

## Werk

**Titel:** Die Ergebnisse der neueren Forschung über Atom-und Molekularwärmen

**Autor:** Schrödinger, Erwin

**Ort:** Berlin

**Jahr:** 1917

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X\\_0005|log431](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0005|log431)

## Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

24. August 1917.

Heft 34.

## Die Ergebnisse der neueren Forschung über Atom- und Molekularwärmen.

Von Privatdozent Dr. Erwin Schrödinger, Wien.

### A. Grundbegriffe.

Die beiden grundlegenden Begriffe, mit denen die Wärmelehre operiert, sind die beiden Größen: *Temperatur* und *Wärmemenge*. Von der ersten dieser beiden Größen, der Temperatur, erwähnen wir nur, daß sie auch in der Physik in Celsiusgraden gemessen wird, aber als Nullpunkt gilt nicht der normale Schmelzpunkt des Eises, sondern ein um  $273^{\circ}$  tiefer gelegener Punkt, der sogenannte absolute Nullpunkt. Die gewöhnlichen Celsiustemperaturen hat man also um diese Zahl zu vermehren, um absolute Temperaturen zu erhalten. — Die Einheit der *Wärmemenge* ist jene Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser zugeführt werden muß, um seine Temperatur von  $287,5$  abs. auf  $288,5$  abs. zu erhöhen. Sie heißt „kleine Kalorie“, abgekürzt cal. Sie ist eigentlich überflüssig, weil wir heute durch die Arbeiten von Joule, J. R. Mayer, Helmholtz, Graf Rumford u. a. wissen, daß Wärme nach einem ganz bestimmten, völlig unveränderlichen Wechselkurs in mechanische Arbeit oder in andere Energieformen (Licht, elektrischer Strom) umgewandelt werden kann. Es wäre einfach und logisch, die Wärmemenge grundsätzlich durch den *äquivalenten Arbeitsbetrag* zu messen. Aus verschiedenen Gründen wird aber die oben definierte Einheit doch auch beibehalten. 1 cal. entspricht etwa  $0,427$  Meterkilogramm oder  $4,2$  Wattsekunden oder  $42\,000\,000$  Erg.

Wir verfügen über zwei prinzipiell verschiedene Methoden, um die Änderung im Wärmestand eines Körpers messend zu verfolgen. Wir können erstens seine Temperatur und ihre Änderung messen, wir haben es aber zweitens auch in der Hand, ihm eine ganz bestimmte Wärmemenge zuzuführen, z. B. durch elektrische Heizung, wobei sich die aufgewendete und in Wärme übergegangene elektrische Energie aus den Werten der Spannung und Stromstärke genau feststellen läßt. Eine der Grundaufgaben der experimentellen und theoretischen Wärmeforschung ist begreiflicherweise die, die *Beziehung* zwischen diesen beiden Arten der Messung experimentell festzustellen und theoretisch zu deuten; und das für die verschiedensten Körper in allen Aggregatzuständen und bei allen zugänglichen Temperaturen. Daraus ergibt sich die Fragestellung: welche Wärmemenge (in cal.) muß ich z. B. diesem Stück Eisen bei der absoluten Temperatur  $T^{\circ}\text{C}$  zuführen, um seine Temperatur

auf  $T + 1^{\circ}\text{C}$  zu erhöhen? Da diese Wärmemenge *ceteris paribus* dem Gewicht (richtiger der *Masse*) des betrachteten Stückes proportional sein wird, so erhält man eine für das betreffende Material charakteristische Größe erst, wenn man diese Wärmemenge noch durch die *Masse* dividiert, kurz gesagt, auf die Masse 1 g bezieht. Diese Größe heißt *spezifische Wärme* des betrachteten Materials bei der Temperatur  $T$ . Nach der obigen Definition der cal. ist die spezifische Wärme des Wassers bei  $288^{\circ}$  abs. (d. i.  $15^{\circ}$  Zimmertemperatur) gleich 1.

Die Beziehungen zwischen den spezifischen Wärmemengen verschiedener Stoffe, die wir im folgenden besprechen, werden etwas vereinfacht, wenn man die für  $1^{\circ}$  Temperaturerhöhung nötige Wärmefuhr nicht, wie das eben geschehen, auf gleiche Massen (d. i. immer auf 1 g), sondern auf *solche* Massen verschiedener Stoffe bezieht, die *gleichviel Atome bzw. Moleküle enthalten*. Das ist ohne weiteres möglich, da die *relativen Atom- bzw. Molekularmassen* ja aus der Chemie als sogenannte Atom- bzw. Molekulargewichte mit großer Genauigkeit bekannt sind. Haben diese letzteren für zwei Stoffe die Werte  $A_1$  bzw.  $A_2$ , so werden *solche* Massen der beiden Stoffe, die gleichviel, etwa  $N$  Atome bzw. Moleküle enthalten, sich verhalten wie  $NA_1 : NA_2$ , das ist wie  $A_1 : A_2$ .

