Spezifische Wärme und inneratomare Schwingungen.

Von Franz Skaupy.

(Eingegangen am 4. Dezember 1920.)

§ 1. Nach dem Neumann-Kopp'schen Gesetz läßt sich die spezifische Wärme chemischer Verbindungen im festen Zustande aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile additiv berechnen. Für die folgenden Betrachtungen ist es besonders wichtig, daß dieses Gesetz auch für solche Bestandteile gültig bleibt, deren spezifische Wärme wesentlich kleiner ist, als das Dulong-Petitsche Gesetz es verlangt. Diese Tatsache scheint mir mit den bisherigen Anschauungen über das Wesen des Energieinhaltes fester Körper unverträglich zu sein¹⁾. Sie zeigt deutlich, daß die spezifische Wärme fester Körper im wesentlichen im Atom selbst ihren Sitz hat. Die Überlegungen des folgenden Paragraphen werden dies näher erläutern. Es sei darauf hingewiesen, daß Koref bereits im Jahre 1912²⁾ von ganz ähnlichen Grundgedanken ausging. Er konnte naturgemäß nicht zu meinen Schlußfolgerungen kommen, da die Atomtheorie damals noch nicht so weit entwickelt war. Nichtsdestoweniger behalten seine Ausführungen mutatis mutandis auch für die neue hier darzulegende Auffassung Geltung.

§ 2. Die Abweichung der spezifischen Wärme eines Elements vom Dulong'schen Gesetz ist gegeben durch den Quanteneffekt, dessen Maß die Größe $\frac{\beta \nu}{T}$ oder bei gegebener Temperatur die Schwingungszahl ν selbst ist. Wenn ein Atom in den verschiedensten chemischen Verbindungen und in dem elementaren Zustande selbst den gleichen Beitrag zur spezifischen Wärme liefert, also auch dieselbe Abweichung vom obigen Gesetz zeigt, folgt daraus, daß die Schwingungszahl ν unabhängig von der chemischen Bindung des Atoms überall die gleiche ist. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn das Atom seinen Energieinhalt, wie man bisher annimmt, den Schwingungen verdankte, welche es unter dem Einfluß der Kräfte ausführt, welche von den umgebenden Atomen auf dasselbe ausgeübt werden. Denn diese Kräfte müssen naturgemäß verschieden sein, je nach der Natur der in der Umgebung des betrachteten Atoms vorhandenen Atome

¹⁾ Über den gegenwärtigen Stand der Frage siehe Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1918. Vgl. auch Schrödinger, Phys. ZS. 20, 420, 1919.

²⁾ Phys. ZS. 13, 183, 1912.

und der Art der chemischen Bindung. Verschiedene Kräfte aber müssen verschiedene Schwingungszahl und somit verschiedene Quanteneffekte erzeugen.

Eine weitere Schwierigkeit erwächst der bisherigen Anschauung bei gewissen heteropolaren Kristallen. Beispielsweise wird ein Kristall von Kaliumchlorat betrachtet. Man denkt sich dessen Gitterpunkte in entsprechender Abwechslung besetzt durch positive Kaliumionen und negative ClO_3 -Ionen. Nimmt man an, daß die vier Atome des Anions gegeneinander keine Schwingungen ausführen, so müßte die spezifische Wärme eines Gramms durch die Schwingungen des Kations und des Anions gegeben sein, wobei das Anion im ganzen denselben Beitrag liefern müßte, wie ein aus einem einzigen Atom bestehendes Anion. In Wirklichkeit aber ist die spezifische Wärme durch die Summe der spezifischen Wärmen sämtlicher vorhandenen Atome gegeben. Auch die Annahme, daß die einzelnen Atome des Anions gegeneinander schwingen, hilft nicht über die Schwierigkeit hinweg, denn auch dann müßte die Schwingung des ganzen Anions noch einen besonderen Beitrag zur Wärmekapazität liefern, die spezifische Wärme des Kristalles also durch die Schwingungen des Kations, des Anions als Ganzes und die Schwingungen der einzelnen Atome des Anions gegeben sein. Die tatsächlich beobachtete Additivität der spezifischen Wärme steht damit nicht im Einklang.

