

## 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\_0414

**LOG Titel:** III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

Natürlich wird man hierbei wünschen, von der Zustandsgleichung der einatomigen Stoffe als einfachstem Fall ausgehend (für Helium könnte aber nach Fussn. 517 bei ganz tiefen Temperaturen der Einfluss der Stossdauer Komplikationen bedingen), die komplizirteren Zustandsgleichungen aufzubauen.

Erst wenn derartiges vorliegt, scheint es, dass man an eine rationelle Anordnung der Stoffe bezüglich ihres Verhaltens zum Korrespondenzgesetz (vergl. Nr. 34d und Nr. 38) in Verbindung mit den Eigenschaften hinsichtlich Bau und Wirkung der Moleküle (vergl. Nr. 31) denken könnte.

### III. Kalorische Grundgleichungen für den fluiden Zustand.

#### a) Formelles.

53. Bestimmung sämtlicher kalorischen Grössen durch die thermische Zustandsgleichung und eine kalorische Grundgleichung. a) Um die Werte von  $S$ ,  $U$ ,  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ ,  $\mathfrak{F}_{pT}$  und irgend einer weiteren kalorischen Grösse mit Hilfe der Formeln der allgemeinen Thermodynamik, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16, angeben zu können, genügt, wenn man die *van der Waals'sche* Auffassung der Kontinuität längs einer Isotherme zu Grunde legt<sup>594</sup>), die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung einerseits und einer jener Funktionen  $S$ ,  $U$ ,  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ ,  $\mathfrak{F}_{pT}$  in einem Zustand für jede Temperatur, also entlang einer das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet durchlaufenden Linie in einem Zustandsdiagramm, z. B. auf der  $p, V, T$ -Fläche, andererseits. Der Einfachheit der Darstellung halber denken wir  $U$  entlang einer isometrischen Linie  $V = V_0$  gegeben. Für das ganze Fluidgebiet gilt dann ( $T_0$  ein bestimmter Wert von  $T$ ):

$$U_{TV_0} = U_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \gamma_{V_0} dT, \quad U = U_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV, \quad (91)$$

594) Wenn man diese Annahme nicht macht, so kompliziert sich die Sache. Es genügt aber dann, wenn man ausser der kalorischen Grundgleichung (Nr. 3) für eine das ganze Temperaturgebiet im homogenen stabilen Gebiet durchlaufende Linie, unabhängig von der thermischen Zustandsgleichung noch die Gleichung der beiden Zweige der Grenzlinie, oder die Energie für eine um den kritischen Punkt im homogenen stabilen Gebiet bis zu den in Betracht kommenden Temperaturen herumgehende Linie (bzw. für jede solche Temperatur den Energieunterschied von je einem Punkt des flüssigen und des gasförmigen Zustandes), kennt.

( $\gamma_{V_0}$  der Wert von  $\gamma_V$  für  $V_0$ , also eine reine Temperaturfunktion), welches Integral immer (bei unserer Annahme sogar auch für labile Zustände) ausgeführt werden kann.

Eine Vereinfachung gibt die nähere Bestimmung, dass das Volumen  $V_0$  in den *Avogadro'schen* Zustand gelegt wird.  $\gamma_{V_0}$  wird dann  $\gamma_{v_A}$ , dessen Wert aus Nr. 54a hervorgeht.

In ähnlicher Weise wird gefunden :

$$S_{TV_0} = S_{T_0V_0} + \int_{T_0}^T \frac{\gamma_{V_0}}{T} dT, \quad S = S_{TV_0} + \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (92)$$

und sind auch  $\mathfrak{F}_{VT}$ ,  $\mathfrak{F}_{Sp}$ ,  $\mathfrak{F}_{pT}$  für jeden Zustand zu berechnen (vergl. Nr. 58a).

b) Gleiche Werte der Entropie und der *Gibbs'schen* Fundamentalgrößen (Nr. 10) für verschiedene Zustände werden vereint durch die *Isenergen*,  $U$  (oder  $\mathfrak{F}_{SV}$ ) = konst., die *Isentropen*,  $S$  = konst., (auch *Adiabaten*, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8, genannt), die *Isodynamen*  $\mathfrak{F}_{VT}$  = konst.<sup>595</sup>, die *Isopotentialen*,  $\mathfrak{F}_{pT}$  = konst., und die *Isenthalpen*,  $\mathfrak{F}_{Sp}$  = konst.<sup>596</sup> 597).

Die durch diese Gleichungen dargestellten Linien finden bei der graphischen Behandlung verschiedener Prozesse Verwendung (vergl. Nr. 63, 64, 89, 90).

c) Für Gemische ist nach dem *Gibbs'schen* Satze<sup>598</sup>, dass für Gase im *Avogadro'schen* Zustand, die bei der Mischung in diesem Zustande keine Wärmewirkung zeigen,  $U$  und  $S$  sich additiv zusammensetzen aus den betreffenden Werten, die für die Komponenten gelten würden, wenn jede in der im Gemisch vorhandenen Quantität bei  $T_0$  in dem vom Gemisch eingenommenen Volumen allein anwesend wäre,

$$U_{T_0v_0A} = 0 \text{ unabhängig von } x, y \dots \quad (93)$$

und

$$S_{T_0v_0AM} = -R_M \{x \ln x + y \ln y + \dots\} \quad (94)$$

zu setzen (vergl. Nr. 1c), wobei  $U_{aT_0v_0A} = U_{bT_0v_0A} = 0$  und  $S_{aT_0v_0A} = S_{bT_0v_0A} = 0$  angenommen werden (vergl. Nr. 66b) und  $v_{0A}$  bedeutet,

595) *Isodynamen* werden auch wohl die Linien gleicher Energie genannt. Es dürfte zu empfehlen sein, diesen Namen für die Linien gleicher freier Energie zu reservieren.

596) *J. W. Gibbs* [a] p. 311. Der Name *Isenthalpe* wurde von *Kamerlingh Onnes* vorgeschlagen (vergl. Fussn. 670).

597) Für diese Linien auf der Energiefläche vergl. Nr. 63c.

598) *J. W. Gibbs* [c] p. 218. Vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22.

dass  $v_0$  im *Avogadro'schen* Zustande genommen wird. Es ist dementsprechend für dieselben in Gl. (91) und (92)  $\gamma_{v_0}$  für  $V_0$  im *Avogadro'schen* Zustand Nr. 54e zu entlehnen und Gl. (92) mit dem Beitrag Gl. (94) zu addiren.

54. Umrechnung verschiedener experimenteller Daten auf  $\gamma_v$  und  $\kappa$  im *Avogadro'schen* Zustand mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung. Darstellung von  $\gamma_V$  und  $\gamma_p$  mit Hilfe des  $S, T$ - und des  $S, \log T$ -Diagramms.  $\gamma_v$  für Gemische im *Avogadro'schen* Zustand. a) Die in den Formeln von Nr. 53 einzuführende Grösse  $\gamma_{vA}$  sowie den Wert von  $\kappa$  im *Avogadro'schen* Zustand,  $\kappa_A$ , findet man, wenn experimentelle Bestimmungen von  $\gamma_V^{(cal)}$ ,  $\gamma_p^{(cal)}$  oder  $\kappa$  <sup>599</sup>) vorliegen, mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung und

$$\gamma_p^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v_\Theta}\right)_T}$$

$$\gamma_{pA}^{(cal)} = \gamma_p^{(cal)} + \frac{J_\gamma T}{M} \int_{p_A}^p \left(\frac{\partial^2 v_\Theta}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (95)$$

$$\gamma_{vA}^{(cal)} = \gamma_v^{(cal)} - \frac{J_\gamma T}{M} \int_{v_A}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv_\Theta \quad 600),$$

mit welchen man auch verschiedene experimentelle Werte auf einander zurückführen kann.

---

599) Nur die *mittleren spezifischen Wärmen*  $\frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \gamma_v^{(cal)} dT = \gamma_v^{(cal)}$  und

$\frac{T_1 - T_2}{p}$  ebenso  $\gamma_p^{(cal)}$  und  $\kappa$  sind der experimentellen Bestimmung direkt zugänglich. Die spezifische Wärme wird bisweilen auch Wärmekapazität genannt (vergl. Fussn. 30).

600) Nach den Gl. (100), (93) und (92) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, unseren Bestimmungen über die Einheiten (Einh., besonders Einh. d.)  $J_\gamma = \left(\frac{1,01321}{0,999973} \times 10^6 \text{ } \Theta_M\right) J^{-1} = 542,2$ , welche wir die *Mayer'sche Zahl* nennen werden (vergl. Einh. a, Fussn. 23, und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2 mit  $J = 4,188 \times 10^7$  nach Fussn. 28).  $M(\kappa_A - 1)\gamma_{vA}^{(cal)} = \alpha_A J_\gamma$  [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (111)] gibt eine Kontrollbeziehung zwischen Gasdichte, Molekulargewicht und absoluter Temperatur einerseits und  $\gamma_{vA}$ ,  $\kappa_A$ ,  $J$  (spezifische Wärme des Wassers in absolutem Maass, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 2) andererseits.  $p_A$ , bzw.  $v_A$  in Gl. (95) bezeichnen irgend einen Druck, bzw. ein Volumen im *Avogadro'schen* Zustande.

Hat man die spezielle empirische Zustandsgleichung (Nr. 36) für den betrachteten Stoff, so lassen sich die Rechnungen alle genau ausführen (vergl. Fussn. 604). Die graphische Behandlung bekannter Isothermen <sup>601</sup>) leistet dasselbe, ist aber nicht so scharf als diese Rechnungen. Ist das spezielle Zustandspolynom noch nicht aufgestellt, so ermöglicht die mittlere reduzierte Zustandsgleichung (Nr. 36) die ange-näherten Rechnungen bei normalen Stoffen <sup>602</sup>).

b) Die Rechnungen vereinfachen sich sehr, wenn die Dichten so klein sind, dass von der empirischen Zustandsgleichung nach Nr. 36 nur noch das zweite und dritte Glied mitgenommen zu werden brauchen. Dieselben decken sich dann mit den für Gase von nahezu normaler Dichte aufgestellten Rechnungen von *Leduc* <sup>603</sup>). Im Falle von Gasen von nahezu normaler Dichte werden die Korrekturen so klein <sup>604</sup>), dass dieselben nicht grösser als die Unsicherheiten in der Bestimmung von  $\gamma_{vA}$  sind <sup>605</sup>), sodass man annähernd einfach  $\gamma_{vA} = \gamma_{v(p=1)}$ ,  $\gamma_{pA} = \gamma_{p(p=1)}$  setzen darf.

c) Über die Abweichung des Wertes von  $\gamma_v - \gamma_{vA}$  vom Wert Null, der z. B. nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  zu erwarten wäre, haben wir schon Nr. 42 gehandelt.

