

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 11.

### 1. Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper; von Gustav Mie.

1. In seinen berühmten Untersuchungen über die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes hat van der Waals die Hypothese eingeführt, daß die Moleküle eines flüssigen Körpers im wesentlichen dieselben Bewegungen ausführen, wie die eines gasförmigen, dessen Moleküle den Raum sehr dicht erfüllen. Diese Hypothese ist, soweit mir bekannt ist, in allen späteren Untersuchungen über die kinetische Theorie der Flüssigkeiten und speziell die Theorie der Verdampfung beibehalten worden. Es sind hier zu nennen die Arbeiten von G. Jäger <sup>1)</sup>, W. Voigt <sup>2)</sup>, C. Dieterici <sup>3)</sup>, H. Kamerlingh-Onnes. <sup>4)</sup> Auch die sehr tief gehenden Untersuchungen von L. Boltzmann <sup>5)</sup> über die Dampfdruckkurve beruhen ganz auf der van der Waalsschen Hypothese.

Wenn nun diese Hypothese richtig wäre, so müßte die Molekularwärme eines Dampfes immer gleich der seiner Flüssigkeit sein. Das ist aber keineswegs der Fall. So ist z. B. die spezifische Wärme des Quecksilbers etwa doppelt so groß, wie die seines Dampfes, die des Wassers sogar dreimal so groß. Es kann also die van der Waalssche Hypothese nicht allgemein richtig sein, und ebenso auch die Theorien der Flüssigkeiten, die auf ihr beruhen.

Andererseits sind aber die Molekularbewegungen in den Flüssigkeiten jedenfalls zu kompliziert, als daß es beim heutigen

1) G. Jäger, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien Math.-phys. Kl. IIa. 99. p. 681. 861. 1890.

2) W. Voigt, Göttinger Nachr. Math.-phys. Kl. p. 341. 1896; p. 19. 261. 1897.

3) C. Dieterici, Wied. Ann. 66. p. 826. 1898.

4) H. Kamerlingh-Onnes, Arch. Néerland. 30. p. 101. 1897.

5) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 167. 1898.

Stande unserer Kenntnisse von den Molekülen möglich wäre, ohne vereinfachende Annahmen an ihr Studium zu gehen. Es schien mir deshalb nicht unnötig, einmal gerade vom entgegengesetzten Standpunkt auszugehen, wie die eben zitierten Untersuchungen, und die Flüssigkeiten im wesentlichen den festen Körpern gleich zu setzen. In der Tat spricht bei den einatomigen Körpern, d. h. den Metallen, auf die ich mich im folgenden beschränken werde, vieles für diese Hypothese. Das geschmolzene Metall unterscheidet sich vom festen in allen seinen Eigenschaften sehr wenig. Dichtigkeit, Ausdehnungskoeffizient und vor allem spezifische Wärme ändern sich durch das Schmelzen nur um einige Prozente. Allein die unendlich viel größere Plastizität hat das flüssige Metall vor dem festen voraus. Dagegen besteht zwischen flüssigem Metall und Metalldampf eine scharfe Diskontinuität, besonders auch in den Werten der spezifischen Wärme, die im Dampf auf die Hälfte heruntergeht. Es wird sich freilich zeigen, daß man auf dem von mir eingeschlagenen Wege nur eine sehr rohe Annäherung gewinnt. Aber ich glaube, daß man auch zugleich erkennen wird, in welcher Weise die Theorie vervollständigt werden muß, wenn sie die Tatsachen besser wiedergeben soll.

#### Die Dampfdruckkurve.

2. Man kann die Dampfdruckkurve angenähert auf einem rein thermodynamischen Wege berechnen.<sup>1)</sup> Es sei  $q$  die Verdampfungswärme einer Substanz, gemessen pro Grammmolekül. Sie setzt sich aus zwei Summanden zusammen, nämlich erstens derjenigen Energie  $Q$ , welche die Substanz selbst bei der Änderung ihres Aggregatzustandes aufnimmt, zweitens derjenigen Energie, die infolge der Volumenvergrößerung der Substanz unter Wirkung eines Druckes (des Dampfdruckes) nach außen abgegeben wird. Da man die Verdampfungswärme stets bei konstant gehaltenem Druck  $p$  mißt, so ist die nach außen abgegebene Energie  $p \cdot (v_G - v_F)$ , wo  $v_G$  und  $v_F$  das Volumen eines Grammmoleküls im gasförmigen und im flüssigen Zustande beim Drucke  $p$  bedeuten. Da wir nur Annäherungsformeln suchen, so können wir  $v_F$  gegen  $v_G$  vernachlässigen und den Dampf als ideales Gas ansehen. Die gesuchte Arbeit

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 177. 1882.

ist also  $p \cdot v_G = R \cdot \Theta$ , wo  $R$  die Gaskonstante,  $\Theta$  die absolute Temperatur, bei der verdampft wird, bedeuten.

Satz 1. Die „innere Verdampfungsenergie“  $Q$  und die „totale Verdampfungsenergie“  $q$  stehen in der Beziehung zueinander:

$$(1) \quad q = Q + R \cdot \Theta.$$

Durch Anwendung der beiden Hauptsätze auf einen besonderen Kreisprozeß, den zuerst Hertz in der zitierten Abhandlung benutzt hat, bekommt man einen zweiten Satz.

