

**5. Molekulare Präzessionsschwingungen  
und spezifische Wärme;  
von F. Krüger.**

Moleküle, welche entsprechend dem Bohrschen Modell von Elektronen umkreist werden, besitzen Kreiseigenschaften und werden daher im gasförmigen Aggregatzustande durch die molekularen Stöße, wie ich<sup>1)</sup> früher zeigte, zu Präzessionsschwingungen angeregt, deren Frequenz wenigstens bei tiefen Temperaturen von der Temperatur im wesentlichen unabhängig ist. Für derartig kleine Amplituden, daß der Kosinus des Öffnungswinkels  $\varphi$  des Präzessionskegels gleich 1 gesetzt werden darf, ist die Schwingungszahl  $\nu'$  pro Sekunde gegeben durch

$$(1) \quad \nu' = \frac{N}{2\pi(A - C)},$$

worin  $N$  das Impulsmoment,  $A$  das Trägheitsmoment senkrecht zur Figurenachse,  $C$  das in dieser Achse bedeutet. Das von der Temperatur unabhängige Impulsmoment  $N$  jedes umkreisenden Elektrons ist nach der Bohrschen Annahme gleich  $h/2\pi$ , worin  $h$  die Plancksche Konstante bedeutet; diese Annahme ist, wie sich leicht zeigen läßt, gleichbedeutend damit, daß die kinetische Energie eines solchen Elektrons gleich  $h\bar{\nu}/2$  gesetzt wird, wenn mit  $\bar{\nu}$  die Zahl der Umläufe des Elektrons pro Sekunde bezeichnet wird. Kann man nun, wie das bei zweiatomigen Molekülen erlaubt ist,  $C$  gegen  $A$  vernachlässigen, so ergibt sich speziell für die Schwingungszahl des Wasserstoffmoleküls, bei dem zwei rotierende Elektronen vorhanden sind, die also zusammen das Impulsmoment  $h/\pi$  besitzen, der Ausdruck

$$(2) \quad \nu' = \frac{h}{2\pi^2 A}.$$

Aus den von Bohr<sup>2)</sup> für das Wasserstoffmolekül gegebenen Daten berechnet sich  $A = 3,30 \cdot 10^{-41}$ , setzt man ferner

1) F. Krüger, Ann. d. Phys. **50**, p. 346. 1916.

2) N. Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, p. 1, 476, 857. 1913.

$h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ , so wird

$$\nu' = 1,006 \cdot 10^{13}.$$

Dieser Wert steht in recht guter Übereinstimmung mit dem aus dem Kurvenverlauf der spezifischen Wärme mit Hilfe der Planck-Einsteinschen Gleichung für die spezifische Wärme von Resonatoren nach den Euckenschen<sup>1)</sup> Beobachtungen sich ergebendem Wert  $\nu' = 8,85 \cdot 10^{12}$ , wobei  $h\nu'/k = 430$  gesetzt ist und für  $k$  der Wert  $1,347 \cdot 10^{-16}$  eingeführt ist.

In der früheren Arbeit<sup>2)</sup> war versehentlich nur das Impulsmoment eines Elektrons  $h/2\pi$  in die Formel für die Schwingungszahl  $\nu'$  eingesetzt, so daß  $\nu'$  nur halb so groß sich ergab.

Die hier auf Grund der Gleichungen der Kreiseltheorie mit Hilfe der klassischen Mechanik aus dem Bohrschen Molekülmodell abgeleitete Gleichung ist von Nernst<sup>3)</sup> auf Grund ganz anderer Überlegungen für Rotationen angegeben; Nernst weist darauf hin, daß beim Wasserstoff für  $h\nu'/k$  wohl richtiger der Wert 450 zu setzen ist, woraus  $\nu' = 9,3 \cdot 10^{12}$  folgt, was mit dem hier berechneten Werte  $1,006 \cdot 10^{13}$  noch besser stimmt.

Der obigen Formel  $\nu' = \frac{h}{2\pi^2 A}$  liegt, wie erwähnt, die Voraussetzung so kleiner Amplituden zugrunde, daß  $\cos \varphi = 1$  gesetzt werden darf, eine Annahme, die für das Wasserstoffmolekül mit seinem kleinen Trägheitsmoment für tiefe Temperaturen erlaubt erscheint, die aber doch noch durch die Berechnung zu stützen ist. Im allgemeinen haben wir ja für die Präzessionsbewegung die Gleichung:

$$(3) \quad \nu' = \frac{N}{2\pi A} \cdot \frac{1}{\cos \varphi}.$$

Der Winkel  $\varphi$  ist also zu berechnen.