Ein Bild von den Änderungen von  $\gamma_p$  <sup>606</sup>) nach den in *a* ge-

601) *Joule* und *Thomson*, London Phil. Trans. 144 (1854), p. 321. *M. Margules*, Über die spezifische Wärme komprimierter Kohlensäure, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 97 (1888), p. 1385, wendet die *Andrews'schen* Isothermen an. *Amagat*, Paris C. R. 121 (1895), p. 863; 122 (1896), p. 66, 120; 130 (1900), p. 1443, seine eigene Beobachtungen *Witkowski*, Fussn. 607, ebenso. *M. Reinganum* [f] p. 1016, die *Young'schen* Isothermen von Isopentan. *A. Wigand*, Marburg Sitz.-Ber. Febr. 1907, prüfte direkt Gl. (93) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, an den Messungen von *Lussana* (Fussn. 621).

602) Um  $\gamma_{vA}$ ,  $\gamma_{pA}$  oder  $\kappa_A$  zu berechnen, wenn die Beobachtungen von  $\gamma_v$ ,  $\gamma_p$  und  $\kappa$  nach  $\frac{1}{v}$  oder  $p$  entwickelt gegeben sind, braucht man nur auf  $\frac{1}{v} = 0$  oder  $p = 0$  zu extrapolieren (vergl. Fussn. 621 und 625).

603) *A. Leduc* [b] pp. 27—46, vergl. Nr. 44b. Weiter Paris C. R. 153 (1911), p. 51.

604) Dieselben finden sich angegeben bei *Leduc*, vergl. Fussn. 603. Siehe auch *Kamerlingh Onnes* und *Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 21. Für  $\text{CO}_2$  bei 0° C und 1 Atm weicht  $\gamma_p - \gamma_v$  nach Gl. (37) + 3,6% von dem Wert im *Avogadro'schen* Zustand ab.

605) Vergl. auch *S. R. Cook*, Phys. Rev. 22 (1906), p. 115.

606) Die Kenntnis derselben ist wichtig für die Behandlung des adiabatisch isenthalpischen Prozesses (Nr. 90). *M. Planck* [a] p. 131, leitet umgekehrt aus letzterem eine Differentialgleichung für  $\gamma_p$  ab.

gegebenen Formeln gibt unter der Voraussetzung von  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  (Nr. 55) Fig. 19 607) 608) 609).

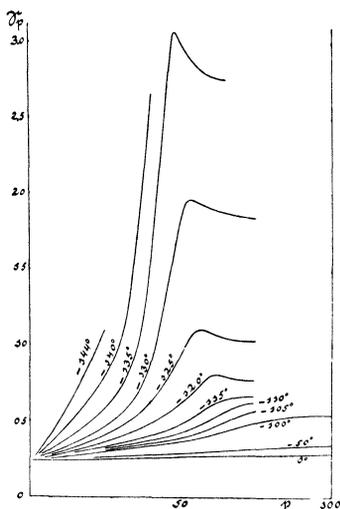


Fig. 19.

d) Zur Darstellung der Änderungen von  $\gamma_V$  und  $\gamma_p$  bei verschiedenen Dichten mit der Temperatur ist das  $S, T$ - oder das  $S, \log T$ -Diagramm am besten geeignet <sup>610</sup>). In Fig. 20 werden die Isopyknen im  $S, T$ -Diagramm zu beiden Seiten der Grenzlinie für Stoffe mit  $\kappa_A = 1,41$  gegeben <sup>611</sup>) <sup>612</sup>). Für den Avogadro'schen Zustand bei  $\gamma_{vA} = \text{konst.}$  (Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 22) werden dieselben logarithmische Kurven. Im  $S, \log T$ -Diagramm werden die spezifischen Wärmen höchst einfach durch die Tangente des Neigungswinkels der Linie  $p = \text{konst.}$  <sup>612</sup>) für  $\gamma_p$  und der

607) A. Witkowski, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. 1895, p. 290, für Luft entlehnt. Vergl. die Messungen von P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 551, 27 (1908), p. 311 und von K. Scheel und W. Heuse, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1074. Die Isobaren im  $\gamma_p, T$ -Diagramm für Stickstoffdampf zeichnet R. Plank, Physik. ZS. 11 (1910), p. 633; für Wasserdampf: O. Knoblauch und M. Jakob, Mitt. ü. Forschungsarb. Heft 35 und 36 (1906), p. 109, O. Knoblauch und Hilde Mollier, München Sitz.-Ber. 1910, p. 3, ZS. d. Ver. d. Ing. 1911, p. 665, vergl. dazu H. Levy, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 926

608) Für eine Isotherme im  $\gamma_v, v$ -Diagramm nach Gl. (95) siehe die Berechnung von M. Reinganum [f] p. 1016 (vergl. Fussn. 487). Für  $\kappa$  als Funktion von  $T$  und  $p$  für  $\text{CO}_2$ : A. G. Worthing, Fussn. 637.

609) Berechnungen nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$  geben van der Waals [a] p. 127, 131, [d] p. 53, Boltzmann [b] p. 53, W. P. Boynton, Phys. Rev. 12 (1901), p. 353, J. P. Dalton. Phil. Mag. (6) 13 (1907), p. 525, P. P. Koch, München Akad. Abh. [2] 23 (1907), p. 379, mit  $b = f(v)$  van der Waals [d] p. 60. Vergl. weiter Boltzmann [b] p. 171.

610) Die Vorteile des  $S, T$ - und des  $S, \log T$ -Diagramms sind von Gibbs [a] auseinandergesetzt. (Vergl. auch Nr. 6b, Fussn. 77 und Nr. 59a).

611) Nach der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung (6) mit konstanten  $a_w, b_w, R_w$ . Die gestrichelte Linie in Fig. 21 gibt schematisch und extrapoliert die experimentelle.

612) Die Isobaren in der Nähe des kritischen Zustandes sind ausführlicher Enc. V 5, Art. Schröter, Nr. 7 abgebildet nach Mollier, ZS. f. Kälteindustrie 3 (1896), p. 65, der die Clausius'sche Zustandsgleichung (81) mit  $\theta_c = \text{konst.}$  und für  $\beta_c$  eine Volumfunktion zu Grunde legte. Eine genauere Darstellung werden

Linie  $V = \text{konst.}$  für  $\gamma_V$  mit der  $\log T$ -Achse gegeben <sup>613</sup>) [Fig. 21, Isopyknen für Stoffe mit  $\kappa_A = 1,41$  oder  $\gamma_{vAM}^{(cal)} = 4,84$  <sup>614</sup>)].

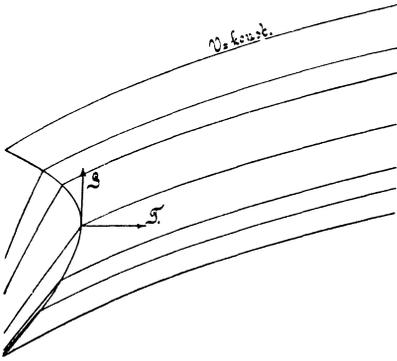


Fig. 20.

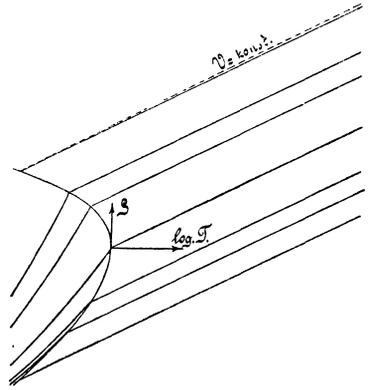


Fig. 21.

e) Für vollkommene Gase wäre nach Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22 die spezifische Wärme eines Gemisches, in dem keine chemischen Wirkungen auftreten, linear durch die Molekularwärmen der Komponenten und die molekularen Gehalte gegeben <sup>614</sup>). Inzwischen ist es aber als möglich zu betrachten, dass die bei den Zusammenstößen zur Geltung kommenden Struktureigenschaften (wie die Zusammendrückbarkeit und Zerlegbarkeit, Nr. 43, 55, 56) des Moleküls, die den Wert und die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_v$  beeinflussen (und die z. B. bei  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  einen von dem der andren zweiatomigen Gasen abweichenden Wert des  $\kappa_A$  hervorrufen) bei den im *Avogadro*'schen Zustand immerhin noch das Momentoidengleichgewicht (vergl. Nr. 57a) für die fortschreitende und im Allgemeinen auch für die drehende Bewegung realisirenden Zusammenstößen (vergl. Fussn. 417) mit den Molekülen der andren Komponente (wie z. B.  $\text{H}_2$ ) in anderer Weise zur Wirkung kommen als bei den Zusammenstößen mit den eigenen Molekülen. Es wäre dann im *Avogadro*'schen Zustande der Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Zusammensetzung weniger einfach. Das Experiment muss hier entscheiden. Die Messungen von *Kapp* <sup>615</sup>) an Gemischen von

---

Rechnungen nach der speziellen empirischen Zustandsgleichung (vergl. Fussn. 646) ergeben.

<sup>613</sup>) Im  $S, T$ -Diagramm wird  $\gamma$  durch die Subtangente dargestellt, Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 8.

<sup>614</sup>) Vergl. *F. Richarz*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 639.

<sup>615</sup>) *J. Kapp*. Diss. Marburg 1907.

## 55. Experimentelle Ergebnisse über $\gamma_{vA}$ für schwer zerlegbare Moleküle. 807

$\text{CO}_2$  mit  $\text{O}_2$  oder mit A haben Abweichungen von einer linearen Beziehung von  $\gamma_{vAM}$  zu den molekularen Gehalten nicht ergeben. So lange abweichende Ergebnisse nicht vorliegen, werden wir daher (vergl. Nr. 1c, 53c und 66b):

$$\gamma_{vAMxy..} = \{M_a x + M_b y + \dots\} \gamma_{vAxy..} = M_a x \gamma_{vAa} + M_b y \gamma_{vAb} + \dots \quad (96)$$

annehmen (vergl. auch Fussn. 623).

