

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_0418

LOG Titel: b) Experimentelles.

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

55. Experimentelle Ergebnisse über γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle. 807

CO_2 mit O_2 oder mit A haben Abweichungen von einer linearen Beziehung von γ_{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 ⁶¹⁶⁾.

55. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von γ_{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 γ_{vA} , bezw. γ_{pA} oder κ_A , welche letztere durch Gl. (111) von Enc. V 3, Art. *Bryan*, sogleich auf γ_{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 γ_{vA} , γ_{pA} und κ_A von der Temperatur unabhängig oder jedenfalls mit ihr äusserst wenig veränderlich sind ⁶¹⁷⁾. 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 κ_A von Argon zwischen 0° und 100° C bestätigt von *O. Niemeyer*, Diss. Halle 1902. Später für γ_{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) α . Gehen wir zu den schwer zerlegbaren zweiatomigen Molekülen über, so hat *Regnault* ⁶¹⁹) bei $\gamma_p (p=1)$ (Nr. 54b) zwischen 0° und 200° C für H₂ keine Änderung mit der Temperatur bemerken können. Dem entspricht, dass *Holborn* und *Henning* ⁶²⁰) dieselbe bei N₂ 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* ⁶²¹) 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* ⁶²²) und *Wüllner* ⁶²³) keine Änderung von κ bei Luft feststellen konnten. Dass diese Änderung auch bei tiefen Temperaturen gering bleibt, kann aus den Beobachtungen von *Witkowski* ⁶²⁴) über γ_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 N₂, O₂ (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 N₂ 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 γ_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 κ 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 γ_{vA} für schwer zerlegbare Moleküle. 809

Luft und von *Valentiner*⁶²⁵⁾ über κ von Stickstoff⁶²⁶⁾ geschlossen werden.

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

β . Die sehr hohen Temperaturen, welche bei der indirekten Bestimmung⁶²⁷⁾ von γ_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 Zustandsgleichung⁶²⁸⁾. Doch ist es wichtig, dass die Explosionsversuche nur eine kleine, regelmässige Änderung von γ_{vA} und κ_A ergeben. *M. Berthelot*⁶²⁷⁾ schloss aus denselben zuerst darauf, dass γ_v sich mit der Temperatur ändert, *Mallard* und *le Chatelier*⁶²⁹⁾ 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 γ_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 γ_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° bis 4000°) die Dissoziation immer noch relativ klein, die Zunahme von γ_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 γ_{vA} mit der Temperatur für die schwer zerlegbaren Gase hervorgehen lassen: nach *Pier*⁶³¹⁾ ist in naher Übereinstimmung mit dem von *Holborn* und *Henning* für 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°C entsprechen nach Nr. 57a ziemlich genau 5 Freiheitsgrade.

γ . Auffallend ist in Gl. (98), dass der Wert von $\gamma_{vAM}^{(\text{cal})}$ bei 0°C etwas unter $\frac{5}{2} R_M^{(\text{cal})} = 4,96$ bleibt. Bei H_2 ist dies besonders der Fall. Dies hat die Frage⁶⁴³⁾ nahegelegt, ob der 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 γ_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 γ_v ausser Betracht liess.

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

56. Experimentelle Ergebnisse über γ_{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 ⁶⁴⁰) (vergl. Nr. 56b) extrapoliert die Formel von *Mallard* und *le Chatelier* (vergl. β) 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°K extrapolieren darf. Der Vorstellung der *Einstein'schen* Vibratoren (Nr. 57f) nach ist die Extrapolation nur erlaubt für Temperaturen, die sich 0°K nicht sehr nähern.

d) Den elementaren Gasen N_2 , O_2 , H_2 schliessen sich ⁶³²) (auch was die nach *le Chatelier* (c γ) auf $T = 0$ extrapolierte Molekularwärme, über die wir in Nr. 56b näher handeln, betrifft) CO und HCl an. Siehe für Cl_2 , Br_2 , J_2 Nr. 56c.

56. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} für leichter zerlegbare Moleküle. a) α . Für CO_2 ist ein Anstieg von γ_p mit der Temperatur von 0° bis 200°C schon von *Regnault* ⁶¹⁹) bemerkt, diese wurde bestätigt von *E. Wiedemann* ⁶³³), der ebenfalls einen deutlichen Anstieg von γ_p bei C_2H_4 , NH_3 und verschiedenen Dämpfen fand. *Holborn* und *Henning* ⁶²⁰) leiten aus den *Holborn-* und *Austin'schen* ⁶²⁰) Messungen, die bis 800°C , und den ihrigen, die bis 1400°C fortgesetzt waren, für 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 γ_v bei grossen Dichten zwischen 0° und 100°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 γ_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 ⁶³⁴) von *Joly* (vergl. Nr. 42) vor. Dieselben erlauben zwar das Zeichen von $d\gamma_{vA}/dT$ abzuleiten, nicht aber dessen Wert festzustellen ⁶³⁵). Eine numerische Bestätigung des *Holborn* und *Henning*'schen Resultats durch direkten Versuch gibt aber die von *Wüllner* ⁶²³) gefundene Änderung von $\kappa_{0^\circ C} = 1,3113$ zu $\kappa_{100^\circ C} = 1,2843$ bei CO_2 ⁶³⁶) ⁶³⁷).

β . Gewissermassen befriedigend ist auch die Übereinstimmung mit den indirekten Bestimmungen durch Explosionsversuche von *Langen* ⁶³⁰), welche, ebenso wie die von *le Chatelier* und *Mallard* ⁶²⁹) und von *Berthelot* und *Vieille* ⁶²⁹) in das Dissoziationsgebiet hineinreichend, eine anfangs ebenfalls noch nahezu lineare Änderung von γ_{vA} mit der Temperatur bei den zusammengesetzten Gasen [CO_2 und H_2O ⁶³⁸)], 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 ⁶³⁹) ausgeführten Messungen; *Pier* ⁶³¹) 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 $2350^\circ C$:

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

⁶³⁴) 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.

⁶³⁵) Die Versuche von *Lussana* ⁶²¹), die auf die Abhängigkeit von γ_p von p gerichtet waren, geben für die Temperaturabhängigkeit von γ_{pA} keine sicheren Resultate.

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

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

⁶³⁸) 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 κ 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.

⁶³⁹) Vergl. auch die Messungen von γ_{pA} und κ_A an verschiedenen Gasen und Dämpfen von *R. Thibaut*, *Ann. d. Phys.* (4) 35 (1911), p. 347.

Es geht also nach α und β die Molekularwärme von CO_2 , SO_2 , H_2O 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 CO_2 durch *Bjerrum* Fussn. 651).

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

Nach *le Chatelier* ⁶⁴⁰), der die Resultate von *Mallard* und ihm bis $T = 0$ extrapolirt (vergl. Nr. 55c γ), wäre die Molekularwärme bei $T = 0$ auch für die zusammengesetzten Stoffe H_2O und CO_2 dieselbe wie für H_2 , O_2 u.s.w. Dagegen schloss *Nernst* ⁶⁴¹) 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 α , und dieser Nr. $\alpha\alpha$ für H_2O , erhaltenen Resultate, als der Ergebnisse von *Pier* (Nr. 55c β , dieser Nr. $\alpha\beta$) für H_2 , N_2 , O_2 , H_2O ⁶⁴²) mit dieser Regel. CO_2 und 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 H_2O und 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 ⁶⁴³⁾ 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 ⁶⁴⁴⁾.

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 ⁶⁴⁵⁾.

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 γ_{vA} umgerechnet oder jedenfalls mit demselben verknüpft zu werden ⁶⁴⁶⁾. 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 γ_v für Cl_2 von *M. Pier*, ZS. physik. Chem. 62 (1908), p. 385 ergeben dasselbe (bei der Umrechnung auf γ_{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 γ_{vA} verwerten zu können.

davon noch nicht viel für die Kenntnis von γ_{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 γ_{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 γ_v im Flüssigkeitszustand γ_{vA} abzuleiten.

Mehr Erfolg kann für die Ableitung der Temperaturabhängigkeit von γ_{vA} aus Messungen der spezifischen Wärme im Flüssigkeitszustand bei den mehr zusammengesetzten und leichter zerlegbaren Stoffen erwartet werden wegen der entsprechenden grösseren Veränderlichkeit von γ_{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*⁶⁴⁷⁾ für diesen Stoff aus seinen⁴⁸⁶⁾ im heterogenen Gebiet dicht an der Flüssigkeitsseite der Grenzlinie ausgeführten kalorimetrischen Messungen mittels der Isothermenbestimmungen von *Young*³⁵⁴⁾ für 0° bis 180° C Werte von γ_{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.