

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|log440

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

in Frankreich Eigentum erworben. Von den französischen Mutungen standen schon 1911 nach *Kohlmann* 6000 ha zur Verfügung deutscher und 2500 ha im Besitze belgischer Hütten. Allerdings entfällt diese bedeutende Fläche fast ausschließlich auf südwestdeutsche Hüttengesellschaften. Von rheinisch-westfälischen Unternehmungen sind Hörde, Hoesch und Union an der 800 ha großen Konzession Jarny bei Conflans beteiligt; auch *Krupp* besitzt ein kleineres Grubenfeld.

Anderer Art ist die Beteiligung französischer Eigentümer an den Erzgruben Deutsch-Lothringens. Eigentliche französische Gesellschaften sind zwar in Deutsch-Lothringen nicht angesessen, aber der Hauptinhaber der großen Firma de Wendel — nebenbei ein deutscher Reserveoffizier — ist beim Ausbruch des Krieges nach Frankreich desertiert. Ihr deutscher Besitz unterliegt also von Rechts wegen der Beschlagnahme. Nun umfassen die Erzfelder der Firma de Wendel et Co. in Hayingen bei Diedenhofen 6712 ha, die der nah mit ihr verbundenen Firma de Wendel, Burbach Metz & Co. 5137 ha, mit zusammen weit über einer Milliarde Tonnen Erzvorrat! All dieser Reichtum liegt in Deutsch-Lothringen.

Welche Bedeutung hat nun dies reichste bekannte Eisenerzvorkommen der Erde für Deutschland im Weltkriege gewonnen? Es ist zuerst das Eisen als Machtmittel im allgemeinen (3), dann die Bedeutung von Longwy-Briey für Deutschlands Friedensindustrie und Waffenerzeugung (4), sowie endlich seine Wichtigkeit für unsere landwirtschaftliche Produktion und Volksernährung (5) zu erörtern.

(Schluß folgt.)

Die Ergebnisse der neueren Forschung über Atom- und Molekularwärmen.

Von Privatdozent Dr. Erwin Schrödinger, Wien.

(Schluß.)

3. Die Messungen von Nernst und Lindemann.

Eine eingehende Prüfung der Einsteinschen Theorie war selbstverständlich nur so möglich, daß man eine größere Zahl von Stoffen, insbesondere auch solchen, welche bei mittlerer Temperatur der Dulong-Petitschen Regel folgen, bei möglichst tiefen Temperaturen untersuchte. Dies ist für eine große Zahl fester Elemente und Verbindungen im Nernstschen Laboratorium in Berlin durch *Nernst*, *Lindemann* u. a. geschehen. *Nernst* war nämlich unabhängig von *Einstein* durch sein berühmtes Wärmetheorem — auf das näher einzugehen wir uns hier versagen müssen — ebenfalls zu der Schlußfolgerung geführt worden, daß der Energieinhalt und die Atomwärmen der Festkörper bei tiefen Temperaturen sehr klein werden müssen. Dieser anfangs überraschende Schluß hat sich nun bei der großen Zahl der bisher untersuchten Körper (feste Elemente und Verbindungen) ausnahmslos bestätigt.

Für den Diamanten ergeben sich z. B. die extrem kleinen Werte:

$$C_v = 0,03 \text{ bei } 86^\circ \text{ abs.},$$

$$C_v = 0,00 \text{ bei } 23^\circ \text{ abs.},$$

d. h. bei der letzteren Temperatur ist die zuzuführende Wärmemenge überhaupt nicht mehr meßbar, der Temperaturübergang hat für diesen Körper bei 23° abs. seine Bedeutung verloren.

In den Fig. 2—4 ist der Verlauf der Atomwärme im Gebiete tiefer Temperaturen für einige Beispiele aus dem reichen Beobachtungsmaterial graphisch dargestellt. Den Fig. 2, 3 liegen Messungen aus dem Nernstschen Laboratorium, Fig. 4 Messungen von *W. H. Keesom* aus dem Kälte-laboratorium in Leiden zugrunde. Die Versuchskörper befanden sich in vollkommen luftleer gepumpten Glasgefäßen (um die Temperaturänderung durch Leitung und Konvektion zu verhindern), sie waren auch gegen Strahlung sorgfältig geschützt und durch flüssige Gase gekühlt. Die Zuführung der Wärme geschah auf elektrischem Wege durch einen in den Versuchskörper eingelassenen, stromdurchflossenen Draht; durch die Widerstandsänderung eines zweiten solchen Drahtes wurde die Temperatur gemessen. — In den Figuren stellen die Abszissen die Temperatur in Celsiusgraden (vom absoluten Nullpunkt an gemessen), die Ordinaten die Atom- bzw. Molekularwärme dar, in Bruchteilen des Höchstwertes (3 *R* bzw. für das zweiatomige KCl 6 *R*). Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte.

