

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_0391

LOG Titel: 32. Weitere Ausarbeitung des auf Grund des Korrespondenzgesetzes gewonnenen Bildes der molekularen Wirkungen

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

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