

## 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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

## 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  $\text{CO}_2$  <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 [ $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>638</sup>)], die aber bei diesen viel stärker ist als bei den zweiatomigen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), 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  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  bis  $2000^\circ \text{C}$ :

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

für  $\text{H}_2\text{O}$  bis  $2350^\circ \text{C}$ :

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

<sup>634</sup>) Bei den Versuchen von *H. B. Dixon* und *F. W. Rixon* über  $\text{CO}_2$  (bis  $400^\circ \text{C}$ ), *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  $1000^\circ \text{C}$ ), *R. Fürstenau*, *Ann. d. Phys.* (4) 27 (1908), p. 735 dagegen wieder 3,5 % zwischen  $0^\circ$  und  $500^\circ \text{C}$ .

<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  $\text{CO}_2$  (vergl. *Fussn.* 368 und Nr. 89a) geben ebenfalls eine Bestätigung.

<sup>638</sup>) Für  $\text{H}_2\text{O}$  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.