Man nennt bekanntlich die Menge „ $A$  Gramm“ eines Elementes vom Atomgewicht  $A$ , bzw. einer Verbindung vom Molekulargewicht  $A$  ein Grammatom bzw. ein Grammolekül (oder kurz Mol). Jedes Grammatom (-molekül) enthält nach dem eben Gesagten die gleiche Zahl  $N$  von Atomen (Molekülen), und zwar ist nach neueren Messungen  $N = 6,5 \cdot 10^{23}$ . Die auf ein Grammatom bzw. Grammolekül jedes Stoffes bezogene spezifische Wärme nennen wir nun seine (spezifische) *Atom- bzw. Mol(ekular)wärme*. Offenbar wird sie aus der gewöhnlichen, auf 1 g bezogenen spezifischen Wärme durch Multiplikation mit dem Atom- bzw. Molekulargewicht erhalten.

Unsere Definition der spezifischen Wärme enthält jedoch noch eine Unklarheit, von der wir den für das Folgende fundamentalen Begriff der Atomwärme, den wir jetzt gewonnen haben, noch befreien müssen. Bekanntlich dehnen sich alle Körper bei der Erwärmung aus, wenn man den auf ihnen lastenden äußeren Druck unverändert läßt. Da man nun anderseits weiß, daß alle Körper sich *abköhlen*, wenn man sie ohne Wärmefuhr auf mechanischem Wege ausdehnt, so folgt, daß im Falle der Erwärmung bei konstantem äußeren Druck, der ja der gewöhnliche ist, ein

Teil der zugeführten Wärme für die bloße Volumänderung verbraucht wird, und zwar zur Überwindung des äußeren Druckes und der inneren Kohäsionskräfte zwischen den Atomen, die beide der Volumvergrößerung entgegenwirken. Nur der Rest wirkt eigentlich temperaturhöhend, stellt also die eigentliche wahre spezifische Wärme dar. Er würde in der Tat auch als spezifische Wärme zur Messung gelangen, wenn man durch genügende Erhöhung des äußeren Druckes das Volumen konstant hielte. Trotzdem eine derartige Anordnung der Messung meist unmöglich, immer sehr schwierig ist, bezeichnet man diese Differenz aus der gemessenen spezifischen Wärme und der „Volumänderungswärme“ als „spezifische Wärme bei konstantem Volumen“, und den gemessenen Wert im Gegensatz dazu als „spezifische Wärme bei konstantem Druck“. Die Differenz zwischen beiden ist bei festen Körpern und Flüssigkeiten, wo sie fast ausschließlich auf Rechnung der Arbeit gegen die inneren Kohäsionskräfte zu setzen ist, wegen der geringen Volumänderung nicht sehr groß, in der Atomwärme einige Zehntel cal. Bei Gasen ist das Umgekehrte der Fall, die inneren Kohäsionskräfte sind beinahe ganz zu vernachlässigen, dafür ist die äußere Arbeit wegen der großen Volumänderung bedeutend, daher auch die Differenz der beiden spezifischen Wärmens groß, in der Atom- und Molwärme angenähert 2 cal. In allen Fällen läßt sich die Volumänderungswärme theoretisch berechnen, wenn man die differentielle Zustandsgleichung kennt, das ist die Beziehung zwischen einer kleinen gleichzeitigen Änderung des Druckes, der Temperatur und des Volumens<sup>1)</sup>. Die berechnete Korrektion ist von der bei konstantem Druck gemessenen spezifischen Wärme abzuziehen, um die wahre spezifische Wärme bei konstantem Volumen zu erhalten. Vom Standpunkte der Theorie ist, wie wir sehen werden, der letztere Begriff der weit einfacher, für den Versuch der theoretischen Deutung geeigneter. —

Wir haben in den vorstehenden Sätzen schon vorweggenommen, was wir jetzt doch noch ausdrücklich hinzufügen wollen, nämlich, daß sich die Begriffe „bei konstantem Druck“ und „bei konstantem Volumen“ natürlich unverändert von der gewöhnlichen spezifischen Wärme auf die Atom- bzw. Molwärme übertragen. Als Buchstabenbezeichnung wählt man dafür gewöhnlich die Zeichen  $C_p$  und  $C_v$  (während  $c_p$  und  $c_v$  die gewöhnlichen spezifischen Wärmens bedeuten).

## B. Die Atomwärme fester Stoffe.

### 1. Das Gesetz von Dulong und Petit und der Boltzmannsche Gleichverteilungssatz.

Die nachstehende Tabelle gibt in der zweiten Spalte die gemessenen spezifischen Wärmens, in

<sup>1)</sup> Im wesentlichen heißt das, man muß den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität kennen.

der dritten die Atomgewichte, in der letzten das Produkt aus beiden, also die Atomwärme der Elemente bei Zimmertemperatur im festen Zustand. Wir können das schon ziemlich lange be-

Tabelle 1.

