

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_0390

LOG Titel: 31. Die tieferen Gründe der stationären Ähnlichkeit verschiedener Stoffe

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 there 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

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 komplizierteren 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.