Satz 2. Die innere Verdampfungsenergie  $Q$  eines Körpers ändert sich nahezu linear mit der Temperatur, es ist:

$$(2) \quad Q = Q_0 - (c_F - c_G) \cdot \Theta,$$

wo  $Q_0$  eine mit der Temperatur nur sehr wenig variierende Größe bedeutet und  $c_F$  und  $c_G$  die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und des Dampfes pro Grammmolekül sind, beide bei konstantem Volumen.

Da man bei Flüssigkeiten immer die spezifische Wärme bei konstantem Druck mißt, sei hier die Formel<sup>1)</sup> hingeschrieben, nach der man sie umrechnen muß:

$$(3) \quad c_{Fv} = c_{Fp} - \frac{v_F \cdot \alpha^2}{\kappa} \cdot \Theta.$$

Hier bedeutet  $v_F$  das Volumen eines Grammmoleküls,  $\alpha$  den thermischen Ausdehnungskoeffizienten,  $\kappa$  die Kompressibilität. Rechnen wir hier  $\kappa$  in 1/Atm. (1 Atm. = 1 kg/qcm = 735,5 mm Hg) und  $v_F$  in ccm, so haben wir als Einheit der Energie natürlich nicht die Kalorie, sondern das Kilogrammzentimeter zu nehmen (1 cal = 42,7 kgcm). In diesem Maßsystem ist die Gaskonstante  $R = 84,8$ .

Durch einen zweiten Kreisprozeß findet man, wie ebenfalls Hertz gezeigt hat, die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur, d. h. die Dampfdruckkurve.

Satz 3. Kennt man die Verdampfungswärme einer Substanz, so tritt in die Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur nur noch eine neue, mit der Temperatur sehr wenig veränderliche Größe  $C$  ein, die man für jede Substanz besonders experimentell ermitteln muß. Die Beziehung lautet nämlich:

$$(4) \quad p = C \cdot (R \cdot \Theta)^{-\frac{c_F - c_G - R}{R}} \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot \Theta}}.$$

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen 4. Wärme. p. 72. 1894.

Die Formeln (2) und (4) gelten nur dann, wenn man die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen  $c_F$  und  $c_G$  als unveränderlich mit der Temperatur ansehen darf.

Man kann wohl mit Sicherheit sagen, daß in den aufgeführten drei Sätzen alles enthalten ist, was man durch rein thermodynamische Überlegungen über diesen Gegenstand finden kann. Die Wissenschaft kann aber hier natürlich nicht stehen bleiben. Es drängt sich uns die unabweisbare Frage auf, ob nicht die beiden für die Substanz charakteristischen Größen  $Q_0$  und  $C$  in einem notwendigen Zusammenhang mit ihren anderen physikalischen Konstanten stehen. Hier hat nun die kinetische Theorie einzusetzen und aus ihren Voraussetzungen ebenfalls die beiden Gleichungen (2) und (4) herzuleiten, um dann zugleich etwas Genaueres über  $Q_0$  und  $C$  auszusagen.

Geht man nun von der van der Waalsschen Hypothese aus, so findet man, da ja  $c_F = c_G$  angenommen wird:

$$Q = Q_0$$

$$p = C \cdot R \cdot \theta \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot \theta}}.$$

Die innere Verdampfungsenergie ist die Energie der Lage, die der Körper gewinnt, wenn man seine Moleküle, entgegen den van der Waalsschen Kohäsionskräften, auseinanderreißt und in weiten Abständen im Raum verteilt.<sup>1)</sup> Den Faktor  $C$  zu deuten, ist L. Boltzmann<sup>2)</sup> gelungen. Es ist der reziproke Wert des Volumens, das den Zentren der Moleküle in der Flüssigkeit für ihre Bewegung noch zur Verfügung steht.

#### Das Boltzmannsche Verteilungsgesetz.

3. Ich denke mir ein bestimmtes Quantum der zu untersuchenden Substanz, in ein bestimmtes adiabatisches Gefäß eingeschlossen, bei einer ganz bestimmten Temperatur. Im allgemeinen wird ein Teil der Substanz im flüssigen (oder festen) Zustand vorhanden sein, der andere im gasförmigen. Ich denke mir nun ferner dieses System ungeheuer oftmal wiederholt in der Weise, daß das Gefäß, die Zahl der Moleküle und die Temperatur jedesmal genau dieselben sind, dagegen die Lage

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 60. 1893.

