universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel XIII. Theoretische Berechnung chemischer Konstanten

urn:nbn:at:at-ubi:2-6695

so daß nicht etwa eine quantitative Chlorwasserstoffbildung bei einer kleinen Zahl primär gebildeter Chloratome stattfindet. Die Ausbeute an HCl muß ferner abnehmen, wenn Verunreinigungen zugegen sind, die Chlor- oder Wasserstoffatome wegfangen; in der Tat ist die Photolyse des Chlorknallgases sehr gegen gewisse Verunreinigungen empfindlich.

Wie wir oben sahen, kann die Reaktion

$$Br + H_2 = HBr + H$$

nicht merklich stattfinden. Wenn also, wie ebenfalls als einfachste Annahme zunächst festzuhalten ist, die primäre Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Wasserstoff und Bromdampf in der Spaltung von Brommolekülen besteht, so kann dieselbe nicht zur Bildung merklicher Mengen Bromwasserstoffs führen; dem entspricht in der Tat die bekannte, wie es scheint, praktisch vollkommene Unempfindlichkeit jener Mischung gegen Belichtung, die noch ganz neuerdings Frl. Dr. Pusch (noch unveröffentlicht) durch besondere Versuche festgestellt hat.

Die weitere Benutzung der durch Warburg angebahnten Methodik verspricht nicht nur in photochemischer, sondern auch in rein chemischer Hinsicht reiche Ausbeute, letzteres besonders im Hinblick auf Atomreaktionen.

5. Sonstige Anwendungen. Da es nicht Aufgabe dieses Buches sein konnte, alle Anwendungen des Wärmesatzes oder der daraus abgeleiteten Näherungsformel zu behandeln, so wollen wir uns hier mit dem Hinweis auf folgende weitere aus unserm Laboratorium hervorgegangene Untersuchungen begnügen: v. Wartenberg (6), Nernst (8), Preuner (9), v. Wartenberg (10), Bodenstein und Dunant (12), Halla (14), Nernst (19), Wasjuchnowa (26), Nernst (25), Pollitzer (26), Horak (29), Bodenstein und Katayama (29b), Koref (31), Nernst (33), Nernst (42), Holland (45), Halla (50), v. Wartenberg (69), Holland (70), Wolff (90), v. Kohner (100).

Kapitel XIII.

Theoretische Berechnung chemischer Konstanten.

1. Problemstellung. Für einatomige Gase gilt folgende Dampfdruckformel (vgl. S. 102):

$$(101) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T + i;$$

die Verdampfungswärme λ bei der Temperatur T hat den Wert

$$(102) \quad \lambda = \lambda_0 + C_p T = \lambda_0 + 2{,}5\, RT.$$

Dabei wird ein so tiefes Temperaturgebiet vorausgesetzt, daß die spezifische Wärme des Kondensats zu vernachlässigen ist; diese Voraussetzung bedingt keine Beschränkung, sondern dient nur zur Vereinfachung; ist sie nicht erfüllt, so tritt einfach in Formel (102) ein Zusatzglied auf, das natürlich ein entsprechendes Zusatzglied in Formel (101) zur Folge hat.

Unser Wärmesatz lehrt — in Ergänzung der klassischen Thermodynamik, die hierüber gar nichts aussagte —, daß die Integrationskonstante i nur von der Natur des betreffenden Gases, nicht von der Beschaffenheit des betreffenden physikalischen oder chemischen Gleichgewichts abhängt.

Es ist klar, daß die Bedeutung von i hierdurch gewaltig steigt und es entsteht die Vermutung, daß i einer einfachen theoretischen Berechnung zugänglich sein könnte; hierdurch veranlaßt, haben verschiedene Forscher diese Frage in Angriff genommen und dabei ein höchst wichtiges und merkwürdiges Resultat erzielt, indem sich für i die Beziehung ergab:

$$(103) \quad \ldots \quad i = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3};$$

darin ist $m = \frac{M}{N}$ die Masse des Atoms, $k = \frac{R}{N}$ (N = Anzahl Moleküle pro Mol), h die Plancksche Konstante.[1] Gleichung (103) läßt sich auf die Form bringen

$$(104) \quad \iota = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2}}{N^{3/2} h^3} + 1{,}5 \ln M = i_0 + 1{,}5 \ln M,$$

worin i_0 also eine auch von der Natur des Gases unabhängige Konstante bedeutet.

Ehe wir auf diese Theorien eingehen, wollen wir uns die Frage nach der Behandlung zwei- und mehratomiger Gase vorlegen.

Für starre, d. h. hinreichend abgekühlte zweiatomige Gasmoleküle haben wir die Gleichungen

$$(105) \quad \ldots \quad C_v = \tfrac{5}{2} R, \; C_p = \tfrac{7}{2} R;$$

$$(106) \quad \ldots \quad \lambda = \lambda_0' + 3{,}5 RT;$$

$$(107) \quad \ldots \quad \ln p = -\frac{\lambda_0'}{RT} + 3{,}5 \ln T + \iota'.$$

Nun wissen wir aber (S. 61), daß bei zweiatomigen Gasen bei hinreichender Abkühlung die Rotationsenergie verloren geht; d. h. es wird dann, wie bei einatomigen Gasen,

$$(108) \quad \ldots \quad C_v = \tfrac{3}{2} R, \; C_p = \tfrac{5}{2} R.$$

1) Wegen der Zahlenwerte vgl. Anhang.

In diesem Temperaturgebiet gelten also anstatt (106) und (107) dieselben Formeln, wie bei einatomigen Gasen, nämlich (102) und (101); es erübrigt aber noch die Beziehung zwischen λ_0 und λ_0' und zwischen ι und ι' aufzustellen.

Wir setzen allgemein für ein zweiatomiges Gas

$$(109) \quad . \quad C_v = \tfrac{3}{2} R + \frac{dE}{dT}, \; C_p = \tfrac{5}{2} R + \frac{dE}{dT},$$

worin E den Betrag an rotatorischer Energie bedeuten soll; natürlich gelten diese Gleichungen nur bis zu Temperaturen, bei denen die Energie der inneren Schwingungen zu vernachlässigen ist. Dann wird

$$(110) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \lambda = \lambda_0 + \tfrac{5}{2} RT + E;$$

$$(111) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{E}{T^2} dT + i.$$

Diese beiden Gleichungen müssen bei höheren Temperaturen in die Gleichungen (106) und (107) übergehen; wir wollen annehmen, daß bei T' die Gleichungen (110) und (111) mit (106) und (107) praktisch identisch geworden seien, so daß wir setzen können:

$$(112) \quad \lambda = \lambda_0 + \tfrac{5}{2} RT + E_1 + R(T - T') = \lambda_0 + \tfrac{7}{2} RT + E_1 - RT',$$

worin E_1 der Temperatur T' entspricht.