### b) Experimentelles <sup>616)</sup>.

55. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{vA}$  für schwer zerlegbare Moleküle. a) Schon ihre Bedeutung für die Aufstellung der kalorischen Grundgleichung behufs der Ableitung der Entropie und der *Gibbs'schen* Fundamentalgrößen (Nr. 53, vergl. Nr. 58) erfordert eine Betrachtung der experimentellen Resultate über die Werte und die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{vA}$ , bezw.  $\gamma_{pA}$  oder  $\kappa_A$ , welche letztere durch Gl. (111) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, sogleich auf  $\gamma_{vA}$  schliessen lassen. Um so mehr ist diese erwünscht wegen der wichtigen, schon in Nr. 5 und Nr. 43b angedeuteten Beziehungen zwischen der kalorischen und der thermischen Zustandsgleichung, welche der über Struktur und innere Bewegungen der Moleküle (vergl. auch Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 28) durch die spezifische Wärme zu erhaltende Aufklärung eine grosse Bedeutung auch für die thermische Zustandsgleichung geben. In letzter Zeit ist das Studium dieser Fragen durch *Einstein* in eine neue Bahn gelenkt und ist die Bestimmung der Schwingungszahlen, welche nach dieser Theorie die Moleküle charakterisiren, besonders von *Nernst* und seinen Mitarbeitern zur Hand genommen. Vergl. weiter Nr. 57.

b) Für einatomige Stoffe wurde die Erwartung bestätigt, dass  $\gamma_{vA}$ ,  $\gamma_{pA}$  und  $\kappa_A$  von der Temperatur unabhängig oder jedenfalls mit ihr äusserst wenig veränderlich sind <sup>617)</sup>. Entsprechend der Vorstellung, dass die zugeführte Wärme ganz in die lebendige Kraft der Fortbewegung der Moleküle

---

616) Für das wenige Experimentelle über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Gemischen vom molekularen Gehalt vergl. Nr. 54e.

617) Für  $\kappa_A$  von Argon zwischen 0° und 100° C bestätigt von *O. Niemeyer*, Diss. Halle 1902. Später für  $\gamma_{vA}$  bis 2300° C von *M. Pier*, ZS. f. Elektrochemie 15 (1909), p. 536. Für Quecksilber vergl. *A. Kundt* und *E. Warburg*, Ann. Phys. Chem. 157 (1876), p. 353.

umgesetzt wird, ergab sich weiter für diese Stoffe  $\frac{3}{2} p v_A = \gamma_{vA} T$ , also (vergl. Fussn. 600 und 21) die *Molekularwärme bei konstantem Volumen im Avogadro'schen Zustande*

$$\gamma_{vAM}^{(\text{cal})} = \frac{3}{2} R_M^{(\text{cal})} = \frac{3}{2} \alpha_A J_\gamma = 2,979. \quad (618) \quad (97)$$

c)  $\alpha$ . Gehen wir zu den schwer zerlegbaren zweiatomigen Molekülen über, so hat *Regnault* <sup>619</sup>) bei  $\gamma_p (p=1)$  (Nr. 54b) zwischen 0° und 200° C für H<sub>2</sub> keine Änderung mit der Temperatur bemerken können. Dem entspricht, dass *Holborn* und *Henning* <sup>620</sup>) dieselbe bei N<sub>2</sub> bis 1400° C nur sehr gering finden, nämlich  $\gamma_p^{0-t} = \gamma_{p,0^\circ\text{C}} (1 + 0,00008 t)$ .

Auch aus den Versuchen von *Lussana* <sup>621</sup>) von 0° bis 170° C und zwischen 30 und 150 Atm würde für Luft nur eine Zunahme mit 1,3% pro 100 Grad folgen. Weiter ist hiermit in Übereinstimmung, dass *Kundt* <sup>622</sup>) und *Wüllner* <sup>623</sup>) keine Änderung von  $\kappa$  bei Luft feststellen konnten. Dass diese Änderung auch bei tiefen Temperaturen gering bleibt, kann aus den Beobachtungen von *Witkowski* <sup>624</sup>) über  $\gamma_p$  von

618) Weiter, vergl. Fussn. 173 und 174, ist für einatomige Stoffe  $\gamma_{vAM} = \frac{3}{2} Nk_p$ . Für den Zahlenwert von  $R_M^{(\text{cal})}$  vergl. Fussn. 23.

619) *V. Regnault*. *Mém. de l'Ac. d. Sc. de l'Inst.* 26 (1862), p. 1.

620) *L. Holborn* und *F. Henning*. *Ann. d. Phys.* (4) 23 (1907), p. 809. *L. Holborn* und *L. Austin*, *Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst.* 4 (1905), p. 133, hatten für N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (und Luft)  $\gamma_p^{0-t} = \gamma_{p,0^\circ\text{C}} (1 + 0,00004 t)$  gefunden. Die Genauigkeit der Messungen lässt aber nicht zu, auf eine Abweichung von linearer Temperaturabhängigkeit bei N<sub>2</sub> mit Sicherheit zu schliessen (vergl. Nr. 56a).

621) *S. Lussana*. *Nuovo Cimento* (3) 36 (1894), p. 5, 70, 130, (4) 1 (1895), p. 327, (4) 3 (1896), p. 92, (4) 6 (1897), p. 81, (4) 7 (1898), p. 365, *Atti del R. Inst. Veneto* (7) 8 (1897), p. 1018, vergl. auch *Nuovo Cimento* (5) 16 (1908), p. 456. Derselbe gibt  $\gamma_p$  nach  $p-1$  entwickelt. Es wären die Koeffizienten mittels Gl. (95) in Nr. 54a und der speziellen empirischen Zustandsgleichung zu kontrollieren.

622) *A. Kundt*. *Ann. Phys. Chem.* 135 (1868), p. 527.

623) *A. Wüllner*. *Lehrbuch der Experimentalphysik* III, 4te Aufl., Leipzig 1885, p. 523 [verbessert nach *Strecker*, *Ann. Phys. Chem.* 13 (1881), p. 28]. Luft gehört zu den Gemischen, vergl. für diese Nr. 54e. Die von *E. H. Stevens*, *Ann. d. Phys.* (4) 7 (1902), p. 285, in  $\kappa$  für Luft gefundene grosse Abnahme bei 950° C ist von *A. Kalähne*, *Ann. d. Phys.* (4) 11 (1903), p. 225, nicht bestätigt worden; *O. Buckendahl*, *Diss. Heidelberg* 1906, fand ebenfalls bis 1000° C eine kleinere Abnahme (0,56 %), vergl. auch *H. Fürstenau*, Fussn. 636.

624) *A. Witkowski*. *Cracovie Bull. Acad. d. Sc.* März 1895, p. 290. Vergl. auch die neueren Ergebnisse von *Scheel* und *Heuse*, Fussn. 607.

## 55. Experimentelle Ergebnisse über $\gamma_{vA}$ für schwer zerlegbare Moleküle. 809

Luft und von *Valentiner*<sup>625)</sup> über  $\kappa$  von Stickstoff<sup>626)</sup> geschlossen werden.

Alle diese Bestimmungen ergeben Werte für  $\gamma_{vAM}$ , die nur wenig abweichen von  $\frac{5}{2} \alpha_A J_\gamma = 4,962$ . Für  $H_2$  bei niedrigen Temperaturen siehe  $\gamma$ .

$\beta$ . Die sehr hohen Temperaturen, welche bei der indirekten Bestimmung<sup>627)</sup> von  $\gamma_v$  durch Entzündung von Gasgemischen im geschlossenen Gefäß und Messung des bei der Explosion auftretenden Druckes erreicht werden, haben vorläufig noch wenig Bedeutung für die Zustandsgleichung<sup>628)</sup>. Doch ist es wichtig, dass die Explosionsversuche nur eine kleine, regelmässige Änderung von  $\gamma_{vA}$  und  $\kappa_A$  ergeben. *M. Berthelot*<sup>627)</sup> schloss aus denselben zuerst darauf, dass  $\gamma_v$  sich mit der Temperatur ändert, *Mallard* und *le Chatelier*<sup>629)</sup> fanden dann für

---

625) *S. Valentiner*, Münch. Ber. 33 (1903), p. 691, Ann. d. Phys. (4) 15 (1904), p. 74. Die Resultate sind nach  $p$  entwickelt. Für höhere Temperaturen vergl. ZS. f. Instrumentenk. 26 (1906), p. 114.

626) Für Luft vergl. auch *S. R. Cook*, Phys. Rev. 23 (1906), p. 212 und *P. P. Koch*, Fussn. 607.

627) *R. Bunsen*, Ann. Phys. Chem. 131 (1867), p. 161, wandte dieses Verfahren unter der Voraussetzung  $d\gamma_v/dT = 0$  zuerst an, um den Dissoziationsgrad der Verbrennungsprodukte bei der Verbrennungstemperatur zu bestimmen. *M. Berthelot*, Ann. Sc. de l'éc. norm. sup. (2) 6 (1877), supplément p. 94, berichtigte die Interpretation der Versuche. Die Änderung von  $\gamma_v$  mit  $T$  wurde vorhergesagt von *P. de Heen*, Mém. cour. Acad. R. des Sc. etc. Belgique 36 (1884), p. 1. Vergl. Fussn. 629.

628) *J. H. Jeans*, The Dynamical Theory of Gases, Cambridge 1904, bringt die Änderung von  $\gamma_v$  mit  $T$  bei Glüh Temperatur in Verbindung mit der Ausstrahlung, vergl. *Boltzmann* [b] p. 131 und weiter Nr. 57d. *H. Nagaoka*, Tokyo Proc. Math.-Phys. Soc. 2 (1905), p. 338, bemerkt, dass die vermehrten inneren Bewegungen im Molekül sich auch in einer Änderung des Brechungsindex mit  $T$  äussern.