2) L. Boltzmann, l. c. p. 169.

eines jeden einzelnen Moleküles sowie seine Geschwindigkeit in jeder unter den gegebenen Verhältnissen denkbaren Art variiert. In dieser ungeheuren Zahl von Systemen möge nun eine gewisse Anzahl:  $dN = a \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dq_1 \cdot dq_2 \dots$  (von Systemen) vorhanden sein, in welchen sämtliche Moleküle bis auf eines genau gleiche Lagen und Geschwindigkeiten besitzen, während bei diesem einen herausgegriffenen Molekül die Koordinaten seines Schwerpunktes ( $p_1, p_2, p_3$ ) und diejenigen Größen ( $p_4$  etc.), die die Lage seiner einzelnen Atome zueinander bestimmen (die Lagrangeschen Koordinaten der Atome), in einem kleinen Intervall: ( $p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$ ) bis ( $p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, p_3 + dp_3, p_4 + dp_4, \dots$ ) auf alle mögliche Weise variieren und ebenso auch die Komponenten der Bewegungsgröße des Schwerpunktes ( $q_1, q_2, q_3$ ), und die Größen ( $q_4$  etc.), die den relativen Geschwindigkeiten seiner einzelnen Atome entsprechen, zwischen ( $q_1, q_2, q_3, q_4, \dots$ ) und ( $q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, q_3 + dq_3, q_4 + dq_4, \dots$ ). Lassen wir nun einige Zeit verstreichen, so werden sich Lage und Zustand sowohl des herausgegriffenen als auch sämtlicher anderen Moleküle in diesen  $dN$  Systemen vollständig geändert haben. Dagegen ist es wohl möglich, daß eine gewisse Anzahl  $dN' = a' \cdot dp_1 dp_2 \dots dq_1 \cdot dq_2 \dots$  von Systemen, die zur Zeit  $t = 0$  eine ganz andere Anordnung hatten, jetzt die Anordnung angenommen haben, welche unsere  $dN$  Systeme zur Zeit  $t = 0$  besaßen. Ist nun zu allen Zeiten und für jede beliebig herausgegriffene Anordnung der Moleküle  $dN = dN'$ , so ist in der ungeheuer großen Zahl von vorgestellten Systemen die Zustandsverteilung zu allen Zeiten die gleiche. Wir sagen die Zustandsverteilung unter den Systemen ist stationär.

Eine solche stationäre Zustandsverteilung bekommen wir, wenn wir uns die Anordnungen, die die Moleküle eines Systems hintereinander in unendlich kleinen, konstanten Zeitintervallen  $dt$  im Lauf der Zeit annehmen, zeitlich nebeneinander vorstellen.

L. Boltzmann<sup>1)</sup> hat nun aus dem Liouvilleschen Satz den folgenden sehr allgemeinen Satz hergeleitet.

*Satz 4. Die Zustandsverteilung in der ungeheuer großen Zahl von Systemen, die wir uns vorstellen, ist stationär, wenn*

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 108. ff. 1898.

die Anzahl  $dN$  derjenigen Systeme, in denen das herausgegriffene Molekül nach Lage und Zustand in dem Intervall  $(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots)$  bis  $(p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots, q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, \dots)$  variiert, sich nach der folgenden Formel berechnet:

$$(5) \quad dN = c \cdot e^{-2h \cdot E} \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dq_1 \cdot dq_2 \dots$$

vorausgesetzt, daß das Molekül mit keinem anderen sich in einer Wechselwirkung befindet. Hier bedeutet:  $E$  die Energie, die das Molekül im ganzen infolge seines Zustandes, der durch die Größen  $p_1, \dots, q_1, q_2, \dots$  beschrieben wird, besitzt, ferner:  $c$  eine willkürliche Konstante, endlich ist  $h$  definiert durch:

$$(6) \quad \frac{n}{2h} = R \cdot \Theta,$$

wo  $n$  die Zahl der Moleküle in einem Grammmolekül,  $R$  die Gaskonstante,  $\Theta$  die absolute Temperatur des betrachteten Körpers.

Steht jedoch das Molekül mit einem oder mehreren anderen in Wechselwirkung, und ist die dieser Wirkung entsprechende Energie der Lage  $E$ , sind ferner die eigenen Energien der einzelnen mitwirkenden Moleküle:  $E_1, E_2, \dots, E_v$ , so ist die Anzahl  $dN$  derjenigen Systeme, in denen die Lagen und Zustände dieser  $v$  Moleküle in dem Intervall  $(p'_1, \dots, q'_1, \dots, p''_1, \dots, q''_1, \dots, p^{(v)}_1, \dots, q^{(v)}_1, \dots)$  bis  $(p'_1 + dp'_1, \dots, q'_1 + dq'_1, \dots, p''_1 + dp''_1, \dots, q''_1 + dq''_1, \dots, p^{(v)}_1 + dp^{(v)}_1, \dots, q^{(v)}_1 + dq^{(v)}_1, \dots)$  variieren, während alle nicht beteiligten Moleküle genau gleich angeordnet sind, nach folgender Formel zu berechnen:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} dN = c^v \cdot e^{-2h \cdot (E' + E_1 + E_2 + \dots + E_v)} \\ \cdot dp'_1 \dots dq'_1 \dots dp''_1 \dots dq''_1 \dots dp^{(v)}_1 \dots dq^{(v)}_1 \dots \end{array} \right.$$

Hier sind  $c$  und  $h$  dieselben Konstanten, wie in Formel (5).