Wenn wir die Gleichung

$$(112a) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

mit Hilfe von (112) integrieren wollen, so müssen wir beachten, daß letztere nur oberhalb T' gilt; unterhalb T' haben wir die Beziehung

$$\lambda = \lambda_0 + \tfrac{5}{2} RT + E.$$

Es wird somit

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T + \frac{1}{R}\int_0^{T'} \frac{E}{T^2} dT + \frac{1}{R}\int_{T'}^{T} \frac{E_1 + R(T - T')}{T^2} dT + i$$

oder umgeformt

$$(113) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0 + E_1 - RT'}{RT} + 3{,}5 \ln T + \frac{1}{R}\int_0^{T'} \frac{E}{T^2} dT + \frac{E_1}{RT'} - \ln T' - 1 + i.$$

Der Vergleich von (113) und (107) lehrt zunächst, daß

$$\lambda_0' = \lambda_0 + E_1 - RT'$$

ist, was man übrigens auch durch direkten Vergleich von (112) und (106) folgern kann; die Integrationskonstante ι' von Formel (107) ergibt sich zu

$$(114) \quad . \quad \iota' = \frac{1}{R}\int_0^{T'} \frac{E}{T^2}\, dT + \frac{E_1}{RT'} - \ln T' - 1 + i;$$

natürlich ist dieser Ausdruck von T' unabhängig, weil diese Temperatur hinreichend hoch, d. h. im Gebiete des für zweiatomige Gase normalen Wertes $C_v = \frac{5}{2} R$, gewählt wurde.

Der etwas abstrakte Charakter obiger Rechnungen wird der Anschauung leichter zugänglich, wenn man mit einer bestimmten Funktion rechnet, etwa, was der Wirklichkeit mindestens nahe kommen dürfte, das Ansteigen der Rotationsenergie mit der Temperatur durch eine Einsteinsche Funktion ausdrückt; dann läßt sich für die Beziehung zwischen ι und ι' ein einfacher Ausdruck gewinnen. — Wir werden ähnliche Rechnungen noch wiederholt durchzuführen haben.

Für drei- und mehratomige Gase liegen die Verhältnisse so analog, daß wir hier darauf nicht weiter eingehen wollen; kennt man das Gesetz des Anstieges der Rotationsenergie, so läßt sich auch hier das ι' der Gleichung

$$(115) \quad . \quad . \quad . \quad \ln \mathfrak{p} = -\frac{\lambda_0'}{RT} + 4 \ln T + \iota'$$

aus dem entsprechenden i-Wert der Gleichung (101) ableiten.

Wir erkennen also die große Allgemeinheit der Gleichung (101) und somit die große Wichtigkeit, die eine Bestimmung des Wertes von i auf theoretischem Wege besitzen muß.

2. Theoretische Berechnung der Integrationskonstanten der Dampfdruckformel. Die Gleichung (103) wurde ziemlich gleichzeitig von Sackur[1] und von Tetrode[2] gewonnen; auf die höchst originellen Betrachtungen dieser Forscher kann hier nur verwiesen werden, aber einen von O. Stern[3] betretenen Weg, der ebenfalls zu obiger Gleichung führt, wollen wir hier kurz erläutern.

Der Grundgedanke der Sternschen Berechnung ist folgender. Unser Wärmesatz lehrt, daß i von der Natur des Kondensats, ja sogar von der Natur des betreffenden Gleichgewichts unabhängig ist. Gelingt es daher, ein möglichst einfaches Modell eines Kondensats zu finden, für das wir das Gleichgewicht mit seinem gesättigten Dampfe berechnen können, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß der so gewonnene ι-Wert tatsächlich derjenige ist, der auch in allen andern, noch so komplizierten Fällen auftritt.

1) Nernst-Festschrift, S. 405 (1912); Ann. d. Phys. **40**. 67 (1913).
2) Ann. d. Phys. **38**. 434; **39**. 255 (1912).
3) Physik. Zeitschr. **14**. 629 (1913).

Obige Wahrscheinlichkeit würde zur Gewißheit werden, wenn wir das betreffende Modell naturgemäß uns gebildet denken, d. h. wenn es wirklich die wesentlichen Eigenschaften eines Kondensats, z. B. eines Kristalls, besitzt; davon ist nun allerdings Sterns Modell ziemlich weit entfernt. Aber auch dann wird obige Wahrscheinlichkeit nahezu zur Gewißheit werden, wenn es gelingt, wenigstens in einigen Fällen den sicheren experimentellen Nachweis zu führen, daß der i-Wert des Sternschen Modelles sich bei wirklich gemessenen Gleichgewichten wieder findet; letzteres ist nun durchaus der Fall.

Ich lasse nunmehr, mit einigen geringfügigen Abänderungen, die Sternsche Beschreibung und Begründung seines Modells wie auch die Ableitung der Gleichgewichtsbedingung folgen:

Um eine Dampfdruckformel kinetisch abzuleiten, muß man ein molekularmechanisches Modell konstruieren, das den festen Körper im Gleichgewicht mit seinem Dampf veranschaulicht. Jedes beliebige solche Modell muß, falls es den Gleichungen der Mechanik gehorcht, bei gleichem ν, λ_0 und Molekulargewicht die gleiche, thermodynamisch berechenbare Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zeigen. Das hier benutzte Bild ist folgendes. In einem Raum befinden sich Punkte P, welche die Atome mit einer der Entfernung r direkt proportionalen Kraft anziehen. Diese Kraft wirkt jedoch, da die Verdampfungswärme einen endlichen Wert hat, nur bis zu einem bestimmten Abstande s. Die Punkte P sind also von kugeligen Anziehungssphären umgeben, innerhalb deren die Atome als monochromatische Resonatoren schwingen, während sie im übrigen Raum kräftefrei als ideale Gasmoleküle herumfliegen. Hierdurch ist die potentielle Energie der Moleküle in jedem Punkte des Raumes bestimmt und somit nach Boltzmanns e-Satz das Verhältnis der Moleküldichten in den Sphären und in dem freien Raume gegeben. Da aber nur das Verhältnis der Dichten bestimmt ist, müssen wir, um die Dampfdichte festzulegen, noch eine spezielle Hypothese über die in den Sphären herrschende Moleküldichte aufstellen. Hier kann man kaum eine andere Annahme machen als die, daß im Mittel in jeder Sphäre sich ein Molekül befindet. Denn wir stellen uns ja vor, daß es auch im wirklichen festen Körper ebensoviel Atome als Gleichgewichtslagen (Punkte P) gibt. Hiermit ist nun die Dampfdichte vollständig bestimmt, und die Berechnung gestaltet sich folgendermaßen. Bezeichnen wir mit n_0 und ψ_0 Moleküldichte und potentielle Energie einer Molekel im freien Raum, mit n_r und ψ_r diese