Bei dem Öffnungswinkel  $\varphi$  durchlaufe ein Wasserstoffatom des Wasserstoffmoleküls einen Kreis mit dem Radius  $\varrho$  mit der Geschwindigkeit  $v$ . Dann ist, wenn  $m$  die Masse eines Atoms bezeichnet, die Präzessionsenergie beider Atome oder des ganzen Moleküls  $mv^2 = E$ . Wegen der Kleinheit der Atome besteht die ganze Präzessionsenergie so gut wie ausschließlich in dieser Rotationsenergie. Nun ist  $v = 2\pi \varrho \nu'$

1) A. Eucken, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. p. 14. Berlin 1912.

2) F. Krüger, l. c.

3) W. Nernst, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 18. p. 83. 1916.

und  $\varrho = a \sin \varphi$ , worin  $a$  den Abstand eines Atoms vom Mittelpunkt der Figurenachse bedeutet. Folglich wird:

$$v = 2\pi a v' \sin \varphi,$$

also

$$m v^2 = 4\pi^2 m a^2 v'^2 \sin^2 \varphi = 2\pi^2 A v'^2 \sin^2 \varphi,$$

da

$$2 m a^2 = A.$$

Mithin ist

$$(4) \quad 2\pi^2 A v'^2 \sin^2 \varphi = E$$

oder

$$(5) \quad \sin^2 \varphi = \frac{E}{2\pi^2 A v'^2}$$

Ferner ergibt sich aus der Gleichung (3):

$$(6) \quad \cos^2 \varphi = \frac{N^2}{4\pi^2 A^2} \cdot \frac{1}{v'^2}.$$

Aus Gleichung (5) und (6) folgt:

$$(7) \quad \operatorname{tg}^2 \varphi = \frac{\sin^2 \varphi}{\cos^2 \varphi} = \frac{2EA}{N^2}, \quad \text{also} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{\sqrt{2EA}}{N}.$$

Hieraus folgt:

$$(8) \quad \cos \varphi = \frac{N}{\sqrt{N^2 + 2EA}}.$$

Bezeichnet man den Wert der Schwingungszahl  $v'$  für  $\cos \varphi = 1$  mit  $v'_0$ , so folgt auch noch:

$$(9) \quad \cos \varphi = \frac{v'_0}{v'},$$

eine Formel, die sich leicht in Formel (8) überführen läßt.

Die Voraussetzung dafür, daß  $\cos \varphi = 1$  gesetzt werden darf, ist also die, daß  $2EA$  klein gegen  $N^2$  ist. Diese Bedingung wird also begünstigt durch ein kleines Trägheitsmoment  $A$  und einen kleinen Wert der Energie  $E$  der Präzessionsbewegung, wie sie im Mittel niedrigen Temperaturen entspricht.

Eliminiert man aus den Gleichungen (5) und (6) den Winkel  $\varphi$ , so ergibt sich direkt die Schwingungszahl  $v'$  als Funktion der Energie. Man findet so:

$$(10) \quad p v'^2 = E + \frac{N^2}{2A},$$

wenn zur Abkürzung  $p = 2\pi^2 A$  gesetzt wird.

Da  $\frac{N}{2\pi A} = \nu_0'$ , so ergibt sich daraus

$$(11) \quad \nu'^2 = \frac{E}{p} + \nu_0'^2 \quad \text{oder} \quad E = p \cdot (\nu'^2 - \nu_0'^2).$$

Rechnet man, wie Einstein und Stern<sup>1)</sup>, mit einem Mittelwert der Schwingungszahl  $\nu'$  bei gegebener Temperatur  $T$ , so ist für die Energie der Präzessionsbewegung eines Moleküls zu setzen:

$$(12) \quad E = \frac{h \nu'}{e^{\frac{h \nu'}{k T}} - 1},$$

also

$$(13) \quad \nu'^2 = \frac{1}{p} \cdot \frac{h \nu'}{e^{\frac{h \nu'}{k T}} - 1} + \frac{N^2}{2 A p}.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich für jede Temperatur  $T$  das zugehörige  $\nu'$  und aus Gleichung (8) oder (9) der Öffnungswinkel  $\varphi$  berechnen.

Es ergibt sich so für das Intervall zwischen  $T = 0^\circ$  und  $T = 300^\circ$  folgende Tabelle:

Tabelle 1.