4. Um diesen Boltzmannschen Satz auf die Theorie der einatomigen Körper anzuwenden, müssen wir die Energien der Atome berechnen. Im Dampf stehen die Atome nur während verschwindend kleiner Zeiten, nämlich beim Zusammenprallen, in Wechselwirkung. Wir können deswegen die Zahl der Atome, die mit anderen in Wechselwirkung stehen, gegen die sich ganz frei bewegenden vernachlässigen, d. h. so rechnen, als ob alle Atome sich frei bewegten. Die einzige Größe, die

für die Berechnung der Energie in Betracht kommt, ist jetzt die Geschwindigkeit  $u$ . Sei die Trägheit des Atoms  $m$ , so ist:

$$(8) \quad E = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2 m} \cdot (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) \dots$$

Das Boltzmannsche Verteilungsgesetz wird also hier zu dem Maxwell'schen Gesetz, das den einfachsten Spezialfall des ersteren darstellt.

In dem flüssigen (oder festen) Teil der Substanz kommt zu der Bewegungsenergie noch die Energie der Lage. Wir nehmen an, wie es übrigens schon der Liouvillesche Satz, also auch das Boltzmannsche Verteilungsgesetz, voraussetzt, daß zwischen den Atomen nur konservative Kräfte im Sinne der analytischen Mechanik wirken und daß die Energie der Lage  $V$  eine Funktion der Entfernungen zwischen den einzelnen Atomzentren  $r_{12}, r_{13}, \dots$  ist. Ferner nehme ich noch an, wie man es bei den sogenannten Fernwirkungen immer tut, daß sich die Energie der Lage darstellen lasse als eine Summe von Ausdrücken, deren jeder nur von der Entfernung je eines Atompaars abhängt:

$$(9) \quad V = \sum \Phi(r_{ik}).$$

Wir wissen nun, daß die Kraftwirkung zwischen zwei Atomen in Entfernungen, die größer sind als der Durchmesser der Molekularsphäre, eine Anziehung ist (die van der Waals'sche Kohäsionskraft), dagegen, sobald die Molekularsphären sich berühren, eine Abstoßungskraft, die mit weiterer Annäherung außerordentlich schnell steigt (die Elastizität der Molekularsphären). Entsprechend können wir  $\Phi(r_{ik})$  in zwei Summanden zerlegen: eine positive Größe  $\Phi_1$ , die nur in kleinen Entfernungen, hier aber allein in Betracht kommt, und eine negative Größe  $-\Phi_2$ , von der gerade das Umgekehrte gilt:

$$(10) \quad \Phi = \Phi_1 - \Phi_2.$$

Wir wollen jetzt ausgehen von einer bestimmten Anordnung der Atome, bei welcher der Wert von  $V$  ein Minimum ist. Wir bezeichnen diesen Minimalwert mit  $V_0$  und den durchschnittlichen Abstand zweier Atome, deren Molekularsphären sich berühren, bei dieser Anordnung mit  $r_0$ . Die Anordnung selbst nennen wir die Gleichgewichtslage der Atome. In einem

festen Körper besteht die ganze Wärmebewegung nun einfach darin, daß die Atome um die Gleichgewichtslage Pendelschwingungen ausführen, indem jedes abwechselnd seine Bewegungsenergie in potentielle Energie umsetzt und umgekehrt. Ich nehme an, daß in einem flüssigen Körper der Vorgang im wesentlichen derselbe ist, nur daß hier die Atome weit genug gelagert sind, daß sie bei stärkeren Ausschlägen gelegentlich einmal zwischeneinander hindurchschlüpfen können. Dadurch wird ihre Konfiguration nur in der Weise geändert, daß in der entsprechenden Gleichgewichtslage mehrere Atome gegen früher miteinander vertauscht sind.

Um die Ausschläge der Atome um die Gleichgewichtslage angeben zu können, nehmen wir drei aufeinander senkrechte Richtungen als  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Richtung und nennen die Änderungen der Koordinaten eines Moleküls  $m_1$  gegen die seiner Gleichgewichtslage:  $(x_1, y_1, z_1)$ , ebenso die eines Moleküls  $m_2$ :  $(x_2, y_2, z_2)$  etc. Bezeichnen wir ferner die Richtungskosinus der Verbindungslinie  $r_0$  zwischen  $m_1$  und  $m_2$  in der Gleichgewichtslage  $(\lambda, \mu, \nu)$ , so ist die Änderung ihrer Entfernung, die wir  $r'$  nennen wollen, wie eine kleine Rechnung ergibt:

$$r' = (x_1 - x_2) \cdot \lambda + (y_1 - y_2) \cdot \mu + (z_1 - z_2) \cdot \nu + \frac{1}{2 \cdot r_0} \cdot \left[ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - ((x_1 - x_2) \lambda + \dots)^2 \right].$$

Wir haben dabei die höheren Potenzen von  $r'/r_0$  als unendlich klein höherer Ordnung gegen 1 vernachlässigt.

