

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0384

LOG Titel: b) Van der Waals' Gesetz der korrespondierenden Zustände.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

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

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

Terms and Conditions

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

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

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

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

Contact

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

Komponente durch eigene Moleküle ersetzt wären), relativ beträchtlich kleinere Abweichungen von dem wirklichen Verhalten wie das *Dalton'sche* Gesetz aufweisen ²⁵⁰).

b) Der von Gl. (10) bestimmte Punkt T_{kx}, p_{kx}, v_{kx} im Isothermen-
diagramm für Gemische, der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammen-
setzung ²⁵¹) [Nr. 9b, für die Hauptzustandsgleichung mit von v und T
unabhängigen a_{wx}, b_{wx} und R_{wx} werden T_{kx}, p_{kx}, v_{kx} durch Gl. (9) bestimmt
mit a_{wx}, b_{wx}, R_{wx} ²⁴⁶) statt a_w, b_w, R_w], fällt im Allgemeinen in das
unstabile Gebiet und hat daher seine direkte experimentelle Bedeutung
verloren ²⁵²). Für dessen Bedeutung für das Gesetz korrespondirender
Zustände vergl. Nr. 26c.

b) Van der Waals' Gesetz der korrespondirenden Zustände.

26. Die *reduzierte thermische Zustandsgleichung*. a) Indem *van der Waals* ²⁵³) in Gl. (6) für einen einkomponentigen Stoff mit den kritischen Grössen p_k, T_k, v_k die durch

$$p = \frac{p}{p_k}, \quad t = \frac{T}{T_k}, \quad v = \frac{v}{v_k} \quad (17)$$

definirten ²⁵⁴), von den gewählten p, v, T -Einheiten unabhängigen Grössen: *reduzierten Druck, reduzierte Temperatur* und *reduziertes Volumen* einführte, erhielt er mit Gl. (9):

$$\left(p + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t. \quad (18)$$

Es ergab sich seine *reduzierte Zustandsgleichung* also als unabhängig von der Natur des betreffenden Stoffes. Wenn man den Druck in Teilen des kritischen Druckes, das Volumen in Teilen des kritischen Volumens und die absolute Temperatur in Teilen der kritischen absoluten Temperatur ausdrückt, so wird nach dieser Ableitung die Zustands-

250) Für die weitere Diskussion vergl. *van der Waals* Fussn. 247. Vergl. auch *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 13 (1906).

251) Kürzer: *isomignischer kritischer Punkt*. Auch wohl *kritischer Punkt für das homogene Gemisch*, von *J. P. Kuenen* [b] p. 75 *einheitlicher kritischer Punkt* genannt.

252) Eine Ausnahme vergl. *van der Waals* [a] p. 116/117. Vergl. Nr. 67b.

253) *J. D. van der Waals*. Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp- en vloeistoflijnen u.s.w. Over de coefficienten van uitzetting en van samendrukking u.s.w. Amsterdam Akad. Verh. 1880. Weiter [a] p. 137.

254) V entspricht in reduzierten Grössen $\mathfrak{V} = V/v_k$ (vergl. Nr. 64).

Van der Waals wird zu dieser folgenreichen Substitution wohl dadurch gekommen sein, dass er die Zustände suchte, für welche die Abweichungen der verschiedenen Stoffe von seiner Zustandsgleichung Gl. (6) zu vergleichen wären, um Gesetzmässigkeiten zu zeigen (vergl. Fussn. 258).

gleichung für alle Körper dieselbe. Das den Stoffen Eigentümliche, das „Spezifische“ ist aus der reduzierten Gleichung weggefallen ²⁵⁵).

In ähnlicher Weise wie die reduzierten Werte der Zustandsgrößen p , v , T kann man auch *den reduzierten Wert* irgend einer homogen dimensionierten, einer *reduzierbaren*, Funktion derselben (oder der Differentiale und Integrale einer solchen Funktion derselben) bestimmen, indem man diese Funktion entweder aus p , v , t bildet, oder die aus p , v , T gebildete Funktion durch eine gleich dimensionierte Form von p_k , v_k , T_k teilt. Für gleiche Werte von p , v , t sind auch die reduzierten Werte von reduzierbaren Funktionen dieselben.

Zustände, für welche zwei den Zustand bestimmende reduzierte Größen (z. B. t und v , oder t und p wenn die Mehrdeutigkeit bei letzteren durch eine nähere Bestimmung gehoben ist) denselben Wert haben, nennt *van der Waals übereinstimmende* oder *korrespondierende* Zustände. Das *van der Waals'sche* Gesetz der korrespondierenden Zustände sagt aus, dass in *korrespondierenden Zuständen verschiedener Stoffe die Werte derselben reduzierten Funktionen der Zustandsgrößen gleich sind*. So z. B. bei gleichem t und v : p , $\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t}$ [*reduzierter Spannungskoeffizient*⁹⁴⁵],

$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t}$ [*reduzierter Ausdehnungskoeffizient*⁹⁴⁵], vergl. Nr. 86d),

— $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ (*reduzierte Kompressibilität*, vergl. Nr. 86f).

So ergibt sich aus dem *Maxwell'schen* Kriterium in reduzierten Größen,

$$\int_{v_{\text{liq}}}^{v_{\text{vap}}} p \, dv + p_{\text{koex}} (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}) = 0, \quad (19)$$

auf Gl. (18) angewendet, dass die *reduzierte Dichte des gesättigten Dampfes* (vergl. Nr. 86b), die *reduzierte Flüssigkeitsdichte* (vergl. Nr. 86b) und die *reduzierte Dampfspannung* (vergl. Nr. 84), und weiter [nach Gl. (138) Enc.

V 3, Art. *Bryan*] die *reduzierte Verdampfungswärme* $l = \frac{\lambda_{\Gamma}}{p_k v_{k\Gamma}}$ ²⁵⁶)

²⁵⁵) Vergl. Fussn. 270, und *J. D. van der Waals* [a] p. 137. Vergl. auch das von *van der Waals*, Deutsche Revue März 1904, Wetenschappelijke Bladen 1904, 2, p. 161, entworfen Bild der verschiedenen Stoffe als verschiedener Individuen eines selben Geschlechts. Ein anderes Bild *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904).

²⁵⁶) Von *van der Waals* [a] p. 147 gegeben in der Form: $\frac{\lambda_M}{T_k} = f_5(t)$.

Hiermit gleichbedeutend die von *Darzens* ⁶⁹⁰) abgeleitete Beziehung: $\frac{\lambda_M}{T} = f_6(t)$.

für alle Stoffe dieselbe Funktion der reduzierten Temperatur sind, also

$$p_{\text{koex}} = f_1(t), \quad v_{\text{vap}} = f_2(t), \quad v_{\text{liq}} = f_3(t), \quad l = f_4(t) \quad (20)$$

$$\text{und auch } \mathfrak{M}_p = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_{\text{vap}}} + \frac{1}{v_{\text{liq}}} \right) \text{ angenähert} = a_d + b_d t, \quad (21)$$

sodass auch die *reduzierten Konstanten der Mittellinie* gleich sind, vergl. Gl. (11) und Nr. 85.

b) Obgleich die Zustandsgleichung (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w , wie *van der Waals* schon betonte (vergl. Nr. 30b), der Ableitung nach nicht mehr für $v < 2b_w$ oder $v < \frac{2}{3} v_k$ gültig sein kann, und dementsprechend auch bei der Vergleichung mit der Beobachtung (vergl. Nr. 19 und Abschn. II d) ziemlich grosse Abweichungen aufgefunden wurden, fand *van der Waals* das aus derselben abgeleitete Gesetz der korrespondierenden Zustände weit ausserhalb des für die Anwendung von Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w geeigneten Gebietes mit auffallender Annäherung bestätigt²⁵⁷⁾ (vergl. Nr. 5b). Schreiben wir für irgend einen Stoff die genauere reduzierte Zustandsgleichung, nach welcher viele Forscher gesucht haben (vergl. Abschn. II d), an Stelle von Gl. (18):

$$p = f(v, t), \quad (22)$$

so ist nach dem Korrespondenzgesetz diese Gleichung für alle²⁵⁸⁾ Stoffe mit grosser Annäherung dieselbe. Sämtliche thermischen und aus der thermischen Zustandsgleichung ableitbaren kalorischen Eigenschaften^{56) 259)} der Stoffe sind in dieser Gleichung enthalten²⁶⁰⁾. Man hat, um für irgend einen Stoff die individuellen Eigenschaften zu finden, nur mit den ihm eigenen Werten²⁶¹⁾ von T_k , p_k [oder aus diesen berechneten, wie v_k oder auch a_w und b_w nach Gl. (9)] von den nach Gl. (22) bestimmten reduzierten auf die nicht reduzierten Werte zurück zu gehen.

Wir haben gesehen (Nr. 19 und Nr. 22), dass die empirische Zu-

257) *J. D. van der Waals* [a] Kap. XII und XIII. Über die Bedeutung des Gesetzes auch *E. Mathias*, *Travaux récents sur la continuité des états gazeux et liquide et sur la notion généralisée d'états correspondants*, Tours (Impr. Deslis Frères) und *J. Dewar*, B. A. Report 1902, p. 29.

258) Die Abweichung von Gl. (18) ist also für alle Stoffe annähernd dieselbe (vergl. Fussn. 254). Für die Ausnahmen siehe Nr. 85.

259) Diese hängen nicht wie γ_{vA} (vergl. Nr. 54 und 57) von Änderungen in der inneren Energie der Moleküle im *Avogadro'schen* Zustand (Nr. 89a) ab.

260) „Es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen“ (*Nernst* [c] p. 225).