Element	Spezifische Wärme $c_p$	Atomgewicht	Atomwärme $C_p$
Lithium . . .	0,941	7,03	6,6
Beryllium . . .	0,408	9,1	3,7
Bor . . . .	0,254	11	2,8
Kohlenstoff:			
amorph . . .	0,174	12,00	2,1
kristallis. . .	0,143	12,00	1,7
Natrium . . .	0,293	23,05	6,7
Magnesium . .	0,250	24,36	6,1
Aluminium . .	0,214	27,1	5,8
Silicium . . .	0,165	28,4	4,6
Phosphor . . .	0,189	31,0	5,9
Schwefel . . .	0,178	32,06	5,7
Kalium . . . .	0,166	39,15	6,5
Calcium . . .	0,170	40,0	6,8
Scandium . . .	0,153	44,1	6,7
Chrom . . . .	0,121	52,1	6,8
Mangan . . . .	0,122	55,0	6,7
Eisen . . . .	0,114	56,0	6,4
Kobalt . . . .	0,107	59,0	6,3
Nickel . . . .	0,108	58,7	6,4
Kupfer . . . .	0,095	63,6	6,0
Zink . . . .	0,094	65,4	6,1
Gallium . . . .	0,079	70	5,5
Germanium . .	0,077	72	5,6
Arsen . . . .	0,082	75	6,9
Selen . . . .	0,080	79	6,3
Brom . . . .	0,084	79,96	6,7
Zirkonium . . .	0,066	90,7	6,0
Molybdän . . .	0,072	96,0	6,9
Ruthenium . . .	0,061	101,7	6,3
Rhodium . . . .	0,058	103,0	6,0
Palladium . . .	0,059	106	6,3
Silber . . . .	0,057	107,93	6,1
Cadmium . . .	0,054	112,4	6,0
Indium . . . .	0,057	114	6,5
Zinn . . . .	0,054	118,5	6,5
Antimon . . . .	0,051	120	6,1
Tellur . . . .	0,047	127	6,0
Jod . . . .	0,054	126,85	6,8
Lanthan . . . .	0,045	138,0	6,2
Cer . . . .	0,045	140	6,3
Wolfram . . . .	0,038	184	6,1
Osmium . . . .	0,031	191	5,9
Iridium . . . .	0,032	193,0	6,1
Platin . . . .	0,032	194,8	6,2
Gold . . . .	0,032	197,2	6,3
Quecksilber . .	0,032	200,3	6,4
Thallium . . . .	0,033	204,1	6,7
Blei . . . .	0,031	206,9	6,4
Wismuth . . . .	0,030	208,5	6,2
Thor . . . .	0,027	232,5	6,2
Uran . . . .	0,027	239,5	6,5

(Aus Holleman, Lehrbuch der anorg. Chemie, 5. Aufl.)

kannte Dulong-Petitsche Gesetz ablesen, welches aussagt, daß die Atomwärme der meisten festen Elemente nahe bei  $6,4 \text{ cal}^\circ \text{ C.}$  liegt. Würde man, soweit es möglich ist, die Volumänderungswärme berechnen und von  $C_p$  in Abzug bringen, also  $C_v$  berechnen, so würde man finden, daß die Werte von  $C_v$  sich um die Zahl 6,0 in ähnlicher Weise gruppieren, wie die  $C_p$  um 6,4. Wie man sieht, wäre es besser, für diese Tatsache nicht das Wort „Gesetz“ zu wählen, da insbesondere einige Elemente mit kleinem Atomgewicht eine viel „zu kleine“ Atomwärme haben, und auch für die übrigen nicht genaue Gleichheit besteht. Immerhin ist eine gewisse Gesetzmäßigkeit nicht zu erkennen. Im Verhältnis zu den Zahlen der 2. und 3. Kolonne, die wie 1 : 30 variieren, sind die der vierten bemerkenswert konstant.

Da sich die Größen  $C_p$  und  $C_v$  auf gleiche Atomzahlen beziehen, so bedeutet diese angeherte Konstanz, daß wir für eine bestimmte Temperaturerhöhung jedem Atom eines beliebigen Elements annähernd die gleiche Wärmemenge zuzuführen haben; und die Konstanz von  $C_v$  im besondern würde bedeuten, daß man zur reinen Temperaturerhöhung (ohne Volumänderung) jedem Atom, gleichviel von welcher Substanz, immer die gleiche Wärmemenge zuführen muß.