Die ausgezogene Kurve ist jedoch nicht die Einsteinsche Formel (11) selbst, da *Nernst* und *Lindemann* gefunden haben, daß eine genaue Darstellung der Beobachtungen mit ihrer Hilfe nicht gelingt, wenigstens nicht für ganz tiefe Temperaturen. Hier gibt die Einsteinsche Formel durchwegs zu kleine Werte, wenn man Θ so wählt, daß der Anschluß für etwas höhere Temperaturen noch gut ist. Die folgende kleine Tabelle mag dies erläutern.

Tabelle 2.
(Kupfer).

T	Atomwärme		
	beobachtet	berechnet nach	
		Einstein $\Theta = 240$	Nernst-Lindemann $\Theta = 320$
88	3,38	3,31	3,37
33,4	0,538	0,234	0,600
23,5	0,223	0,023	0,155

Sie enthält in der ersten Spalte drei extrem tiefe Temperaturen, in der zweiten die beobachteten Atomwärmen des Kupfers, in der dritten die nach Formel (11) mit $\Theta = 240$ berechneten Werte. Es wäre natürlich nutzlos, durch Änderung von Θ eine bessere Übereinstimmung bei $T = 23,5^\circ$ zu versuchen, weil dadurch die leidlich gute Übereinstimmung bei $T = 88^\circ$ und höheren Werten der Temperatur zerstört würde. — Die letzte Spalte

ist nach einer Formel berechnet, die *Nernst* und *Lindemann* aufgestellt haben, und die in engem Anschluß an (11) lautet:

$$C_v = \frac{3R}{2} \left[\frac{(\Theta/T)^2 \cdot e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} + \frac{(\Theta/2T)^2 e^{\Theta/2T}}{(e^{\Theta/2T} - 1)^2} \right] \quad (12)$$

wobei wieder:

$$\Theta = \frac{N h \nu}{R} \dots \dots \dots (8)$$

und N , h , R die bekannten Naturkonstanten, ν oder Θ eine den Beobachtungen anzupassende, für die Substanz charakteristische Größe ist, nämlich die Schwingungszahl ihrer Atome bzw. die daraus abgeleitete „charakteristische“ Temperatur¹⁾. Die *Nernst-Lindemannsche Formel* (12) ist in Fig. 1 durch die Kurve *D* (sehr angenähert) dargestellt und liegt auch den ausgezogenen Kurven der Fig. 2 und 3 zugrunde²⁾. Der Anschluß ist hier und ebenso in allen anderen Fällen, die wir hier nicht alle anführen können, ein vortrefflicher. Weniger befriedigend ist die *Deutung*,

die Ruhelage zurücktreibt (wie die Schwerkraft das Pendel, die Federkraft die Unruhe), von den anderen Atomen her, den Nachbarn, die *selbst auch wieder Schwingungen ausführen*. Diese Kraft wird also den mannigfaltigsten und unregelmäßigsten Änderungen unterworfen sein, so daß die Schwingungen nicht mit einer bestimmten Schwingungszahl stattfinden werden, sondern gleichsam eine Überlagerung eines ausgedehnten „Spektrums“ von Schwingungszahlen bilden werden. Die *N.-L.sche Formel* trägt dem *angenähert*

Rechnung, indem sie ν und $\frac{\nu}{2}$ gleichsam als Repräsentanten dieses Spektrums hervorhebt. Daß dieses rohe Verfahren ausreicht, muß freilich als ein Zufall bezeichnet werden. Oder besser gesagt, es wurde durch Geschick und Intuition gerade jene rohe Annäherung gefunden, welche durch die exakte Rechnung, wie wir sehen werden, kaum mehr übertroffen werden konnte.

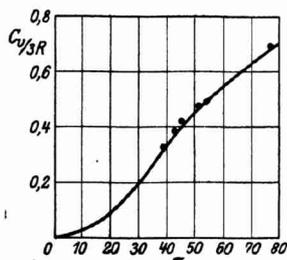


Fig. 2 (Silber $\Theta = 222$).

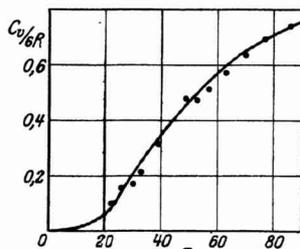


Fig. 3 (KCl, $\Theta_1 = 203$, $\Theta_2 = 232$).

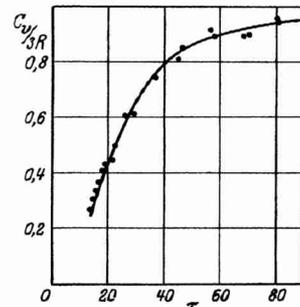


Fig. 4 (Blei, $\Theta = 88$).

welche die Verfasser dieser Formel gaben. Sie meinen nämlich, es werde nur die kinetische Energie in Quanten $h\nu$ ausgetauscht, die potentielle dagegen in *halben* Quanten $\frac{h\nu}{2}$. Wenn schon die Quantentheorie überhaupt etwas sehr Befremdendes hat und nur durch die ausgezeichneten Erfolge gestützt wird, die sie *auf allen Gebieten der Physik* beinahe täglich erringt, so war die zuletzt genannte Vorstellung völlig unannehmbar.