Damit die Rechnung etwas einfacher ist, stelle ich mir vor, die Anordnung der Atome in der Gleichgewichtslage sei ein kubisches Rauggitter, und  $r_0$  sei der konstante Abstand eines Atoms von den sechs berührenden Atomen. Für die Wirkung zwischen  $m_1$  und den sechs umgebenden Atomen kommt nach dem oben Gesagten nur der positive Teil  $\Phi_1$  der Funktion  $\Phi$  in Betracht und zwar ist mit derselben Genauigkeit, die wir bei der Berechnung von  $r'$  anwandten:

$$\Phi(r_{12}) = \Phi(r_0) + \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right)_0 \cdot r' + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial r^2} \right)_0 \cdot r'^2.$$

Wir wählen nun als die Koordinatenrichtungen naturgemäß die drei Kanten des Elementarwürfels des Rauggitters.



Es sei z. B. die Richtung von  $m_1$  nach  $m_2$  die  $x$ -Richtung, dann ist:

$$r' = (x_1 - x_2) + \frac{1}{2r_0} \cdot ((y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2)$$

und:

$$\begin{aligned} \Psi(r_{12}) = \Psi(r_0) + \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right)_0 \cdot (x_1 - x_2) + \\ \frac{1}{2} \cdot \left[ \left( \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial r^2} \right)_0 \cdot (x_1 - x_2)^2 + \frac{1}{r_0} \cdot \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right)_0 \cdot ((y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2) \right]. \end{aligned}$$

Analog berechnen sich die Werte  $\Phi(r_{13})$  und  $\Phi(r_{14})$  für die Kraftwirkung zwischen  $m_1$  und den beiden in den positiven Richtungen  $y$  und  $z$  gelegenen Molekülen  $m_3$  und  $m_4$ . Für alle entfernteren Moleküle kommt nicht der Teil  $\Phi_1$ , sondern der negative Teil  $-\Phi_2$  von  $\Phi$  allein in Betracht. Aber aus dem, was wir oben über die verschiedene Natur der beiden Funktionen  $\Phi$  und  $\Phi_2$  bemerkt haben, geht hervor, daß wir gegenüber den großen Werten, die  $\partial \Phi_1 / \partial r$  annimmt, jedenfalls  $\partial \Phi_2 / \partial r$  vernachlässigen können, ohne einen bemerkbaren Fehler zu machen. Wir erhalten somit schließlich, indem wir beachten, daß sich bei der Summation die linearen Glieder wegheben, für die Energie pro Grammmolekül:

$$(11) \quad V = V_0 + L$$

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} L = n \cdot \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial r^2} \right)_0 \cdot \sum ((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_3)^2 + (z_1 - z_4)^2) \right. \\ \left. + \frac{1}{2r_0} \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right)_0 \cdot \sum ((y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \right. \\ \left. + (x_1 - x_3)^2 + (z_1 - z_3)^2 + (y_1 - y_4)^2 + (x_1 - x_4)^2 \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hier ist  $V_0$  die potentielle Energie pro Grammmolekül in der Gleichgewichtslage. Die ganze Energie eines Grammmoleküls des flüssigen (oder festen) Körpers ist:  $V_0 + L + T$ , wenn wir setzen:

$$(13) \quad T = \frac{n}{2m} \cdot \sum (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2).$$

Die Größe  $L + T$  können wir passend den Wärmegehalt des Körpers nennen. Im Dampf ist die ganze Energie nur  $T$ .

**Die Gleichgewichtsbedingung Dampf—Flüssigkeit.**

5. Während sich für ein einatomiges Gas der vollständige Beweis <sup>1)</sup> führen läßt, daß die einzige Zustandsverteilung, die mit dem zweiten Hauptsatz vereinbar ist, durch das Maxwell'sche Gesetz ausgedrückt wird, ist dieser Beweis für das allgemeine Boltzmannsche Gesetz noch nicht gelungen. Wir nehmen indessen mit Boltzmann als höchstwahrscheinlich an, daß er sich führen läßt, und betrachten das Boltzmannsche Gesetz als das richtige Charakteristikum der ungeordneten Molekularbewegung.

Ich denke mir nun die Substanz, die wir untersuchen, in ein Gefäß eingeschlossen, dessen Wandung wenigstens zum Teil wärmeleitend ist. Durch diesen Wärmeleiter stehe sie in Verbindung mit einem anderen Körper gleicher Temperatur. Dieses System denke ich mir wieder ungeheuer oftmal wiederholt, indem die Moleküle der betrachteten Substanz nach Maßgabe des Boltzmannschen Gesetzes alle möglichen Anordnungen bekommen. Ob und wie gleichzeitig auch die Moleküle des mit ihr wärmeleitend verbundenen Körpers in Lage und Zustand variieren, oder ob sie immer dieselbe Anordnung behalten, ist gleichgültig. Diese ungeheuer Zahl von Systemen bleibe nun einige Zeit sich selbst überlassen, ohne daß eine äußere Arbeit geleistet oder Wärme zu- oder abgeleitet wird, und ohne daß nicht umkehrbare Änderungen, z. B. chemische Umsetzungen, eintreten. Nach dem zweiten Hauptsatz muß dann die Temperatur in all den ungeheuer vielen Systemen konstant bleiben, außerdem aber, und das ist uns hier das Wesentliche, muß die Zustandsverteilung in der Substanz, die wir untersuchen, wie sie es anfangs war, die der ungeordneten Molekularbewegung bleiben. Denn wenn dies nicht der Fall wäre, so hätten wir in dem mit ihr wärmeleitend verbundenen Körper einen Apparat gewonnen, der die ungeordnete Molekularbewegung in eine anders geartete umwandelt.