629) *E. Mallard* und *H. le Chatelier*. Paris C. R. 93 (1881), p. 962, 1014, ausführlich Ann. des Mines (8) 4 (1883), p. 274. Ihre Resultate setzen voraus, dass  $CO_2$  und  $H_2O$  unterhalb  $1800^\circ C$  nicht dissoziiert sind, wie sie aus der Abkühlungskurve schlossen, und was im wesentlichen von den Dissoziationsbestimmungen von *W. Nernst* und *H. v. Wartenberg*, Gött. Nachr. 1905, p. 35 ( $H_2O$ ), 64 ( $CO_2$ ), *H. v. Wartenberg*, Verh. d. D. phys. Ges. 8 (1906), p. 97 ( $H_2O$ ), *L. Löwenstein*, ZS. physik. Chem. 54 (1906), p. 707 ( $CO_2$ ), 715 ( $H_2O$ ), vergl. auch *F. Emich*, Monatshefte für Chemie 26 (1905), p. 505, 1011 (zitirt nach Chem. Centralbl. 1905 II, p. 314, 1238), bestätigt wurde. Die obige Formel wird gegeben in Séances de la Soc. Franç. de Phys. 1888, p. 308. *Vieille*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1218, 1358, und *M. Berthelot* und *Vieille*, Paris C. R. 98 (1884), p. 773, 852, fanden bei den noch höheren, durch Verbrennung mit Cyngas erreichbaren Temperaturen ( $3000^\circ$  bis  $4000^\circ$ ) die Dissoziation immer noch relativ klein, die Zunahme von  $\gamma_v$  noch stärker. Dem entgegen *Clerk*, J. Soc. of Chem. Industr. 5 (1886), p. 11, *E. Meyer*, Physik. ZS. 1 (1899),

$$\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2 \quad \gamma_{vAM}^{0-t(\text{cal})} = 4,8 + 0,0006 t, \text{ welches Resultat von } \textit{Langen}^{630)}$$

bestätigt wurde.

Auch die Bestimmungen von *Nernst* und seinen Mitarbeitern nach der Explosionsmethode haben die kleine regelmässige Veränderung von  $\gamma_{vA}$  mit der Temperatur für die schwer zerlegbaren Gase hervorgehen lassen: nach *Pier*<sup>631)</sup> ist in naher Übereinstimmung mit dem von *Holborn* und *Henning* für  $\text{N}_2$  gefundenen Resultat

$$\text{für } \text{N}_2, \text{O}_2 \quad \gamma_{vAM}^{0-t(\text{cal})} = 4,9 + 0,00045 t,$$

$$\text{für } \text{H}_2 \quad \gamma_{vAM}^{0-t(\text{cal})} = 4,7 + 0,00045 t,$$

dementsprechend

$$\begin{aligned} \text{für } \text{N}_2, \text{O}_2 \quad \gamma_{vAM}^{(\text{cal})} &= 4,9 + 0,0009 t, \\ \text{für } \text{H}_2 \quad \gamma_{vAM}^{(\text{cal})} &= 4,7 + 0,0009 t. \end{aligned} \tag{98}$$

Dem Wert für  $0^\circ \text{C}$  entsprechen nach Nr. 57a ziemlich genau 5 Freiheitsgrade.

$\gamma$ . Auffallend ist in Gl. (98), dass der Wert von  $\gamma_{vAM}^{(\text{cal})}$  bei  $0^\circ \text{C}$  etwas unter  $\frac{5}{2} R_M^{(\text{cal})} = 4,96$  bleibt. Bei  $\text{H}_2$  ist dies besonders der Fall. Dies hat die Frage<sup>643)</sup> nahegelegt, ob der  $\text{H}_2$  bei dem Siedepunkt desselben vielleicht schon deutlich in der Richtung der einatomigen

p. 146 und *A. Fliegner*, Vierteljahrschr. d. Naturf. Ges. Zürich 44 (1899), p. 192, 45 (1900), p. 137, letztere mit Rücksicht auf die Theorie der Gasmotoren, für welche die ganze Frage (vergl. Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 18) von grosser Bedeutung ist. Die von *Berthelot* aufgefundenene, besonders von *H. B. Dixon*, London Phil. Trans. A 200 (1903), p. 315 studierte, *Explosionswelle*, sowie die von *H. Finkh* und *W. Nernst*, ZS. anorg. Chem. 45 (1905), p. 116 und 126, studierte *Stabilität endothermer Verbindungen bei hoher Temperatur* [vergl. auch *W. Nernst*, Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess in Gasmotoren, Berlin 1905 (aus ZS. d. Ver. d. Ing.), für das Nachbrennen vergl. *D. Clerk*, London Proc. Roy. Soc. (A) 77 (1906), p. 500] bilden Komplikationen, welche den Schluss auf  $\gamma_v$  aus diesen indirekten Bestimmungen erschweren.

630) *A. Langen*. ZS. d. Ver. d. Ing. 47 (1903), p. 622. Hier auch eine ausführliche Litteraturübersicht. Von besonderer Wichtigkeit ist, dass *Langen* die sehr brisanten Gemische, vergl. Schluss von Fussn. 629, bei der Ableitung von  $\gamma_v$  ausser Betracht liess.

631) *M. Pier*, Fussn. 617 und ZS. f. Elektrochemie 16 (1910), p. 897.

## 56. Experimentelle Ergebnisse über $\gamma_{vA}$ für leichter zerlegbare Moleküle. 811

Gase abweicht. Wird dieses gefunden, dann wäre dies ein Grund um mit *Nernst* die *Einstein'sche* Theorie auch auf die Rotationsbewegungen anzuwenden (vergl. Nr. 57f).

*Le Chatelier* <sup>640</sup>) (vergl. Nr. 56b) extrapoliert die Formel von *Mallard* und *le Chatelier* (vergl.  $\beta$ ) bis  $T = 0$  und findet dann für diese Gase die Molekularwärme bei konstantem Druck dem *Dulong* und *Petit'schen* Gesetz etwa entsprechend  $\gamma_{pAM}^{(cal)} = 6,8$ . Es ist aber sehr die Frage, ob man nach  $0^\circ\text{K}$  extrapolieren darf. Der Vorstellung der *Einstein'schen* Vibratoren (Nr. 57f) nach ist die Extrapolation nur erlaubt für Temperaturen, die sich  $0^\circ\text{K}$  nicht sehr nähern.

d) Den elementaren Gasen  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  schliessen sich <sup>632</sup>) (auch was die nach *le Chatelier* ( $c$   $\gamma$ ) auf  $T = 0$  extrapolierte Molekularwärme, über die wir in Nr. 56b näher handeln, betrifft)  $\text{CO}$  und  $\text{HCl}$  an. Siehe für  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  Nr. 56c.

56. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{vA}$  für leichter zerlegbare Moleküle. a)  $\alpha$ . Für  $\text{CO}_2$  ist ein Anstieg von  $\gamma_p$  mit der Temperatur von  $0^\circ$  bis  $200^\circ\text{C}$  schon von *Regnault* <sup>619</sup>) bemerkt, diese wurde bestätigt von *E. Wiedemann* <sup>633</sup>), der ebenfalls einen deutlichen Anstieg von  $\gamma_p$  bei  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3$  und verschiedenen Dämpfen fand. *Holborn* und *Henning* <sup>620</sup>) leiten aus den *Holborn-* und *Austin'schen* <sup>620</sup>) Messungen, die bis  $800^\circ\text{C}$ , und den ihrigen, die bis  $1400^\circ\text{C}$  fortgesetzt waren, für  $\text{CO}_2$ , in guter Übereinstimmung mit dem *Wiedemann'schen* Resultat,

$$\begin{aligned} 0^\circ-t \text{ (cal)} \\ \gamma_p &= 0,2010 + 0,0000742 t - 0,0718 t^2 \text{ ab,} \end{aligned}$$

was  $\gamma_{vAM}^{(cal)} = 6,86 + 6,53 \cdot 10^{-3} t - 2,37 \cdot 10^{-6} t^2$  entspricht. (99)

Über  $\gamma_v$  bei grossen Dichten zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ\text{C}$  liegen Ver-

632) *E. Mallard* und *H. le Chatelier*, *Fussn.* 629, *M. Pier*, *Fussn.* 631, *W. Nernst*, *ZS. f. Elektrochemie* 17 (1911), p. 265.

633) *E. Wiedemann*. *Ann. Phys. Chem.* 157 (1876), p. 1; 2 (1877), p. 195. Aus seinen Versuchen schloss *Wiedemann* schon, dass die beobachtete Änderung von  $\gamma_p$  nicht Abweichungen vom *Boyle-Charles'schen* Gesetze zugeschrieben werden konnten [dass die Korrekturen dafür klein sind vergl. Nr. 54b, vergl. auch *E. Natanson*, *Ann. Phys. Chem.* 31 (1887), p. 522]. Weiteres Material sowie Litteratur über Gase und Dämpfe *Landolt-Börnstein's* *Phys. Chem. Tabelle*.

suche <sup>634</sup>) von *Joly* (vergl. Nr. 42) vor. Dieselben erlauben zwar das Zeichen von  $d\gamma_{vA}/dT$  abzuleiten, nicht aber dessen Wert festzustellen <sup>635</sup>). Eine numerische Bestätigung des *Holborn* und *Henning*'schen Resultats durch direkten Versuch gibt aber die von *Wüllner* <sup>623</sup>) gefundene Änderung von  $\kappa_{0^\circ C} = 1,3113$  zu  $\kappa_{100^\circ C} = 1,2843$  bei  $CO_2$  <sup>636</sup>) <sup>637</sup>).

$\beta$ . Gewissermassen befriedigend ist auch die Übereinstimmung mit den indirekten Bestimmungen durch Explosionsversuche von *Langen* <sup>630</sup>), welche, ebenso wie die von *le Chatelier* und *Mallard* <sup>629</sup>) und von *Berthelot* und *Vieille* <sup>629</sup>) in das Dissoziationsgebiet hineinreichend, eine anfangs ebenfalls noch nahezu lineare Änderung von  $\gamma_{vA}$  mit der Temperatur bei den zusammengesetzten Gasen [ $CO_2$  und  $H_2O$  <sup>638</sup>)], die aber bei diesen viel stärker ist als bei den zweiatomigen ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ), ergeben.

In jüngster Zeit fanden diese Ergebnisse eine Bestätigung durch die von *Nernst* und seinen Mitarbeitern <sup>639</sup>) ausgeführten Messungen; *Pier* <sup>631</sup>) fand aus Explosionsversuchen

für  $CO_2$  und  $SO_2$  bis  $2000^\circ C$ :

$$\gamma_{vAM}^{(cal)} = 6,800 + 6,6 \cdot 10^{-3} t - 2,85 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,4 \cdot 10^{-9} t^3,$$

für  $H_2O$  bis  $2350^\circ C$ :

$$\gamma_{vAM}^{(cal)} = 6,065 + 1,0 \cdot 10^{-3} t + 0,8 \cdot 10^{-9} t^3. \quad (100)$$

<sup>634</sup>) Bei den Versuchen von *H. B. Dixon* und *F. W. Rixon* über  $CO_2$  (bis  $400^\circ C$ ), *Manchester Mem. and Proc. of the Litt. and Phil. Soc.* 45 (1900), p. II, fehlt leider die Angabe des Druckes.