261) Wie diese Grössen auf Grund von Nr. 28b aus Teilen der Zustandsfläche gefunden werden siehe Nr. 83.

standsgleichung der im fluiden Zustand vorkommenden Stoffe von der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w qualitativ oder, wie man sagen kann, in erster Annäherung gegeben wird. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gestattet in zweiter Annäherung für alle nicht assoziierten (Nr. 35) Stoffe die thermischen Eigenschaften vorherzusagen oder m. a. W. ihre empirische Zustandsgleichung zu geben, wenn man die empirische Zustandsgleichung für einen kennt. Die Genauigkeit, mit welcher dies geschieht, ist für viele Stoffe überraschend gross. Dies hat gemacht, dass das Korrespondenzgesetz weiterhin die Grundlage für das vergleichende Studium der verschiedenen Stoffe geworden ist.

c) Später (vergl. Nr. 33b) hat sich noch herausgestellt, dass auch die binären Gemische in vielen Fällen unter das Korrespondenzgesetz gebracht werden können, entsprechend der Tatsache, dass die Anwendung derselben Transformation, welche von Gl. (6) zu Gl. (18) führt, auf Gl. (14) mit p_{kx}, T_{kx}, v_{kx} ebenfalls Gl. (18) ergibt.

27. **Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit** ²⁶²). *Kamerlingh Onnes* ²⁶³) zeigte, dass die Gleichheit der reduzierten Zustandsgleichung verschiedener Stoffe mit Umgehung der Aufstellung der Zustandsgleichung selber abgeleitet werden kann auf Grund folgender Voraussetzungen:

1. die Moleküle der verschiedenen Stoffe sind gleichförmige, vollkommen harte, elastische Körper; 2. die Fernkräfte, welche sie ausüben, gehen von homologen Punkten aus und sind proportional derselben Funktion homologer Abstände von diesen; 3. die absolute Temperatur ist der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle proportional.

262) Vergl. Enc. IV 6, Art. *Stächel*, Nr. 8. Für Anwendungen dieses Prinzips auf Hydrodynamik und Aerodynamik, bei denen aber nur die Ähnlichkeit molarer, nicht molekularer Ausbreitungen in Betracht gezogen ist, siehe z. B. *Smoluchowski*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 667; *Jouguet*, J. école polytechn. sér. 2, 10ième cah. (1905), p. 79, Paris C. R. 145 (1908), p. 475, 500. Bemerkt sei noch, dass es Andeutungen gibt, dass das Ähnlichkeitsprinzip auch auf den Magnetismus, sowie auf Systeme stationär sich bewegender Elektronen [*P. Weiss*, J. de phys. (4) 6 (1907), p. 661, Physik. ZS. 9 (1908), p. 358, *H. Kamerlingh Onnes* und *Alb. Perrier*, Leiden Comm. Nr. 124a (1911), *J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, Leiden Comm. Nr. 103 (1908), § 7, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Suppl. Nr. 9 (1904), p. 26 u. f.], und demgemäss auf die Zustandsgleichung der Elektronen, auszudehnen ist.

263) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 22, [d] p. 112.

Bei Betrachtungen über die mechanische Ähnlichkeit sind korrespondirende Massen bei zwei Stoffen proportional den Molekulargewichten, korrespondirende Längen proportional homologen Abständen in den Molekülen, korrespondirende Zeiten proportional denjenigen zu setzen, in welchen je zwei Moleküle bei diesen beiden Stoffen in homologe Stellung gebracht über eine homologe Strecke einander entgegen fallen würden. Auf diesen, jedem Stoff eigenen, seinen *spezifischen, Einheiten* kann man ein absolutes Maasssystem aufbauen. Korrespondirende Werte von irgend einer Grösse für zwei Stoffe sind die, welche, jede in dem dem Stoff eigenen, dem spezifischen Maasssystem gemessen, durch denselben Zahlenwert angegeben werden. *Mechanisch korrespondirende Zustände von stationär sich bewegendenden Molekülschaaren* sind solche, bei welchen gleichzählige Schaaren geometrisch ähnlicher Moleküle in korrespondirende Räume (dem Volumen der Moleküle proportional) gebracht werden, also *geometrisch stationär ähnlich* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke geworden sind, die Moleküle korrespondirende Kräfte ausüben, und bei denen weiter, dadurch dass die mittleren Geschwindigkeiten auf korrespondirende Werte gebracht worden sind, auch die *mechanisch stationäre Ähnlichkeit* nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeitlänge erreicht ist. Denken wir uns eine Schaar von n Molekülen mit dem Molekulargewicht 1, mit einer gewissen den Molekülen eigenen Fundamentallänge 1, und mit einer solchen Fundamentalzeit als Einheit gemessen, dass die Kräfte zwischen zwei Molekülen denselben die Beschleunigung 1 erteilen, wenn man sie auf einen gewissen l Mal grösseren Abstand als die Fundamentallänge gebracht hat, denken wir uns weiter diese Schaar in stationäre Bewegung von einer gegebenen mittleren lebendigen Kraft $T_{(1)}$ gebracht in einem gegebenen Raum $V_{(1)}$. Die Lösung des kinetischen Problems: den Druck zu berechnen, den diese Schaar auf die Wände ausübt, ist noch nicht gefunden, und ist gewiss nur schwer zu erhalten. Aber wäre sie als $p_{(1)} = f(V_{(1)}, T_{(1)})$ gegeben, so finden wir aus dieser unmittelbar die Lösung desselben Problems für eine Schaar mit denselben Zahlen n und l , aber bestehend aus Molekülen mit den Massen M , der Fundamentallänge L und der Fundamentalzeit Z . Wird diese Schaar in $V_{(1)}$ Raumeinheiten $[L^3]$ bei $T_{(1)}$ Temperatureinheiten $[L^2 M Z^{-2}]$ gebracht, so ist der Druck $p_{(1)}$ Druckeinheiten $[L^{-1} M Z^{-2}]$ ²⁶⁴).

264) Wir deuten die auf die Grundeinheiten L, M, Z aufgebauten absoluten Einheiten mit ihren Dimensionsformeln an.

Für zwei natürliche Systeme von derselben Molekülzahl ergeben sich dementsprechend identische Zustandsgleichungen, wenn man die Volumina durch die korrespondirenden Einheiten $[L^3]$, die Temperaturen durch die korrespondirenden Einheiten $[L^2 M Z^{-2}]$, die Drucke durch die korrespondirenden Einheiten $[L^{-1} M Z^{-2}]$ misst²⁶⁵).

28. Die affine Verwandtschaft der Fluidgebiete der p, V, T -Flächen für die verschiedenen Stoffe ergibt sich unmittelbar, wenn man die mechanische Ähnlichkeit der Molekülsysteme annimmt.

a) Die auf die molekulare Gewichtsmenge sich beziehenden Flächen für zwei verschiedene, durch mechanisch ähnliche Molekülsysteme darstellbare Stoffe können durch lineare Vergrößerung in der Richtung der Koordinatenachsen in einander übergeführt werden. Von diesen Veränderungen sind der Ableitung nach nur zwei unabhängig. Denn die Masseneinheiten M sind durch die Molekulargewichte, d. h. die chemische Natur der Stoffe, festgelegt, wir können zur Abänderung der Flächen also nur über L und Z (Nr. 27) verfügen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, über $[L^3]$ und $[L^2 M Z^{-2}]$, sodass, wenn eine diesen entsprechende passende Veränderung nach V und T vorgenommen ist, diejenige nach p , welche die Flächen zum Zusammenfallen bringt, gegeben ist. Entsprechende Punkte auf den p, V, T -Flächen verschiedener Stoffe, welche den Bedingungen der Ähnlichkeit unterliegen, stellen übereinstimmende oder korrespondirende Zustände dieser Stoffe dar. Umgekehrt sind aus den Koordinaten irgend zweier korrespondirender Punkte, p_1, V_1, T_1 und p_2, V_2, T_2 , welche an einer Eigenschaft, die bei der affinen Transformation ungeändert bleibt, zu erkennen sind, die Verhältniszahlen der Vergrößerung, die *Ähnlichkeitskoeffizienten*, abzuleiten, welche die Flächen zum Zusammenfallen bringen²⁶⁶).

Das einfachste Beispiel²⁶⁷ eines derartigen Punktes ist der kritische [auf Grund von Gl. (10)], die Ähnlichkeitskoeffizienten sind dann die Verhältnisse der kritischen Drucke, Volumina und Temperaturen, und die Zahlen, durch welche man Druck, Volumen und Temperatur zu

265) Dasselbe gilt natürlich, wenn man statt zweier korrespondirender Einheiten gleiche Vielfache derselben nimmt.

266) Nimmt man einen willkürlichen Punkt p_i, V_{Mi}, T_i der Fläche, so hat nach dieser Ableitung in den mit diesem übereinstimmenden Punkten bei allen Stoffen $\frac{p_i V_{Mi}}{T_i}$ denselben Wert.

267) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 17, [d] p. 109.

teilen hat, um die p, V, T -Flächen verschiedener Stoffe auf denselben Maassstab zu reduzieren und so zum Zusammenfallen zu bringen, sind dann der kritische Druck, das kritische Volumen und die kritische Temperatur ²⁶⁸), und korrespondirende Zustände solche mit gleichen reduzierten Zustandsgrössen ²⁶⁹). Die reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 26b) ist also, wie das Korrespondenzgesetz aussagt, für alle den Bedingungen der Ähnlichkeit genügende Stoffe dieselbe.

Die weitgehende Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes scheint darin zu wurzeln, dass die bei dieser Ableitung zu Grunde gelegte Ähnlichkeit nach Maassgabe einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeit über ein grosses Gebiet für die hier in Betracht kommenden Fragen der Wirklichkeit genügend entspricht. Jener Gültigkeit wäre dann dadurch eine Grenze gesteckt, dass neben der einen Längen- oder Zeiteinheit auch eine andere für das Problem von Bedeutung wird.

b) Die Bemerkung, dass die affine Verwandtschaft der p, V, T -Flächen mit dem Gesetz der korrespondirenden Zustände äquivalent ist, wurde später noch in verschiedener Form wieder ausgesprochen.

So zeigt *L. Natanson* ²⁷⁰), dass die Zustandsgleichungen aller dem Gesetz der korrespondirenden Zustände gehorchender Stoffe „das Spezifische verlieren werden, wenn man die Zustandsgrössen in den entsprechenden irgend zweier korrespondirender Punkte ausdrückt.“ Zu demselben Resultat kamen später *P. Curie* ²⁷¹), *Meslin* ²⁷²) und *Amagat* ²⁷³).