$T$	$\nu'$	$\cos \varphi$	$\varphi$	$C_{Pr}$
$0^\circ$	$1,0055 \cdot 10^{13}$	1,0000	$0^\circ$	0
67,5	1,0060 „	0,9995	$2^\circ 45'$	0,036
79,5	1,0070 „	0,9986	$3^\circ$	0,159
103,1	1,010 „	0,9956	$5^\circ 21'$	0,385
129,3	1,016 „	0,9897	$8^\circ 14'$	0,588
157,8	1,028 „	0,9781	$12^\circ$	0,871
199,7	1,050 „	0,9576	$16^\circ 44'$	1,133
252,4	1,080 „	0,9311	$21^\circ 24'$	1,28
299,6	1,110 „	0,9059	$25^\circ 3'$	1,38

Die durch die Zunahme der Präzessionsenergie bedingte Änderung der mittleren Schwingungszahl  $\nu'$  beträgt also bei  $100^\circ$  nur etwa  $\frac{1}{2}$  Proz., bei  $300^\circ$  nicht ganz 10 Proz.; der Öffnungswinkel erreicht bei der letzten Temperatur rund  $25^\circ$ .

1) A. Einstein u. O. Stern, Ann. d. Phys. 40. p. 551. 1913.

Will man zunächst die Veränderlichkeit in der Schwingungszahl  $\nu'$  mit der Temperatur berücksichtigen, so kann man analog verfahren wie Einstein und Stern. Da auch hier  $\nu'$  und  $T$  durch eine transzendente Gleichung verknüpft sind, so daß es nicht möglich ist,  $\nu'$  als explizite Funktion von  $T$  darzustellen, so hat man für den Anteil der spezifischen Wärme der Präzessionsbewegung:

$$(14) \quad C_{Pr} = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu'} \cdot \frac{d\nu'}{dT}.$$

Man findet so

$$(15) \quad C_{Pr} = \frac{2 N_0 p \nu'^2}{T \left( 1 + \frac{k T \left( p \nu'^2 + \frac{N^2}{2A} \right)}{\left( p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A} + h \nu' \right) \left( p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A} \right)} \right)},$$

worin  $N_0 = 6,17 \cdot 10^{23}$  die Zahl der Molekeln pro Mol bedeutet. Hier sind  $\nu'$  und  $T$  durch die Gleichung (13) verknüpft, die auch so geschrieben werden kann:

$$(16) \quad T = \frac{h \nu'}{k} \cdot \frac{1}{\ln \left( 1 + \frac{h \nu'}{p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A}} \right)}.$$

Die mit Hilfe von Gleichung (15) berechneten Werte von  $C_{Pr}$  sind in Tab. 1 in der vierten Kolumne eingetragen; sie sind in der nachfolgenden Fig. 1 als Kurve II eingezeichnet. Daß für  $T = 0$  auch  $C_{Pr} = 0$ , folgt daraus, daß dann

$$p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A} = 0 \text{ ist.}$$

Wenn diese Kurve nicht unerheblich flacher als die unter I gezeichnete Kurve der Beobachtungen von Eucken verläuft, so ist einmal zu bedenken, daß alle Zahlen, auch die für das Trägheitsmoment, dem Molekülmodelle von Bohr entnommen sind, während Einstein und Stern den letzteren Wert ihrer Kurve angepaßt haben. Ferner hat Nernst (l. c.) triftige Gründe dafür vorgebracht, daß die Euckenschen

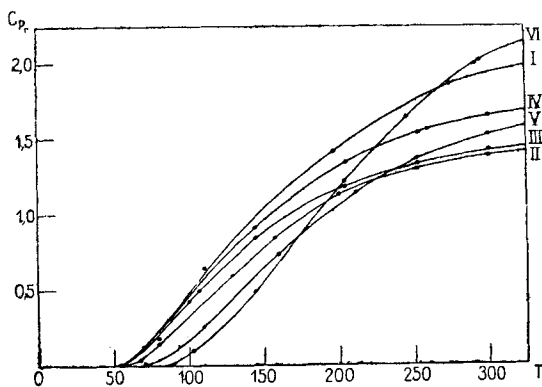


Fig. 1.