<sup>635</sup>) Die Versuche von *Lussana* <sup>621</sup>), die auf die Abhängigkeit von  $\gamma_p$  von  $p$  gerichtet waren, geben für die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{pA}$  keine sicheren Resultate.

<sup>636</sup>) Eine fast gleiche Abnahme fand *Valentiner*, *ZS. f. Instrumentenk.* 26 (1906), p. 114. Dagegen fand *Buckendahl* <sup>622</sup>) eine viel kleinere Abnahme (0,54 % zwischen  $0^\circ$  und  $1000^\circ C$ ), *R. Fürstenau*, *Ann. d. Phys.* (4) 27 (1908), p. 735 dagegen wieder 3,5 % zwischen  $0^\circ$  und  $500^\circ C$ .

<sup>637</sup>) Extrapolation auf den *Avogadro*'schen Zustand der von *A. G. Worthing*, *Phys. Rev.* 32 (1911), p. 243, bei 10—60 Atm bestimmten Werte von  $\kappa$  für  $CO_2$  (vergl. *Fussn.* 368 und Nr. 89a) geben ebenfalls eine Bestätigung.

<sup>638</sup>) Für  $H_2O$  vergl. *O. Knoblauch* und *M. Jakob*, *München Sitz.-Ber.* 1905, p. 441, vergl. auch *Fussn.* 607, *L. Holborn* und *F. Henning*, *Fussn.* 620, *O. Knoblauch* und *Hilde Mollier*, *Fussn.* 607 und *Pier*, weiter im Text. Vergl. auch *W. Nernst*, *Verh. d. D. physik. Ges.* 12 (1910), p. 565. Für Berechnung unter Heranziehung der thermischen Zustandsgleichung (vergl. Nr. 54b) von  $\kappa$  aus Verdampfungswärmen, spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und Dampfdrucken vergl. *A. Leduc*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 51. Für die Ableitung von spezifischen Wärmen aus Drosselversuchen vergl. *Fussn.* 1103.

<sup>639</sup>) Vergl. auch die Messungen von  $\gamma_{pA}$  und  $\kappa_A$  an verschiedenen Gasen und Dämpfen von *R. Thibaut*, *Ann. d. Phys.* (4) 35 (1911), p. 347.

Es geht also nach  $\alpha$  und  $\beta$  die Molekularwärme von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen deutlich über  $3R_M^{(\text{cal})} = 5,96$  hinaus, sodass (vergl. Nr. 57) ausser für die der fortschreitenden und dreien Rotationsbewegungen entsprechenden Momentoide noch Energie für innere Bewegungen verfügbar ist. Und dies wird um so deutlicher, je leichter zerlegbar die Verbindung ist (vergl. die Diskussion der Ergebnisse für  $\text{CO}_2$  durch *Bjerrum* Fussn. 651).

b) Über den Wert, den  $\gamma_{vAM}$  bei sehr tiefen Temperaturen für diese Stoffe annimmt, ist man ganz im unklaren (vergl. Nr. 55c $\gamma$ ).

Nach *le Chatelier* <sup>640</sup>), der die Resultate von *Mallard* und ihm bis  $T = 0$  extrapolirt (vergl. Nr. 55c $\gamma$ ), wäre die Molekularwärme bei  $T = 0$  auch für die zusammengesetzten Stoffe  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  dieselbe wie für  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  u.s.w. Dagegen schloss *Nernst* <sup>641</sup>) aus seiner Darstellung der Dampfspannungskurven (Nr. 83i) behufs Anwendung seines Wärmetheorems (Nr. 83i, vergl. auch Fussn. 953), dass bei  $T = 0$  für jedes Gas  $\gamma_{pAM}^{(\text{cal})}$  3,5 cal grösser sei als die Molekularwärme seines flüssigen oder festen Kondensationsproduktes, was, wenn man für den festen und flüssigen Aggregatzustand den Limitwert der Atomwärme bei  $T = 0$  für alle Atome gleich, und zwar 1,5 ansetzen dürfte,  $\gamma_{pAM}^{(\text{cal})} = 3,5 + n \cdot 1,5$  ( $n =$  Zahl der Atome im Molekül) ergeben würde. Es wäre dann also bei  $T = 0$   $\gamma_{vAM}^{(\text{cal})} = (n + 1) \cdot 1,5$ . Zwar stimmt sowohl die Extrapolation der von *Holborn* und *Henning* in Nr. 55c $\alpha$ , und dieser Nr.  $\alpha\alpha$  für  $\text{H}_2\text{O}$ , erhaltenen Resultate, als der Ergebnisse von *Pier* (Nr. 55c $\beta$ , dieser Nr.  $\alpha\beta$ ) für  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>642</sup>) mit dieser Regel.  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  scheinen aber eine Mittelstellung zwischen den drei- und den zweiatomigen einzunehmen, nach den Messungen von *Pier* sogar sich den zweiatomigen zu nähern (vergl. weiter Fussn. 661). Dieses entnimmt jener Regel, deren Ableitung übrigens nach Fussn. 642 auch hinfällig geworden ist, ihre experimentelle Basis.

640) *H. le Chatelier*. Paris C. R. 104 (1887), p. 1780; ZS. physik. Chem. 1 (1887), p. 456; vergl. auch Séances de la Soc. franç. de phys. 1888, p. 326.

641) *W. Nernst* [a] p. 12, [b] p. 62.

642) Die *Mallard*- und *le Chatelier*'schen Resultate hatten für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  einen zu grossen Temperaturkoeffizient.

Zu bemerken ist, dass bei der *Planck*'schen Formulirung des *Nernst*'schen Wärmetheorems (Nr. 74e) die spezifische Wärme des Kondensats bei  $T = 0$  Null wird und also die Formel nicht  $\gamma_{pAM}^{(\text{cal})} = 3,5 + n \cdot 1,5$ , sondern einfach  $= 3,5$  zu setzen wäre.

Wie in Nr. 55c) bemerkt wurde, ist nach den jetzigen Ansichten die Extrapolation bis  $T = 0$  für die inneren Bewegungen auch nicht erlaubt. *Nernst* erachtet es jetzt <sup>643)</sup> bei Ausbreitung der *Einstein'schen* Ansichten (Nr. 74c) über die spezifische Wärme nicht nur auf die Vibrationsenergie, sondern auch auf die Rotationsenergie (vergl. Nr. 57f) der Gasmoleküle für wahrscheinlich, dass für alle Gase bei  $T = 0$ , entsprechend dem schon oberhalb  $T = 0$  Aussterben der Vibrations- und der Rotationsbewegungen,  $\gamma_{vAM}^{(cal)}$  für mehratomige Moleküle noch weiter als auf  $(n + 1) \cdot 1,5$ , und zwar auf 2,98 (Nr. 55b) herabgesunken ist <sup>644)</sup>.

c) Den zusammengesetzten Stoffen schliessen sich, was den Wert von  $\gamma_{vAM}^{(cal)}$  betrifft, auch  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$  an, in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit reihen sie sich den schwer zerlegbaren (Nr. 55c) an <sup>645)</sup>.

d) Das bei niedrigen reduzierten Temperaturen für die spezifische Wärme der mehr zusammengesetzten Stoffe im flüssigen Zustande vorliegende reiche Beobachtungsmaterial wird seiner Zeit recht geeignet werden, um mit Hülfe der Zustandsgleichung auf  $\gamma_{vA}$  umgerechnet oder jedenfalls mit demselben verknüpft zu werden <sup>646)</sup>. Vorläufig kann aber

643) *W. Nernst*. ZS. f. Elektrochemie 17 (1911), p. 265. Nach *Nernst* kommen die Schwingungen der Atome von Gasen wie  $H_2$ ,  $O_2$ , u. s. w. gegen einander erst bei sehr hohen Temperaturen in Betracht.

644) Bestimmungen bei tiefen Temperaturen müssen hier eine Entscheidung bringen. Für  $H_2$  liegt schon (vergl. auch Nr. 55c) eine experimentelle Andeutung vor: *A. Eucken*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1101.

645) *K. Strecker*. Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 20, 17 (1882), p. 85. Die direkten Bestimmungen von  $\gamma_v$  für  $Cl_2$  von *M. Pier*, ZS. physik. Chem. 62 (1908), p. 385 ergeben dasselbe (bei der Umrechnung auf  $\gamma_{vA}$  unterhalb  $300^\circ C$  muss die Assoziation im Dampfzustand in Rechnung gezogen werden; diese genügt nach den betreffenden Messungen und Rechnungen *Pier's* aber nicht, um den Unterschied von diesen und den andern zweiatomigen Gasen zu erklären). Für diese Gase würde also die Extrapolation der bisherigen Messungen nicht mit der früheren *Nernst'schen* Regel  $\gamma_{vAM} = (n + 1) \cdot 1,5$  für  $T = 0$  (vergl. b) stimmen.

646) Derartige Rechnungen finden sich bei *Kamerlingh Onnes* und *Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 21. In dieser Weise wären auch das Material Fussn. 633 sowie die von *M. A. v. Reiss*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 447, *R. Schiff*, Lieb. Ann. 234 (1886), p. 300, und *A. Nadeschdin*, Rep. d. Phys. 20 (1884), p. 441, gefundenen Regelmässigkeiten zu bearbeiten. Mit Hülfe der *Clausius'schen* Zustandsgleichung (Nr. 48e) für Äthyläther rechnete *H. C. Los*, Diss. ('s Gravenhage) Leiden 1897.

Von experimentellen Bestimmungen bei den in d) betrachteten Flüssigkeiten sind besonders Kompressibilitätsmessungen erwünscht, um das vorliegende Versuchsmaterial für Berechnung von  $\gamma_{vA}$  verwerten zu können.

davon noch nicht viel für die Kenntnis von  $\gamma_{vA}$  erwartet werden. Denn die Rechnungen setzen eine genauere Kenntnis der empirischen Zustandsgleichung voraus, als uns für die meisten in Betracht kommenden Stoffe zur Verfügung steht.