Meslin beweist weiter, in's Geometrische übersetzt, dass für die affine Verwandtschaft der Zustandsgleichungen genügt, dass dieselben, so lange p, v, T in nicht näher spezifizierten Einheiten ausgedrückt

268) Bei einer erweiterten Auffassung des Korrespondenzgesetzes (Nr. 38) werden statt für das ganze Gebiet gültige Ähnlichkeitskoeffizienten Ähnlichkeitsfunktionen eingeführt. Für die kritischen Reduktionsgrössen, als diesen Ähnlichkeitsfunktionen entsprechende Funktionen von v und T aufgefasst, vergl. Nr. 38b.

269) *D. Berthelot*, *J. de phys.* (4) 2 (1903), p. 186, empfiehlt für Fragen, die Energie betreffend, der Einfachheit der Formeln wegen den Punkt im $p v, p$ -Diagramm, wo die Kurve $p v = R T$ eine der $p v$ -Achse parallele Tangente hat; *Kirstine Meijer* ³³⁵) nimmt (um die Unsicherheit in der Bestimmung des kritischen Zustandes zu umgehen) den Dampf- oder den Flüssigkeitszustand, bei welchem $v_{\text{vap}} = 100 v_{\text{liq}}$.

270) *L. Natanson*. *Paris C. R.* 109 (1889), p. 890; *ZS. physik. Chem.* 9 (1892), p. 26. Das Spezifische ist in die Maasse übergegangen (vergl. Fussn. 255).

271) *P. Curie*. *Arch. d. sc. phys. et natur.* (3) 26 (1891), p. 13.

272) *G. Meslin*. *Paris C. R.* 116 (1893), p. 135.

273) *E. H. Amagat*. *Paris C. R.* 124 (1897), p. 547; *Rapp. Congr. intern. de phys.* Paris 1900, t. 1, p. 551.

sind und sich auf eine nicht näher bestimmte Gewichtsmenge beziehen, nicht mehr als *drei* individuelle Konstanten enthalten. Dass hierbei von drei Konstanten die Rede ist, sagt nicht etwas Allgemeineres aus als die unter *a* gegebene kinetische Ableitung, welche nur *zwei* individuelle Konstanten für die affine Transformation der dort betrachteten Flächen zulässt. Denn die drei individuellen Konstanten, die für willkürliche der *Meslin*'schen Bedingung genügende Flächen existieren können, sind nicht unabhängig, wenn die Flächen wirklich Zustandsgleichungen darstellen sollen, und also in dem *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 39a) das *Avogadro*'sche Gesetz zu erfüllen haben. Durch die Beziehung $\frac{p_1 v_{M1}}{T_1} = \frac{p_2 v_{M2}}{T_2}$ bleiben bei gegebenen Stoffen nur zwei

Verhältnisse zur Verfügung, wenn man die Zustandsfläche für die molekulare Menge des einen Stoffes in die entsprechende des andern affin transformieren will. Dem entspricht das oben unter *a* angeführte Resultat, dass bei ähnlichen Systemen neben der gemeinschaftlichen reduzierten Zustandsgleichung zwei für jeden Stoff individuelle Konstanten, wie a_w und b_w von *van der Waals*, das Verhalten der verschiedenen Stoffe von gegebenem, für den *Avogadro*'schen Zustand (Nr. 39a) geltenden Molekulargewicht nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände festlegen.

29. Weitere Folgerungen aus der mechanischen Ähnlichkeit²⁷⁴⁾.

a) Die freie Oberflächenenergie ψ_σ (entsprechend der Schreibweise $\mathfrak{F}_{VT} = \psi$, vergl. Fussn. 95 und Enc. V 3, Art. *Bryan*, p. 74, abgekürzt für freie Energie der Flächeneinheit, $\mathfrak{F}_{VT\sigma}$) der Grenzschicht zwischen der Flüssigkeit und der gesättigten Dampfphase, in die sich das System der Moleküle von Nr. 27 bei seiner stationären Bewegung behufs Erreichung der meist stabilen Bewegungsart unter gewissen Bedingungen teilt, ist durch die Daten dieses mechanischen Systems bedingt. Es gehört also die freie Oberflächenenergie (= Oberflächenspannung) zu den reduzierbaren Funktionen, welche unter das Gesetz der korrespondierenden Zustände fallen. In übereinstimmenden Zuständen besteht demnach das Verhältnis^{275) 276)}:

²⁷⁴⁾ Folgerungen, welche Prozesse bei sich ändernder Temperatur oder Erscheinungen bei Gemischen betreffen, Nr. 62 und Abschn. IVb.

²⁷⁵⁾ Diese Beziehung wurde gleichzeitig von *van der Waals* [a] p. 176 und von

$$\psi_{\sigma_1} : \psi_{\sigma_2} = M_1 Z_1^{-2} : M_2 Z_2^{-2} = T_{k_1} v_{Mk_1}^{-2/3} : T_{k_2} v_{Mk_2}^{-2/3}. \quad (23)$$

Hiernach muss z. B. die Änderung der reduzierten Oberflächenspannung, $T_k^{-1} \psi_{\sigma} v_{Mk}^{2/3}$, mit der reduzierten Temperatur für alle Stoffe dieselbe sein oder auch die in der kinetischen Auffassung ebenfalls null-dimensionierte Grösse ²⁷⁷⁾ $\frac{d}{dT} (\psi_{\sigma} v_{liq M}^{2/3})$.

b) Wie die freie Oberflächenenergie ist auch der Koeffizient der inneren Reibung η unter den Voraussetzungen von Nr. 27 reduzierbar. Derselbe wird definiert als die bei laminarer Strömung (Enc. IV 15, Art. *Love*, Nr. 16) pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit übergeführte Bewegungsgrösse, wenn der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zu dieser Fläche 1 ist. Auf Grund dieser Definition folgt ²⁷⁸⁾:

$$\begin{aligned} \eta_1 : \eta_2 &= M_1 L_1^{-1} Z_1^{-1} : M_2 L_2^{-1} Z_2^{-1} = \\ &= M_1^{1/2} T_{k_1}^{-1/6} p_{k_1}^{2/3} : M_2^{1/2} T_{k_2}^{-1/6} p_{k_2}^{2/3}. \end{aligned} \quad (24)$$

Kamerlingh Onnes [c] p. 6, [d] p. 134 aufgestellt. Von *van der Waals* wurde dieser Schluss (in der Form $\psi_{\sigma_1} : \psi_{\sigma_2} = T_{k_1}^{1/3} p_{k_1}^{2/3} : T_{k_2}^{1/3} p_{k_2}^{2/3}$) gezogen auf Grund von Betrachtungen über die Proportionalität des Radius der Wirkungssphäre mit dem der Moleküle. Eine neue Ableitung wurde von *van der Waals* [c], [d] p. 207 gegeben. Für die freie Oberflächenenergie wird daselbst mit Hilfe der Zustandsgleichung ein Ausdruck berechnet, welcher mit Berücksichtigung des Korrespondenzgesetzes zu übereinstimmenden Werten von ψ_{σ} führt.

276) Die von *Th. W. Richards* und *J. H. Mathews*, ZS. physik. Chem. 61 (1908), p. 449, gefundene Beziehung zwischen isothermischer Kompressibilität (Nr. 86f) und Oberflächenspannung verschiedener Stoffe: $\beta_T \psi_{\sigma}^{4/3} = \text{konst.}$, von der aber nicht deutlich ist, ob sie sich auf korrespondirende Temperaturen bezieht, deckt sich nicht mit dem Korrespondenzgesetz. Die *Cantor'sche* [Ann. Phys. Chem. 47 (1892), p. 422] Beziehung, dass das Verhältnis vom Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung zum Ausdehnungskoeffizienten konstant sei, deckt sich nur damit, wenn man die Stoffe bei korrespondirenden Temperaturen vergleicht. Vergl. auch *Ter Gazarian* Fussn. 278.

277) In letzterer Form wurde die Reduzierbarkeit der freien Oberflächenenergie noch einmal durch ähnliche Betrachtungen, aber unabhängig, abgeleitet von *R. Eötvös*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 448. Vergl. weiter Nr. 87b und Fussn. 378.

278) *H. Kamerlingh Onnes* [c] p. 8, [d] p. 134. Daselbst ebenfalls über molekulare Wärmeleitung.

Die Abhängigkeit der inneren Reibung (vergl. auch Fussn. 824) von Dichte und Temperatur (*thermkinetische* Zustandsgleichung) in der Nähe des kritischen Zustandes wurde von *E. Warburg* und *L. v. Bubo*, Ann. Phys. Chem. 17 (1882), p. 390, die innere Reibung der Flüssigkeit (unter dem Druck des gesättigten Dampfes) als Funktion der Temperatur bis nahe an $t = 1$ von *L. M. J. Stoel*, Leiden Comm. Nr. 2 (1891), Diss. Leiden 1891, festgestellt. Die Beziehung (24) wurde geprüft von *M. de Haas*, Diss. Leiden 1894, Leiden Comm. Nr. 12 (1894), von *H. Kamerlingh Onnes*, *ibid.*, und von *A. Heydweiller*, Ann. Phys. Chem. 59 (1896), p. 193. Einen Ansatz zur

30. Bedingungen für die mechanische Ähnlichkeit stationär sich bewogender Molekülsysteme. *a)* Die weitgehende Bedeutung des Korrespondenzgesetzes legt es nahe bei dem Studium, welches zu der Darstellung von a_w , b_w und R_w als Funktionen von v und T (vergl. Nr. 18c und Nr. 22d) führt, dieses Gesetz in erster Reihe zu berücksich-

—
 Konstruktion der thermokinetischen Zustandsfläche macht *M. Brillouin*, *Leçons sur la Viscosité des Liquides et des Gaz*, 2e partie, Paris 1907, p. 130.