Dem Gesetz von Dulong und Petit schließt sich das von Neumann für feste Verbindungen an. Nach ihm kann man die Molwärmens fester Verbindungen aus Tabelle I durch Addition der Atomwärmens der Konstituenten berechnen, wobei die Atomwärme eines Stoffes, von dem 2, 3, ...,  $n$  Atome im Molekül vorkommen, 2, 3, ...,  $n$ -mal zu nehmen ist. Dieses Gesetz gilt ungefähr mit derselben Genauigkeit wie das früher genannte, eher noch besser, da Stoffe mit „abnorm“ niedriger Atomwärme diesen abnormalen Wert meistens auch in der Verbindung zeigen. Atomistisch bedeutet das Gesetz von Neumann, daß der oben schräg gedruckte Satz auch noch für Verbindungen im festen Zustand gilt. —

Diese Tatsachen gewinnen nun eine besondere Bedeutung im Lichte der *kinetischen oder Bewegungstheorie* der Wärme, oder besser gesagt, der Materie überhaupt. Nach dieser Theorie stellen wir uns bekanntlich vor, daß die Atome jedes Körpers beständig in völlig unregelmäßiger Bewegung begriffen sind, welche nach Richtung und Größe sowohl örtlich, d. h. von Atom zu Atom, als auch zeitlich, und zwar in unvorstellbar kurzen Zeiträumen, völlig regellos wechselt, letzteres infolge der Kräfte, welche die Atome aufeinander ausüben, und welche selbst wieder von der augenblicklichen Lage der Atome gegeneinander abhängen. Die Intensität dieser Bewegung bestimmt den Wärmezustand des Körpers und muß in irgendeiner Beziehung zu der Temperatur stehen, aber auch zu der aufgenommenen Wärmemenge. Die Aufnahme von Wärme durch einen Körper haben wir uns so vorzustellen, daß die intensiver bewegten Atome eines wärmeren

Körpers (nämlich des Körpers, der die Wärme abgibt) an der Grenzfläche mit denen des kälteren zusammenstoßen und diese in heftigere Bewegung versetzen, wobei sie selbst Bewegungsenergie einbüßen. Die übergehende Wärme ist nichts anderes als *mechanische Energie der Atome*, die abgegeben bzw. aufgenommen wird, solange bis ein gewisses Gleichgewicht eingetreten ist, das wir als *Gleichheit der Temperaturen konstatieren*.

Wenn wir sagen, nach dieser Vorstellung ist Wärme nichts anderes als mechanische Energie der Atome, so bedeutet das nicht, daß der Wärmehinhalt eines Körpers ausschließlich in *Bewegungsenergie* der Atome besteht. Das letztere gilt allerdings annähernd bei den meisten *Gasen*, da wir uns vorstellen, daß ihre Moleküle sich, an keinen Ort des Raumes fest gebunden, in völlig unregelmäßigen, durch die gegenseitigen Stöße hervorgerufenen Zickzackkursen durcheinander bewegen und (außer bei den relativ sehr kurz dauernden Stößen) keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben. Es hat sich im allgemeinen die Vorstellung bewährt, die Atome bzw. Atomaggregate (Moleküle) der Gase als *starre Körper* anzusehen. Für ein solches Gas ist dann in der Tat keine andere Form der Wärmeenergie als die der fortschreitenden und eventuell der drehenden Bewegung seiner Atome bzw. Moleküle denkbar. Anders werden die Dinge liegen, wenn wir uns vorstellen, daß z. B. die beiden Atome des Wasserstoffmoleküls im Wasserstoffgas unter dem Einfluß wechselseitiger Kräfte, welche ihre Distanz auf einem bestimmten Betrag zu erhalten suchen, *Schwingungen* ausführen können nach Art eines Pendels. Dann werden diese Schwingungen bei den Zusammenstößen mit anderen Molekülen sicherlich angeregt werden; und da sich das Atom bei der Schwingung zeitweise der Wechselwirkungskraft entgegen bewegt (wie die Pendelkugel entgegen der Schwere, wenn sie steigt), bis die Kraft seine Bewegung aufzehrt, einen Augenblick zum Stillstand und dann zur Umkehr bringt, so wird ein Teil der Schwingungsenergie (im Augenblick des Stillstandes die ganze) jeweils als potentielle Energie (Energie der Lage) der wirkenden Kraft aufgespeichert sein. Zur Erhöhung der Schwingungsenergie bei Temperatursteigerung wird man mehr Energie in Form von Wärme zuführen müssen, als der bloßen Erhöhung der mittleren *Bewegungsenergie* der Schwingung entsprechen würde.

In noch höherem Maße wird dies bei festen Körpern der Fall sein; denn hier müssen wir uns vorstellen, daß das ganze Atomgefüge durch gegenseitige Kräfte aufrechterhalten wird, derart, daß jedes einzelne Atom trotz der Wärmebewegung in einer kleinen Umgebung seines „mittleren“ Ortes festgehalten wird, also überhaupt nur Schwingungen um diesen Punkt ausführt, an welchem es bei Mangel jeder Wärmebewegung im Gleichgewicht ruhen würde. Auch

hier wird also jeweils eine gewisse Energiemenge in Form von Arbeit, welche bei Entfernung aus dieser Ruhelage entgegen den Kräften geleistet wurde, aufgespeichert sein<sup>1)</sup>.