Größen an einem Punkt einer Sphäre, der die Entfernung r von der Gleichgewichtslage P besitzt, so gilt nach Boltzmann die Gleichung:

$$n_r : n_0 = e^{-\frac{\psi r}{kT}} : e^{-\frac{\psi_0}{kT}},$$

oder

$$n_r = n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\psi r}{kT}}.$$

Die Gesamtzahl der in einer Sphäre enthaltenen Molekeln ist:

$$n = \int_0^s n_r \cdot 4\pi r^2 dr = \int_0^s n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\psi r}{kT}} 4\pi r^2 dr = 1$$

nach Voraussetzung. Ist nun die Kraft, mit der die Molekel (Masse m) von dem Sphärenmittelpunkt angezogen wird, durch die Gleichung:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -a^2 r$$

bestimmt, so ist die potentielle Energie ψ_r der Molekel im Abstande r gleich $\frac{a^2}{2} r^2$, im freien Raum ψ_0 gleich $\frac{a^2}{2} s^2$. Es folgt also die Gleichung:

$$1 = n_0 e^{\frac{\psi_0}{kT}} 4\pi \int_0^s e^{-\frac{\frac{a^2}{2} r^2}{kT}} r^2 dr.$$

Setzt man $\frac{\frac{a^2}{2} r^2}{kT} = x^2$ und $\frac{\frac{a^2}{2} s^2}{kT} = x_0^2$, so wird:

$$1 = n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} 4\pi \left(\frac{kT}{\frac{a^2}{2}} \right)^{3/2} \int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx.$$

Es ist also:

$$(116) \quad p = n_0 kT = \frac{\left(\frac{a^2}{2}\right)^{3/2}}{4\pi (kT)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{\psi_0}{kT}} \cdot \frac{1}{\int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx}.$$

Formel (116) erlaubt also, aus den Eigenschaften des benutzten Modells den Dampfdruck zu berechnen. Die weitere Behandlung der Frage ergibt sich nunmehr sehr einfach.

In Gleichung (116) können wir zunächst

$$e^{-\frac{\psi_0}{kT}} = e^{-\frac{N\psi_0}{RT}} = e^{-\frac{\lambda_0'}{RT}}$$

und

$$a^2 = m (2\pi\nu)^2$$

setzen; sodann handelt es sich um die Auswertung des Integrals, wobei wir die bekannte Rekursionsformel[1]

$$\int e^{-x^2} dx = x e^{-x^2} + 2\int x^2 e^{-x^2} dx$$

benutzen. Nun ist

$$x_0^2 = \frac{\lambda_0'}{RT}$$

im Gebiete kleiner Dampfdrucke, um die es sich ja hier handelt, bei allen bekannten festen Körpern groß gegen 1, es ist also $e^{-x_0^2}$ gegen 1 sehr klein; das gleiche lehrt für das betrachtete Modell die oben aufgestellte Beziehung

$$\frac{n_r}{n_0} = \frac{e^{\frac{\psi_0}{kT}}}{e^{\frac{\psi_r}{kT}}},$$

indem einerseits $\frac{n_r}{n_0}$ eine große Zahl sein muß, anderseits $e^{\frac{\psi_r}{kT}}$ auch bei beliebig kleinem ψ_r nicht kleiner als 1 sein kann. Dann aber können wir setzen

$$\int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx = -\tfrac{1}{2}\left[x e^{-x^2}\right]_0^{\infty} + \tfrac{1}{2}\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

Somit geht nach Einsetzung obiger Beziehungen und Logarithmierung Formel (116) über in

$$(117) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0'}{RT} - 0{,}5 \ln T + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} \nu^3}{k^{1/2}}.$$

Die vorstehende Dampfdruckformel beruht, was durchaus zu beachten ist, auf der klassischen kinetischen Theorie, bei ihrer Herleitung wurden keinerlei quantentheoretische Sätze zu Hilfe genommen; sie gilt demgemäß für einen festen Körper, der dem Gesetze von Dulong-Petit ($C_v = 3R$) streng gehorcht und bei dem ein Unterschied zwischen C_p und C_v nicht besteht (vgl. S. 55), der also keine thermische Ausdehnung zeigt.

Gleichung (117) hätte man also bereits vor Aufstellung der Quantentheorie gewinnen können, aber sie hätte, obwohl an sich äußerst bemerkenswert, praktisch kaum genützt, weil vor Aufstellung unseres Wärmesatzes kein Grund vorlag, dem letzten Gliede vorstehender Gleichung eine allgemeine Bedeutung zuzuschreiben.

Nunmehr wenden wir auf den festen Körper insofern die Quantentheorie an, als wir schließen, daß bei tieferen Temperaturen

1) Vgl. z. B. Nernst und Schönfließ, Mathem. Behandl. d. Naturw. 7. Aufl., S. 353.

C_0 abnimmt, und zwar, da er aus lauter monochromatischen Resonatoren von der Schwingungszahl ν besteht, im Sinne der Einsteinschen Formel (S. 49).

Dann liefert uns die klassische Thermodynamik die Beziehungen:

$$(118) \quad \lambda = \lambda_0 + 2{,}5\,RT - 3\,R\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

$$(119) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5\ln T + 3\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) - 3\frac{\beta\nu}{T} + i;$$

die letztere Gleichung ergibt sich durch Integration der Gleichung (112a) unter Benutzung der Formeln (51) bis (53) Kapitel VIII.

Gehen wir zu höheren Temperaturen über, so muß Gleichung (119) in (117) übergehen; in der Tat, beachten wir, daß für hohe Temperaturen $\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)$ in $\ln\frac{\beta\nu}{T}$ übergeht, so nimmt (119) die die Form an:

$$(120) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0 + 3\,\beta\nu}{RT} - 0{,}5\,T + 3\ln\beta\nu + i.$$

Die Gleichungen (120) und (117) werden also identisch, wenn wir setzen

$$\lambda_0' = \lambda_0 + 3\,\beta\nu$$

$$3\ln\beta\nu + i = \ln\frac{(2\pi m)^{1/2}\,\nu^3}{k^{1/2}}.$$

Die letztere Beziehung liefert aber $\left(\beta = \frac{h}{k}\right)$

$$(103) \quad i = \ln\frac{(2\pi m)^{3/2}\,k^{5/2}}{h^3},$$

wie oben (S. 136) bereits angegeben.