Nach *M. Reinganum* [d] entsprechen die Koeffizienten der inneren Reibung der unvollkommenen Gase in übereinstimmenden Zuständen in der Tat derselben Funktion von \mathfrak{t} (vergl. Nr. 47c). Die reduzierte Konstante $c_B T_k^{-1}$ der von demselben gegebenen Formel [vergl. Nr. 47c, wegen einer für Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur in Betracht kommenden Korrektur derselben vergl. *K. Rappenecker*, Diss. Freiburg i. Br. 1909, ZS. physik. Chem. 72 (1910), p. 695] ist, ebenso wie die reduzierte Konstante $c_S T_k^{-1}$ der Formel von *Sutherland* [Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 507: η proportional $T^{1/2} (1 + c_S T^{-1})^{-1}$], wenn man ein ausgedehntes Gebiet der reduzierten Temperatur in Betracht zieht, wohl als Funktion von \mathfrak{t} aufzufassen. Indessen machen die Messungen von *Bestelmeyer*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 944, des Koeffizienten der inneren Reibung von N_2 für \mathfrak{t} etwa von 0,65 bis 4,5 [vergl. *K. Schmitt*, Ann. d. Phys. (4) 30 (1909), p. 393, dagegen *A. O. Rankine*, Phil. Mag. (6) 21 (1911), p. 45] nicht wahrscheinlich [vergl. auch *M. Reinganum*, Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 142], dass die abweichenden Werte, die für H_2 und He gefunden sind, ganz dieser Veränderlichkeit mit \mathfrak{t} zuzuschreiben sind; es scheinen vielmehr diese Abweichungen der Nr. 34c behandelten Deviation der Zustandsgleichung für Stoffe mit tiefem T_k unterzuordnen zu sein.

A. Batschinski, ZS. physik. Chem. 37 (1901), p. 214, *Moscov Bulletin de la Soc. Imp. des Nat.* 16 (1902), p. 265, prüft die Ähnlichkeit für solche Flüssigkeiten, die seinem Gesetz des Viskositätsparameters ($E_\eta = \eta T^3 =$ unabhängig von T) folgen, durch die Formel $\frac{M^{1/2} T_k^{7/2}}{E_\eta (M R_r)^{2/3}} = \text{konstant}$, wo $M R_r$ die Molekularrefraktion ist. In ZS. physik. Chem. 75 (1911), p. 655 findet er die nicht aus der mechanischen Ähnlichkeit folgende Formel $\frac{T_k^{7/2} \rho_k^{1/2}}{E_\eta} = \text{konst.}$ besser erfüllt.

Die molekulare innere Reibung $\eta_{\text{liqM}}^{2/3}$, und molekulare innere Reibungsarbeit η_{liqM} [*T. E. Thorpe* und *J. W. Rodger*, London Phil. Trans. A 185 (1894), p. 397; A 189 (1897), p. 71] sind nach Gl. (24) proportional $(M T_k)^{1/2}$ bzw. $(M T_k)^{1/2} v_{\text{Mk}}^{1/3}$. Die Temperaturen, bei denen $d\eta/dT$ für verschiedene Stoffe gleich wird (*Thorpe* und *Rodger* l.c.), sind nicht korrespondierende. *G. Ter Gazarian*, Paris C. R. 153 (1911), p. 1074, vergleicht den Koeffizienten der inneren Reibung, sowie u. a. (vergl. Fussn. 1035, 1054) auch die kapillare Steighöhe und die freie Oberflächenenergie (vergl. a), verschiedener Flüssigkeiten bei gleichen $T_k - T$.

Aus vorliegender Fussn. ist für Nr. 37 zu entnehmen, wie die innere Reibung als Kriterium der Ähnlichkeit dienen kann.

Weiter sei für die innere Reibung verwiesen auf *M. Brillouin*, *Leçons sur la Viscosité etc.*, 2 parties, Paris 1907, und den Art. von *Graetz*, *Winkelmann's Handbuch d. Phys.* 2te Aufl.; vergl. auch *E. C. Bingham* und *Fr. J. P. Harrison*, ZS. physik. Chem. 66 (1909), p. 1, *M. Brillouin*, Ann. chim. phys. (8) 18 (1909), p. 197. Für dieselbe bei niedrigen Drucken: *M. Knudsen*, Ann. d. Phys. (4) 28 (1909), p. 75.

tigen. Halten wir zunächst fest an der strengen Gültigkeit desselben²⁷⁹⁾, so müssen die soeben genannten Funktionen für verschiedene Stoffe übereinstimmende sein. Dies wird der Fall sein, solange die Voraussetzungen für die Ableitung der a_w , b_w und R_w bestimmenden Hilfsgleichungen bei der Zustandsgleichung den Annahmen, die wir der Ableitung des Korrespondenzgesetzes aus dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit in Nr. 27 zu Grunde gelegt haben, genügen. Wir haben uns also die Frage zu stellen, in welcher Weise die *van der Waals'schen* Voraussetzungen, um das betrachtete mechanische System einem wirklichen Stoff besser entsprechen zu lassen, durch andere erweitert und ersetzt werden können, ohne mit den Bedingungen der mechanischen Ähnlichkeit in Streit zu kommen.

b) Zuerst sei aber noch bemerkt, dass schon auf Grund der Ableitung von Gl. (6) b_w vom Volumen abhängig sein muss. Die dieser Bemerkung entsprechende Auffassung von b_w als Volumfunktion, welche sich noch ganz innerhalb der Voraussetzungen von Nr. 27 und der näheren *van der Waals'schen* Voraussetzung, dass die anziehenden Kräfte durch ausschliesslich über die Oberfläche verteilte Kräfte, welche sich zu einem Kohäsionsdruck (Nr. 18a) zusammenfassen lassen²⁸⁰⁾, bewegt, ist von *Kamerlingh Onnes* [a] p. 3 (1881) der Erweiterung von Gl. (6) zu Grunde gelegt. Derselbe betrachtete die von *van der Waals* wohl betonte aber ursprünglich bis $v = 2b_w$ herunter als in der Rechnung zu vernachlässigen betrachtete Veränderlichkeit von b_w mit v als Grund für die meist auffallenden Abweichungen zwischen der Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w und R_w und der Erfahrung und meinte, dass dieselbe deshalb in erster Reihe in die *van der Waals'sche* Rechnung zu berücksichtigen sei. Er denkt sich das Problem der Bewegung gleichförmiger, vollkommen elastischer, harter [kurz harter²⁸¹⁾] Moleküle allgemein gelöst und an Stelle des *van der Waals'schen* Korrektionsfaktors $\frac{v}{v-b_w}$ (vgl. Nr. 18a) mit konstantem b_w in die Hauptzustandsgleichung die aus dieser Lösung folgende *Stossfunktion*²⁸²⁾:

279) Die Abweichungen vom Korrespondenzgesetz Abschn. IIc und VI.

280) Man denkt sich dabei eine die Moleküle einschliessende vollkommen harte elastische anziehungslose Wand (vergl. Fussn. 167).

281) Dies zur Unterscheidung von den in Nr. 43 eingeführten *van der Waals'schen* Molekülen mit innerer Beweglichkeit.

282) Was in diesem Artikel der übersichtlichen Darstellung wegen Stosskorrekionsfunktion genannt wird, wurde in der erwähnten Arbeit *Stossfunktion* genannt.

$$\Phi_s = \frac{v}{v-b_w} = 1 + \Phi_{s1} \cdot \frac{b_{wA}}{v} + \Phi_{s2} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)^2 + \dots \quad (25)$$

eingeführt (wo b_{wA} der Wert von b_w im Avogadro'schen Zustand, Nr. 39a), welche nach diesen Voraussetzungen in übereinstimmenden Zuständen für alle Stoffe dieselbe sein muss ²⁸³). Die Zustandsgleichung wird dann ¹⁷⁴)

$$p = \frac{R T}{v} \Phi_s \left(\frac{b_{wA}}{v}\right) - \frac{a_w}{v^2} \quad (26)$$

oder mit Einführung einer Stosskorrektionsfunktion ²⁸²) \mathcal{X}_s , welche für nicht zu grosse Dichten (solche bis etwa $2 \rho_k$)

$$\mathcal{X}_s = 1 + \mathcal{X}_{s1} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)^2 + \mathcal{X}_{s2} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)^3 + \dots \quad (27)$$

zu setzen wäre,

$$p = \frac{R T}{(v-b_{wA}) \mathcal{X}_s \left(\frac{b_{wA}}{v}\right)} - \frac{a_w}{v^2}. \quad (28).$$

Mit Hilfe dieser Gleichung liess sich erklären, was aber durch Anwendung des Ähnlichkeitssatzes in ausgedehnterem Maasse (Nr. 27) geschieht, dass die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes viel weiter reicht als die Anwendbarkeit von Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w und R_w (vergl. Nr. 19). Auch haben spätere Untersuchungen von *van der Waals* (Nr. 41a und Fussn. 463, vergl. auch Fussn. 284) ergeben, dass für ein den kritischen Punkt einschliessendes Zustandsgebiet der Einfluss der Änderung von b_w mit dem Volumen die anderen, welche zu Abweichungen von Gl. (6) mit konstanten a_w , b_w , R_w führen, überwiegt. Demzufolge kann man mit Gl. (28) und den zwei Gl. (10) (vergl. Fussn. 284) die Darstellung der kritischen Grössen in Vergleich mit der Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w sehr verbessern. Aber im Allgemeinen genügt Gl. (28) den Anforderungen einer quantitativen Richtigkeit nicht.

Wäre die richtige Deutung und Form der Zustandsgleichung mit Gl. (28) gefunden, so hätte man, insofern es nicht gelänge \mathcal{X}_s zu berechnen, diese Funktion bei jedesmal konstant gehaltenem v nur den Beobachtungen über zwei einzelne Isothermen eines bestimmten Stoffes zu entnehmen, um die Zustandsgleichung für alle (vergl. Nr. 42

²⁸³) H. Kamerlingh Onnes [a] p. 5. Vergl. J. D. van der Waals [a] p. 150 unten.

Das Volumen b_{wA} ist allgemein als ein näher zu bestimmendes Multiplum des Volumens, welches die Moleküle einnehmen, zu betrachten. Nur für Kugeln ist dafür 4 (vergl. Nr. 18a) abgeleitet

und 45) zu bekommen. Dass letzteres aber nicht gelingen konnte (vergl. auch Nr. 42 und 45), ist jetzt leicht zu zeigen.