Wenn nun ein Körper eine bestimmte gleichmäßige Temperatur angenommen hat, so wird die Gesamtheit seiner Atome zusammen einen ganz bestimmten Betrag von Wärmeenergie, d. i. mechanischer Energie der beiden besprochenen Arten besitzen. Und wenn auch im einzelnen noch ein fortwährender Energieaustausch zwischen den Atomen einerseits, und andererseits auch zwischen potentieller und kinetischer Energie stattfindet, so wird doch im großen Durchschnitt auf jedes Atom ein ganz bestimmter Betrag an (kinetischer und potentieller) Energie entfallen, der für das Material und die betreffende Temperatur charakteristisch ist.

Kehren wir nun zu den oben besprochenen experimentellen Daten und den daraus gezogenen Folgerungen zurück. Sie würden — wenn wir für den Augenblick strenge Gültigkeit des Dulong-Petitschen und des Neumannschen Gesetzes voraussetzen — besagen, daß dieser Energiebetrag, der bei einer bestimmten Temperatur auf das Atom eines bestimmten Elementes durchschnittlich entfällt, bei Erhöhung der Temperatur um 1° C. für alle Atome in beliebigen festen Elementen und festen Verbindungen um den gleichen Betrag wächst.

Unwillkürlich drängt diese Erkenntnis zu einer hypothetischen Verallgemeinerung. Wir werden vermuten, daß nicht nur die Änderung der Atomenergie, die mit bestimmter Temperaturänderung verbunden ist, in allen Festkörpern und für alle Atome dieselbe ist, sondern daß die Atomenergie selbst dieselbe ist für alle Atome bei einer bestimmten Temperatur, daß sie, wie wir sagen, eine universelle Funktion der Temperatur ist. Für den früher betrachteten Vorgang des Wärmeausgleichs zwischen zwei verschiedenen temperierten Körpern würde sich dann das einfache Resultat ergeben, daß nach Herstellung des „Wärmegleichgewichtes“, also bei Gleichheit der Temperaturen, die gesamte Wärmeenergie nach dem Verhältnis der Atomzahlen auf die beiden Körper verteilt ist.

Es entsteht nun natürlich die Frage nach einer theoretischen Begründung dieses einfachen Ergebnisses, welches wir durch eine leichte Verallgemeinerung empirischer Daten erhalten haben. Sie wird geliefert durch ein sehr allgemeines, von Gibbs und Boltzmann aufgestelltes Theorem, das folgendermaßen lautet:

*Die gesamte Bewegungsenergie zweier belie-*

<sup>1)</sup> Diese potentielle Energie der Wärmebewegung darf nicht verwechselt werden mit der Arbeit, welche bei der thermischen Ausdehnung zur dauernden Volumvergrößerung, d. i. Vergrößerung der durchschnittlichen Atomabstände, aufgewendet werden muß, und die wir oben Volumänderungsarbeit nannten. Die Verwechslung liegt nahe, weil es sich in der Tat um Arbeit gegen dieselben Kräfte handelt.

biger in Wechselwirkung stehender mechanischer Systeme verteilt sich auf dieselben im Mittel nach der Zahl ihrer Freiheitsgrade.

Unter einem *Freiheitsgrad* eines mechanischen Systems hat man dabei eine der Größen zu verstehen, deren Angabe zur genauen Bestimmung seiner Konfiguration notwendig ist. Ihre Zahl ist für jedes mechanische System genau bestimmt, z. B. gleich 3 für einen Massenpunkt (die 3 kartesischen Koordinaten), gleich 6 für einen starren Körper, da hier zu den Koordinaten des Schwerpunktes noch drei Winkel angegeben werden müssen, welche die Orientierung des Körpers im Raum bestimmen, usw. Ein System von  $n$  Massenpunkten oder  $n$  starren Körpern hat natürlich  $3n$  bzw.  $6n$  Freiheitsgrade.

Wenn wir nun, was naheliegend ist, jedem Atom die gleiche Zahl von Freiheitsgraden zuschreiben, sie etwa alle als Massenpunkte oder alle als starre Körper auffassen, so folgt aus dem Boltzmannschen Theorem unmittelbar erst die Gleichverteilung der Bewegungsenergie auf alle Atome. Wir haben aber gesehen, daß der Wärmeinhalt der Festkörper zum Teil aus potentieller Energie bestehen muß. Welcher Bruchteil durchschnittlich auf die letztere entfällt, ist nicht durch ein ähnlich allgemeines Theorem angebbar, sondern hängt von der Natur der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte ab. Unter allen hier denkbaren Fällen zeichnet sich nun einer durch besondere Einfachheit aus, nämlich der, daß die Kräfte den Entfernungsänderungen proportional sind. Wir haben Grund anzunehmen, daß dies für die Atomkräfte in der Tat zutrifft<sup>1)</sup>. In diesem Falle ist die potentielle Energie durchschnittlich gleich der kinetischen, und der Boltzmannsche Satz liefert eine vollständige Erklärung der aus den Atomwärmegesetzen gezogenen Folgerungen.