Dagegen hat *Einstein* selbst auf einen sehr plausiblen Grund für die guten Erfolge der *N.-L.schen Formel* gegenüber seiner eigenen aufmerksam gemacht. Die letztere würde nämlich dann richtig sein, wenn jedes einzelne Atom ungestört *Pendelschwingungen* mit einer ganz bestimmten Schwingungszahl ν ausführte. In Wirklichkeit rührt aber die Kraft, die es in

4. Die Theorie von Debye.

Es lag nun die Aufgabe vor, dieser Vielheit von Schwingungszahlen in exakterer Weise Rechnung zu tragen. Das Resultat war dabei vorgezeichnet, es mußte mit der Erfahrung und darum mit der *Nernst-Lindemannschen Formel* sehr nahe übereinstimmen. Es wurden zwei gangbare Wege gewiesen, der eine von *P. Debye*. Dieser läßt für einen Augenblick alle atomistischen Vorstellungen aus dem Spiel und betrachtet den zu untersuchenden festen Körper als Kontinuum im Sinne der Elastizitätstheorie. In der *Wärmebewegung* sieht er nichts anderes als eine Überlagerung aller möglichen elastischen Eigenschwingungen mit regellos verteilten Amplituden und Phasen. Hier wird das Problem zunächst völlig analog dem im Abschnitt 2 besprochenen Problem der Hohlraumstrahlung. Analog zu (6) findet *Debye* an einem Körper vom Volumen V

$$V F \nu^2 d\nu \dots \dots \dots (13)$$

Eigenschwingungen mit einer Schwingungszahl zwischen ν und $\nu + d\nu$. Dabei ist die Größe F , die an Stelle der Größe $\frac{8\pi}{c^3}$ tritt, eine Funktion der Dichte und der Elastizitätsmoduln, oder in

¹⁾ Selbstverständlich erhält man für Θ und ν verschiedene Werte, je nachdem man die Formel (11) oder die Formel (12) den Beobachtungen anzupassen sucht.

²⁾ Die Verbindung „Kaliumchlorid“ wurde dabei so behandelt, als würde es sich nicht um 1 Mol der Verbindung, sondern um je ein Grammatom der Konstituenten Kalium und Chlor handeln. Demgemäß sind auch zwei charakteristische Temperaturen Θ_1 und Θ_2 gewählt.

noch strengerer Analogie: eine Funktion der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten elastischer Longitudinal- und Transversalwellen in der betreffenden Substanz. Nach der Elastizitätstheorie wäre nun der Ausdruck (13) für alle, auch für beliebig hohe Schwingungszahlen gültig, und es wären — selbstverständlich — unendlich viele Eigenschwingungen vorhanden. Der atomistischen Struktur des Körpers trägt nun *Debye* in der Weise Rechnung, daß er das durch (13) gegebene elastische „Spektrum“ nach oben hin nur soweit erstreckt, daß pro Grammatom $3N$ Eigenschwingungen erreicht werden. So gelangt er zu einer für den Körper charakteristischen *Grenzschnwingungszahl*, sagen wir ν_m . Den $3N$ Freiheitsgraden, die unterhalb liegen, wird je der Energiebetrag (7) zugeschrieben, und die Summe der $3N$ Ausdrücke (7) (die jetzt, da Θ nach (8) mit ν variiert, alle verschieden sind) stellt den gesamten Wärmeinhalt des Körpers dar. Die Rechnung weiter im Detail zu verfolgen, würde den Rahmen dieses Aufsatzes überschreiten. Wir führen noch an, daß man aus (13)¹⁾ für die Grenzschnwingungszahl ν_m den Wert findet:

$$\nu_m = \sqrt[3]{\frac{9N}{VF}} \dots \dots \dots (14)$$

Diese Zahl ν_m spielt in der Debyeschen Theorie in mancher Hinsicht eine ähnliche Rolle, wie früher die Atomschnwingungszahl ν . Denn definiert man analog zu (8):

$$\Theta_m = \frac{Nh\nu_m}{R} \dots \dots \dots (15^2)$$

so läßt sich zeigen, daß jetzt C_v wieder lediglich von T/Θ_m abhängt, also für alle Körper den gleichen Verlauf hat, wenn man T in Bruchteilen von Θ_m mißt. Der mathematische Ausdruck für C_v ist:

$$C_v = 3R \cdot \frac{d}{d\left(\frac{T}{\Theta_m}\right)} \left[3 \left(\frac{T}{\Theta_m}\right)^4 \int_0^{\Theta_m/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \dots (16)$$

Der Verlauf dieser Funktion (16) ist es, welcher eigentlich durch die Kurve *D* Fig. 1 gegeben wird. Sie unterscheidet sich von der Nernst-Lindemannschen [s. Gl. (12)] merkwürdigerweise so wenig, daß eine getrennte Darstellung keinen Sinn hätte. Und nicht genug an dem, auch die Werte von ν nach *Nernst-Lindemann* und von ν_m nach *Debye* sind beinahe dieselben.