Die empirische Form, welche κ_s [oder ϕ_s in Gl. (26)] zugeschrieben werden muss, wäre nämlich den damals noch nicht aufgestellten Gl. (31)—(37) Nr. 36 zu entnehmen, in welchen das Beobachtungsmaterial zusammengefasst ist. Es zeigt sich dann, dass, wenn man aus denselben die mit T multiplizierte Volumfunktion heraushebt, eine komplizierte Funktion von v und T übrig bleibt.

Dieses der Veränderlichkeit von a_w allein zuzuschreiben, wäre ganz willkürlich. Es weist hin auf die Schwierigkeiten, welche mit den Voraussetzungen unveränderlicher Moleküle und eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes, die wir noch beibehalten haben, verbunden sind. Doch war es natürlich, diese Voraussetzungen zunächst als Grundlage der Rechnungen beizubehalten, und ist es gelungen, dann für Kugeln die Koeffizienten der ersten Glieder von ϕ_s zu berechnen (siehe Nr. 40). Gewöhnlich werden die Resultate in der Weise angegeben, dass man das Verhältnis k_s von b_w zu dessen Wert b_{wA} im *Avogadro'schen* Zustande bei derselben Temperatur (Nr. 39a) einführt, und

$$b_w = k_s b_{wA} = v \left(1 - \frac{1}{\phi_s} \right) = b_{wA} \left[1 + b_{w1} \cdot \frac{b_{wA}}{v} + b_{w2} \cdot \left(\frac{b_{wA}}{v} \right)^2 + \dots \right] \quad (29)$$

setzt, also, weil bei der Voraussetzung harter Kugeln unter einem *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck b_{w1} negativ ist, eine *Quasiverkleinerung der Moleküle* annimmt (siehe Nr. 40a). Wir behandeln diese Berechnungen in Nr. 40 und 41 und beschränken uns jetzt auf die Folgerung, welche in Bezug auf die in *a* aufgeworfene Frage aus Gl. (28) zu ziehen ist. Diese ist, dass die Gleichheit des *Quasiverkleinerungsverhältnisses* k_s und der *Quasiverkleinerungskoeffizienten* b_{w1} u. s. w. für verschiedene Stoffe bei dieser unter Annahme des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes geführten Rechnung nur zu erhalten ist, wenn man sich an die erste Voraussetzung obiger Ableitung, die Formähnlichkeit der Moleküle, hält ²⁸⁴).

284) Die Werte der *kritischen Verhältniszahlen* K_1, K_2, K_3 (vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [d] p. 108 u. f., vergl. auch *J. D. van der Waals*, Fussn. 464), welche definiert werden durch

$$v_k = K_1 b_{wf}, \quad p_k = K_2 \frac{a_{wf}}{b_{wf}^2}, \quad R_{wf} T_k = K_3 \frac{a_{wf}}{b_{wf}}, \quad (30)$$

wo *f* sich auf einen Fundamentalzustand (vergl. Nr. 38b) bezieht, werden aus dieser Rechnung bei den genannten Annahmen daher auch für alle Stoffe dieselben ge-

c) Verlässt man die Voraussetzung vollkommen harter Moleküle und nimmt man eine *elastische Verkleinerung der Moleküle* durch den kinetischen Druck an, so muss diese eine korrespondierende sein, wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gültig bleiben soll. Unter korrespondierender *Kompressibilität des Moleküls* ist zu verstehen, dass die von einem homologen Stoss in den stossenden Molekülen hervorgerufene Änderung bei zwei Stoffen ähnlich ist, und die dabei auftretenden Kräfte in einer festen mit dem Kohäsionsdruck zusammenhängenden Proportion stehen ²⁸⁵).

Es wäre auch eine *Ausdehnung des Moleküls* unter der Wirkung anziehender Kräfte, die von sich nähernden oder in der Nähe angehäuftten Molekülen herrühren, oder endlich durch teilweise Aufhebung der das Molekül zusammenhaltenden (elektrischen) Kräfte bei der Annäherung anderer Moleküle zulässig ²⁸⁶), wenn diese Ausdehnung eine ähnliche ist ²⁸⁷).

d) In dem unter c behandelten Falle wird b_w im Allgemeinen eine Funktion nicht nur von v , sondern auch von T . Dass im Allgemeinen auch a_w und R_w als Funktionen des Zustandes aufzufassen sind, ergibt sich auf theoretischem Wege sofort, wenn man auf den wirklichen Sachverhalt eingeht, an dessen Stelle *van der Waals* in Nr. 18a behufs Ableitung der Hauptzustandsgleichung attraktionslose Moleküle im Innern und den Kohäsionsdruck an der Oberfläche gesetzt hat. Dieser Sachverhalt ist von *van der Waals* in seiner Schrift ²⁸⁸) nur skizziert, aber doch im Prinzip klargelegt. Durch Berechnung des Radius der *molekularen*

funden. Die zwei Gleichungen (10) mit Gl. (28) kombiniert bestimmen diese Verhältniszahlen und zeigen (*H. Kamerlingh Onnes* l. c.), wie dieselben von $\left(\frac{\partial \chi_s}{\partial v}\right)_{T_k}$ und $\left(\frac{\partial^2 \chi_s}{\partial v^2}\right)_{T_k}$ abhängen, vergl. weiter Nr. 41a und Fussn. 459 und 499.

Lässt man die bei obiger Rechnung beibehaltene Voraussetzung der Formähnlichkeit fallen, so werden für verschiedene Klassen von Stoffen mit unter sich gleichförmigen Molekülen verschiedene K_1, K_2, K_3 gelten.

285) Dieses verlangt, dass die *Poisson'sche* Zahl für die verschiedenen Moleküle gleich angenommen werden sollte. Berücksichtigt man elastische Schwingungen in den elastischen Kugeln, so kommen Schwingungszeiten heraus, die in gleichem Verhältnis zu der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen stehen sollten; da eine solche Proportionalität schwierig anzunehmen ist, erfordert die Bedingung der Korrespondenz, dass diese Schwingungszeiten auf die thermische Zustandsgleichung keinen Einfluss haben sollen (vergl. Fussn. 295).

286) Vergl. Fussn. 641 über die Verhinderung der Erstarrung der einzelnen Moleküle in den Metallzustand. Vergl. auch *Brillouin* Fussn. 344.

287) Kommen in verschiedenen Verhältnissen Ionen vor, oder gehen von diesen nicht korrespondierende Kräfte aus, so wird die Ähnlichkeit gestört.

288) *J. D. van der Waals* [a] p. 117, 118.

Wirkungssphäre findet *van der Waals* [a] p. 117, dass derselbe den Radius des Moleküls nicht viel überschreitet (vergl. Fussn. 378), und es wäre also statt von einem Kohäsionsdruck an der Oberfläche vielmehr von den bei der gegenseitigen Annäherung der Moleküle im Innern auftretenden Kräften mit beschränkter Wirkungssphäre auszugehen. Die Integrale, deren Summe das Virial des Kohäsionsdruckes ist, wären also nicht über Wirkungssphären zu nehmen, welche sich in jedem Augenblick übereinander lagern und gegen die Moleküle gross sind, sondern über meist nur teilweise übereinander greifende, um die Moleküle gelegte Schalen von einer den Radius des Moleküls nicht viel übertreffenden Dicke, welche wir *empfindliche Hüllen* nennen werden. Der einfachste Fall wäre, dass diese Kräfte als äquivalent mit einer von einem einzelnen Punkt in jedem kugelförmigen Molekül ausgeübten angesehen werden könnten. Die Wirkung solcher Kräfte ist besonders von *Boltzmann* ²⁸⁹⁾ studirt; wir werden dieselben daher *Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte* nennen in Gegensatz zu solchen, deren Wirkungssphäre einen Radius hat, welcher viele Male grösser ist als der des Moleküls. Letzteren werden wir weiter kurz als *van der Waals'sche Kräfte* bezeichnen, weil dieselben als Grundlage für die Aufstellung des *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes gedient haben. Die auf eine derartige Auffassung gebaute Rechnung führt dazu, nicht nur b_w sondern auch a_w , unter Umständen (vergl. Nr. 47a und 49) R_w , durch Funktionen von Volumen und Temperatur zu ersetzen ²⁹⁰⁾. Und die Voraussetzungen sind leicht so zu treffen, dass die Rechnung auf korrespondirende Funktionen führen wird. Auch Systeme, in denen *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte wirken, fallen nämlich, unter Beibehaltung der zwei ersten Voraussetzungen von Nr. 27, noch unter das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit, sogar wenn verschiedene Moleküle sich während kürzerer oder längerer Zeit zu Doppelmolekülen (oder Molekülen mit grösserer Komplexität) vereinen. Es müssen diese Kräfte bei homologen Stellungen der aufeinander wirkenden Moleküle in den zwei Stoffen sich zurückführen lassen auf homolog gerichtete Kräfte, welche an homologen Massen in homologen Punkten ²⁹¹⁾ angreifen und in einer für jeden Fall bestimmten Proportion stehen. In diesem Fall wären z. B. der molekulare Gehalt (vergl. Nr. 1c) an gleich-

289) Insbesondere in seinem Buch [a] und [b]. *Boltzmann-van der Waals'sche* Kräfte findet man wieder bei *Einstein*, Fussn. 378.

290) *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 9.

291) Es könnten dies auch mehrere homologe Punkte in jedem Molekül sein.

zeitig anwesenden komplexen Molekülen oder Konglomeraten (Nr. 49) oder die Wahrscheinlichkeit des Auftretens korrespondirender Dichteabweichungen (Nr. 50) korrespondirende Funktionen von v und T . Ähnliche Bemerkungen könnten bezüglich b_w und a_w gemacht werden.

e) Es ist zu bemerken, dass die zwei ersten Voraussetzungen von Nr. 27 zusammen nicht die einzig möglichen sind, bei welchen dem Prinzip der Ähnlichkeit genügt wird und die gedachten Molekülsysteme korrespondirende Stoffe vorstellen können.