§ 3. Zur Beseitigung dieser Widersprüche mache ich folgende Annahme: Die Schwingungen, welche im wesentlichen den Energieinhalt des festen Körpers bedingen, sind Schwingungen der Teile des Atoms gegeneinander, sei es, daß der Atomkern und die ganze Elektronenhülle, sei es, daß ein Teil der Elektronenhülle und der Rest des Atoms gegeneinander schwingen. Die Schwingungszahl ist durch die zwischen den Teilen eines und desselben Atoms wirkenden Kräfte gegeben und somit für das Atom charakteristisch, wenn natürlich auch eine gewisse Beeinflussung desselben durch die umliegenden Atome stattfinden wird (vgl. Koref, l. c.). Der Hauptsache nach besteht der Einfluß der umliegenden Atome darin, daß sie die Schwingung des Atoms anregen und die zur Schwingung nötige Energie auf dasselbe übertragen. Historisch sei bemerkt, daß Verschiebungen des Kerns gegen die Elektronenhülle bereits von anderer Seite ¹⁾ im anderen Zusammenhange angenommen worden sind. Naturgemäß bleibt ein großer Teil der durch die bisherigen Annahmen erklärten Erscheinungen durch die neue Annahme unberührt bzw. erheischt eine von der bis-

¹⁾ Siehe Haber, Betrachtungen zur Theorie der Wärmetönung, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 753, 1919.

herigen wenig abweichende Formulierung. Beispielsweise würde die Lindemannsche Auffassung über den Schmelzpunkt nunmehr ungefähr lauten: Die Schmelztemperatur ist diejenige, bei welcher die Amplituden der schwingenden Elektronenhüllen dem mittleren Abstände der Atome kommensurabel werden.

§ 4. Die neue Anschauung erscheint auch geeignet, in die Theorie der Flüssigkeiten etwas Licht zu bringen. Nach einer alten Annahme von Crompton dient die Schmelzwärme dazu, den Molekülen der Flüssigkeit Translationsenergie, also eine Energie der fortschreitenden Bewegung, zu erteilen, welche sie im festen Zustande nicht besitzen ¹⁾. Jedenfalls nimmt man für die Flüssigkeitsmolekeln eine solche fortschreitende Bewegung an.

Es ist jedoch nicht einzusehen, wie sich bei einem und demselben Atom eine schwingende Bewegung um eine Ruhelage und eine gleichzeitige fortschreitende Bewegung vereinigen lassen. Sehr einleuchtend erscheint es dagegen, eine schwingende Bewegung von Teilen des Atoms gegeneinander entsprechend meiner Annahme und gleichzeitig eine fortschreitende Bewegung des Atomschwerpunktes anzunehmen, wobei beide Arten von Bewegungen zur spezifischen Wärme ihren Beitrag liefern. Ich habe bereits bei früheren Gelegenheiten darauf hingewiesen, daß bei einer Anzahl von Metallen die spezifische Wärme oberhalb des Schmelzpunktes etwa eineinhalbmals so groß ist wie unterhalb desselben. Der Zuwachs würde der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung entsprechen ²⁾.

Es ist ferner schon lange bekannt, daß feste Körper häufig in der Nähe des Schmelzpunktes abnorm hohe Werte der spezifischen Wärme besitzen. Man wird dieselben nunmehr ungezwungen dadurch erklären können, daß entsprechend der beginnenden Lockerung des Kristallverbandes bereits ein Teil der Atome eine kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung besitzt. Überhaupt sprechen viele Erscheinungen dafür, daß der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand nicht so plötzlich vor sich geht, wie dies der gut definierte Schmelzpunkt vortäuscht. Beispielsweise erstreckt sich der sogenannte Leitfähigkeitssprung beim Quecksilber über ein Intervall von etwa 14°. Die Lindemannsche Auffassung vom Schmelzpunkt wird diesem Tatbestande insofern gerecht, als die schwingenden Atome offenbar nicht alle bei der gleichen Temperatur die Grenzamplitude erreichen werden.

¹⁾ Vgl. dazu übrigens die interessante Berechnung von Haber, Berl. Ber. 1919, S. 507, dem es in einigen Fällen gelingt, die Schmelzwärme als elektrostatische Ausdehnungsarbeit zu deuten.

²⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 303, 1916.

Es ist hiernach eher verwunderlich, daß sich das eigentliche Schmelzen auf einem so unmeßbar kleinen Temperaturbereich zusammendrängt.