Die oben angeführten Versuche machen es wahrscheinlich, dass für die elementaren und die wenig zusammengesetzten Gase  $\gamma_{vA}$  auch für  $t < 1$  sich nur wenig mit der Temperatur ändert. Besonders gilt dies für die stark gebundenen, bei welchen die Änderung in erster Annäherung wohl linear gesetzt werden darf (vergl. Fussn. 620 und diese Nr. a). Dann wären für jene Stoffe die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit (vergl. auch Nr. 88) wegen der Unzulänglichkeit der thermischen Bestimmungen vor der Hand mehr geeignet, um bei der Aufstellung empirischer Zustandsgleichungen zu dienen, als umgekehrt letztere, um aus  $\gamma_v$  im Flüssigkeitszustand  $\gamma_{vA}$  abzuleiten.

Mehr Erfolg kann für die Ableitung der Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{vA}$  aus Messungen der spezifischen Wärme im Flüssigkeitszustand bei den mehr zusammengesetzten und leichter zerlegbaren Stoffen erwartet werden wegen der entsprechenden grösseren Veränderlichkeit von  $\gamma_{vA}$  mit der Temperatur, die eine Folge der grösseren Teilnahme der inneren Energie der Moleküle an der spezifischen Wärme ist, und besonders wird dies der Fall, wenn die thermischen Daten für diese Stoffe in solcher Genauigkeit vorliegen, als dies für Isopentan z. B. der Fall ist. So konnte *Dieterici*<sup>647)</sup> für diesen Stoff aus seinen<sup>486)</sup> im heterogenen Gebiet dicht an der Flüssigkeitsseite der Grenzlinie ausgeführten kalorimetrischen Messungen mittels der Isothermenbestimmungen von *Young*<sup>354)</sup> für 0° bis 180° C Werte von  $\gamma_{vA}$  ableiten, die durch

$$\gamma_{vAM}^{(cal)} = 21,84 + 0,1029 t \quad (101)$$

dargestellt werden können.

e) Verschiedene dieser Stoffe legen den Wunsch nahe, ein klares Bild von der Beziehung der Änderung der spezifischen Wärme der Flüssigkeit zu der Änderung der inneren Reibung zu haben. Denn eine sehr grosse Zunahme der letzteren führt die Flüssigkeit in den glasigen Zustand über und bringt uns in das Gebiet, auf welches die *Einstein-Nernst'sche* Theorie der spezifischen Wärme (vergl. Nr. 74c) anwendbar ist.

---

647) C. Dieterici, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 220.

## c) Molekulartheoretisches.

57. Die Bedeutung der Molekularwärme bei konstantem Volumen im Avogadro'schen Zustande für die Kenntnis der Struktur der Moleküle. a) Die Werte von  $\gamma_{vAM}$  geben wohl <sup>648)</sup> das einfachste Kriterium, um zu entscheiden, in welchem Maasse das Molekül geeignet ist, Rotationsenergie und Energie innerer Verschiebungen, welche letztere nach Nr. 43 in die Zustandsgleichung des Moleküls <sup>649)</sup> eingeht, aufzunehmen <sup>650)</sup>. Nach dem *Maxwell-Boltzmann'schen* Theorem der Gleichheit der Mittelwerte der den verschiedenen Momentoiden (vergl. Nr. 46c) entfallenden Teile der kinetischen Energie (vergl. aber *e* und *f*), dem Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie (equipartition of energy), entspricht nämlich jedem Freiheitsgrad entweder der fortschreitenden oder der rotirenden Bewegung des Moleküls oder der inneren Bewegungen in demselben in  $\gamma_{vAM}^{(cal)}$  ein Beitrag  $\frac{1}{2} R_M^{(cal)} = 0,993$  (vergl. Nr. 55b). Dazu kommt noch für die Vermehrung der potentiellen Energie für jeden Freiheitsgrad, dem eine Bewegung entspricht, bei welcher (quasi-)elastische Kräfte hervorgerufen werden, die z. B. der Abweichung aus einem Gleichgewichtszustand proportional sind, ebenfalls jedesmal ein gewisser Beitrag <sup>651)</sup>. Aus den Studien *Boltzmann's* [b], der besonders den

648) Bei Temperaturen, bei denen das Gas im Avogadro'schen Zustand nicht in Dissoziation begriffen ist.

649) Für die Wichtigkeit der Verbindung zwischen der spezifischen Wärme und der Zustandsgleichung in Bezug auf das Korrespondenzgesetz vergl. Nr. 48b. Vergl. weiter Nr. 65.

650) In einer Zeit, welche nicht gross ist gegen die, welche bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen in Betracht kommt und in welcher sich andere Gleichgewichte von fortschreitender und innerer Energie (vergl. *d* und Fussn. 658) herstellen könnten.

651) Dieser Beitrag wird unabhängig von der Temperatur, und zwar für jeden entsprechenden Freiheitsgrad  $\frac{1}{2} R_M^{(cal)}$ , wenn die potentielle Energie als eine Summe von quadratischen Gliedern aller oder einiger Koordinaten geschrieben werden kann und die lebendige Kraft, als quadratische Funktion der Momentoide ausgedrückt, diese Koordinaten nicht enthält. Letztere Bedingung, die der allgemeinen Berechnung von *Boltzmann* [b] p. 132 oben zu Grunde liegt, aber da nicht erwähnt wird, ist im Falle eines Moleküls, das aus zwei materiellen Punkten oder aus zwei zentral gebauten glatten Kugeln bestehend gedacht wird, welche bei einer bestimmten

Wert von  $\kappa_A$  <sup>652)</sup> an diesen theoretischen Ergebnissen prüfte, ging gleich hervor, dass die für die spezifische Wärme zur Wirkung gelangende Zahl der Freiheitsgrade kleiner ist, als wenn die Drehungen der Moleküle mit in Rechnung gebracht werden müssen und die Atome im Molekül beweglich angenommen werden. Dies zwingt bei Festhalten an dem Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie dazu, anzunehmen, dass in fest gebundenen Molekülen der in Nr. 55c und der in Nr. 56a, c und d behandelten Stoffe bei gewöhnlichen Temperaturen entweder gewisse Rotationen der ponderablen Massen oder gewisse relative Atomverrückungen nicht durch den Stoss zu Stande kommen oder geändert werden <sup>653)</sup>. Wir behandeln dieses näher in b und d.

b) Von grosser Bedeutung für das Bild, welches man sich von den molekularen Wirkungen bildet, ist es geworden, dass *Boltzmann*, um den Wert  $\kappa_A = 1,667$  für die einatomigen Gase zu erklären, voraussetzen hatte, dass die Atome derselben keine Rotationsenergie aus der Stosswirkung aufnehmen können und dieselben demgemäss als vollkommen harte und glatte Kugeln aufgefasst werden müssten. Dementsprechend wären die zweiatomigen Moleküle als harte und glatte Rotationskörper zu betrachten.

Das in Nr. 31 entwickelte und in Nr. 32 näher elektrisch ausgearbeitete Bild eines Atoms macht es aber unwahrscheinlich, dass die Kraftwirkung eines Atoms in der Nähe eines andern die Symmetrie

Entfernung  $r_0$  keine Kraft, bei einer grösseren eine Anziehung, bei einer kleineren eine Abstossung, jedesmal proportional der Entfernungsänderung  $r-r_0$ , aufeinander ausüben, *Boltzmann* [b] p. 132 unten, nicht erfüllt. Der dieser potentiellen Energie entsprechende Beitrag in  $\gamma_{vAM}^{(cal)}$  ist denn auch in Abhängigkeit von dem Grad der Festigkeit der Bindung mehr oder weniger mit der Temperatur veränderlich und variiert im Allgemeinen zwischen  $\frac{1}{2} R_M^{(cal)}$  und  $\frac{3}{2} R_M^{(cal)}$ . Wegen der diesen beiden Grenzwerten entsprechenden Bilder des Moleküls vergl. *Kelvin*, Fussn. 665.

Auch bei rotirender Bewegung anders gebaut gedachter Moleküle ist auf die entsprechende potentielle Energie zu achten, wenn das rotirende Molekül nicht als ideales starres Gebilde anzusehen ist und die Rotation an dem Wärmegleichgewicht teilnimmt. Diese Energie käme aber nach *N. Bjerrum*, ZS. f. Elektrochemie 17 (1911), p. 731, nur bei sehr loser Bindung der Atome im Molekül in Betracht.

652) Wir gehen auf das vergleichende Studium dieses Parameters nicht weiter ein, als für die Kenntnis der Zustandsgleichung im Allgemeinen notwendig ist. (Vergl. aber die allgemeine Bemerkung in Fussn. 661).

653) Bei zweiatomigen findet man z. B. 5 statt 6 Freiheitsgrade.

einer Kugel hat und dass die verschiedenen Teile der Oberfläche desselben dann dieselben Wirkungen ausüben. Dass es dennoch doch nicht zur Teilnahme der Drehungen an dem Momentoidgleichgewicht kommt, kann man dadurch erklären, dass die Teile der Atome, die man sich ausserhalb des Schwerpunktes zu denken hat, wenn man sich nicht auf die Angabe ihrer Koordinaten in dem mathematischen Ausdruck für die Kraftwirkung beschränken will, dieselben sind als die, deren Freiheitsgrade das Strahlungsgleichgewicht mit dem Äther vermitteln. Denn auch für letztere muss (vergl. *d* und *f*) angenommen werden, dass sie sich nicht an dem Momentoidgleichgewicht beteiligen. Ref. möchten, um dem Bild, zu dem wir in Nr. 31 und 32 gelangten, die entsprechenden Züge beizufügen, sodass es in der jetzt betrachteten Beziehung für zwei- und mehratomige Moleküle sowohl wie für einatomige zulässig wird, annehmen, dass die beim Stoss wirkenden anziehenden und abstossenden Teile frei um den Schwerpunkt des Atoms drehbare (eventuell aus schnell um das Zentrum des Atoms sich herumbewegenden Teilchen bestehende) Hüllen bilden; bei chemischer Bindung behielte jedes Atom seine (vielleicht mehrfache) Hülle, was z. B. unter den gleich näher zu erörternden Voraussetzungen bei zweiatomigen Molekülen das Auftreten von Momenten von Bewegungsgrössen durch den Stoss in zwei Ebenen möglich macht. Was die Bindung der Hüllen aneinander betrifft, wären zwei Fälle zu unterscheiden. Erstens dass die Bindung derselben Art ist wie die der Teile der Hülle eines Atoms unter sich, sodass für die Momentoidverteilung das Molekül als nicht kugelförmiges Atom mit zwei oder drei verschiedenen Trägheitsachsen zu betrachten ist. Zweitens dass die Bindung der Hüllen durch Prozesse gelockert wird, welche gegenseitige Bewegung der Hüllen hervorrufen und derselben Art sind (vergl. *d* und *f*) als die, welche in den Hüllen des Atoms eines einatomigen Stoffes auftreten, wenn eine Änderung der Strahlung eine Änderung der fortschreitenden Bewegung zur Folge hat.