Die Moleküle können auch als materielle Punkte aufgefasst werden, wenn in dem Kraftgesetz eine lineare Grösse und nur eine einzelne solche vorkommt, wie z. B. in $F = \frac{\alpha}{r^3} \left(1 - \frac{L^2}{r^2} \right)$ oder in einem von *van der Waals* aufgestellten Kraftgesetz²⁹²⁾, nach welchem das Potential

$P_w = -f \frac{e^{-\frac{r}{L}}}{r}$ (Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 14 und 17). Dieser linearen Grösse würde dann der Radius einer scheinbaren Raumerfüllung entsprechen. Vom Gesichtspunkt des Korrespondenzgesetzes würde also gegen die Einführung derartiger Kräfte behufs Ableitung der Gleichungen für a_w , b_w und R_w nichts einzuwenden sein.

f) Man kann die Betrachtungen unter b , c , d , e zusammenfassen und erweitern, indem man als Bedingungen für die von einer einzelnen Strecke und einer einzelnen Zeit bedingte mechanisch stationäre Ähnlichkeit stationär sich bewegender gleichzähliger Molekülsysteme, welchen die zur Ableitung der Funktionen a_w , b_w , R_w dienenden Voraussetzungen bei der angenommenen Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes bei Anwendung auf verschiedene Stoffe zu genügen haben, die folgenden stellt:

1. Es müssen die zu vergleichenden Systeme geometrisch stationär ähnlich sein (vergl. Nr. 27);

2. An homologen Punkten müssen sich proportionale Massen befinden;

3. Sämtliche Kräfte (Fernkräfte elektrischer and anderer Art, Stosskräfte, Elastizität der Moleküle) in homologen Punkten müssen homolog gerichtet sein und in fester Proportion stehen, weiter müssen dieselben in den Molekülen nur solche Deformationen hervorrufen, welche die geometrische Ähnlichkeit mit den entsprechenden Molekülen nicht stören (vergl. auch Fussn. 295);

292) *J. D. van der Waals* [c] p. 706, besonders auch Zusatz 5; [d] p. 207. Im Falle raumerfüllender harter elastischer Moleküle müsste diese lineare Grösse bei zwei Stoffen zugleich der molekularen Dimension proportional sein.

4. Die Temperatur muss aufgefasst werden können als eine und dieselbe Funktion der mittleren lebendigen Kraft einer homologen Masse.

g) Soll aber das zum Ableiten der Zustandsgleichung zu wählende System nicht nur dem Korrespondenzgesetz genügen, sondern auch ein zutreffendes Bild der Wirklichkeit liefern, so scheint es noch dahin spezialisiert werden zu müssen, dass die Moleküle jedes für sich einen bestimmten [man möchte zufügen von dem Zustand des Systems innerhalb der jetzigen Grenzen des Experimentirens (vergl. Nr. 39c) nur wenig beeinflussten] Raum erfüllen. Das Ersetzen eines Moleküls durch ein einziges *Boscovich's*ches Kraftzentrum ist nach e zwar zulässig, aber für die Deutung der mit dieser Raumerfüllung zusammenhängenden thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe weniger geeignet als die Annahme raumerfüllender Atome. Nach dem *Kopp's*chen Gesetz (vergl. Nr. 86g), wenn es auf übereinstimmende Zustände bezogen wird ²⁹³, sind nämlich die Molekularvolumina annähernd additiv aus gewissen den Atomen zuzuerkennenden Grössen aufzubauen, welche man Atomvolumina nennt. Die Raumerfüllung der Moleküle ist mit diesem Gesetz (besonders bei Berücksichtigung von Nr. 31b) leicht in Einklang zu bringen, wenn man den Atomen eine durch die Atomvolumina angegebene nahezu konstante Raumerfüllung zuschreibt. Dagegen ist nicht gezeigt, wie sich für ein, auf einen einzelnen Punkt des Moleküls sich beziehendes, Kraftgesetz (vergl. e) eine mit dem *Kopp's*chen Gesetz verträgliche Beziehung der Fundamentallängen L für verschiedene Moleküle ergäbe. Auch erfordert die spezifische Wärme mehratomiger Stoffe die Annahme von mehr als einem einzelnen Kraftzentrum im Molekül. Man hat also, wenn man ein Kraftgesetz der erwähnten Art einführen will, jedenfalls auf die Atome zurückzugehen, und zu berücksichtigen, dass dieselben sich, wenn sie als einatomige Moleküle auftreten, beim Zusammenstoss den anderen Molekülen ganz ähnlich betragen. Das den Atomen zuzuschreibende Kraftgesetz muss also auch mit einer innerhalb der Grenzen der Existenzbedingungen oder der experimentellen Grenzen nicht viel sich ändernden Raumerfüllung gleichbedeutend sein (vergl. Fussn. 337). Das ist aber nichts anderes als genau dasselbe mathematisch umschreiben was man aussagt wenn man den Atomen Raumerfüllung zuschreibt. Ob diese Raumerfüllung der Atome auf *Boscovich's*chen Kräften, die von Teilen derselben (zahlreiche Punkte der Oberfläche z. B.) ausgehen, zurückgeführt werden kann, können wir unentschieden lassen (vergl. Nr. 31b).

²⁹³) *J. D. van der Waals* [a] p. 151.

31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. a) Von den in Nr. 30f aufgestellten und in Nr. 30g näher beschränkten Voraussetzungen, bei welchen die Rechnung zu mit dem Korrespondenzgesetz verträglichen Zustandsgleichungen führen wird, ist wohl die der geometrischen Ähnlichkeit nach Maassgabe einer einzelnen Strecke, also der Formähnlichkeit der Moleküle, auf Grund der aus den chemischen Eigenschaften abzuleitenden Struktur wenig wahrscheinlich. Bei den Gemischen ist die geometrisch stationäre Ähnlichkeit nach Maassgabe einer Strecke mit einem einkomponentigen Stoff ganz ausgeschlossen, auch wenn man eine Verteilung der Schwerpunkte zu Stande gebracht denkt, mit der man bei einem einkomponentigen Stoff mit formähnlichen Molekülen auf geometrische Ähnlichkeit kommen würde. Wenn man dennoch das Korrespondenzgesetz so vielfach bei einkomponentigen Stoffen mit nur einem Bestandteil (Nr. 1b) in grosser Annäherung und auch bei Gemischen (Nr. 26c, vergl. weiter Nr. 33b) bestätigt findet, so deutet dies darauf hin, dass es für die Korrespondenz der Zustandsgleichungen nur auf die *geometrische stationäre Ähnlichkeit von mittleren Strecken* ankommt. So lange für jedes System nur *eine einzelne* mittlere Strecke ²⁹⁴), die man dann als Fundamentallänge L nehmen kann, für die Erscheinungen entscheidend ist, wird man das gegebene Molekülsystem für die Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips wohl durch eines ersetzen dürfen, dessen Moleküle Kugeln sind mit einem dieser Strecke proportionalen Radius. Ähnliches wie von der einen Längengrösse L gilt von der *einen* Zeitgrösse Z , der Fundamentalzeit. Die *mechanische stationäre Ähnlichkeit* braucht also nur für mittlere Strecken und mittlere Zeitgrössen erfüllt zu sein ²⁹⁵).

b) Aus dem soeben entwickelten Gesichtspunkt ist auch einzusehen, dass die *Boltzmann'sche* Auffassung ²⁹⁶), dass die Moleküle nur mit ver-

²⁹⁴) Vergl. *E. Mathias*, Remarques sur la théorie générale des fluides. Toulouse Mém. de l'Acad. des Sc. etc. (10) 4 (1904), p. 306.

²⁹⁵) Schliesslich sei noch erwähnt, dass innerhalb des Moleküls mechanische Prozesse vorkommen können, welche für die Zustandsgleichung gar nicht (oder nur sekundär, wie z. B. die Ausdehnung oder die Kompressibilität des Moleküls bestimmend, vergl. Nr. 30c und Nr. 43) in Betracht kommen, und die also nicht (oder nur in ihren Folgen) ähnlich zu sein brauchen ohne dass deshalb die Korrespondenz beeinträchtigt wäre (vergl. Nr. 62). Beispiele von Bewegungserscheinungen, die die Korrespondenz bei genügend niedrigen oder tiefen Temperaturen wohl beeinträchtigen, können Schwingungen, deren Energie wie die der *Planck'schen* Oszillatoren mit der Temperatur zusammenhängt, liefern (vergl. Nr. 43d).

²⁹⁶) *L. Boltzmann* [b] p. 177 u. f.

31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. 709

einzelnen *empfindlichen Stellen* ²⁹⁷⁾ der Oberfläche an einander haften, unter verschiedenen Umständen mit der Korrespondenz verträgliche Resultate geben kann. Wir werden die ein Haften dieser Art bewirkenden Kräfte *Boltzmann'sche Kräfte* nennen, um dieselben von den Nr. **30d** behandelten zu unterscheiden. Für die Annahme derselben spricht, dass dadurch die Molekularwirkungen unmittelbar auf die von den einzelnen Atomen ausgehenden Kräfte ²⁹⁸⁾ zurückgeführt werden. Die Wirkungssphäre der *Boltzmann'schen Kräfte* wird kleiner als das Molekül anzunehmen, also etwa der Raumerfüllung eines Atoms, oder noch besser der Wirkungssphäre einer Valenz, gleich zu setzen sein ²⁹⁹⁾.

Um mit dem Korrespondenzgesetz verträgliche Resultate zu geben, muss der Umstand, dass die *Boltzmann'schen Kräfte* nicht von homologen Punkten in den (verschieden gebauten) Molekülen ausgehen, der bei der beschränkten denselben zugeschriebenen Wirkungssphäre im Allgemeinen Schwierigkeiten erwarten lässt, nicht ins Gewicht fallen. Dies wird der Fall sein, wenn wir in übereinstimmenden Zuständen es einerseits mit Haftprozessen, andererseits mit Stossprozessen zu tun haben, von denen wir folgendes voraussetzen dürfen: von den Haftprozessen, dass jeder, als mechanischer Einzelprozess betrachtet, den Bedingungen der mechanischen Ähnlichkeit mit dem korrespondirenden genügt, oder dass sie jedenfalls zu einem mittleren mechanischen Prozess vereint werden dürfen, bei dem (z.B. dadurch, dass nur die ausgelöste Energie in Betracht kommt) keine zweite mit der Fundamentallänge für verschiedene Stoffe in verschiedenem Verhältnis stehende Länge eingeführt wird, und sie also zur Bestimmung von Z benutzt werden können; von den Stossprozessen, dass dieselben auf dasselbe Z führen, oder was

297) *L. Boltzmann* [b] p. 178. Dieselben können über der Oberfläche beweglich sein, [b] p. 206. Vergl. weiter Fussn. 528.