Ich wende diese Betrachtungsweise auf den folgenden Fall an. Es sei ein Zylinder aus adiabatischem Material durch eine leicht verschiebbare wärmeleitende Querwand in zwei

---

1) L. Boltzmann, Gastheorie 1. p. 32. ff. 1895.

Abteilungen  $A$  und  $B$  geteilt. In beiden Räumen befinde sich die untersuchte Substanz, und zwar im Raume  $A$  als gesättigter Dampf, während in  $B$  mindestens die gleiche Substanzmenge als Flüssigkeit vorhanden ist und außerdem vielleicht auch noch Dampf. Die Substanz in  $A$  sei die von uns betrachtete, der wir bei der oftmaligen Wiederholung alle möglichen Anordnungen nach Maßgabe des Boltzmannschen Gesetzes erteilen, indem wir für die Konstante  $c$  einen ganz bestimmten Wert festsetzen. Der Inhalt von  $B$  sei der fremde, mit ihr verbundene Körper. Die wärmeleitende Querwand möge nun von Anfang an eine unendlich kleine Geschwindigkeit in der Richtung  $B - A$  haben. Es findet dann, indem Substanz in  $B$  verdampft und in  $A$  niederschlägt, ein umkehrbarer isothermer Vorgang statt, bei welchem von außen weder Wärme zu- oder abgeleitet, noch Arbeit geleistet wird. Die Zustandsverteilung in  $A$  bleibt also immer die Boltzmannsche. In dem gasförmig gebliebenen Teil der Substanz, wo Formel (5) unverändert anzuwenden ist, hat die Konstante  $c$  natürlich denselben Wert, wie zu Anfang. Da aber ferner ein fortwährender Austausch von Molekülen zwischen Dampf und Flüssigkeit stattfindet, so gilt dasselbe auch für den flüssigen Teil, wo nach Formel (7) zu rechnen ist. Diese Gleichsetzung von  $c$  für die Moleküle im Gasraum und im Flüssigkeitsraum liefert uns die Gleichgewichtsbedingung zwischen Dampf und Flüssigkeit. Wenn wir nämlich die wärmeleitende Querwand immer weiter vorrücken lassen, bis endlich die Substanz in  $A$  ganz verflüssigt ist, so bleibt dabei die Konstante  $c$  in dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz immer dieselbe. Da ferner auch die ungeheuer große Zahl der vorgestellten Systeme gleichbleibt, so erhalten wir den folgenden Satz.

*Satz 5. Die Gleichgewichtsbedingung zwischen Dampf und Flüssigkeit ist, daß die gesamte Zahl der möglichen Anordnungen, berechnet durch Integration der Boltzmannschen Verteilungsformel (5) und (7) für eine gleiche Zahl Moleküle und bei gleichgewähltem  $c$ , sich als dieselbe ergibt, wenn man einmal die Substanz im Zustand des gesättigten Dampfes, das andere Mal als Flüssigkeit annimmt.*

Wir wollen nun die Substanzmenge in  $A$  gerade gleich 1 Grammmolekül wählen (Zahl der Moleküle  $n$ ), ferner wollen

wir ihren Energiegehalt im flüssigen Zustand mit  $Q_F$ , im gasförmigen durch  $Q_G$  bezeichnen. Endlich sei die Integration über alle möglichen Anordnungen im gasförmigen Zustand durch den Buchstaben  $G$ , im flüssigen Zustand durch  $F$  angedeutet. Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$(14) \left\{ \begin{array}{l} e^{-2h \cdot Q_G} \cdot \int_G d p_1' \dots d q_1' \dots d p_1^{(n)} \dots d q_1^{(n)} \dots \\ = e^{-2h \cdot Q_F} \cdot \int_F d p_1' \dots d q_1' \dots d p_1^{(n)} \dots d q_1^{(n)} \dots \end{array} \right.$$

Wir haben dabei  $c^n$  beiderseits weggehoben.

Die Gleichung (14) ist der für uns in Betracht kommende Spezialfall eines sehr allgemeinen Satzes von Boltzmann.<sup>1)</sup>

#### Dampfdruckkurve einatomiger Körper.

6. Wir wollen unter  $W$  den Wärmegehalt, d. h. denjenigen Teil der inneren Energie des Körpers verstehen, der den unregelmäßigen Bewegungen der Moleküle zugehört. Nach 4. ist  $W_G = T$ ,  $W_F = L + T$ , wo  $T$  und  $L$  nach (13) und (12) zu berechnen sind. Das Integrationsgebiet der beiden Integrale in (14) ist bestimmt durch die Gleichung  $W = \text{konst.}$  und durch die Bedingung, daß die Atome alle innerhalb des Raumes  $v_G$  bez.  $v_F$  liegen. Ist  $W$  eine quadratische Funktion der Größen  $p$  und  $q$ , so hat Boltzmann<sup>2)</sup> gezeigt, wie man die Integration ausführen kann. Nun ist in der Tat

$$W_G = T = \sum \frac{2}{m} \cdot q^2,$$

die Integration über alle  $q$  ergibt also nach Boltzmann<sup>2)</sup>:

$$\frac{(\Gamma(\frac{3}{2}))^{3n}}{\Gamma(\frac{3n}{2})} \cdot (2m \cdot W_G)^{\frac{3n-2}{2}}$$

