

## 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\_0389

**LOG Titel:** 30. Bedingungen für die mechanische Ähnlichkeit stationär sich bewegender Molekülsysteme

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

30. Bedingungen für die mechanische Ähnlichkeit stationär sich bewegender 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:  $\eta$  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  $\eta_{\text{liqM}}$  [*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 desselben <sup>279)</sup>, 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 lassen <sup>280)</sup>, 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 harter <sup>281)</sup>] 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* <sup>282)</sup>:

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 <sup>283</sup>). Die Zustandsgleichung wird dann <sup>174</sup>)

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

oder mit Einführung einer *Stosskorrektionsfunktion* <sup>282</sup>)  $\mathcal{X}_s$ , 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

<sup>283</sup>) *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  $\kappa_s$  [oder  $\phi_s$  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  $\phi_s$  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 <sup>284</sup>).

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 <sup>285</sup>).

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 <sup>286</sup>), wenn diese Ausdehnung eine ähnliche ist <sup>287</sup>).

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 <sup>288</sup>) 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* <sup>289)</sup> 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 <sup>290)</sup>. 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 <sup>291)</sup> 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 Kraftgesetz<sup>292)</sup>, 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 <sup>293</sup>, 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).

<sup>293</sup>) *J. D. van der Waals* [a] p. 151.