Unter diesen Annahmen leistet aber das Theorem noch mehr, es gestattet sogar, mit Benutzung der einfachsten Resultate der kinetischen Gastheorie, den Zahlenwert der Atomwärme zu erklären. Nach der Gastheorie ist der Druck eines Gases  $p$ , durch die Zahl seiner Moleküle pro  $\text{cm}^3 n$ , die Masse  $m$  eines Moleküls und den Mittelwert aus den Quadraten ihrer Geschwindigkeiten, den wir  $v^2$  nennen wollen, bestimmt. Und zwar ist

$$p = \frac{n m v^2}{3} \quad \dots \dots \quad (1)$$

Setzen wir nun für  $n$  den Quotienten aus der oben genannten Zahl  $N$  (Zahl der Moleküle im Mol) und dem Molekularvolumen  $V$  (Volumen eines Mols), so ergibt sich leicht:

$$p V = \frac{2 N m v^2}{3} \quad \dots \dots \quad (2)$$

Nun ist der zweite Faktor rechts nichts anderes als die mittlere Energie der fortschreiten-

<sup>1)</sup> Wegen des sog. Hookeschen Gesetzes der Elastizitätstheorie, wonach die elastischen Deformationen den wirkenden Kräften proportional sind.

den Bewegung jedes Moleküls, also die mittlere kinetische Energie von drei Freiheitsgraden. Diese ist nach dem Boltzmannschen Theorem eine universelle Funktion der Temperatur, sagen wir  $f(T)$  pro Freiheitsgrad. Dann ist also  $\frac{m v^2}{2} = 3 f(T)$  und statt (2) haben wir

$$pV = 2Nf(T). \dots \dots \dots (3)$$

Diese Gleichung kann aber nichts anderes sein als die allgemeine Zustandsgleichung für ein Mol Gas, die wir in der Form:

$$pV = R T. \dots \dots \dots (3a)$$

kennen, wo  $T$  die absolute Temperatur,  $R$  die allgemeine Gaskonstante, die im Wärmemaß bekanntlich sehr nahe  $2 \text{ cal}^\circ \text{C}$  beträgt. Aus (3) und (3 a) folgt aber:

$$f(T) = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T. \dots \dots \dots (4)$$

In Worten: *Die kinetische Energie pro Freiheitsgrad muß bei der Temperatur  $T$  gleich sein dem halben Produkt dieser Temperatur mit dem Quotienten aus der Gaskonstante, dividiert durch die Zahl der Moleküle im Mol.*

Nach dem früher Gesagten wird die Gesamtenergie pro Freiheitsgrad im festen Körper doppelt so groß sein,  $= \frac{R}{N} T$ . Schreiben wir jedem Atom  $n$  Freiheitsgrade zu, so haben die  $N$  Atome eines Grammatomes  $n N$  Freiheitsgrade, also den Wärmeinhalt  $n R T$ . Zur Erwärmung um  $1^\circ \text{C}$  (ohne Volumvergrößerung!) wird also die Atomwärme:

$C_v = n R = n \times 2 \text{ cal}^\circ \text{C} \dots \dots \dots (4a)$  notwendig sein. Da die Erfahrung in den meisten Fällen nahezu  $C_v = 6$  liefert, erhalten wir gute Übereinstimmung, wenn wir  $n = 3$  setzen, die Atome also als Massenpunkte mit nur 3 Freiheitsgraden auffassen.

## 2. Der Einsteinsche Gedanke.

Wenn wir so durch die Boltzmann-Gibbssche Theorie unter einfachen Annahmen verhältnismäßig leicht zu einer vollständigen Erklärung des thermischen Verhaltens der Festkörper in seinen Grundzügen, d. i. der Gesetze von Dulong-Petit und Neumann, gelangt sind, so müssen wir uns jetzt erinnern, daß diese beiden Gesetze keineswegs genau zutreffen.  $C_v$  ist für einige Körper mit kleinem Atomgewicht viel zu klein (besonders Kohlenstoff!) und auch für die übrigen nicht genau gleich, wie es die Theorie verlangt. Ferner zeigt sich eine Veränderlichkeit von  $C_v$  mit der Temperatur, was ebenfalls der Theorie widerspricht. Wir können vorausgreifend bemerken, daß bei sehr tiefer Temperatur sogar alle bisher untersuchten Körper sich so verhalten, wie der Kohlenstoff, d. h. ein viel zu kleines  $C_v$  zeigen.