Von besonderem Interesse ist es aber, daß sich nach (14) und (15) ν_m und Θ_m aus den elastischen und Dichteigenschaften berechnen lassen. Schon *Einstein* und *Lindemann* hatten versucht,

¹⁾ Indem man (13) von 0 bis ν_m integriert und das Resultat gleich $3N$ setzt. V bedeutet jetzt das (durchschnittliche) Atomvolumen, d. i. Volumen eines Grammatomes.

²⁾ Θ_m ist also derjenige Wert von Θ , der zur Grenzschnwingung ν_m gehört.

die charakteristische Schwingungszahl ν bzw. Temperatur Θ , die für den Verlauf entscheidend sind, aus anderen Körpereigenschaften vorauszusagen, zum Teil mit recht gutem Erfolg. Doch lieferten die von ihnen gegebenen Formeln entweder nur rohe Größenordnungen, oder sie enthielten noch einen empirisch zu bestimmenden Zahlenfaktor. Dies ist hier nicht der Fall. Die folgende kleine Tabelle:

Element	Charakteristische Temp. Θ_m	
	aus Atomwärme	aus Elast. konst.
Aluminium	396	399
Kupfer	309	329
Silber	215	212
Blei	95	72

zeigt den Grad der Übereinstimmung zwischen den Werten von Θ_m , die aus dem Verlauf der Atomwärmen entnommen bzw. aus den Elastizitätskonstanten berechnet sind. Nach diesem Erfolg kann über die Richtigkeit der Debyeschen Auffassung, wonach Wärme- und elastische Schnwingungen wesentlich identisch sind, kein Zweifel mehr bestehen.

Auf einen weiteren Erfolg der Debyeschen Formel sei noch kurz hingewiesen. Für sehr tiefe Temperaturen ergibt sich nämlich aus (16) die überraschend einfache Beziehung, daß die Atomwärme C_v der dritten Potenz von $\frac{T}{\Theta_m}$ direkt proportional ist. So läßt sich aus einer einzigen Messung bei sehr tiefer Temperatur Θ_m mit erheblicher Genauigkeit berechnen, und man findet tatsächlich durchwegs Werte, die mit den oben gegebenen sehr gut übereinstimmen.

5. Die Raumgittertheorie.

Auf einem zweiten — sozusagen diametral entgegengesetzten — Wege haben *Born* und *v. Kármán* das Problem gelöst. Sie packen, wenn der Vergleich gestattet ist, den Stier bei den Hörnern, den *Debye* mit dem Lasso der Elastizitätstheorie einfängt. Sie entwickeln eine strenge *atomistische* Theorie des festen Körpers. Die Atome werden in Raumgitterpunkten angeordnet gedacht, Kräfte aufeinander ausübend, die der Entfernungsänderung zwischen Nachbaratomen proportional sind. Aus der genauen Durchrechnung dieses „Modells“ folgt nun *einerseits* das *elastische Verhalten*, *andererseits* als Überlagerung der Eigenschwingungen dieses räumlichen Punktgitters das *thermische Verhalten*. Für den Energieinhalt jeder Eigenschwingung von der Schwingungszahl ν bei der Temperatur T werden natürlich auch wieder die Gleichungen (7) und (8) herangezogen. Der Gesamterfolg ist ein sehr ähnlicher wie bei *Debye*; die Endformel schließt sich — analytisch vollkommen verschieden — praktisch der Nernst-Lindemannschen sehr nahe an. Auch deutliche Beziehungen zum elastischen Verhalten

sind vorhanden, wie bei *Debye*. Von ganz besonderem Interesse ist jedoch die bei einigen Substanzen sehr deutlich hervortretende Beziehung des thermischen zu ihrem *optischen Verhalten*, worauf wir zum Schlusse noch unser Augenmerk richten wollen.

