

## 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\_0422

**LOG Titel:** 57. Die Bedeutung der Molekularwärme bei konstantem Volumen im Avo-gadroschen Zustande für die Kenntnis der Struktur der 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 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)

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 ponderabelen 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 Momentoidengleichgewicht 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 Momentoidengleichgewicht 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. Hasenöhr*, 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  $0^\circ \text{C}$ , 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  $\text{H}_2\text{N}$  die Konstitution  $\text{H}_2$  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