I. Kurve der Messungen von Eucken.

II. Kurve, berechnet nach Gleichung (15):

$$C_{Pr} = \frac{2 N_0 p \nu'^2}{T \left( 1 + \frac{k T \left( p \nu'^2 + \frac{N^2}{2A} \right)}{\left( p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A} + h \nu' \right) \left( p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A} \right)} \right)}$$

mit  $A = 3,30 \cdot 10^{-41}$ ,  $\nu'_0 = 1,0055 \cdot 10^{13}$ .

III. Kurve, ebenfalls berechnet nach Gleichung (15), aber mit  $A = 3,57 \cdot 10^{-41}$  und  $\nu'_0 = 0,93 \cdot 10^{13}$ .

IV. Kurve, berechnet nach Planck-Einstein:

$$C_{Pr} = \frac{R \left( \frac{h \nu'}{k T} \right)^2 \cdot e^{\frac{h \nu'}{k T}}}{\left( e^{\frac{h \nu'}{k T}} - 1 \right)^2}$$

mit  $\nu' = 0,93 \cdot 10^{13}$ .

V. Kurve, berechnet nach Gleichung (18):

$$C_{Pr} = \frac{2 N_0 p \nu'^2}{T \left( 1 + \frac{k T \left( p \nu'^2 + \frac{N^2}{2A} \right)}{\left( p \nu'^2 - \frac{h \nu'}{2} - \frac{N^2}{2A} \right) \left( p \nu'^2 + \frac{h \nu'}{2} - \frac{N^2}{2A} \right)} \right)}$$

mit  $A = 3,30 \cdot 10^{-41}$  und der Nullpunktsenergie  $h \nu'/2$ .

VI. Kurve, berechnet nach Gleichung (22):

$$C_{Pr} = \frac{2 N_0 p \nu'^2}{T \left( 1 + \frac{k T \left( p \nu'^2 + \frac{N^2}{2A} \right)}{\left( p \nu'^2 - h \nu' - \frac{N^2}{2A} \right) \left( p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A} \right)} \right)}$$

mit  $A = 3,30 \cdot 10^{-41}$  und der Nullpunktsenergie  $h \nu'$ .

Beobachtungen wegen zu hoher Wasserstoffkonzentrationen zu hohe Werte ergeben haben, daß also die experimentelle Kurve in Wirklichkeit weniger steil verlaufen würde. Aus den bei kleineren Konzentrationen angestellten Beobachtungen von Scheel und Heuse<sup>1)</sup> leitet Nernst, wie bereits oben erwähnt, den Wert  $\frac{h\nu'}{k} = 450$  und daraus für das Trägheitsmoment  $A$  den Wert  $3,57 \cdot 10^{-41}$  ab.

Mit diesem Wert des Trägheitsmomentes sind die in der folgenden Tab. 2 aufgeführten Werte für  $\nu'$  und  $C_{Pr}$  nach den Gleichungen (16) und (15) berechnet. Als Wert für die Schwingungszahl für  $\cos \varphi = 1$  haben wir hier den kleineren Wert  $9,3 \cdot 10^{12}$ , dementsprechend verläuft diese Kurve III der Fig. 1 ein wenig steiler und schmiegt sich den Beobachtungen ein wenig, jedoch nur unerheblich besser an.

Tabelle 2.

$T$	$\nu'$	$C_{Pr}$	$C_{Pr}$ nach Planck-Einstein für $\nu' = \text{konst.} = 9,3 \cdot 10^{12}$
$0^\circ$	$0,92948 \cdot 10^{13}$	0	0
$54,8^\circ$	0,92960 „	0,035	0,036
$106,8^\circ$	0,9360 „	0,503	0,532
$143,7^\circ$	0,9500 „	0,846	0,924
$204,0^\circ$	0,9800 „	1,18	1,34
$253,2^\circ$	1,010 „	1,33	1,53
$299,6^\circ$	1,040 „	1,42	1,65

Vernachlässigt man andererseits die ja nicht große Veränderlichkeit von  $\nu'$  mit der Temperatur und setzt den Wert der Schwingungszahl für  $T = 0$ ,  $\nu' = 9,3 \cdot 10^{12}$  entsprechend dem Trägheitsmoment  $A = 3,57 \cdot 10^{-41}$  ein in die Planck-Einsteinsche Gleichung der spezifischen Wärme für Resonatoren, für die hier wiederum 2 Freiheitsgrade in Betracht kommen:

$$(17) \quad C_{Pr} = \frac{R \left( \frac{h\nu'}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu'}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu'}{kT}} - 1 \right)^2},$$

1) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. 40. p. 473. 1913.

so ergeben sich die Werte für  $C_P$ , welche in Tab. 2 in der vierten Kolonne aufgeführt sind. Die aus ihnen erhaltene Kurve ist in Fig. 1 unter IV eingezeichnet; sie verläuft zwar auch noch unterhalb der Kurve der experimentellen Beobachtungen, kommt dieser aber doch nicht unerheblich näher als die Kurve III.