Aus dem Verlauf des Brechungsindex für sichtbares Licht in Funktion der Farbe, das ist der Schwingungszahl desselben, kann man bei den meisten durchsichtigen Körpern auf das Vorhandensein von elektrisch geladenen Partikeln mit einer Eigenschwingungszahl im *Ultraroten* schließen; und zwar läßt sich diese Eigenschwingungszahl — eben aus der Dispersion — mit ziemlicher Sicherheit berechnen. Bei einigen Körpern, wie Steinsalz (NaCl), Sylvin (KCl), Flußspat (NaF) ist es aber sogar gelungen, solche Eigenschwingungszahlen *direkt* nachzuweisen, da diese Substanzen, wie zu erwarten, in der Nähe dieser Schwingungszahlen *ein ausgezeichnetes, auswählendes Reflexionsvermögen* besitzen. *Rubens* und *Hollnagel* haben durch wiederholte Reflexionen an solchen Kristallflächen einheitliche Wellenzüge von sehr viel niedrigerer Schwingungszahl als der des sichtbaren Lichtes isoliert und ihre Wellenlängen (bzw. Schwingungszahlen) an geeigneten (im Verhältnis zu den optischen sehr groben) Gittern gemessen.

Es war nun aus mancherlei Gründen wahrscheinlich, daß die genannten Ladungsträger die Atome des Körpers selbst sind. Und da die aus dem Verlauf der Atomwärmen berechnete „charakteristische“ Schwingungszahl der Atome in der Tat durchwegs in das ultrarote Gebiet fällt, so hat schon *Einstein* die Vermutung geäußert, daß sie mit jener optischen Eigenschwingungszahl identisch ist. *Nernst* hat dann in der Tat mit gutem Erfolg versucht, direkt die optisch gemessenen Schwingungszahlen zur Konstruktion der Atomwärmenkurve zu benutzen. Z. B. wurden die beiden charakteristischen Temperaturen $\Theta = 203$ und $\Theta = 232$, welche der ausgezogenen Kurve Fig. 3 zugrunde liegen, aus den *optischen* Eigenschwingungszahlen des Sylvins nach der oben erwähnten Formel:

$$\Theta = \frac{N h \nu}{R}$$

berechnet. Wir brauchten dies früher gar nicht zu erwähnen, so gut schließt sich die Kurve den Beobachtungen an, *obwohl zu ihrer Konstruktion keinerlei thermische Messung am Sylvin verwendet wurde*.

Nun mußten wir freilich die Einsteinsche Theorie in ihrer einfachen Form als unhaltbar erkennen und auch in der Formel von *Nernst* und *Lindemann* nur eine grobe Annäherung erblicken. Ja, wir mußten von der Annahme einer ganz bestimmten Atomschwingungszahl abgehen. In der *Debyeschen* Theorie tritt nur mehr eine obere Grenzschwingungszahl ν_m auf, für die sich freilich zahlenmäßig immer derselbe Wert ergibt, wie

für das *Nernst-Lindemannsche* ν ; doch ist eine optische Wirksamkeit dieser oberen Grenze nicht mehr recht einzusehen.

In diesem Punkte gewährt nun die *Born-Kärmänsche* Theorie, welche die Schwingungen des Atomgitters im Detail verfolgt, besseren Einblick. Man gelangt hier nämlich — auf ganz verschiedenem Wege — ebenfalls zu Grenzschwingungszahlen, allerdings für jeden Körper nicht zu *einer*, sondern zu *mehreren*, entsprechend den verschiedenen Fortpflanzungsrichtungen im Gitter und den Arten (longitudinal und transversal) der möglichen Schwingungszustände. Diese Grenzschwingungszahlen bzw. ein Mittelwert aus ihnen bestimmen auch hier wieder, ganz ähnlich wie bei *Debye*, den Temperaturverlauf der Atomwärme. Sie lassen sich, wie bei *Debye*, mit Erfolg aus den *Elastizitätsmoduln* und der Dichte berechnen. Gleichzeitig stellt sich aber auch heraus, daß in der Tat diesen Grenzschwingungszahlen besonders ausgezeichnete Schwingungszustände entsprechen, welche den Charakter von Eigenschwingungen haben und — sofern die Atome Ladungen tragen — durch auffallende Licht- bzw. Wärmewellen zur Resonanz angeregt, Dispersions- und selektive Reflexionserscheinungen von der oben angeführten Art hervorrufen müssen.

Den Grad der Übereinstimmung der aus elastischen, thermischen und optischen Messungen berechneten Grenzschwingungszahlen wollen wir am Steinsalz zeigen. Aus den *Elastizitätsmoduln* und der *Dichte* berechnet man nach der *Born-Kärmänschen* Theorie die 4 Schwingungszahlen: 5,45, 4,02, 3,65, 2,84 Billionen pro Sekunde. In der Nähe der *ersten* dieser Zahlen, nämlich bei 6,38 und 5,55 Bill./sec, finden sich *zwei Gebiete auswählender Reflexion*, während dem Mittelwerte der letzten drei (3,50) die Schwingungszahl 3,45 Bill./sec naheliegt, die aus der *Dispersion* berechnet wird. Der Verlauf der Atomwärme läßt sich mit der mittleren Schwingungszahl 4,61 Bill./sec sehr gut darstellen.