Jedem weiteren Versuch, die Theorie genauer an die Tatsachen anzupassen, welche sie doch im großen und ganzen, in groben Umrissen, gut wiedergab, türmten sich jedoch schier unüberwindliche Hindernisse entgegen. Die Theorie

kennt nur „ganze“ Freiheitsgrade und daher (nach Gl. 4a) nur ein Fortschreiten der Atomwärme nach ganzen Vielfachen von  $R = 2 \text{ cal}^\circ \text{C}$ . Dies ist freilich mitbedingt durch unsere Annahme der Gleichheit von potentieller und kinetischer Energie. Aber abgesehen davon, daß diese Annahme durch das Hookesche Gesetz nahegelegt wird und für die meisten Körper bei Zimmertemperatur auch das richtige thermische Verhalten liefert, so würde auch ein Abgehen davon beim Kohlenstoff nichts nützen. Um den abnorm niedrigen Wert zu erklären, müßte man dem C-Atom weniger als 3 Freiheitsgrade zuschreiben, was doch äußerst unwahrscheinlich und kaum vorstellbar ist.

Zu diesen Schwierigkeiten gesellen sich aber noch andere. Ein Ding, das ein so kompliziertes Spektrum liefert, wie z. B. das Hg-Atom im Gaszustand, kann unmöglich als Bestandteil des festen Quecksilbers nur die 3 Freiheitsgrade eines Massenpunktes haben. Und doch nehmen augenscheinlich nur drei merklich an der Wärmebewegung teil. — Nur beiläufig erwähnt seien ferner die freien Leitungselektronen in Metallen, deren Zahl nach den meisten Theorien nicht klein ist gegen die Zahl der Atome. Auch sie tragen augenscheinlich nur unbedeutend zur Atomwärme bei, obwohl jedes davon sicherlich 3 Freiheitsgrade besitzt.

Die Theorie der Atomwärmens war damit auf einem toten Punkt angelangt, wenn es nicht gelang, einen plausiblen Grund dafür zu finden, daß in manchen Fällen die Freiheitsgrade der Festkörper nicht den vollen nach dem Boltzmannschen Gleichverteilungssatz zu erwartenden Energiebetrag aufnehmen, ja in einzelnen Fällen, wie z. B. bei den „optischen Freiheitsgraden“ des Quecksilberatoms, nur einen unmerklichen Bruchteil des Gleichgewichtswertes. Albert Einstein war es, der durch einen einzigen glücklichen Gedanken alle diese Schwierigkeiten prinzipiell mit einem Schlag behob, und zwar durch Ausdehnung der von Planck in die Strahlungstheorie eingeführten Quantentheorie auf die Wärmeschwingungen der Festkörper. Zum Verständnis dieses Schrittes ist es unerlässlich, die in der Theorie der Wärmestrahlung vorliegenden Verhältnisse kurz zu skizzieren.

Der Raum, der uns umgibt, ist, wenn wir auch von allen spezifischen, meist durch ihre hohe Temperatur ausgezeichneten Licht- und Wärmestrahlungsquellen absehen (wie Sonne, Glühstrumpf, Flamme, Ofen), an jedem Punkt von einer nach allen möglichen Richtungen sich durchkreuzenden, im einzelnen völlig regellosen elektromagnetischen (Licht-, Wärme-) Strahlung aller möglichen Wellenlängen durchzogen, welche von allen umgebenden Körpern herrüht und eine ganz bestimmte Intensität und spektrale Intensitätsverteilung aufweist. Erfahrung und Theorie ergeben übereinstimmend, daß diese Intensitätsverteilung unter gewissen Bedingungen von

den besonderen Umständen im weitestgehenden Maß unabhängig und lediglich eine Funktion der Temperatur ist. Und zwar gilt dies für jeden nach außen hin — sei es durch vollkommen spiegelnde, sei es durch genügend dicke Wände — vollkommen abgeschlossenen Hohlraum, der absorbierende und emittierende Substanz enthält, sobald alle beteiligten Körper die gleiche Temperatur  $T$  angenommen haben; man nennt solche Strahlung Hohlraumstrahlung oder auch „schwarze Strahlung“ von der Temperatur  $T$ , letzteres deshalb, weil sich zeigen läßt, daß auch die von einem „vollkommen schwarzen“ Körper bei der Temperatur  $T$  ausgesendete Strahlung dieselbe, nur von  $T$  abhängige, Zusammensetzung (d. i. spektrale Intensitätsverteilung) besitzt.

Diese zu finden, ist die erste Hauptaufgabe der Theorie der Wärmestrahlung. Da nun die elektromagnetischen Grundgleichungen alle jene Eigenschaften der mechanischen, welche zur Aufstellung des Boltzmannschen Gleichverteilungsgesetzes der Energie notwendig sind, ebenfalls besitzen<sup>1)</sup>, so dürfen wir den Hohlraum samt allen damit in Wärmeaustausch stehenden Körpern als ein mechanisches System ansehen und den Satz darauf anwenden. Als Freiheitsgrade des Hohlraumes haben wir dabei jene elektromagnetischen „Grundschwingungen“ anzusehen, aus deren Zusammenwirken mit verschiedenen Amplituden und Phasen jede elektromagnetische „Bewegung“ des Hohlraums aufgefaßt werden kann (ganz ähnlich, wie jede Form von Saitenschwingung durch Übereinanderlagerung des Grundtones und der harmonischen Obertöne dargestellt werden kann; mehrfache Fouriersche Reihe<sup>2)</sup>). Solcher Grundschwingungen sind aber natürlich unendlich viele, während die Materie immer nur endlich viele Freiheitsgrade aufweist. Daraus würde zunächst einmal folgen, daß ein Energiegleichgewicht zwischen Materie und Hohlraumstrahlung überhaupt nicht stattfinden könnte, alle Energie müßte von der Materie an die Strahlung abgegeben werden. Aber darüber hinaus zeigt sich weiter, daß ein Hohlraum vom Volumen  $V$