Auf gewisse Bedenken gegen obige Herleitung, die also (im Gegensatz zu Sackurs Theorie) auf das Gas selber keinerlei quantentheoretische Überlegungen anwendet, wollen wir hier nicht eingehen; z. T. sind sie durch eine analoge, aber sehr verallgemeinerte Ableitung beseitigt, die 1915 Tetrode[1] veröffentlichte. Eine große Stütze findet der Sternsche Beweis in seinem Endergebnis Formel (103), die von äußerstem Interesse ist und in der keinerlei Besonderheiten des betrachteten Modells vorkommen, und mehr noch natürlich in seiner experimentellen Bestätigung, die geradezu schlagend ist und auf die wir nunmehr eingehen wollen.

1) Akad. Amsterdam vom 27. Febr. 1915.

3. Experimentelle Prüfung. Rechnungen mehr provisorischen Charakters zur Prüfung von Formel (103) haben bereits Sackur (l. c.) und Tetrode (l. c.) angestellt; bei der großen Wichtigkeit der ganzen Frage habe ich mich, von meinen Mitarbeitern unterstützt, um die Ergänzung und kritische Sichtung des vorhandenen Beobachtungsmaterials bemüht.

Zurzeit kommen nur solche Gleichgewichte behufs Prüfung von Formel (103) in Betracht, die sich auf einatomige oder solche Gase beziehen, die durch Abkühlung sich in den „thermisch einatomigen" Zustand haben bringen lassen; bisher ist dies bekanntlich nur für Wasserstoff (S. 60) möglich gewesen.

Hinreichendes experimentelles Material liegt außer für Wasserstoff zurzeit nur noch für Quecksilber und Argon vor.

Quecksilber. Als Reaktion betrachten wir die Verdampfung flüssigen und festen Quecksilbers, dessen Atomwärmen gut bekannt sind. Die Verdampfungswärme beträgt bei 358° nach Kurbatoff[1] pro Mol 13600. Unter der Annahme, daß die Gasgesetze für Quecksilberdampf bis zum Siedepunkt gelten, und mit Benutzung der von dem gleichen Beobachter bestimmten mittleren spezifischen Wärme des flüssigen Quecksilbers berechnet sich die Verdampfungswärme bei 21° zu

$$\lambda_{21}{}^{0} = 13600 + 2528 - 337 \cdot 4{,}963 = 14455;$$

wir werden aber sehen, daß dieser Wert um etwa 2 % zu klein ist. Die Abweichung des gesättigten Quecksilberdampfes vom idealen Gaszustande verkleinert übrigens seine spezifische Wärme (vgl. weiter unten) und erhöht daher $\lambda_{21}{}^{0}$ nach roher Schätzung um etwa 80 cal. Wenn der noch verbleibende Fehler angesichts der immerhin diffizilen Messung auch unbeträchtlich erscheint, so reicht er aus, um das von uns zu berechnende Resultat stark zu entstellen.

Zum Glück liegen für Quecksilber eine Reihe guter Dampfdruckmessungen vor, deren Gesamtheit uns die Verdampfungswärme wohl auf ein Promille genau liefert. Beschränken wir uns auf Drucke, die einige zehntel Atmosphären nicht übersteigen, so dürfen wir die Gleichung nach Clausius-Clapeyron

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(v - v')$$

in der Form[2]

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**. 107 (1903).

2) Vgl. z. B. Nernst, Theor. Chemie S. 61; $T_2 - T_1$ muß natürlich klein gegen T_1 und T_2 sein.

$$\lambda = 4{,}571\ T^2 \frac{d \log p}{d T} = 4{,}571\ \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_1}{p_2}$$

verwenden

Die Atomwärme des Dampfes bei konstantem Druck beträgt 4,963, diejenige des flüssigen Quecksilbers[1] dürfen wir im Intervall von -34^0 bis $+260^0$ hinreichend nahe konstant, und zwar 6,64 setzen; es gilt also für unsere Zwecke hinreichend genau

$$\lambda = \lambda_0 - 1{,}68\ T,$$

und daher, wie schon Hertz fand,

$$(120a) \quad \log p = -\frac{A}{T} - 0{,}847 \log T + B;$$

natürlich gilt diese Gleichung nur in dem oben erwähnten Temperaturgebiet. Daß also B und die von uns gesuchte Integrationskonstante nichts miteinander zu tun haben, sei nur der Vollständigkeit willen erwähnt.

Für

$$A = \frac{\lambda_0}{4{,}571}$$

leitete Hertz aus seinen im Gebiet von 90 bis 200^0 angestellten Messungen die Zahl 3342 ab, während Knudsen zwischen 0 und 50^0 den damit identischen Wert 3342,26 findet. Die Integrationskonstante B findet Knudsen[2] unbedeutend kleiner; es ist dies so zu deuten, daß entweder die Messungen von Hertz um 2 bis 3 % im Mittel zu hoch, oder diejenigen Knudsens (was weniger wahrscheinlich ist) um den gleichen Betrag zu niedrig ausgefallen sind. Die Verdampfungswärme λ_0, deren Wert ja nur vom Druckverhältnis bei verschiedenen Temperaturen abhängt, bekommt also bei beiden Beobachtern einen identischen Wert.

Einen recht guten Wert der Verdampfungswärme liefert auch die Beobachtungsreihe Pfaundlers (vgl. Knudsen, l. c.), während die Zahlen Morleys (vgl. ibid.) einen ganzen abweichenden Gang zeigen und offenbar für die Bestimmung der Verdampfungswärme angesichts der überaus großen Abweichung von Knudsen und Hertz gar nicht in Betracht kommen können.

Daß speziell die Zahlen Knudsens sehr sicher sind, geht auch aus folgender Prüfung hervor. Bei der Berechnung der, wie

1) Vgl. die Zusammenstellung in den Tabellen Landolt-Börnstein S. 761 (1912); die Zunahme, die Pollitzer unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes fand, kann das Ergebnis nur unmerklich beeinflussen.