Wollte man im Sinne der ursprünglichen Planckschen Energiequantenhypothese mit einer diskontinuierlichen Energieverteilung etwa in halben Quanten  $h\nu'/2$  rechnen, so wäre vielleicht zu befürchten<sup>1)</sup>, daß die Öffnungswinkel  $\varphi$  recht groß und somit die Schwingungszahlen  $\nu'$  stark veränderlich würden. Nun werden allerdings die Öffnungswinkel in diesem Falle größer als bei Einführung von Mittelwerten der Energie, da letztere erheblich kleiner sind als die Werte von  $h\nu'/2$  und ihre Multipla; doch erhalten auch dann die Öffnungswinkel noch so mäßige Werte, daß  $\cos \varphi$  und also auch die Schwingungszahl  $\nu'$  immerhin sich nur um etwa 25 Proz. ändert, wenn der Energieinhalt der Präzessionsbewegung eines Moleküls von einem halben auf 4 halbe Energiequanten gesteigert wird, wie die folgende Tab. 3 zeigt:

Tabelle 3.

$E$	$\varphi$	$\cos \varphi$
$1 \cdot \frac{h\nu'}{2}$	$35^\circ 16'$	0,82
$2 \cdot \frac{h\nu'}{2}$	$45^\circ$	0,71
$3 \cdot \frac{h\nu'}{2}$	$50^\circ 46'$	0,63
$4 \cdot \frac{h\nu'}{2}$	$54^\circ 44'$	0,58

Bei Rotationen würde bei dieser Steigerung der Energie auf das 4fache die Frequenz um 200 Proz. steigen.

Eine geringe Temperaturabhängigkeit der Frequenz ist hier ebenso unwesentlich, wie sie es bei den Schwingungen der Atome oder Moleküle im Kristallverbände eines festen Körpers sein dürfte; läßt sich doch leicht zeigen, daß bei

1) Hr. Planck hatte die Liebenswürdigkeit, mich hierauf aufmerksam zu machen.



Annahme einer quantenhaften Energieverteilung schon bei Vorhandensein des Drei- bis Vierfachen des Grundquantums  $3 h \nu'$  die Schwingungsamplitude z. B. für Aluminium so groß wird, daß sie bis an die Nachbaratome heranreicht. Die Frequenz wird aber vermutlich schon bei kleineren Amplituden keine völlige Konstanz mehr zeigen.

Mit einer solchen quantenhaften Energieverteilung operiert ja aber auch die neuere Form der Theorie von Planck nicht mehr, der eine kontinuierliche Energieaufnahme und eine diskontinuierliche Energieabgabe zugrunde gelegt ist.

Die Einführung einer Nullpunktsenergie zur Erklärung der sehr angenäherten Konstanz der Schwingungszahl, wie sie nach Einstein und Stern (l. c.) bei Zugrundelegung von Rotationen noch nötig war, ist hier bei der Behandlung der Präzessionsbewegung jedenfalls nicht erforderlich. Das Glied  $N^2/2A$  in der Gleichung (10) vertritt formal die Nullpunktsenergie. Diese Analogie tritt noch mehr in Erscheinung, wenn man bedenkt, daß

$$\frac{N^2}{2A} = \frac{h^2}{2\pi^2 A} = h \nu'_0$$

ist. Bei Einstein und Stern steht statt dessen  $h \nu'/2$  mit veränderlichem  $\nu'$ .

Immerhin mag hier auch noch geprüft werden, ob etwa durch Einführung einer Nullpunktsenergie ein besserer Anschluß an die Euckenschen Beobachtungen gewonnen wird. Rechnet man also wieder mit einem Mittelwert der Schwingungszahl  $\nu'$  bei gegebener Temperatur und führt für die Nullpunktsenergie den Wert  $h \nu'/2$  ein, so ergibt sich für den Anteil der spezifischen Wärme der Präzessionsbewegung der Ausdruck:

$$(18) \left\{ \begin{aligned} C_P &= \frac{dE}{d\nu'} \cdot \frac{d\nu'}{dT} \\ &= \frac{2 N_0 p \nu'^2}{T \left( 1 + \frac{k T \left( p \nu'^2 + \frac{N^2}{2A} \right)}{\left( p \nu'^2 - \frac{h \nu'}{2} - \frac{N^2}{2A} \right) \left( p \nu'^2 + \frac{h \nu'}{2} - \frac{N^2}{2A} \right)} \right)}, \end{aligned} \right.$$

und für den Zusammenhang zwischen der Temperatur  $T$  und der Schwingungszahl  $\nu'$  der Ausdruck:

$$(19) \quad T = -\frac{h \nu'}{k} \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{p \nu'^2 - \frac{h \nu'}{2} - \frac{N^2}{2A}} \right).$$

Mit diesen Formeln berechnet sich die folgende Tab. 4 für  $T$ ,  $\nu'$  und  $C_{Pr}$ , wenn für das Trägheitsmoment der aus dem Bohrschen Modell des Wasserstoffmoleküls folgende Wert  $3,30 \cdot 10^{-41}$  eingesetzt wird. Der Wert der Schwingungszahl  $\nu_0'$  für  $T = 0$  ergibt sich aus der Gleichung (10) zu

$$(20) \quad p \nu'^2 = \frac{h \nu'}{2} + \frac{N^2}{2A}.$$

Man findet so den Wert:

$$(21) \quad \nu_0' = \frac{h}{4p} + \sqrt{\frac{h^2}{16p^2} + \frac{N^2}{2Ap}} = 1,2879 \cdot 10^{13}.$$

Tabelle 4.

$T$	$\nu'$	$C_{Pr}$
$0^\circ$	$1,2879 \cdot 10^{13}$	0
$72,7^\circ$	1,2880 „	0,033
$109,8^\circ$	1,2900 „	0,266
$159,3^\circ$	1,3000 „	0,740
$212,0^\circ$	1,3200 „	1,14
$252,7^\circ$	1,3400 „	1,35
$289,2^\circ$	1,3600 „	1,52

Diese Kurve für die spezifische Wärme ist in Fig 1 unter V wiedergegeben. Sie verläuft steiler als die früheren Kurven I und III, erreicht bei  $T = 300^\circ$  höhere Werte als jene, und kommt der experimentellen Kurve hier etwas näher, fällt jedoch bei den tiefen Temperaturen zu früh auf Null herab. Der Öffnungswinkel des Präzessionskegels beträgt für  $T = 0$  und  $E = h\nu'/2$ , da

$$\cos \varphi = \frac{N}{2\pi A} \cdot \frac{1}{\nu'} = \frac{h}{2\pi^2 A} \cdot \frac{1}{\nu'} \quad \text{ist,}$$

$$\varphi = 38^\circ 40'.$$

Die Änderung von  $\cos \varphi$  und damit auch von der Schwingungszahl  $\nu'$  ist hier bei Einführung einer Nullpunktsenergie geringer, da sich die Präzessionsenergie jetzt prozentisch weniger ändert. Die Änderung der Schwingungszahl beträgt hier in dem Intervall von  $T = 0^\circ$  und  $T = 300^\circ$  etwa 6 Proz.

Wie Einstein und Stern gezeigt haben, verlangt ihre Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes einen Betrag der Nullpunktsenergie von  $h \nu'$ . Es mag daher auch noch dieser Wert hier für die spezifische Wärme der Präzessionsbewegung geprüft werden. Es ist dann:

$$(22) \quad C_{Pr} = \frac{2 N_0 p \nu'^2}{T \left( 1 + \frac{k T \left( p \nu'^2 + \frac{N^2}{2A} \right)}{\left( p \nu'^2 - h \nu' - \frac{N^2}{2A} \right) \left( p \nu'^2 - \frac{N^2}{2A} \right)} \right)},$$

wobei

$$(23) \quad T = \frac{h \nu'}{k} \cdot \frac{1}{\ln \left( 1 + \frac{h \nu'}{p \nu'^2 - h \nu' - \frac{N^2}{2A}} \right)} \text{ ist.}$$

Die folgende Tab. 5 gibt hier die zusammengehörigen Werte von  $T$ ,  $\nu'$  und  $C_{Pr}$  wieder, die nach diesen Formeln berechnet sind. Die Kurve für  $C_{Pr}$  ist in Fig. 1 unter VI dargestellt.

Tabelle 5.