$$\frac{8\pi}{c^3} V v^2 dv \dots \dots \quad (6)$$

Grundschwingungen mit einer Schwingungszahl zwischen  $v$  und  $v + dv$  hat.  $c$  bedeutet hier die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Da dieser Ausdruck mit wachsendem  $v$  beständig wächst, so kann auch innerhalb der Strah-

<sup>1)</sup> Man denke daran, daß sich der überwiegende Teil der Licht- und Wärmestrahlungserscheinungen durch Annahme von Transversalwellen in einem gewöhnlichen elastischen Medium vollkommen genau darstellen läßt.

<sup>2)</sup> Bei der Übertragung des Boltzmannschen Satzes auf diese Grundschwingungen tritt an Stelle der kinetischen und potentiellen die elektrische und die magnetische Energie, deren Mittelwerte hier ebenfalls gleich sind. Der Beweis, daß diese Auffassung vollberechtigt ist, kann hier natürlich so wenig erbracht werden, wie der des Boltzmannschen Satzes überhaupt.

lung ein Energiegleichgewicht nach dem Boltzmannschen Satz nicht stattfinden, auf dem Wege dahin würde die Strahlung zu immer höheren und höheren Schwingungszahlen hinwegschwinden.

Dieses widerspruchsvolle Ergebnis wurde bei allen Bemühungen, das Strahlungsgesetz nach den Grundsätzen der klassischen Physik zu beweisen, immer wieder gefunden. Erst einer sehr fremdartigen und paradox klingenden Hypothese von Planck ist es gelungen, diese Katastrophe zu umgehen und eine Energieverteilung theoretisch zu begründen, die mit der Erfahrung im vollkommenen Einklang steht.

Planck zeigt nämlich, daß, wenn Energie zwischen mechanischen oder elektromagnetischen Gebilden von der Schwingungszahl  $v$  nur in „Quantien“ von der Größe  $h v$  ausgetauscht würde ( $h$  universelle Konstante), daß dann das Boltzmannsche Theorem unrichtig würde.

Eine Koordinate — sei es der Materie, sei es der Hohlraumstrahlung<sup>1)</sup> — nimmt dann im Gleichgewicht nicht mehr durchschnittlich die Energie  $\frac{R T}{N}$  auf, sondern nur einen gewissen Bruchteil davon, und zwar ist sie um so mehr benachteiligt, je höher ihre Schwingungszahl und je tiefer die Temperatur ist, bei der das Gleichgewicht stattfindet. Für hohe Temperaturen oder niedrige Schwingungszahlen nähert sich der genannte Bruchteil der Einheit, für tiefe Temperaturen oder hohe Schwingungszahlen wird er verschwindend klein. Der mathematische Ausdruck für die (kinetische + potentielle) Energie, die einem Freiheitsgrad von der Schwingungszahl  $v$  bei der Temperatur  $T$  zukommt, ist:

$$\frac{R T}{N} \frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \dots \dots \quad (7)$$

$\Theta$  ist eine Hilfsgröße von der physikalischen Dimension einer Temperatur. In ihr steckt die Schwingungszahl  $v$ , und zwar ist:

$$\Theta = R v \dots \dots \quad (8)$$

Schreibt man nun jeder der Grundschwingungen (6) des Hohlraums diesen Energiewert (7) zu, dann erhält man in vollkommenem Einklang mit der Erfahrung für die pro Volumeneinheit berechnete Strahlungsenergie zwischen  $v$  und  $v + dv$  bei der Temperatur  $T$ :

$$\frac{8\pi}{c^3} \frac{h v^3}{\frac{N h v}{e^{R T} - 1} - dv} \dots \dots \quad (9)$$

wobei man der Größe  $h$  auf Grund von Strahlungsmessungen den Wert  $6,548 \cdot 10^{-27}$  erg-sec beilegen muß. Der Ausdruck (9) wächst mit zu-

<sup>1)</sup> Es ist dabei einerseits an die oben erwähnten Grundschwingungen des Hohlraumes, andererseits an sog. kleine „Resonatoren“ gedacht, d. i. Moleküle mit + und — geladenen, gegeneinander beweglichen Bestandteilen, welche Strahlungsenergie aufnehmen und abgeben können (Emission und Absorption). Die Gleichheit von potentieller und kinetischer Energie gilt für alle diese Gebilde *streng*.