2) Ann. d. Physik [4] **29**. 179 (1909).

wir wissen, recht guten, bei Temperaturen oberhalb 220° von Ramsay und Young gewonnenen Zahlen findet Knudsen, daß seine Formel im Intervall 220 bis 280° um 1 bis 2 % größere Drucke gibt; würde man also Knudsens Zahlen bei 0° mit den Zahlen von Ramsay und Young im obigen Temperaturgebiete, woselbst wir die Gasgesetze (es handelt sich um Drucke unter 0,2 Atm.) noch als streng gültig annehmen können, kombinieren, so würde sich die Verdampfungswärme nur um 1 bis 2 Promille kleiner ergeben. Nun lehrt aber die Zusammenstellung von A. Gebhardt[1], daß in diesem Temperaturgebiet sowohl seine neueren Messungen wie diejenigen Jewetts um einige Prozente höhere Zahlen liefern, als von Ramsay und Young gemessen; der wahrscheinlichste Mittelwert befindet sich also in völliger Übereinstimmung mit Knudsens Messungen.

Unter diesen Umständen wird man der aus den Beobachtungen von Hertz und von Knudsen abgeleiteten Verdampfungswärme wohl eine Genauigkeit von mindestens 1 ‰ zugestehen müssen. Es folgt

$$\lambda = 15277 - 1{,}68\,T$$

(gültig von $-32°$ bis $+260°$).

Beim Schmelzpunkt ($T = 234{,}4$) beträgt hiernach die Verdampfungswärme 14884; für das feste Quecksilber also $14884 + 555 = 15439$, wo 555 die von Pollitzer bestimmte und von Koref[2] nach einer ganz anderen Methode bestätigte Schmelzwärme des Quecksilbers bedeutet. Für den absoluten Nullpunkt folgt die Verdampfungswärme des festen Quecksilbers:

$$(120\text{b}) \quad . \quad \lambda_0 = 15439 - 234{,}4 \cdot 4{,}963 + \int_0^{234{,}4} c\,dT.$$

Die Atomwärme des festen Quecksilbers ist nach den beiden in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methoden von Koref (l. c.) und dann bis 31° abs. von Pollitzer (46) gemessen worden; Korefs Zahl paßt vollkommen in Pollitzers Beobachtungsreihe hinein. Pollitzer stellte die vorhandenen Messungen durch die Formel von Lindemann und mir ($\beta\nu = 97$) plus einem kleinen Zusatzglied ($= C_p - C_v$) dar. Wir wissen jetzt, daß, wenn der Unterschied auch nur sehr gering ist, doch die Funktion von Debye vorzuziehen ist. Man überzeugt sich leicht, daß bei Verwendung dieser Funktion

1) Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. 1905, S. 186.
2) Ann. d. Physik [4] 56 (1911).

$$c = f\left(\frac{96}{T}\right) + 21 \cdot 10^{-5}\, T^{3/2}$$

zu setzen ist; der $\beta\nu$-Wert obiger Formel dürfte kaum einen Fehler von 1^0 enthalten.

Unter Benutzung der von mir berechneten Tabelle[1] findet sich der Wert des Integrals in Gleichung (120b) zu 1252, und so folgt

$$\lambda_0 = 15528.$$

Für den Dampfdruck einatomiger Gase gilt allgemein (vgl. 101)

$$(121) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{E}{T^2}\, dT + \iota$$

oder nach Einführung gewöhnlicher Logarithmen und Einsetzen der Zahlenkoeffizienten

$$(122) \quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\, T} + 2{,}5 \log T - \frac{1}{4{,}57}\int_0^T \frac{E}{T}\, dT + C,$$

worin also

$$(123) \quad \ldots\ldots \quad \iota = 2{,}303\, C.$$

Wenn wir zur Berechnung von C vorstehende Formel auf den Schmelzpunkt anwenden, so bedeutet p den Dampfdruck beim Tripelpunkt; es folgt aus Gleichung (120a), wenn wir p in Atmosphären zählen,

$$\log p = -8{,}574\,(T = 234{,}4);$$

das Integral der Gleichung (122) folgt, ebenfalls unter Benutzung der von mir berechneten Tabellen, zu

$$\frac{8{,}186}{4{,}57} + \frac{0{,}188}{4{,}57} = 1{,}832,$$

und so wird Gleichung (122) in unserem Falle

$$-8{,}574 = -14{,}493 + 5{,}925 - 1{,}832 + C$$

oder

$$C = 1{,}83 \pm 0{,}03.$$

Was die Sicherheit dieser Zahl anlangt, so wird der Wert auf der linken Seite obiger Gleichung und der erste Wert auf der rechten Seite Fehler im Betrage von 0,01 bis 0,02 kaum enthalten; der zweite Wert der rechten Seite ist an sich fehlerfrei; was schließlich den dritten Wert anlangt, so würde ein Fehler von $\beta\nu$ im Betrage von 1^0 C um 0,01 ändern; in Summa ist also ein größerer Fehler als 0,03 kaum anzunehmen.

1) Ber. Berl. Akad. vom 12. Dez. 1912; vgl. auch Anhang.

Es wird wohl einige Zeit vergehen, bis für einen zweiten Fall alle Elemente der Rechnung in gleicher Vollkommenheit vorliegen werden, wie im vorliegenden; vielleicht trägt die obige Darlegung dazu bei, daß eine zielbewußte Forschung hier reichlicher einsetzt.

Argon. Die Verdampfungswärme beim Siedepunkt, die Schmelzwärme und die spezifischen Wärmen des festen Argons bis herab zu $T = 17{,}8$ finden sich in einer kürzlich von Eucken (105) veröffentlichten Arbeit; die Dampfdrucke des festen und flüssigen Argons sind von Travers und neuerdings eingehender von Crommelin[1] bestimmt worden.

Die Dampfdrucke, mit denen wir zu rechnen haben werden, liegen im Gebiete von 0,3 bis 1,2 Atm.; angesichts der tiefen Temperaturen und der damit verbundenen relativ hohen molaren Konzentration dürfen wir die Gültigkeit der Gasgesetze nicht mehr als hinreichend erfüllt annehmen.

Um die betreffenden Korrektionen anbringen zu können, wollen wir uns der Zustandsgleichung von Daniel Berthelot[2] bedienen; auch wenn dieselbe bei Temperaturen, die erheblich unter der kritischen liegen, vielleicht nicht sehr genau mehr zutrifft, so kommen wir der Wahrheit doch wohl erheblich näher, wenn wir die betreffenden (immerhin nur mäßigen) Korrektionen anbringen, als wenn wir einfach mit den Gasgesetzen rechnen, und sicherlich erhalten wir einen Überblick über die Größe der durch die Abweichung von den Gasgesetzen bedingten Unsicherheit.