§ 5: Es wäre nun zu erklären, warum bei Gasen von einem Beitage innerer Atomschwingungen zur spezifischen Wärme nichts zu bemerken ist. Ein solcher müßte naturgemäß auch bei einatomigen Gasen auftreten und jeder Zusammenstoß zwischen Gasatomen muß solche Schwingungen auslösen, wenn er die genügende Energie liefert (es wäre allerdings auch denkbar, daß zur Anregung der Schwingungen das Zusammenwirken mehrerer Nachbaratome erforderlich ist, wofür im Gaszustande wenig Gelegenheit besteht). Es ist leicht einzusehen, daß sich die Schwingungen in der spezifischen Wärme dann nicht äußern können, wenn sie nach dem Zusammenstoß unter Ausstrahlung der Energie sehr rasch abklingen, so daß das Atom den größten Teil des Zeitraumes über zwischen zwei Zusammenstößen schwingungsfrei ist. Wenn diese Erklärung richtig ist, müssen sich die Schwingungen dann bemerkbar machen, wenn man die Stoßzahl durch Steigerung des Drucks oder der Temperatur erhöht. Daß bei steigender Temperatur die spezifische Wärme der meisten Gase wächst, ist bekannt, doch darf dies nicht in dem besprochenen Sinne gedeutet werden, da ein solcher Effekt für einatomige Gase fehlt¹⁾. Viel wahrscheinlicher ist es, daß bei höheren Drucken sich die Energie der inneren Atomschwingungen nachweisen läßt. Die Größe des Effektes ließe dann einen Schluß auf die Abklingungszeit zu. Sehr interessant wäre in diesem Zusammenhange auch die Bestimmung der spezifischen Wärme von in Flüssigkeiten gelösten Edelgasen.

Bei festen Körpern ist die Distanz der Atome genügend klein und daher die Stoßzahl genügend groß, um die Atome dauernd in Schwingungen zu erhalten.

§ 6. Über den Zusammenstoß von Atomen und die Strahlung wird man einiges sagen können. Wenn sich ein Atom einem anderen nähert, wird die Elektronenhülle des gestoßenen abgestoßen, der Kern dagegen angezogen, wodurch sich der inneratomare Schwingungsprozeß vorbereitet. Diese Auffassung des Zusammenstoßes erklärt, daß in festen Körpern die Einwirkung benachbarter Atome keine Veränderung der Schwerpunktslage des Atoms hervorzurufen braucht, ohne indessen das Auftreten einer solchen auszuschließen. Man wird annehmen können, daß nach Entfernung des stoßenden Atoms die Schwingung des gestoßenen innerhalb einer gewissen Zeit abklingt, unter Ausstrahlung entsprechender Energie. Die durch den Zusammenstoß

¹⁾ Vgl. jedoch G. Laski, Phys. ZS. 20, 269 u. 550, 1919.

geschaffene dielektrische Verschiebung des Äthers setzt sich nach Entfernung des stoßenden Atoms, soweit sie nicht in Form von kinetischer Energie in den beiden Atomen wiedererscheint, in Strahlung um.

§ 7. Die Eigenschwingungszahl ν der Atome, welche nach Koref (l. c.) durch die umliegenden Atome beeinflusst wird, hängt, wie erwähnt, von den zwischen dem Atomkern und seiner Elektronenhülle wirkenden Kräften ab. Da mit steigender Ordnungszahl die Masse des Kerns und die der Elektronenhülle im Mittel rascher zunimmt als die Kernladungszahl, wird man erwarten dürfen, daß ν im allgemeinen mit steigender Ordnungszahl langsam fällt, um so mehr, als sich auch der Abstand von Kern und Elektronenhülle vergrößert, d. h. das ganze Atom größer wird. Eine solche Abhängigkeit zwischen ν und der Ordnungszahl läßt sich im großen und ganzen bei Elementen konstatieren, doch scheinen sich periodische Schwankungen darüber zu lagern. Übrigens dürfte die experimentell an Elementen bestimmte Schwingungszahl mit der Eigenschwingung des isolierten Atoms kaum ganz zusammenfallen.

§ 8. Auf die Habersche Gittertheorie der Metalle angewendet, lassen unsere Betrachtungen nunmehr leicht verstehen, daß die Elektronen in den Gitterpunkten keinen Betrag zur spezifischen Wärme liefern, da sie ja einfach sind und innere Atomschwingungen daher nicht ausführen können. Die Frage nach der spezifischen Wärme der „freien“ Elektronen bleibt nach wie vor ungeklärt, es sei denn, daß man gerade diese Gitterelektronen als die freien betrachtet.

Berlin, 4. Dezember 1920