$T$	$\nu'$	$C_{Pr}$
$0^\circ$	$1,6270 \cdot 10^{13}$	0
$90,4^\circ$	1,6271 „	0,048
$102,4^\circ$	1,6273 „	0,104
$144,0^\circ$	1,6300 „	0,488
$204,4^\circ$	1,6420 „	1,22
$246,5^\circ$	1,6560 „	1,64
$294,1^\circ$	1,6760 „	2,01

Die Kurve nähert sich zwar in der Nähe von  $T = 300^\circ$  sehr der Kurve der Beobachtungen, überschreitet sie aber bei höheren Temperaturen. Ihr ganzer Verlauf ist offenbar zu steil, sie sinkt bei tiefen Temperaturen allzubald auf zu geringe

Werte herunter. Der Wert der Schwingungszahl  $\nu_0'$  für  $T = 0$  ergibt sich hier zu:

$$(24) \quad \nu_0' = \frac{h}{2p} + \sqrt{\frac{h^2}{4p^2} + \frac{N^2}{2Ap}} = 1,6270 \cdot 10^{13}.$$

Der Öffnungswinkel  $\varphi$  für  $T = 0$  oder für die Energie  $h\nu'$  der Präzessionsbewegung wird dann gleich  $51^\circ 50'$ . Die Änderung von  $\cos \varphi$  und damit von der Schwingungszahl  $\nu'$  ist aber wegen der sehr geringen prozentischen Änderung der mittleren Energie sehr gering, sie beträgt für  $\nu'$  in dem Intervall von  $0^\circ$  bis  $300^\circ$  nur etwa 3 Proz. Die Einführung einer Nullpunktsenergie im Betrage  $h\nu'$  ist hier übrigens deshalb bedenklich, weil für hohe Temperaturen  $C_p$  um  $h\nu'/2$  größer als  $R$  wird, eine Differenz, die bei wachsendem  $\nu'$  erheblich werden kann.

Die beiden letzten Kurven V und VI zeigen also, daß durch Einführung einer Nullpunktsenergie der Präzessionsbewegung, sei es im Betrage von  $h\nu'/2$  oder von  $h\nu'$  kein wesentlich besserer Anschluß an die Beobachtungen gewonnen wird. Aus dem Verlauf der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen wird man also ein Argument für die Annahme einer Nullpunktsenergie im Sinne der Darlegungen von Einstein und Stern wohl nicht mehr erblicken dürfen.

Nun bedeutet allerdings die Einführung einer mittleren Schwingungszahl bei gegebener Temperatur nach dem Vorgehen von Einstein und Stern eine vereinfachende Annahme. Streng genommen müßten sämtliche Schwingungszahlen zwischen dem niedrigsten Werte  $\nu_0'$  und  $h\nu'/2$  eingeführt werden<sup>1)</sup>, da ja nach der neueren Theorie von Planck eine derartige kontinuierliche Energieverteilung vorhanden ist, die wohl ähnlich wie die Maxwellsche ein Maximum bei dem wahrscheinlichsten Werte haben dürfte. Die Rechnung dürfte erheblich komplizierter werden als bei Einführung eines Mittelwertes, ein wesentlich anderer Kurvenverlauf aber würde sich wohl kaum ergeben.

Zu beachten ist jedoch, daß überhaupt eine variable Frequenz der Resonatoren der Theorie von Planck innerlich

---

1) Hierauf machte mich Hr. Planck freundlichst aufmerksam.

fremd ist, da ihre Formeln unter Voraussetzung einer konstanten Frequenz abgeleitet sind. Die direkte Anwendung der ursprünglichen Planckschen Gleichung mit einer konstanten Frequenz dürfte daher vorläufig wohl das Richtigste sein und sie ergibt ja in der Tat noch die beste Anpassung an die Beobachtungen. Sollte der Mechanismus, der im Sinne der Quantentheorie eine Abweichung von der Gleichverteilung der Energie bedingt, einmal physikalisch klar erkannt sein, so wird sich auch eine geringe Temperaturabhängigkeit der Schwingungszahl einer strengen Berechnung unterwerfen lassen.