C. Die Atomwärme der Gase.

Wie unter A erwähnt, ist für Gase die Differenz $C_p - C_v$, die Volumänderungsarbeit, wegen der starken Ausdehnung beträchtlich größer als bei Festkörpern. Sie ist jedoch leicht berechenbar, wenigstens im sog. idealen Gaszustand, wo die Gleichung (3a):

$$p V = R T \dots \dots \dots (3a)$$

die Beziehung zwischen Druck p , Molekularvolumen V und absoluter Temperatur T darstellt. Denn in diesem Zustande üben die Moleküle keine merklichen Anziehungskräfte aufeinander aus, und die Volumänderungsarbeit ist lediglich Arbeit gegen den äußeren Druck p , und zwar ist sie, wie leicht einzusehen, gleich dem Produkt $p \times$ Volumzuwachs. Wenn man nun T bei konstantem p um 1° C erhöht, so wächst nach obiger Gleichung V um $\frac{R}{p}$, das genannte Produkt ist

daher einfach gleich R , der Gaskonstanten; wir haben:

$$C_p - C_v = R^1).$$

Diese Gleichung wird durch die Erfahrung in der Tat sehr angenähert bestätigt²⁾. Wir wollen daher im folgenden wieder stets nur von der Größe C_p sprechen, worunter wir aber jetzt die Molekularwärme zu verstehen haben, also die spezifische Wärme von N Molekülen. Doch haben wir zu unterscheiden, ob das Molekül aus 1, 2, 3 usw. Atomen besteht, das Gas, wie man sagt, ein-, zwei-, dreiatomig ist.

Für die Molekular- (= Atom-) Wärme C_p der einatomigen Gase folgt aus der Gibbs-Boltzmannschen Theorie ein mit der Erfahrung vollkommen übereinstimmender Wert unter der Annahme, daß die Atomoleküle sich wie Massenpunkte mit nur 3 Freiheitsgraden verhalten. Denn für die mittlere kinetische Energie dieser 3 Freiheitsgrade der fortschreitenden Bewegung folgt aus den Betrachtungen auf S. 540—541 ff. (bes. Gl. 4) der Wert:

$$3f(T) = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

pro Molekül. Für N Moleküle also $\frac{3R}{2} T$, was

$C_v = \frac{3R}{2} = 3 \text{ cal}^\circ \text{ C}$ ergibt. In der Tat hat nun *M. Pier* am Argon, das gleich den anderen inerten Gasen einatomig ist, die Atomwärme in dem Temperaturbereich von 273—2620° abs. konstant gleich 2,98 cal/° C gefunden.

Von zweiatomigen Gasen haben wir bei mittleren Temperaturen zwei Gruppen zu unterscheiden. Die erste Gruppe, zu welcher Chlor, Brom, Jod gehören, hat eine Molekularwärme von $3R = 5,95 \text{ cal}^\circ \text{ C}$, also gerade doppelt so groß, wie bei einatomigen Gasen. Das ist aus dem Grunde befremdend, weil dieser Betrag, falls die beiden Atome eines Moleküls gegeneinander beweglich sind, von den 6 Freiheitsgraden der beiden Atome allein an Bewegungsenergie konsumiert wird; man sollte in diesem Falle aber doch auch noch einen Beitrag der potentiellen Energie erwarten, da die Atome mit Kräften aneinander gebunden sein müssen. Boltzmann hat angenommen, daß diese Atome gewisse Wirkungssphären haben, innerhalb deren sie sich in der Tat frei bewegen können, und daß wechselseitige Kräfte nur beim Austritt aus diesen Wirkungssphären auf sehr kurzen Strecken stattfinden. Sie würden sich also, solange sie beisammen sind, so verhalten, als wären sie mittels eines vollkommen biegsamen Bindfadens aneinander gekettet. Dies würde in der Tat den obigen Wert von C_p erklären. Angesichts der ziemlich

¹⁾ Unter C_p und C_v verstehen wir jetzt bei Gasen immer die Molekularwärmen. (Bekanntlich bestehen die Moleküle auch vieler elementarer Gase aus mehreren Atomen.)

²⁾ Die geringen Abweichungen sind unter dem Namen Joule-Thomson-Effekt bekannt und spielen eine Rolle bei der Gasverflüssigung.

komplizierten Verhältnisse bei hohen und tiefen Temperaturen, die wir sogleich kennen lernen werden und die heute noch keineswegs mit Sicherheit gedeutet sind, müssen wir jedoch diese Deutung Boltzmanns wohl noch zurückstellen.