Die Atomwärme des flüssigen Argons in der Nähe des Siedepunkts fand Eucken konstant zu 10,5, der Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme würde also $10{,}5 - 5{,}0 = 5{,}5$ cal. betragen, wenn für das gasförmige Argon die Gasgesetze gelten würden. In Wirklichkeit wird die Atomwärme des gesättigten Argondampfes verringert, weil bei der Zunahme der Dichte des Dampfes mit der Temperatur der bekannte Jouleeffekt unvollkommener Gase eintritt. Derselbe berechnet sich nach Berthelot zu

$$(124) \quad \ldots \quad cdT = \frac{27}{32}\left(\frac{\vartheta_0}{T}\right)^2 1{,}985\,\frac{dp}{\pi_0}\,\vartheta_0.$$

Die kritische Temperatur beträgt $\vartheta_0 = 150{,}7$, der kritische Druck $\pi_0 = 48{,}0$ Atm.; aus vorstehender Gleichung berechnet sich für das

1) Communications Leiden, Nr. 138 (1913) u. Nr. 140 (1914).

2) Vgl. meine Theoret Chemie S. 242. Eine erneute Prüfung dieser Gleichung, speziell für gesättigte Dämpfe, hat soeben auf meine Veranlassung Herr Schimank (104) durchgeführt und ihre Brauchbarkeit dargelegt.

Temperaturgebiet von 87,25° (Siedepunkt) bis 83,79° (Schmelzpunkt), woselbst der Dampfdruck um 0,1 Atm. pro Grad steigt, daß der gesättigte Dampf des Argons wegen seiner Ausdehnung pro Grad und Mol 1,6 cal. verschluckt, daß also die Verdampfungswärme um $5{,}5 + 1{,}6 = 7{,}1$ cal. pro Grad abnehmen muß.

Eucken fand für den Siedepunkt eine Verdampfungswärme von 1500 cal.; beim Schmelzpunkt beträgt sie also 1525 cal. — Die Schmelzwärme fand Eucken zu 268 cal., so daß wir die Verdampfungswärme des festen Argons beim Schmelzpunkt gleich 1793 cal. finden.

Da es uns w. u. auf die Schmelzwärme besonders ankommen wird, so wollen wir zur Kontrolle diesen Wert mit Hilfe der Formel von Ratnowsky[1]

$$\varrho = 3R\frac{a-1}{a}\beta\nu + 3RT_s \ln a$$

berechnen, worin bei einatomigen Stoffen $a = 1{,}33$ zu setzen ist; es berechnet sich daraus ($\beta\nu = 85$) $\varrho = 270$, also in völliger Bestätigung von Euckens Zahl. — Für Quecksilber berechnet sich 573 (anstatt 555); in der Tabelle Ratnowskys erklärt sich die Abweichung, die letztere Substanz zeigt, daraus, daß daselbst für $\beta\nu$ '61 anstatt 96 eingesetzt ist. Die von Ratnowsky aufgedeckten Regelmäßigkeiten geben uns also eine weitere dankenswerte Bestätigung dieser Messungen.

Die Verdampfungswärme des flüssigen Argons läßt sich aus den Zahlen Crommelins unter Benutzung der Formel von D. Berthelot

$$pv = RT\left(1 + \frac{p}{\pi\varrho_0}\cdot\frac{9}{128}\tau(1-6\tau^2)\right)$$

ableiten, indem Gleichung (1) dadurch in

$$\lambda = 4{,}571\, T^2\frac{d\log p}{dT}\left(1 + \frac{p}{\pi\varrho_0}\cdot\frac{9}{128}\tau(1-6\tau^2) - \frac{v'}{v}\right)$$

übergeht; v' beträgt für flüssiges Argon 0,03 L., v kann, da es sich nur um eine kleine Korrektion handelt, aus den Gasgesetzen berechnet werden.

Es ergibt sich so (Näheres vgl. Nernst 103) für die Verdampfungswärme des festen Argons beim Schmelzpunkt

$$\lambda = 1616\,(1 - 0{,}039) + 268 = 1821,$$

während, allerdings mit einer gewissen Unsicherheit, weil Crommelins erste Zahlenreihe stark, die zweite sicherlich merklich durch eine Fehlerquelle (Beimengung von Neon oder einem andern leicht-

1) Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. 1914, S. 1033.

flüchtigen Gase zum festen Argon?) entstellt ist, aus den Dampfdruckmessungen am festen Argon für die gleiche Temperatur 1819 zu folgern ist.

Wir besitzen somit folgende Werte für die Verdampfungswärme des festen Argons beim Schmelzpunkt (83,8°):

	cal.
Kalorimetrische Messung von Eucken	1793
Dampfdruckkurve des flüssigen Argons nach Crommelin und Euckens Schmelzwärme	1821
Dampfdruckkurve des festen Argons nach Crommelin	1819.

Dazu ist noch folgendes zu bemerken: Euckens Verdampfungswärme beim Siedepunkt bezieht sich, wie er selber betont (l. c., S. 16), wahrscheinlich in Wirklichkeit auf eine etwas höhere Temperatur, d. h. die erste Zahl ist wahrscheinlich etwas zu klein. Derselbe Fehler ferner, der Crommelins Messungen am festen Argon bei tiefen Temperaturen entstellt hat, dürfte, wenn auch wohl nur in geringem Grade, auch bei höheren Temperaturen in gleichem Sinne gewirkt haben, wodurch der letzte Wert obiger Zusammenstellung ebenfalls zu klein ausgefallen sein dürfte; am zuverlässigsten erscheint zweifellos die mittlere Zahl. Es ist daher angemessen, nicht einfach das Mittel zu nehmen; als wahrscheinlichster Wert dürfte (wahrscheinlich etwas zu klein) 1817 anzunehmen sein.

Für die Euckensche Atomwärme des festen Argons gilt die Gleichung

$$C_p = f\left(\frac{85}{T}\right) + 0{,}00034\ T^2,$$

worin wiederum, wie oben, die Debyesche Funktion einzusetzen ist. Der Energieinhalt des festen Argons beim Schmelzpunkt folgt

$$E = \int_0^{83.8} C_p\, dT = 334 + 79 = 413,$$

und somit ergibt sich

$$\lambda_0 = 1817 + 413 - 83{,}8 \cdot 4{,}963 + 11 = 1825,$$

worin der Wert 11 nach Gleichung (124) der Änderung der inneren Energie des gesättigten Dampfes Rechnung trägt.