Es ist, um dieses Bild zutreffend zu machen, anzunehmen, dass die den Stoss auffangenden Teile im Atom auf einander so starke Kräfte ausüben, dass die Störung der Bewegung der einzelnen Teile sich auf alle derselben Art in so kurzer Zeit fortpflanzt und gleichmässig verteilt, dass der Schwerpunkt der Atome der Wirkung jener Teile, bevor dies stattgefunden hat, noch nicht merkbar Folge geleistet hat, weiter dass von allen den Teilen, welche die Hülle bilden, nur

auf den Schwerpunkt des Atoms eine Wirkung ausgeübt wird <sup>654</sup>), und dass diese Wirkung stark genug ist, um eine merkliche Verrückung der Hülle gegen den Schwerpunkt, es sei denn beim Einstellen des Strahlungsgleichgewichtes, zu verhindern. Jene Teilchen, welche den Stoss auffangen, wären dann, der weiteren Spezialisierung des Bildes in Nr. 32 nach, die negativen Elektronen, deren äusserste durch ihre Abstossung eine Hülle um das Zentrum des Atoms bilden, welche in verschwindend kleiner Zeit eine gemeinschaftliche, den Schwerpunkt des Atoms als zentralen Stoss angreifende Bewegung erhalten würde <sup>655</sup>).

Die innere Bewegung der Hülle müsste nur für die Strahlung in Betracht kommen, die Schwingungen von ganzen Hüllen gegen einander wären weiterhin einer Dämpfung unterlegen <sup>656</sup>), derselben Art wie die, welche bei der Absorption von strahlender Energie <sup>657</sup>) in einem einatomigen Stoffe sich zeigt. Das *atomfeste* Zusammen-treten mehrerer Hüllen würde verschiedene Freiheitsgrade innerhalb der gemeinsamen Hülle von der Teilnahme am Momentoidengleichgewicht ausschliessen <sup>658</sup>).

654) Bei dem *Thomson'schen* Bild <sup>309</sup>) ist dies von selbst der Fall, weil die negativen Quanten die positiven Kugeln nur in ihrem Zentrum angreifen. Es würde nicht gelten für Atome, die aus mehreren *Thomson'schen* Kugeln bestehen, vergl. Fussn. 305.

655) Die Strahlung wird den negativen Elektronen zugeschrieben, vergl. Fussn. 311 und 303.

656) Dass dieselben einen Einfluss bekommen, indem ihre lebendige Kraft für die der Moleküle in Betracht kommt, geschieht erst bei höheren Temperaturen (vergl. diese Nr. *d* und Fussn. 628). Es folgt erst intramolekulare Strahlung bei festgebundenen, intraatomare und intramolekulare bei lose gebundenen Molekülen, wenn die lebendige Kraft der besprochenen Teile anfängt in Betracht zu kommen. Es kann schliesslich die lebendige Kraft der Elektronen je der eines Gasmoleküls gleich werden.

657) Dass die für die Vergrösserung der inneren Strahlungsenergie eines Gases zu verwendende Energie bei nicht zu hohen Temperaturen und zu kleinen Drucken verschwindend klein ist, findet *Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 29 (1907), p. 543. Ebenso *Einstein* (Nr. 74c) für die Resonatoren, welche die Strahlung für genügend kleine Frequenzen (etwa  $\lambda > 4,8 \mu$  bei  $T = 300$ ) vermitteln (vergl. Nr. 74c).

658) Das Bild lässt sich mit Fussn. 661 gut vereinen.

Änderungen von  $\kappa_A$  nach einem geeigneten Gesetz für die Lockerung atomfester Bindungen mit  $T$  entsprechen relative Bewegung verschiedener Teile der Gesamthülle gegen einander und relative Verrückung der Atome in Folge der Hüllenbewegungen. Nach *J Jeans*, *The Dynamical Theory of Gases*, Cambridge 1904, wäre die Dämpfung der die Lichtausstrahlung bewirkenden Bewegungen so stark, andererseits die Übertragung der lebendigen Kraft der Bewegungen der Schwerpunkte des Moleküls oder der Atome, bzw. deren Rotationen, auf jene so langsam [vergl.

c) Die von der Theorie der zyklischen Bewegung ausgehenden Berechnungen von *van der Waals* <sup>498</sup>) führen bei gegeneinander beweglichen Atomen auf andere, den Beobachtungen besser entsprechende Beziehungen von  $\alpha_A$  zu der Anzahl der Atome als die von *Boltzmann* <sup>659</sup>). Die der Mechanik entlehnten Grundlagen der Rechnungen von *van der Waals* und *Boltzmann* sind aber dieselben. Es ist dieser Unterschied denn auch darauf zurückzuführen, dass *van der Waals* annimmt, dass die zwei- und mehratomigen Moleküle beim Stoss nicht in Drehung gebracht werden können, indem er bei der Aufstellung der gesamten lebendigen Kraft des Moleküls nur ganz bestimmte Bewegungen der Atome innerhalb des Moleküls gegen einander in Betracht zieht <sup>660</sup>). Dieses schliesst eine neue, nicht ausgesprochene Hypothese ein, die nach *e* nicht mit der gewöhnlichen Mechanik zu vereinen ist.

d) In dem vorigen ist schon betont, dass nicht alle Freiheitsgrade sich immer an der spezifischen Wärme beteiligen. Man hat am Molekül im Allgemeinen zu unterscheiden: Freiheitsgrade, die sowohl am Wärmegleichgewicht sich beteiligen als für die Zustandsgleichung bestimmend sind, solche die für die Zustandsgleichung ohne Interesse sind, und solche die sich nicht am Wärmegleichgewicht beteiligen (vergl. Fussn. 664).

*F. Hasenöhrl*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 119 (1910), p. 1327], dass die lebendige Kraft derselben für die spezifische Wärme als verschwindend klein angesehen werden kann, während die in der zur Bestimmung von  $\gamma$  verwendeten Zeit (vergl. Fussn. 650) auf jene Bewegungen übertragene lebendige Kraft ebenfalls ausser Betracht gelassen werden kann, oder nur soweit in Betracht kommt, dass dadurch für harte Moleküle (Kugel, Rotationskörper u. s. w.) eine kleine Änderung der von *Boltzmann* abgeleiteten Werte (Fussn. 661) hervorgerufen werden kann.

659) Bei einem zweiatomigen Gas findet *van der Waals* [e] März 1901, p. 599, z. B. für  $\alpha_A$  den Wert  $\frac{7}{8}$ , der mit der Beobachtung, die im Mittel 1,41 bei 0° C, vergl. Gl. (98), gibt, übereinstimmt, während *Boltzmann* [b] p. 132 bei einem solchen mit gegeneinander beweglichen Atomen  $\frac{9}{7}$  findet.

Erwähnt sei noch, dass *van der Waals* für  $H_2N$  die Konstitution  $H_2$  als Stern um N als Schwerpunkt findet.

660) Für zweiatomige Moleküle, wenn  $\alpha_w$  (Nr. 43a) = konst. gesetzt wird, nur radiale Bewegungen der Atome, wenn  $\alpha_w$  proportional  $T$  (Nr. 43b), soll dazu noch eine Bewegung senkrecht zur Verbindungslinie angenommen werden; für dreiatomige siehe *van der Waals* [e] April 1901, p. 615 und 618. Vergl. auch *H. Staigmüller*, Ann. Phys. Chem. 65 (1898), p. 655.

Die Annahmen sind an und für sich unverträglich mit derjenigen *van der Waals*'scher Atome (Nr. 39b), und auch mit der unter *b* angegebenen Auffassung sind sie im Allgemeinen nicht zu vereinen.

Wie wir in Nr. 55 und 56 gesehen haben, ergeben die Experimente auf zweierlei Weise weitere Abweichungen von dem nach  $a$  auf Grund des Theorems der gleichen Verteilung der kinetischen Energie, wenn für die potentielle Energie die in Fussn. 651 formulierte Bedingung erfüllt ist, anzunehmenden einfachen Verhalten: erstens wird, wenn man nur auf Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur achtet, in vielen Fällen  $\gamma_{vAM}$  nicht als ganzes Vielfaches von  $\frac{1}{2} R_M$  gefunden, sodann ist auch die aus Nr. 55 und 56 sich ausser für die einatomigen Moleküle ergebende Veränderung von  $\kappa_A$  mit der Temperatur, die im Allgemeinen bei den mehr zusammengesetzten Molekülen stärker in den Vordergrund tritt<sup>661)</sup> als bei den einfacher zusammengesetzten<sup>662)</sup>, nicht im Einklang mit einer vollständigen Beteiligung eines jeden Freiheitsgrades, die sich bei der genannten Voraussetzung bezüglich der potentiellen Energie in diesen ganzen Vielfachen aussprechen würde. Boltzmann<sup>663)</sup> bringt letzteres in Verbindung mit Eigentümlichkeiten der Freiheitsgrade der inneren Bewegungen, die bei höheren Temperaturen die Ausstrahlung vermitteln. Für diese denkt er sich<sup>663)</sup>, dass bei den nicht hohen Temperaturen die für das Einsetzen des Momentoidengleichgewichts nötige Zeit gross ist gegen die für eine Bestimmung der spezifischen Wärme erforderliche (vergl. Jeans Fussn. 658). Es sollte dann bei den Zwischen-

---

661) Man wäre geneigt, dies der grösseren Nähe der Dissoziationstemperatur zuzuschreiben. Andererseits dürfte, wenn man von dem in  $f$  zu behandelnden absieht, die Vermutung naheliegen, dass bei Extrapolation nach  $T = 0$  für  $\kappa_A$  ein Grenzwert erreicht wird, der entweder 1,66 oder 1,40 oder 1,33 [vollkommene Kugeln (A, He), zwei unverrückbar verbundene Kugeln, Rotationskörper ( $H_2, O_2, N_2, CO$ ), starrer Körper willkürlicher Form (Boltzmann [b] p. 129)] ist. Wenn nach *le Chatelier* (Nr. 56b) für  $CO_2$  (für  $H_2O$  vergl. Nr. 56b) derselbe Limitwert als für  $H_2$  gefunden werden sollte (vergl. Fussn. 644), so dürfte dies für eine Konstitution  $CO.O$  (Hüllen mit gemeinsamer Rotationsachse) sprechen. (Ähnliches für  $SO_2$  nach *Pier*, Nr. 56b). Wenngleich  $CO_2$  nicht ganz der *le Chatelier*'schen Annahme zu entsprechen scheint, so wäre doch eine Konstitution  $CO.O$  mit den neueren Messungen (besonders nach  $f$ ) in Einklang zu bringen, wenn man nur die Bindung von  $CO$  durch das Eintreten des zweiten  $O$  als etwas gelockert annehmen würde (vergl. *Stark* Fussn. 308). Vergl. dagegen die Extrapolation von *Nernst* Nr. 56b, die er auf Grund seiner Dampfspannungsformel mit der spezifischen Wärme des festen Zustandes in Verbindung stellt, und weiter die jüngere auf Grund der *Einstein-Nernst*'schen Theorie der spezifischen Wärme ebenda.