298) Übereinstimmungen in diesen Kräften können vielleicht auch damit in Beziehung stehen, dass in dem Aufbau der verschiedenen Atome denselben gemeinsame aneinandergereihte Teile (vergl. Fussn. 309) eingehen.

299) Das Virial des Kohäsionsdrucks wäre nun nicht mehr auf Integrale über Schalen um die Moleküle (Nr. **30d**) sondern nur auf atomartige oder sogar gegen das Atomvolumen kleine Räume, die am augenblicklichen Ort der Stösse auf Haftstellen beschränkt sind, die *empfindlichen Räume*, zurückzuführen.

Zu bemerken ist, dass, wenn die *Boltzmann'schen Kräfte* zur Bildung von Konglomeraten führen, welche längerer Zeit (als zwischen zwei Zusammenstößen) fortbestehen, dieselben nicht mehr in das für die Zustandsgleichung in Betracht kommende Virial eingehen, sondern als Atomkräfte im komplizirteren Molekül aufzufassen sind (vergl. *van der Waals* [a] p. 61, Nr. **47a** und Fussn. 527).

In Molekülen wie H_2, O_2 scheint die Bindung der Atome durch diese Kräfte so stark zu sein, dass sie für die spezifische Wärme über ein gewisses Gebiet ebenso stark ist wie die von Teilen eines Atoms unter sich (vergl. Nr. **57a**).

einfacher ist, dass dieselben wie zwischen vollkommen elastischen, harten Körpern vorgehen und dass in diesem Fall die Zeit, in der dieselben sich abspielen, vernachlässigt werden darf. Unter diesen Umständen wird dann L bestimmt durch die mittlere Dimension des Moleküls, an dessen Oberfläche die Stoss- und Haftprozesse zu Stande kommen, Z durch die Art des Haftprozesses³⁰⁰).

Diese *Boltzmann*'schen Kräfte scheinen uns in zweiter Annäherung ein sehr geeignetes, mit der in vielen Fällen zutreffenden ausgedehnten Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes verträgliches, dieselbe begreiflich machendes Bild der in dem *van der Waals*'schen Kohäsionsdruck sich äussernden molekularen Wirkung zu geben. Dieses Bild trägt zugleich die Beschränkungen der Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes (Nr. 38) in sich, indem z. B. in verschiedenen Zustandsgebieten wegen Änderung in dem Verhältnis, in dem verschiedene Prozesse zu den Mittelwerten beitragen, verschiedene Werte von L und Z gelten können (vergl. Nr. 38). Beim Hinuntergehen in der Temperatur können schliesslich z. B. die Werte von L und Z , die im Gaszustand oberhalb der kritischen Temperatur gelten und von den Eigentümlichkeiten der Bewegungen im Molekül wenig beeinflusst sind, ganz ersetzt werden durch neue, welche für den festen Zustand gelten und von den im Molekül vorgehenden Prozessen (Schwingungen z. B.) beherrscht werden.

c) Ohne Zweifel gehen in die *Boltzmann*'schen Kräfte elektrische Kräfte ein (vergl. Nr. 32a)³⁰¹). Neben jenen wird man, sei es als Mittelwerte, auch wohl *Boltzmann-van der Waals*'sche, von denen die elektrische Natur nicht so unmittelbar feststeht, anzunehmen haben. Bei diesen müsste dann, damit dem Korrespondenzgesetz genügt wird, das Verhältnis der Längen, über welche die Kraft in einer gewissen Proportion verkleinert wird (vergl. Nr. 34a), zu dem von den Stossprozessen bestimmten L für die verschiedenen Stoffe dasselbe sein. Weiter müssten sie mit den *Boltzmann*'schen Kräften in der

300) Dass auch für die Masse bei Gemischen oft ein mittlerer Wert angegeben werden kann (vergl. Nr. 33b), ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass dieselbe alsdann nur durch die kinetische Energie in das Problem eingeht.

301) Besondere Abweichungen wären z. B. von den im Sauerstoffmolekül kreisenden, die magnetischen Eigenschaften und vielleicht auch die Absorptionsbänder veranlassenden Elektronen zu erwarten.

In den Gemischen können die *Boltzmann*'schen Kräfte wohl ganz die Beziehung der Ähnlichkeit zu den *Boltzmann-van der Waals*'schen Mittelwerten verlieren. Dies gilt auch von etwaigen elektrischen Teilen der *Boltzmann*'schen Kräfte in diesem Fall.

Beziehung der Ähnlichkeit stehen. Für Kräfte elektrischer Art können Konstruktionen, die dieses ergeben, gefunden werden. Es ist aber zu erwarten, dass, sobald die *Boltzmann'schen* Kräfte sich nicht ganz im Mittelwerte zu *Boltzmann-van der Waals'schen* vereinen lassen, von diesen beiden Bedingungen keine erfüllt ist und dass dementsprechend dann, schon auf Grund der Formverschiedenheit, Abweichungen bei Stoffen, deren Moleküle sich der linearen Form nähern, von solchen, welche sich der Kugelform nähern, zu erwarten sind.

d) Dass auch noch Kräfte mit grösserem Wirkungsradius als die *Boltzmann-van der Waals'schen* zu der Kohäsion beitragen, scheint zweifelhaft.

32. Weitere Ausarbeitung des auf Grund des Korrespondenzgesetzes gewonnenen Bildes der molekularen Wirkungen. a) Man wäre geneigt, in der Analyse, welche das Virial der Attraktionskräfte in erster Annäherung auf dasjenige *Boltzmann-van der Waals'scher* Kräfte, in zweiter Annäherung auf dasjenige *Boltzmann'scher* Kräfte zurückführt und daneben das Virial der Stosskräfte beibehält, einen Schritt weiter zu gehen und schon jetzt sämtliche molekulare Wirkungen als ausschliesslich elektrischer Art anzusehen³⁰²), z. B. das Virial der Stosskräfte auf Begegnungen gleichnamiger elektrischer Quanten³⁰³), das der Haftprozesse auf solche ungleichnamiger oder auf Annäherung von Elektronen an dielektrisch polarisierbare Teile der Atome zurückzuführen. *Richarz*³⁰⁴) ist wohl der erste gewesen, der die *Helmholtz'sche* Valenzladung zu der Berechnung von Atomanziehungen benutzt hat. Später haben *J. J. Thomson*³⁰⁵), *Kelvin*³⁰⁶), *Lenard*³⁰⁷),

302) *W. Wien*. *Lorentz* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 5 (1900), p. 96; Ann. d. Phys. (4) 5 (1901), p. 501; vergl. Enc. V 14, Art. *Lorentz*, Nr. 65.

303) Nach *Jeans*, Phil. Mag. (6) 2 (1901), p. 421, besteht die äussere Schale der aus elektrischen Quanten gebildeten Atome aus gleichnamigen Quanten (vergl. Fussn. 311).

304) *F. Richarz*, Bonn Sitz.-Ber. 48 (1891), p. 18. Vergl. auch *R. A. Fessenden*, Chem. News 66 (1892), p. 206, 217.

305) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 237; Conduction of Electricity through Gases, Cambridge 1903, p. 535; Electricity and Matter, Westminster 1904, p. 90; Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 769; The Corpuscular Theory of Matter, London 1907. Siehe auch Phil. Mag. (5) 44 (1897), p. 293, *H. Nagaoka*, Tokyo Proceedings Physico-Math. Soc. 2 (1903/05), p. 92, 140, 240, 316, 335, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 445, *Rayleigh*, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 117, *Jeans*, ibid. p. 604, *G. A. Schott*, Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 189, *H. Pellat*, Paris C. R. 144 (1907), p. 480, 744, 969, *Th. Tommasina*, ibid. p. 746. Ein Atom kann auch als aus verschiedenen dem *Thomson'schen* Atombild entsprechenden Teilen aufgebaut gedacht werden.

306) *Kelvin*. *Bosscha* vol. jubilaire, Arch. Néerl. (2) 6 (1901), p. 834 = Phil. Encyklop. d. math. Wissensch. V 1.

*Stark*³⁰⁸⁾ Bilder von elektrisch gebauten Atomen³⁰⁹⁾ entworfen, die man dabei zu Hilfe ziehen möchte. Im Besonderen scheinen diese Bilder recht gut geeignet, um die Raumerfüllung des Atoms zu vereinen mit der Möglichkeit für schnell bewegte Elektronen³¹⁰⁾ es zu durchqueren.

Mag. (6) 3 (1902), p. 257 = Baltimore Lectures, London 1904, p. 541. Vergl. auch Phil. Mag. (6) 8 (1904), p. 528; (6) 10 (1905), p. 695; (6) 14 (1907), p. 317.

307) *P. Lenard*. Ann. d. Phys. (4) 12 (1903), p. 735; 15 (1904), p. 507. Mit Berücksichtigung von Valenzelektronen und besonderem Hinweis auf den Aufbau verschiedener Atome aus gemeinsamen *linear* angeordneten Elementen, *P. Lenard* Ann. d. Phys. (4) 31 (1910), p. 641.

308) *J. Stark*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 884, versucht sogar zu zeigen, wie das positive Atomion aus nur negativen Quanten, allerdings unter Heranziehung einer dieselben in stabilen Bahnen zusammenhaltenden Kraft, aufgebaut gedacht werden könnte. Die Valenzelektronen, welche das [aus Archionen (*J. Stark*, Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig 1910) aufgebaute] positive Atomion neutralisieren und die chemische Bindung vermitteln [vergl. auch *J. Stark*, Die Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis, Jahrb. d. Rad. u. El. 5 (1908), p. 124, sowie *H. Kaufmann*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 311], sollen bei ihrer Wiedervereinigung mit dem Atomion, wenn sie bei der Ionisation von diesem losgelöst waren, zur Emission der Bandenspektren Anlass geben: *Stark*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 85, 356, *W. Steubing*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 553.