Wir können nunmehr Gleichung (122) auf eine beliebige Temperatur anwenden, für die der Dampfdruck p des festen Argons bekannt ist; wir wählen $T = 78{,}5$, weil in diesem Temperaturgebiet Crommelins Messungen offenbar noch nicht merklich durch die erwähnte Fehlerquelle entstellt sind und anderseits die Gasgesetze bereits hinreichend für den gesättigten Dampf gelten; für diese Temperatur ist $\log p = -0{,}496$. Es folgt somit, genau wie oben:

$$-0{,}496 = -5{,}087 + 4{,}740 - 0{,}900 + C;$$
$$C = 0{,}75 \pm 0{,}06.$$

Die Unsicherheiten sind beim Argon zweifellos merklich größer als beim Quecksilber, insbesondere kann die Verdampfungswärme um etwa 1 % fehlerhaft sein; von den übrigen Summanden wird wohl nur der Wert 0,900 gewisse Unsicherheiten aufweisen, die wir auf $\pm$ 0,02 schätzen können, so daß als maximaler, d. h. bereits recht unwahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0,06 sich ergibt. Weitere Dampfdruckmessungen an festem Argon von äußerster Reinheit bei tiefen Temperaturen sind erwünscht.

Wasserstoff. Die spezifische Wärme des festen Wasserstoffs ist nicht bekannt, aber auf Umwegen, durch Benutzung der Reaktion

$$Hg + H_2O = HgO + H_2$$

gelang es von Kohner und Winternitz (98), eine recht zuverlässige Berechnung durchzuführen. Da es sich hier um ziemlich umständliche Rechnungen handelte und die Möglichkeit eines Rechenfehlers natürlich nicht ausgeschlossen war, so hat auf meinen Wunsch Frl. Miething den rein numerischen Teil der Arbeit kontrolliert und dabei, wie zu erwarten, lediglich die Richtigkeit der Rechnung bestätigen können.

Aber in theoretischer Hinsicht stieß Frl. Langen, die mit weiteren derartigen Rechnungen beschäftigt ist, auf ein praktisch übrigens fast belangloses Versehen. Bei Auswertung des Integrals

$$\int_0^{273{,}1} \frac{E}{T^2}\, dT$$

für Quecksilber wurden nämlich nur die spezifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustande, nicht aber die Schmelzwärme berücksichtigt. Bei $T = 234{,}4$ tritt aber zu E die Schmelzwärme hinzu, so daß also der für obiges Integral gefundene Wert von 2,065 um

$$\frac{1}{4{,}6}\int_{234{,}4}^{273.1} \frac{555}{T^2}\, dT = 0{,}073$$

zu erhöhen ist, somit auf 2,138 ansteigt.

Die von Kohner und Winternitz gegebene Endsummation

$$-34{,}46 = -38{,}21 + 6{,}19 + 1{,}92 - 1{,}00 - 2{,}06 + C;$$
$$C = -1{,}30 \pm 0{,}15$$

führt also nunmehr, nach Anbringung obiger Korrektion, zu dem wenig verschiedenen Endwerte

$$C = -1{,}23 \pm 0{,}15.$$

Im übrigen haben die Autoren, wie mir scheint, die Fehlergrenzen durchaus sachgemäß diskutiert; wenn dieselben, wie ein Blick auf die Endsummation lehrt, auch erheblich sein können, so weisen die Autoren doch mit Recht darauf hin, daß anderseits die Differenz der beiden Hauptsummanden ziemlich gut bekannt ist. Das Endresultat verdient daher volles Vertrauen.

Jod. Von Stern[1] wurde eine ähnliche Rechnung für Joddampf durchgeführt, indem aus der bei hohen Temperaturen gemessenen Dissoziation die Konzentration der Jodatome im gesättigten Dampfe des festen Jods ermittelt und nunmehr Formel (122) angewendet wurde. Es ergab sich so eine ziemlich beträchtliche Abweichung (0,83) von dem durch Gleichung (103) geforderten theoretischen Werte; zum Teil konnte ich dieselbe dadurch erklären, daß durch das S. 45 besprochene Umwandlungsphänomen meine bei den tiefsten Temperaturen angestellten Messungen der Atomwärme des festen Jods merklich entstellt waren, und zwar sinkt die obige Differenz unter Benutzung von Günthers, ebenfalls provisorischen, Zahlen auf 0,57. Eine Diskussion des weiteren vorliegenden Beobachtungsmaterials lehrt ferner, daß die noch verbleibende Differenz wohl innerhalb der Beobachtungsfehler liegt (vgl. darüber Nernst 103). Jedenfalls aber wären zur weiteren Klärung der Frage in erster Linie neue Messungen der spezifischen Wärme verdünnten Joddampfes und ferner solche der Dampfspannung des festen Jods in einem größeren Temperaturintervall erwünscht; einfacher aber würde es jedenfalls sein, wenn man die Dissoziationsspannung eines festen Jodids bei höheren Temperaturen, woselbst der Dampf weitgehend dissoziiert sein würde, über ein größeres Temperaturintervall messen könnte.

Zusammenfassung. In folgender Tabelle sind die bisherigen zuverlässigen Resultate zusammengestellt:

	C	M	C_0
H_2	$-1{,}23 \pm 0{,}15$	2,016	$-1{,}69 \pm 0{,}15$
A	$0{,}75 \pm 0{,}06$	39,88	$-1{,}65 \pm 0{,}06$
Hg	$1{,}83 \pm 0{,}03$	200,6	$-1{,}62 \pm 0{,}03$

Wie wir im folgenden Kapitel sehen werden, führen alle bisherigen Theorien übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß

$$C = C_0 + 1{,}5 \log M$$

1) Ann. d. Physik [4] **44**. 497 (1914).

zu setzen ist, worin M das Molgewicht des betreffenden Gases bedeutet. In der letzten Spalte ist C_0 berechnet; wie leicht zu ersehen, lassen sich alle Ergebnisse durch den Wert:

$$C_0 = -1{,}62 \pm 0{,}03$$

befriedigen, d. h. es liegt diese Zahl innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen.

Es sei hier noch einmal daran erinnert, daß die angegebenen Fehlergrenzen nicht etwa den wahrscheinlichen Fehler bedeuten, sondern vielmehr auf einer vorsichtigen Schätzung der vorhandenen Unsicherheiten beruhen und angeben, welcher maximale Fehler im ungünstigsten Falle anzunehmen ist. Es folgt also daraus, daß alle Theorien, die zu C_0-Werten führen, die merklich außerhalb der Werte $-1{,}59$ bis $-1{,}65$ liegen, als unvollkommen oder widerlegt anzusehen sind.

