Temperatur ein bestimmtes Gas dem Boyleschen Gesetze genau folgt (*Boylepunkt*) und bei welcher Temperatur (*Joulepunkt*) nicht mehr Abkühlung, sondern Erwärmung erfolgt.

Hier liegt auch die Erklärung des Verhaltens des Wasserstoffs. Unterhalb -80° muß auch beim Wasserstoff Abkühlung auftreten. In der Luftverflüssigungsmaschine von *Lindes* kann nicht ohne weiteres Wasserstoff verflüssigt werden. Erst als *Dewar* Wasserstoff unterhalb des *Joulepunktes*, ja sogar unterhalb des *Boylepunktes* (der ja zweimal so tief liegt) abkühlte, gelang ihm am 10. Mai 1898 sein großartiger Versuch. Den Fachgenossen ist noch frisch in der Erinnerung, in welcher Weise *Kamerlingh Onnes* am 10. Juli 1908 die epochemachende Verflüssigung des Heliums gelang, wodurch die Pforte einer neuen Welt geöffnet wurde, wo die Elektronen und Atome fast unbehindert durch Wärmebewegungen ihre Geheimnisse hergeben müssen. Wie die Theorie *van der Waals*' dabei fortwährend *Kamerlingh Onnes* geführt hat, ist von diesem geschildert worden und liest sich wie ein spannender Roman.

Schon die Vorfrage: Gibt es auch für Helium ein a ? war nur durch genaue Messungen der Heliumisothermen bei Wasserstofftemperaturen zu erledigen. Wäre für Helium $a = 0$ gewesen, dann wäre die kritische Temperatur des Heliums Null und Verflüssigung unmöglich gewesen. Schließlich war es doch möglich, Boylepunkt und Joulepunkt des Heliums zu berechnen und die Vorfrage, ob das Helium mit Hilfe von Lindes Prozeß zu verflüssigen sei, im bejahenden Sinne zu erledigen. Leider können wir hier nicht weiter auf Einzelheiten eingehen, aber wer versteht nicht, daß ohne die Führung der Theorie *van der Waals'* das große Unternehmen *Onnes'* durch unzulängliche Rekognoszierung hatte scheitern müssen.

Man glaubt gerne, daß *Kamerlingh Onnes* recht glücklich war, als er seinem Freunde *van der Waals* kondensiertes Helium zeigen konnte.

Das dritte Gebiet, in welchem sich *van der Waals* grundlegend betätigt hat, ist die Theorie von den Gemischen gewesen. Die Probleme eines Systems gleicher Moleküle bieten schon manche große Schwierigkeit dar; ungleich verwickelter werden dieselben, falls verschiedene Arten von Molekülen in einem Raume zu gleicher Zeit verweilen. Schon die verschiedene Zusammensetzung eines Dampfes und des flüssigen Gemisches, der ihn aussendet, weist auf sehr eigentümliche Verhältnisse hin. Dabei kommt noch die Möglichkeit des Auftretens zweier sich im Gleichgewicht befindenden Flüssigkeitsgemische von verschiedener Zusammensetzung, wie das zum Beispiel bei Äther und Wasser vorkommt. *Van der Waals* hat in die verwirrende Mannigfaltigkeit solcher Erscheinungen Gesetz und Ordnung gebracht. Er tat das durch eine glückliche Kombination der molekularen Theorie mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, in derjenigen Form, in der ihn zuerst *Gibbs* in seinen Arbeiten über das Gleichgewicht heterogener Substanzen verwendet hat.

Van der Waals bedient sich zur graphischen Darstellung der Resultate seiner Formeln einer gewissen Oberfläche, die nach ihm benannte sogenannte *Psi-Fläche*. Mit Hilfe dieser Fläche, deren mathematische Eigenschaften vom Mathematiker *Korteweg* eingehend studiert sind, hat *van der Waals* viele Erscheinungen der Gemische, wenigstens qualitativ, erklären und öfters neue vorhersagen können. Es war, wie *van der Waals* bemerkt, eine meisterhaft geführte Untersuchung von *Kuening* über Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl, die Feuerprobe für seine Theorie. Da sehr viele Anwendungen der physikalischen Chemie mit der Theorie von Gemischen zusammenhängen, so verstehen wir, daß für eine ganze Reihe von Untersuchungen die Theorie der binären Gemische Ausgangspunkt wurde. Wie ausgedehnt das Gebiet ist, das durch die Gedanken *van der Waals'* befruchtet wurde, zeigt sich vielleicht am besten durch den Artikel „Die Zustandsgleichung“ von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, der mehr

als 300 Seiten in der „Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften“ einnimmt.

Wir können nicht auf sämtliche weitere Arbeiten *van der Waals'* im einzelnen eingehen. Wir erwähnen nur seine thermodynamische Theorie der Kapillarität und seine unablässigen Bestrebungen, die Zustandsgleichung mit konstanten Werten von a und b , welche nur qualitativ wichtige Resultate gibt, zu verbessern.

Nachdem *van der Waals* 1908 emiritiert worden war, als er das vom Gesetz dafür bestimmte Alter erreicht hatte, publizierte er 1910 seine Ansicht, daß in einer Flüssigkeit die Moleküle sich zeitweilig zu größeren Komplexen zusammenballen können. Diese „Scheinassoziation“, wie *van der Waals* sie nennt, um sie zu unterscheiden von der Assoziation, welche ihren Ursprung in chemischen Ursachen hat, scheint geeignet, um auch quantitativ vom Verhalten normaler Substanzen Rechenschaft zu geben. *Van der Waals* hat seine Untersuchungen noch weiter verfolgt und vor einem Jahr noch einen Beitrag in den Sitzungsberichten der Amsterdamer Akademie publiziert.

Eine summarische Übersicht über eine große Lebensarbeit hat leicht etwas Unbefriedigendes, insofern der Eindruck geweckt wird, daß es sich um einzelne, besonders glückliche Einfälle handelt. In Wahrheit blühen diese Inspirationen wohl nur auf als Ergebnis angestrengtester innerer Arbeit. Wir bewundern bei *van der Waals* die großen Gedanken, aber auch den „Ernst, den keine Mühe bleichet“, die unermüdliche Treue an das ihm vorschwebende hohe Ziel, die Perioden wundervoller Arbeit, abwechselnd mit Perioden nicht weniger wundervoller Ruhe.

Unsere Skizze wäre recht unvollständig, wenn wir nicht der Hilfe und Förderung gedächten, die *van der Waals* am Anfang der physikalisch-chemischen Arbeiten *Bakhuis Roozebooms* demselben gegeben hat, und wir nicht den mächtigen Einfluß erwähnten, den der bewunderte Lehrer auf seine Schüler ausübte. Die Angabe der Leistungen erschöpft wohl nie, und gewiß nicht bei *van der Waals*, die ganze Persönlichkeit, und die Wiedergabe von Vorlesungen entspricht wohl selten deren unmittelbarer Wirkung.

Wir, denen es nicht vergönnt war, bei den Vorlesungen *van der Waals'* anwesend zu sein, können uns davon einigermaßen einen Begriff machen durch das in sehr glücklicher Weise von einem Schüler *van der Waals'*, Prof. Ph. *Kohnstamm*, herausgegebene „Lehrbuch der Thermodynamik“, welches nach den Vorlesungen bearbeitet wurde.

Wir wünschen dem großen Physiker noch manches glückliche Jahr erfrischender Muße und die Genugtuung, weitere Früchte reifen zu sehen auf dem Gebiete der Physik, wo die allgemeinen Charaktere der Substanz in den Vordergrund treten.