Die obigen Berechnungen und Darlegungen beziehen sich wesentlich auf tiefe Temperaturen, für die im Falle des Wasserstoffs eine nur geringe Temperaturabhängigkeit der Schwingungszahl sich ergibt. Ob der Öffnungswinkel des Präzessionskegels oder, wie man auch sagen kann, die Amplitude der Präzessionsschwingung klein genug ist, daß  $\cos \varphi$  noch gleich 1 gesetzt werden darf, hängt, wie die Formel (8):

$$\cos \varphi = \frac{N}{\sqrt{N^2 + 2 E A}}$$

zeigt, davon ab, ob  $2 E A$ , d. h. das doppelte Produkt aus Präzessionsenergie und Trägheitsmoment, klein ist gegen  $N^2$ , das Quadrat des Impulsmomentes. Da  $E$  mit zunehmender Temperatur wächst, wird das schließlich gewiß nicht mehr der Fall sein, dann nimmt  $\cos \varphi$  ab und die Schwingungszahl  $\nu'$  zu. Bei sehr hohen Temperaturen wird schließlich der Mittelwert von  $E$  so groß, daß  $2 E A$  groß wird gegen  $N^2$ , dann wird:

$$\cos \varphi = \frac{N}{\sqrt{2 E A}},$$

also die Schwingungszahl:

$$\nu' = \frac{N}{2 \pi A} \cdot \frac{1}{\cos \varphi} = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{E}{A}}.$$

Da wir dann für  $E$  den bei Gültigkeit des Gleichverteilungsgesetzes geltenden Wert  $k T$  setzen dürfen, wird die Schwingungszahl:

$$(25) \quad \nu' = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{k}{A}} \cdot \sqrt{T}.$$

Die Frequenz zeigt dann proportional mit  $\sqrt{T}$  an, die Präzessionsbewegung ist dann in die reine Rotationsbewegung

übergegangen, deren Schwingungszahl ja durch dieselbe Formel gegeben ist. Moleküle, denen umkreisende Elektronen Kreiseleigenschaften verleihen, besitzen also bei sehr tiefen Temperaturen und nicht zu großen Trägheitsmomenten eine von der Temperatur nahezu unabhängige Schwingungszahl, mit steigender Temperatur wächst diese allmählich und bei hohen Temperaturen, wenn das doppelte Produkt aus Energie und Trägheitsmoment gegenüber dem Quadrat des Impulsmomentes überwiegt, gehen die Präzessionsschwingungen in richtige Rotationen über. Im Falle des Wasserstoffs wird, wenn wir  $E = k T$  setzen,  $2 E A = N^2$  bei  $T = 489^\circ$ , der Kreiselimpuls ist also hier noch sehr merklich; erst bei erheblich höheren Temperaturen würde der Wasserstoff durch die molekularen Stöße zur richtigen Rotation gebracht werden.

Bei Molekülen mit größerem Trägheitsmoment können diese Temperaturen natürlich tiefer liegen. So ist es wohl wahrscheinlich, daß die Abstandsvergrößerung bei der Wasserdampfdoppelbande bei  $\lambda = 6,512 \mu$  und  $\lambda = 5,948 \mu$ , die Paschen<sup>1)</sup> beobachtete, durch den Rotationscharakter der Bewegung bedingt ist, da nach E. v. Bahr<sup>2)</sup> das Produkt aus der Rotationswellenlänge  $\lambda_r = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$  und  $\sqrt{T}$  nahezu konstant ist. Doppelbanden im kurzwelligen Ultrarot, die auch durch eine Drehbewegung des Moleküls bedingt sind, wie etwa die von E. v. Bahr beobachteten CO-Banden, deren Abstand bei Temperaturen zwischen  $15^\circ$  und  $145^\circ$  C. nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt, wie es die Präzessionsschwingungen erwarten lassen würden, könnten daher sehr wohl bei höheren Temperaturen eine stärkere Temperaturabhängigkeit erlangen; man würde so den Übergang von Präzessionsschwingungen in Rotationen beobachten können.

Für die spezifische Wärme aber liegt das Hauptinteresse wegen der Abweichungen vom Gleichverteilungsgesetze der Energie bei tiefen Temperaturen und hier besitzen die Präzessionsbewegungen der Moleküle mit Kreiselimpuls den Charakter von Schwingungen mit wesentlich konstanter Periode.

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **52**. p. 215. 1894.

2) E. v. Bahr, Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**. p. 731 u. 1150. 1913.

Wenn also in erster Linie die Mechanik des Stoßes Abweichungen vom Gleichverteilungsgesetze der Energie bedingen sollte, so wird dabei wohl das Charakteristikum der Schwingungsbewegung, auf Stöße mit der verschiedensten Energie doch stets mit nahezu gleicher Frequenz anzusprechen, eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Danzig-Langfuhr, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, August 1916.

(Eingegangen 20. August 1916.)

---