309) Das *Thomson'sche*³⁰⁵⁾ Atom besteht aus einer grossen, später [*J. J. Thomson* (1906, vergl. Fussn. 305), *J. Bosler*, Paris C. R. 146 (1907), p. 686, vergl. *N. Campbell*, Cambridge Proc. Phil. Soc. 14 (1907), p. 287] dem Atomgewicht etwa gleich gefundenen Zahl negativer Quanten, welche sich inmitten einer oder rund um (vergl. Fussn. 310) eine, sie in stabilen, sei es auch quasipermanenten [*G. A. Schott*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 438, vergl. Fussn. 34] Bahnen zusammenhaltenden *kugelförmigen* positiven Ladung bewegen [vergl. auch *E. Rutherford*, Phil. Mag. (6) 21 (1911), p. 669, *J. W. Nicholson*, Phil. Mag. (6) 22 (1911), p. 864]; das *Lenard'sche*³⁰⁷⁾ aus einer grossen Zahl mit einander zu *Dynamiden* verketteten positiven und negativen Teilchen, zwischen denen einige negative Quanten sich frei bewegen können. Diese Bilder werden u. A. auch geeignet gedacht, das Auftreten der Spektrallinienserien [vergl. Fussn. 419; eine Übersicht gibt *E. E. Mogendorff*, Diss. Amsterdam (Borne) 1906] und nach *Nagaoka*³⁰⁵⁾ auch der Spektralbanden (vergl. auch Fussn. 308) zu erklären. Eine Prüfung an den weiteren Tatsachen der Spektroskopie: *H. Crew*, Science N. S. 25 (1907), p. 1, Auszug: Nature 75 (1907), p. 353.

Besonders zielt auf jenes die Vorstellung von *Ritz* [Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 660, vergl. Fussn. 419], nach welcher die Atome aus *linear* (vergl. Fussn. 307) angeordneten magnetischen Elementen aufgebaut sind [vergl. auch *P. Weiss*, Paris C. R. 152 (1911), p. 585]. Solche Elemente sind vielleicht die von *P. Weiss*, Paris C. R. 152 (1911), p. 79, 187, Arch. sc. phys. et natur. (4) 31 (1911), p. 401, entdeckten Magnetonen. Für die Litteratur betreffs der weiteren Ausarbeitung eines Atommodells in Bezug auf Lichtemission und Absorption, Einfluss des magnetischen Feldes auf dieselben, lichtelektrischen Effekt, Radioaktivität, chemische Affinität, die sich meistens an das *Thomson'sche* Atom anknüpft und welche ausserhalb des Rahmens dieses Artikels fällt, vergl. Fussn. 305.

310) Eine homogene Raumerfüllung kann von einem schnell bewegten Teilchen

Bei verschiedenen Betrachtungen wird man auf die Annahme einer Hülle von Elektronen geführt (vergl. Fussn. 303 und Nr. 57b). Vielleicht werden bei höheren reduzierten Temperaturen abstossende Kräfte auch in grösserer Entfernung von der Oberfläche des Moleküls verursacht von einer solchen Hülle von Elektronen, die nahe an die Oberfläche des Moleküls (mit Ausnahme von einigen Stellen) treten oder aus dem Molekül hinausgeschleudert werden und bei der Rückkehr auf dasselbe gleichsam aufprallen³¹¹). In den *Boltzmann'schen* Kräften käme die Energieverminderung zur Äusserung, welche die Folge ist von örtlichen Verkettungen [vergl. *Stark*³⁰⁸] von positiven und negativen Teilen, die bei gegenseitiger sehr kurzdauernder und bei niedrigen Temperaturen bevorzugter Durchdringung dieser Hüllen auftreten werden³¹²), wie z. B. bei der Wirkung von Elektronen, die aus der positiven *Thomson'schen*³⁰⁹) Kugel des einen Atoms auf die positive Kugel eines andern übertreten. Es wären diese Verkettungen von derselben Art wie die, welche, länger anhaltend, im festen Zustand (vergl. Nr. 74 und 47b) die Struktur bestimmen³¹³). Auch die chemischen Kräfte scheinen (vergl. Nr. 47b, besonders Fussn. 528) derselben Natur zu sein.

Doch ist es immer noch nicht bewiesen, dass man ohne besondere, von den elektrischen verschiedene Kräfte auskommen kann, sei es denn, dass dies diejenigen sind, welche in dem Atom den positiven Quanten ihr festes Gefüge oder die grosse Stabilität ihrer Bahn geben³¹⁴)³¹⁵),

hervorgebracht werden, L entspricht dann einer Weglänge, vergl. *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 19 (1910), p. 1. Die Möglichkeit eines Durchgangs schneller α -Strahlen wird durch das *Lenard'sche* Bild einerseits, durch das von *Rutherford*³⁰⁹) und *Nicholson*³⁰⁹) modifizierte *Thomson'sche* Bild, in dem die positive Ladung ein gegen die Dimensionen der Elektronenbahnen kleines Volumen einnimmt, andererseits, unmittelbar ausgedrückt.

311) *Amagat* ist für H_2 auf einen negativen Wert von $(\partial U/\partial v)_T$ geführt, *J. de phys.* (3) 3 (1894), p. 307, vergl. dazu Nr. 45a. *Lenard* [*Ann. d. Phys.* (4) 12 (1903), p. 742; 17 (1905), p. 206, vergl. auch *A. Becker*, *ibid.*, p. 469] schreibt dem H-Atom ein starkes elektrisches Feld zu. Eine derartige Hülle denkt sich *J. J. Thomson*, *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), p. 774, als Strahlungsquelle.

312) Vergl. Emissivität durch Annäherung, *Lenard*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 244.

313) Vergl. *M. Reinganum*, *Ann. d. Phys.* (4) 10 (1903), p. 347. Wegen der Ansichten von *Sutherland* vergl. *Kayser*, *Handbuch der Spectroscopie II*, Leipzig 1902, p. 603 und *Mie*, *Beibl.* 28 (1904), p. 1273, auch *A. Einstein*, *Ann. d. Phys.* (4) 34 (1911), p. 170.

314) Die in den radioaktiven Erscheinungen zum Vorschein tretende Atomenergie scheint ganz ohne Vermittlung mit der Wärmebewegung zu sein und sich am Strahlungsgleichgewicht nicht zu beteiligen, und spielt deshalb auch wohl keine Rolle in der Zustandsgleichung.

315) Kräfte von derselben Klasse wie diese dürften die sein, welche die negativen elektrischen Quanten innerhalb des ihnen zugewiesenen Volumens zusammen-

oder die Elektronen an der Oberfläche halten. *Reinganum*³¹⁶⁾ legt, indem er die molekularen Kräfte auf die gegenseitige Wirkung zweier Ionenpaare³¹⁷⁾ zurückführte, und auch die Möglichkeit, die Stosswirkungen der Moleküle aus elektrischen Kräften zu erklären, erwähnt, seiner Ableitung der Zustandsgleichung (Nr. 47c) dennoch das Eigenvolumen der Moleküle zu Grunde. Solange nicht verschiedene Atomwirkungen (z. B. die molekularen und die chemischen Anziehungen) zugleich auch quantitativ ausschliesslich durch eine und dieselbe Voraussetzung über die elektrischen Teile erklärt sind, geben die *Boltzmann*'schen, eventuell zu *Boltzmann-van der Waals*'schen erweiterten, Kräfte und raumerfüllenden Atome³¹⁸⁾ (vergl. Nr. 30g) wohl das den Tatsachen am besten entsprechende und von Hypothesen möglichst freie Bild der molekularen Wirkungen.

b) Bei Stoffen mit höheren kritischen Temperaturen scheinen die *Boltzmann*'schen Kräfte über die *Boltzmann-van der Waals*'schen im Mittel (über die verschiedenen Stellen der Oberfläche genommen) hervorzutreten und ein relativ schnelles Abfallen des Potentials, zugleich mit grösseren Werten desselben zur Folge zu haben. Dies könnte dem Umstande zugeschrieben werden, dass an bestimmten Stellen, vielleicht durch Bewegungen verschiedener Perioden in verschiedenen Stoffen, Elektronen mehr nach der Aussenfläche der Moleküle treten und dadurch die obengenannten Verkettungen in den Vordergrund bringen. Es dürfte dies weiter zu verwerten sein bei einer Erklärung für das Zusammentreffen grösserer Assoziationsbestrebung und grösserer Änderung von a_w bei Stoffen mit höheren kritischen Temperaturen, und dementsprechend für eine reihenweise auftretende Abweichung von dem Gesetz der korrespondirenden Zustände (vergl. weiter Nr. 34).

c) Vergleichung des Korrespondenzgesetzes mit der Erfahrung.

33. Prüfung des Korrespondenzgesetzes durch affin transformirte, durch logarithmische³¹⁹⁾ und durch teilweise invariante Diagramme.

halten. Vergl. *W. Wien*, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte, 1905, 1, p. 35, Physik. ZS. 6 (1905), p. 806. Vergl. auch *T. Levi-Civita*, Paris C. R. 145 (1907), p. 417 und *H. Th. Wolff*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 1066. Für die Zustandsgleichung kommen letztere wegen der verschwindenden Dimension der Elektronen nicht in Betracht.

316) *M. Reinganum*, am strengsten [e]. Vergl. Nr. 48.

317) Die Erklärung der Molekularkräfte durch Anziehung von je einem Ionenpaar, *Bipol*, für jedes Molekül, würde, um die Korrespondenz zu erzielen, einen Polabstand proportional dem molekularen Radius erfordern und Beziehungen zwischen a_w und b_w verlangen, die nicht zutreffen.

318) Vergl. auch Fussn. 419 und Fussn. 309.

319) Über logarithmische Diagramme, welche den Vorteil haben, für ideale Gase