Eine zweite Gruppe zweiatomiger Gase verhält sich bei mittleren Temperaturen so, als ob entweder 5 Freiheitsgrade nur Bewegungsenergie oder 3 Bewegungsenergie und einer beide Energieformen konsumieren würde. Sie haben nämlich eine Atomwärme von $\frac{5}{2} R$ oder 4,96 cal/° C. Hierher gehören die am besten bekannten Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff. Boltzmann hat dies dahin gedeutet, daß hier die beiden Atome starr miteinander verbunden sind, so daß Schwingungen der Atome gegeneinander überhaupt nicht stattfinden. Von den 6 Freiheitsgraden des starren Moleküls sollen ferner nur die drei der fortschreitenden Bewegung und zwei Drehungen um zwei Achsen, die unter sich und zur Symmetrieachse senkrecht stehen, an dem Energieaustausch teilnehmen. Eine Drehung um die Symmetrieachse soll entweder überhaupt nicht stattfinden oder durch die Zusammenstöße nicht geändert werden (ebenso wie beim einzelnen Atom die Drehungen weder im festen noch im gasförmigen Zustand einen Beitrag zur Atomwärme liefern). Den im zweiten Teil dieser Arbeit entwickelten Anschauungen folgend, werden wir geneigt sein, die „vollkommen starre“ Bindung Boltzmanns durch sehr starke Richtkräfte zu ersetzen, welche eine so hohe Schwingungszahl bewirken, daß der dieser Schwingung zukommende Energiebetrag [siehe oben S. 543, Gl. (11)] bei mittleren Temperaturen noch einen verschwindend kleinen Wert hat und keinen Beitrag zur Molekularwärme liefert. Wenn das richtig ist, so muß sich diese Schwingung bei genügend hohen Temperaturen geltend machen. Dies zeigte sich nun in der Tat. Die Molekularwärme des Wasserstoffs und des Stickstoffs, die bei Zimmertemperatur um 5 cal/° C beträgt, nimmt für den Wasserstoff bei 2550° auf 5,72, für Stickstoff bei 2500° auf 5,93 cal/° C zu. Der Verlauf läßt sich unter geeigneten Annahmen über die Schwingungszahl nach der Einsteinschen Theorie sehr gut darstellen.

Vielleicht von noch größerem Interesse ist das Verhalten des Wasserstoffes bei sehr tiefen Temperaturen, das Eucken untersucht hat. Fig. 5 zeigt zu den Temperaturen als Abszissen die Atomwärmen dieses Gases zwischen 35° und 300° abs. Temp. als Ordinaten aufgetragen. Augenscheinlich verschwindet der Einfluß der oben erwähnten Rotationen mit abnehmender Temperatur immer mehr und mehr, und unterhalb 50° abs. verhält sich der Wasserstoff thermisch wie

¹⁾ Für B. muß die Bindung wirklich vollkommen starr sein. bei beliebig hohen Richtkräften würde diese mögliche Schwingung noch ihren vollen Gleichgewichtswert RT konsumieren, erst bei „unendlich großer“ Richtkraft sprunghaft gar nichts mehr.

ein einatomiges Gas; es nehmen nur mehr die 3 Freiheitsgrade der fortschreitenden Bewegung merklich an der Wärmebewegung teil.

Dieses höchst auffällige Verhalten des Wasserstoffs läßt schlechterdings keine andere Deutung zu als die, daß wir im Sinne der unter *B* entwickelten Planck-Einsteinschen Theorie auch Drehungen als Schwingungen von bestimmter Schwingungszahl aufzufassen haben, wobei als Schwingungszahl jedenfalls die Zahl der Umdrehungen pro Sekunde anzusehen ist. Diese Auffassung ist nicht ganz so befremdend, wie sie im ersten Augenblick scheint. In der Tat würde ja ein rotierendes Molekül mit der Strahlung in Wechselwirkung treten, wenn z. B. seine beiden Atome entgegengesetzte elektrische Ladungen trügen. Wäre dies der Fall, so müßte sich der Planck-Einsteinsche Gleichgewichtswert für die Energie einstellen, weil es sonst mit der Strahlung nicht im Gleichgewicht sein könnte. Derselbe Wert muß sich dann aber auch bei der Wechselwirkung mit anderen Molekülen,

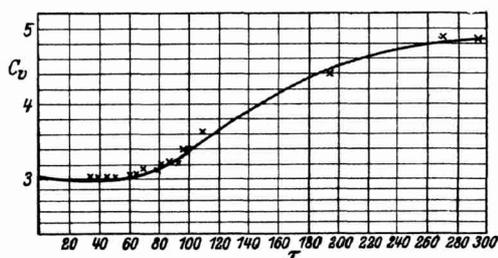


Fig. 5 (Wasserstoff).

wobei die Ladungen keine Rolle spielen, und folglich auch beim ungeladenen Molekül einstellen. Das Auffällige an der Sache ist nur, daß wir es hier nicht mit einem schwingenden Gebilde bestimmter Schwingungszahl zu tun haben, wie in allen früheren Fällen, sondern letztere, d. h. die Umlaufzahl, kann beliebige Werte annehmen.

