

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_0420

LOG Titel: 56. Experimentelle Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit von ... für leichter zerlegbare Moleküle

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 there 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

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* ($c \gamma$) 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.