Integrieren wir weiter über die Koordinaten des Atoms  $m_1$ :  $p_1'$ ,  $p_2'$ ,  $p_3'$ , so ergibt sich, wenn wir den von den Wirkungssphären der Atome eingenommenen Raum gegen den leeren Raum als unendlich klein ansehen, mit anderen Worten, wenn

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 136. 1898.

2) l. c. p. 96ff.

wir, wie in den Formeln (1), (2), (4), den Dampf als vollkommenes Gas betrachten:

$$\int dp_1' \cdot dp_2' \cdot dp_3' = v_G.$$

Dasselbe Resultat bekommen wir bei jedem Atom und erhalten schließlich für die linke Seite der Gleichung (14):

$$e^{-2h \cdot Q_G} \cdot v_G^n \cdot \frac{(\Gamma(\frac{1}{2}))^{3n}}{\Gamma(\frac{3n}{2})} \cdot (2m \cdot W_G)^{\frac{3n-2}{2}}$$

Für die Flüssigkeit ist die Integration über die Koordinaten etwas schwieriger. Wir verfahren da so, daß wir die Moleküle zuerst um die Punkte eines kubischen Raumgitters herum kleine Bewegungen machen lassen und sie darauf auf alle mögliche Weise permutieren. Wir haben dann einfach das Integral, das wir für das kubische Raumgitter erhalten, mit  $n!$  zu multiplizieren. Leicht auszuführen ist das Integral jedoch nur dann, wenn man in dem Ausdruck (12) für  $L$  den Faktor

$$\frac{1}{r_0} \cdot \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right)_0 \text{ gegen } \left( \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial r^2} \right)_0$$

vernachlässigen kann. Da die abstoßende Kraft  $P = -\partial\Phi/\partial r$  an der Oberfläche der Molekularsphäre mit abnehmendem  $r$  außerordentlich schnell anwächst (vgl. 4.), so ist jedenfalls in erster Annäherung diese Vernachlässigung gestattet. Wir wollen deshalb zunächst einmal das Glied mit

$$\frac{1}{r_0} \cdot \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_0$$

streichen, und nachher den Fehler, den wir gemacht haben, zu schätzen versuchen. Wir wollen ferner setzen:

$$(x_1 - x_2) = \xi_1, \quad (y_1 - y_3) = \eta_1, \quad (z_1 - z_4) = \zeta_1 \quad \text{und} \quad (\partial^2 \Phi / \partial r^2)_0 = b,$$

dann ist:

$$W_F = \sum \frac{b}{2} \cdot (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \sum \frac{1}{2m} \cdot q^2.$$

Ferner ist:

$$\begin{aligned} dp_1' \cdot dp_2' \cdot dp_3' \cdot dp_1'' \dots &= dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1 \cdot dx_2 \dots \\ &= \frac{1}{A} \cdot d\xi_1 \cdot d\eta_1 \cdot d\zeta_1 \dots, \end{aligned}$$

wo  $\Delta$  die Funktionaldeterminante:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial y_1} & \frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} & \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial y_1} & \dots & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \eta_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{vmatrix}$$

Der Wert dieser Determinante ist einfach  $\Delta = 1$ . Man kann nun das Integral auf der rechten Seite von (14) ebenfalls berechnen und bekommt:

$$e^{-2h \cdot Q_F} \cdot n! \cdot \frac{(\Gamma(\frac{1}{2}))^{6n}}{\Gamma(3n)} \cdot (2m)^{\frac{3n-2}{2}} \cdot \left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{3n}{2}} \cdot (W_F)^{3n-1}.$$

Wir setzen nun die beiden durch die Integration gewonnenen Ausdrücke einander gleich und ziehen beiderseits die  $n^{\text{te}}$  Wurzel aus, indem wir beachten, daß:

$$\Gamma(k) = (k-1)!$$

$$\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$$

und für sehr große Zahlen:

$$k! = \left(\frac{k}{e}\right)^k \cdot \sqrt{2k \cdot \pi}.$$

Wir erhalten so:

$$v_G \cdot (W_G)^{3/2} = \sqrt{\frac{e \cdot \pi^3}{27}} \frac{e^{\frac{2h}{n} \cdot (Q_G - Q_F)}}{\sqrt{n \cdot b^3}} \cdot W_F^3.$$

Nun ist aber nach (6):

$$\frac{n}{2h} = R \cdot \Theta.$$

Ferner ist<sup>1)</sup>:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} W_G = 3n \cdot \frac{\overline{q_1^2}}{2m} = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{2h} = \frac{3}{2} \cdot R \Theta, \\ W_F = 6n \cdot \frac{\overline{q_1^2}}{2m} = 3 \cdot \frac{n}{2h} = 3 \cdot R \Theta. \end{array} \right.$$