Gerade dieser Umstand bietet nun auch bei der Durchführung dieses Gedankenganges einige Schwierigkeit. Wir können nämlich bei einer bestimmten Temperatur *T* den Gleichgewichtswert, der auf die 2 Freiheitsgrade der Drehung des Wasserstoffmoleküls entfällt, nach Gl. (7) und (8) erst berechnen, wenn wir die Umdrehungszahl ν kennen. Diese selbst aber wechselt mit dem Betrag der Rotationsenergie. Es entsteht dadurch für die Fortführung der Theorie eine gewisse Freiheit, und in der Tat sind von Planck, Nernst, Ehrenfest, Einstein und Stern verschiedene Wege betreten worden, die alle zu einer mehr oder weniger guten Aufklärung des in Fig. 5 dargestellten Verlaufes der Molwärme des Wasserstoffs führen.

Wir wollen auf diese Verhältnisse nicht näher eingehen, da sie noch keineswegs geklärt sind. Nur auf einen wichtigen Punkt sei noch hingewiesen.

Der neue Gesichtspunkt, von dem aus wir auch die Rotation als eine Art Schwingung auffassen, welche an Bewegungsenergie nicht den Boltzmannschen Wert $\frac{1}{2} \frac{R T}{N}$, sondern nur die Hälfte¹⁾

des Wertes (7) annimmt, dieser Gesichtspunkt, sage ich, liefert uns erst eine sichere Begründung für die bisher durchgehend festgehaltene Annahme, daß sich das einzelne Atom wie ein Massenpunkt verhält, d. h. nur 3 Freiheitsgrade hat wie dieser und keiner Drehungen fähig ist. Diese etwas gezwungene Annahme, die durch den tatsächlichen Wert der Atomwärme der festen Körper und einatomigen Gase unumgänglich notwendig gemacht wurde, läßt sich jetzt nach Ausdehnung der Planck-Einsteinschen Theorie auf die Rotationen dahin modifizieren, daß Drehungen nicht unmöglich, die Trägheitsmomente der Atome aber außerordentlich klein sind. Denn sei *J* das Trägheitsmoment, ν die Umdrehungszahl, also $2\pi\nu$ die Winkelgeschwindigkeit um eine Achse, so ist die kinetische Energie der Drehung bekanntlich $\frac{J(2\pi\nu)^2}{2}$.

Damit diese Energie einen bestimmten Betrag erreiche, muß ν um so größer sein, je kleiner *J* ist. Wir müssen uns nun *J* so klein denken, daß (bei allen zugänglichen Temperaturen) schon zur Erreichung kleiner Bruchteile des Gleichgewichtswertes der Energie $\frac{1}{2} \frac{R T}{N}$ sehr hohe Umdrehungszahlen ν erforderlich sind, und zwar so hohe ν , daß die Energie nicht weiter wachsen kann, weil einer so hochfrequenten Koordinate nach den Formeln (7) und (8) nur ein verschwindend kleiner Bruchteil des Gleichgewichtswertes $\frac{1}{2} \frac{R T}{N}$ entspricht. Dann ist erklärlich, daß diese Drehungen der einzelnen Atome, da sie an der Wärmebewegung nur so schwach teilnehmen, keinen Beitrag zur Atomwärme liefern, so daß es den Anschein hat, als würden sie überhaupt nicht existieren.

Ganz dasselbe gilt natürlich bezüglich der Drehung um die Symmetrieachse bei einem Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickstoffmolekül im Gaszustand. Auch hier sehen wir, daß diese Drehung nicht merklich an der Wärmebewegung teilnehmen kann, da sie keinen Beitrag zur Molekularwärme liefert. In der Tat ist nun das Trägheitsmoment bezüglich dieser Achse (der Verbindungslinie der beiden Atome) einfach gleich der Summe der Trägheitsmomente der Atome, also doppelt so groß wie diese. Bezüglich einer dazu senkrechten Achse muß es, wie wir sahen, größere Beträge haben, und das ist ganz plausibel, wenn der Abstand zwischen den Atomen viel größer ist als die Liniendimensionen des Raumes, auf welchen der größte Teil der Masse des einzelnen Atoms konzentriert ist.

Ganz dasselbe gilt natürlich bezüglich der Drehung um die Symmetrieachse bei einem Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickstoffmolekül im Gaszustand. Auch hier sehen wir, daß diese Drehung nicht merklich an der Wärmebewegung teilnehmen kann, da sie keinen Beitrag zur Molekularwärme liefert. In der Tat ist nun das Trägheitsmoment bezüglich dieser Achse (der Verbindungslinie der beiden Atome) einfach gleich der Summe der Trägheitsmomente der Atome, also doppelt so groß wie diese. Bezüglich einer dazu senkrechten Achse muß es, wie wir sahen, größere Beträge haben, und das ist ganz plausibel, wenn der Abstand zwischen den Atomen viel größer ist als die Liniendimensionen des Raumes, auf welchen der größte Teil der Masse des einzelnen Atoms konzentriert ist.

¹⁾ Die Hälfte, weil es eine potentielle Energie der Drehung offenbar nicht gibt.