Nach Formel (103) ist

$$C = \frac{i}{2{,}303} = \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}$$

oder, nach Einsetzung der Zahlenwerte (vgl. Anhang) und Eliminierung von m durch die Gleichung

$$M = Nm$$

(M Molekulargewicht)

(125) . $C = C_0 + 1{,}5 \log M = -1{,}608 + 1{,}5 \log M.$

Die obige Tabelle, aus der wir als wahrscheinlichsten Wert $C_0 = -1{,}62$ erschlossen, ist also eine, wie man wohl angesichts der Schwierigkeit der experimentellen Prüfung sagen kann, unerwartet glänzende Bestätigung der Sackur-Tetrodeschen Formel; insbesondere ist beim Quecksilber, bei dem weitaus die genauesten Daten vorliegen, die Übereinstimmung vollkommen.

Ein merkwürdiges, aber nach der neueren Entwicklung der Physik nicht mehr überraschendes Ergebnis der in diesem Kapitel besprochenen Forschungsergebnisse theoretischer wie experimenteller Art besteht offenbar darin, daß die Berechnung von Dampfdruckkurven und von chemischen Gleichgewichten, an denen Gase teilnehmen, außer durch thermische Daten wesentlich auch durch die Plancksche Konstante h, d. h. durch eine Größe, die ursprünglich durch Strahlungsmessungen bestimmt wurde, ermöglicht wird.

Was aber für die in diesem Buche zu behandelnden Fragen das Wichtigste ist, so können wir feststellen, daß der experimentelle Nachweis, wonach die an einem ziemlich fragwürdigen mechanischen Modell eines festen Körpers erschlossene molekulartheoretische

Formel — Berechnung der thermodynamisch unbestimmten Integrationskonstanten — tatsächlich eine allgemeine Bedeutung besitzt, einen neuen starken Beweis für die logische Kraft unseres Wärmesatzes bildet.

4. Weitere Anwendungen. Es ist klar, daß man nunmehr mit Hilfe der theoretisch, wie es scheint, vollkommen sicher bestimmten chemischen Konstanten weitere Gleichgewichte, speziell auch solche chemischer Natur, berechnen kann. Für die praktische Anwendung stoßen wir aber auf die Schwierigkeit, daß der Verlust der Rotationsenergie mehratomiger Moleküle uns bisher nur beim Wasserstoff bekannt ist, womit außer der Reaktion

$$H + H = H_2$$

zurzeit alle sonstigen chemischen Prozesse wegfallen.

Auf diesen speziellen Fall hat Isnardi (102a) den Wärmesatz unter Benutzung der theoretischen chemischen Konstanten angewendet und ist dabei unter Benutzung eines von Langmuir gemessenen Dissoziationsgrades zu einem Werte von nahe 100000 cal. für die Dissoziationswärme (reduziert auf den absoluten Nullpunkt) gelangt; nahestehende Werte fand übrigens gleichzeitig und unabhängig Langmuir[1] bei einer Neuberechnung seiner Messungen vom Standpunkte des zweiten Wärmesatzes aus. Dies Resultat ist von großer Wichtigkeit, denn es ist mit der Forderung, daß nach dem von Bohr aufgestellten und von Debye mit so viel Erfolg weiter benutzten Modell des zweiatomigen Wasserstoffs jene Wärmeentwicklung 60000 cal. betragen soll[2], unvereinbar; vermutlich sind im Sinne meiner Ausführungen (108) noch weitere Nullpunktenergien bei den Modellen des zweiatomigen und einatomigen Wasserstoffs zu berücksichtigen.

Würde die Wärmeentwicklung beim Zusammentritt zweier Wasserstoffatome so klein sein, wie es das Bohrsche Modell verlangt, so hätten sich, wie übrigens bereits schon die S. 113 abgeleitete Näherungsformel (92) mit Sicherheit erkennen läßt, auch bei den Versuchen Pier's und seiner Nachfolger (S. 15) deutliche Anzeichen von Dissoziation erkennen lassen müssen; der Wert 60000 cal. ist also als widerlegt anzusehen.

Bei andern Gasen kennen wir den Abfall der Rotationsenergie zurzeit nicht und wir können daher nur so verfahren, daß wir für jedes Gas durch Berechnung eines beliebigen Gleichgewichts, an

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **23**. 217 (1917).
2) Vgl. darüber Bohr, Phil. Mag. 1913 S. 863.

welchem das betreffende Gas teilnimmt, den Wert der chemischen Konstante bestimmen; eine Kontrolle besitzen wir insofern, als wir einen positiven Wert von $\beta\nu$ finden müssen, wenn wir annehmen, daß die Rotationsenergie, wie beim Wasserstoff, nahe nach Einsteins Funktion (S. 49) abfällt. Für zwei- und mehratomige Gase nimmt Gleichung (101) die Form an

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_p - 2{,}5\,R)\,dT + i,$$

worin i durch Formel (103) S. 134 gegeben ist. Weitere Messungen über den Abfall der Rotationsenergie bei tiefen Temperaturen wären von höchstem Interesse. Natürlich hat die Behandlung beliebiger Gasgleichgewichte im übrigen genau so zu erfolgen, wie S. 100 auseinandergesetzt, indem für jedes Gasmolekül, das mit der Molekülzahl n reagiert, in Gleichung (73) der Ausdruck

$$n\left(2{,}5 \ln T + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_p - 2{,}5\,R)\,dT + i\right)$$

mit dem entsprechenden Vorzeichen einzuführen ist.

Die Berechnung einer Anzahl Beispiele durch Frl. Langen, die demnächst erscheinen soll, hat zu dem Ergebnis geführt, daß der Verlust der Rotationsenergie bei NH_3 und H_2O in wohl erreichbaren Temperaturen erfolgen muß, während dies bei CO, N_2, O_2, NO nicht der Fall zu sein scheint.

Die chemische Konstante des negativen Elektrons ist nach Formel (103) berechenbar; die thermische Dissoziation eines Atoms in das positive Ion und das negative Elektron ist also eindeutig bestimmt, wenn wir die Dissoziationswärme kennen. Letztere aber ist in gewissen Fällen durch das Bohrsche Atommodell gegeben, wenn freilich dieser Weg zurzeit auch noch einigermaßen hypothetisch ist.

Kapitel XIV.

Direkte Anwendung des Wärmesatzes auf Gase.

1. Problemstellung. Um klar zu erfassen, worum es sich in diesem Kapitel noch handeln kann, müssen wir einen Rückblick auf die bisherigen Resultate werfen.

Im Kapitel X haben wir unsern Wärmesatz bereits auf Gleichgewichte, an denen Gase teilnehmen, angewandt, doch war diese Anwendung nur indirekt, indem wir, von kondensierten Systemen