662) Dem entsprechend wären die leichter zerlegbaren Moleküle mehr kompressibel, die schwer zerlegbaren mehr als starre Körper zu betrachten.

663) Boltzmann [b] p. 131.

temperaturen der experimentell beobachtete Wert von  $\kappa_A$  von der Beobachtungsdauer abhängig gefunden werden <sup>663</sup>), wofür experimentelle Belege aber ausstehen <sup>664</sup>). Auch die Annahme, dass für die potentielle Energie die obengenannte (in Fussn. 651 formulierte) Voraussetzung nicht erfüllt ist, kann z. B. für ein zweiatomiges Gas die kontinuierliche Zunahme [siehe Gl. (98)] von  $\gamma_{vAM}$  von  $\frac{5}{2} R_M$  ab nicht erklären.

e) Der in *a* erörterten *Boltzmann'schen* Theorie hat sich *Kelvin* <sup>665</sup>) schroff gegenübergestellt, indem er einige Fälle von Bewegung materieller Punkte vorführte, in denen er das Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie nicht erfüllt fand und demgemäss dieses Theorem als ungültig ansah <sup>666</sup>). Einerseits haben aber die theoretischen Ausführungen nach den Methoden der statistischen Mechanik (Nr. 46), besonders die Arbeit von *Gibbs* [e], klar zum Vorschein gebracht, dass jedem System, das den *Hamilton'schen* Gleichungen der Mechanik unterliegt, wenn nur die Zahl der Freiheitsgrade wie bei einem System von Molekülen, mit dem wir physikalisch zu experimentieren im Stande sind, genügend gross ist, was seine Mittelwerte betrifft, dem Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie unterworfen ist. Andererseits haben die Beobachtungen der *Brown'schen* Bewegung (vergl. Fussn. 173) eine experimentelle Bestätigung jenes Theorems, besonders auch was die Verteilung der kinetischen Energie zwischen Rotationsbewegung und Translationsbewegung multimolekularer Teilchen betrifft <sup>667</sup>), erbracht.

f) Die in *d* erörterten Schwierigkeiten zwingen dennoch dazu, das Theorem der gleichen Verteilung der kinetischen Energie bei den für die

664) *J. J. Thomson*, *Electricity and Matter*, Westminster 1904, p. 105, postuliert, dass die die Strahlung bzw. Absorption vermittelnden Bewegungen der Teilchen im Molekül <sup>309</sup>) sich an der gleichen Verteilung der kinetischen Energie nicht beteiligen, indem er zwischen der Corpusculartemperatur (mittlere Energie dieser Bewegungen, Fussn. 52, vergl. die *subsidiären Temperaturen* von *Jeans*, Fussn. 658) und der Molekulartemperatur (Fussn. 52) keine Wechselwirkung voraussetzt. Vergl. aber *P. Lenard*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 243 Fussn. 3. Vergl. auch den Einfluss der Temperatur auf Absorption, *J. Becquerel* und *H. Kamerlingh Onnes*, *Leiden Comm.* Nr. 103 (1908).

665) Lord *Kelvin*, *Baltimore Lectures*, London 1904, Appendix B.

666) Vergl. *Enc. V* 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 28 und weiter *W. Peddie*, *Edinburgh Proc. Roy. Soc.* 26 (1906), p. 130, 27 (1907), p. 181, *P. Ehrenfest*, *Edinburgh Proc. Roy. Soc.* 27 (1907), p. 195, *M. Brillouin*, *J. de phys.* (4) 6 (1907), p. 32.

667) *J. Perrin*, *C. R.* 149 (1909), p. 549, *Physik. ZS.* 11 (1910), p. 470.

spezifische Wärme in Betracht kommenden Prozessen fallen zu lassen<sup>668</sup>) und laufen in dieser Richtung zusammen mit den Schwierigkeiten, die sich in der Strahlungstheorie ergeben, wenn man bei der Ableitung einer Strahlungsformel an der Gültigkeit der *Maxwell-Lorentz*'schen Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes einerseits und an der gleichen Verteilung der kinetischen Energie im emittirenden Körper andererseits festhält<sup>669</sup>). Dem entspricht, dass im Bild, welches wir in *b* entwickelten, die Prozesse, welche den Übergang einer atomfesten Verbindung in einer Bindung, bei welcher Beteiligung an dem Wärmegleichgewicht möglich wird, bewirken, derselben Art gesetzt sind wie die, welche die Beteiligung des Atoms eines einatomigen Stoffes an dem Strahlungsgleichgewicht beherrschen. Dass diese Prozesse ausserhalb der gewöhnlichen Mechanik und Elektrodynamik stehen, ist durch die Einführung des *Planck*'schen *elementaren Wirkungsquantums* klar geworden, welche die Schwierigkeiten in der Strahlungstheorie, wenn man von der Deutung dieses Quantums absieht, aufhebt, und dasselbe für die Theorie der spezifischen Wärme leistet. Der freie Austausch von Energie zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden wird nämlich bei dieser Auffassung dadurch beschränkt, dass das Molekül, was seine Vibrationsfreiheitsgrade betrifft, nach Art der *Planck*'schen Resonatoren nur im Stande ist, eine ganze Zahl von ihrer Frequenz an Grösse proportionalen *Energieelementen* auszutauschen (vergl. Fussn. 833). Diese Anwendung wurde zuerst von *Einstein* auf die festen Stoffe gemacht (Nr. 74c) und ist sodann von *Nernst*<sup>643</sup>) auf die Gase übertragen. Da die spezifische Wärme des Fluidzustandes mit der des glasigen Zustandes

---

668) Vergl. *M. Planck*, J. de phys. (5) 1 (1911), p. 345. Die Ausführungen *Boltzmann*'s (diese Nr. e) und besonders *Jean*'s<sup>668</sup>) gingen praktisch schon dahin, jenem Theorem seine Gültigkeit zu entnehmen. Wir weisen hier schon auf die bald zu erwartende Veröffentlichung der Beratungen des Kongresses *Solvay*, der im November 1911 in Brüssel tagte und sich mit den Schwierigkeiten, welche auf die Quantentheorie geführt haben, sowie mit der weiteren Anwendung dieser Theorie beschäftigte.

669) *H. A. Lorentz*, Nuovo Cim. (5) 16 (1908), p. 5, Physik. ZS. 9 (1908), p. 562, vergl. Physik. ZS. 11 (1910), p. 1234, *O. Lummer* und *E. Pringsheim*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 449, *J. H. Jeans*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 853, Phil. Mag. (6) 17 (1909), p. 229, 20 (1910), p. 943, *W. Ritz*, Physik. ZS. 9 (1908), p. 903, 10 (1909), p. 224, *A. Einstein*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 185, *W. Ritz* und *A. Einstein*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 323, *J. D. van der Waals Jr.*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1909, p. 659, *M. Planck*, Ann. d. Phys. (4) 31 (1910), p. 758, *W. Peddie*, Phil. Mag. (6) 22 (1911), p. 663. Vergl. auch Enc. V 23, Art. *Wien*, Nr. 7 und 18.

(vergl. Nr. 56e) kontinuierlich zusammenhängt, kann man jedenfalls nicht umhin, das im glasigen Zustand für die Bewegung der Vibratoren in dem Molekül anzunehmende Strahlungsgleichgewicht auch auf die Bewegung nach den inneren Freiheitsgraden in dem Molekül, wenn sich dieses im Fluid- (speziell auch in dem gasförmigen) Zustand befindet, anzuwenden. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse für Gase (Nr. 55 und 56) auf Grund dieser Anschauungen hat *Bjerrum*<sup>651</sup>) gegeben.

*Nernst* ist aber zu gleicher Zeit weiter gegangen, indem er annimmt, dass auch die Drehung des Moleküls nicht mehr durch die gewöhnliche Mechanik beherrscht wird, sondern dem *Planck'schen* Gesetz nach Maassgabe der Tourenzahl unterworfen ist. Die Entscheidung über diese Ansicht, bei welcher die Schwierigkeit, welche durch den Mangel an Symmetrie bei der Kraftwirkung der Atome bei Annäherung an einander verursacht wird, gehoben sein würde, die aber nicht zugleich an anderen Erscheinungen beurteilt werden kann, kann nur durch das Experiment gebracht werden, und die Rechnung ergibt, dass dieses nur bei  $H_2$  unmittelbare Resultate verspricht (Nr. 55c $\gamma$ ).

#### IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand.

##### a) Die Fundamentalgleichungen für normale einkomponentige Stoffe.

58. Die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen. Darstellung derselben durch die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen. Ableitung der thermischen und kalorischen Eigenschaften einer Phase aus denselben. a) Mit Hülfe der thermischen Zustandsgleichung (Abschn. II) und der kalorischen Grundgleichung (Abschn. III) lassen sich jetzt die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen (Nr. 3a) bilden. Wenn das Studium jener beiden Hilfsgleichungen, sowie der Beziehung des festen zu dem fluiden Zustand weiter vorgeschritten sein wird, werden die Fundamentalgleichungen gewiss eine grössere Rolle für das Verständnis der thermodynamischen Erscheinungen spielen als bis jetzt. Insbesondere dürfte die thermische Zustandsgleichung, jetzt noch der Mittelpunkt der molekulartheoretischen Betrachtungen, weiterhin, wie dies bei der Behandlung derselben nach den Methoden der statistischen Mechanik schon der Fall wird, nur als eine abgeleitete Gleichung erscheinen, die aus einer die Eigenschaften, insbesondere die Entropie des betreffenden Systems