Endlich ist die Differenz  $Q_G - Q_F$  nichts anderes als diejenige Energie, die der Körper gewinnt, wenn man ihn aus dem flüssigen (oder festen) Aggregatzustand in ein Gas von gleicher Temperatur umwandelt, d. h. also die innere Verdampfungsenergie, gerechnet pro Grammmolekül:

$$(16) \quad Q_G - Q_F = Q.$$

Unsere Gleichung wird jetzt:

$$v_G = \frac{\sqrt{8 \cdot e \cdot \pi^3}}{\sqrt{n \cdot b^3}} \cdot e^{\frac{Q}{R \Theta}} \cdot (R \Theta)^{3/2}.$$

Wenden wir jetzt noch die Zustandsgleichung der idealen Gase auf den Dampf an:  $p \cdot v_G = R \cdot \Theta$ , so bekommen wir schließlich die gesuchte Gleichung der Dampfdruckkurve:

$$(17) \quad p = \sqrt{\frac{n \cdot b^3}{8 e \cdot \pi^3}} \cdot (R \cdot \Theta)^{-1/2} \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot \Theta}}.$$

Aus den Gleichungen (15) ergibt sich die spezifische Wärme des Dampfes und der Flüssigkeit bei konstantem Volumen pro Grammmolekül:

$$(18) \quad c_G = \frac{3}{2} R, \quad c_F = 3 R.$$

Die zweite dieser Gleichungen ist das sogenannte Dulong-Petitsche Gesetz.<sup>2)</sup>

Man erkennt jetzt, daß Gleichung (17) in der Tat die Formel (4) in dem Fall einer einatomigen Substanz ist, wenn man setzt:

$$(19) \quad C = \sqrt{\frac{n \cdot b^3}{8 e \pi^3}}.$$

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 100. 1898; 1. p. 50. 1895.

2) Vgl. F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893.

Um diese Formel etwas anschaulicher zu deuten, wollen wir uns den Mittelwert  $\overline{\xi_1^2} = \overline{(x_1 - x_2)^2}$  berechnen. Es ergibt sich:

$$\overline{\xi_1^2} = \frac{1}{2h \cdot b}.$$

Dasselbe für  $\overline{\eta_1^2}$  und  $\overline{\zeta_1^2}$ . Wir setzen nun

$$\overline{\xi_1^2} + \overline{\eta_1^2} + \overline{\zeta_1^2} = \lambda^2,$$

also

$$\lambda = \sqrt{3/2 h \cdot b}.$$

Um uns die Bedeutung von  $\lambda$  klar zu machen, wollen wir durch die drei Atome  $m_2, m_3, m_4$ , welche  $m_1$  benachbart sind, eine Kugelfläche vom Radius  $r_0$  legen. In der Gleichgewichtslage bildet  $m_1$  das Zentrum dieser Fläche. Bei der unregelmäßigen Wärmebewegung vibriert nun erstens diese Kugel als Ganzes, zweitens schwingen die drei Atome  $m_2, m_3, m_4$  tangential auf ihrer Oberfläche, drittens endlich schwingt  $m_1$  um das Zentrum und zwar ist  $\lambda$  das quadratische Mittel seiner Ausschläge. Derjenige Ausschlag, der am häufigsten vorkommt, ist:

$$\lambda_w = 1/\sqrt{h \cdot b}.$$

Wenn man ferner beachtet, daß  $n \cdot r_0^3 = v_F$ , so bekommt man nun durch eine kleine Rechnung:

$$\frac{r_0^3}{\lambda_w^3} = \frac{v_F}{(\Theta \cdot R)^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{n \cdot b^3}{8}}.$$

oder:

$$(20) \quad C = \frac{1}{\sqrt{e \cdot \pi^3}} \cdot \frac{(\Theta \cdot R)^{3/2}}{v_F} \cdot \left(\frac{r_0}{\lambda_w}\right)^3.$$

$$(21) \quad \frac{\lambda_w}{r_0} = \sqrt[3]{\frac{1}{\sqrt{e \cdot \pi^3}} \cdot C \cdot v_F} \cdot (R \Theta)^{1/2}.$$

7. Wir müssen jetzt noch den Fehler ermitteln, den wir gemacht haben, als wir das Glied mit dem Faktor  $1/r_0 \cdot (\partial \Phi / \partial r)_0$  wegliessen. Wir setzen:

$$\frac{1}{r_0} \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)_0 = -b_1,$$



$b_1$  ist eine positive Größe, die klein ist gegen  $b$ . Wir wählen jetzt neue Variable  $\xi, \eta, \zeta$ , indem wir setzen:

$$\xi_1^2 = (x_1 - x_2)^2 - \frac{b_1}{b} \cdot ((x_1 - x_3)^2 + (x_1 - x_4)^2),$$

$$\eta_1^2 = (y_1 - y_3)^2 - \frac{b_1}{b} \cdot ((y_1 - y_2)^2 + (y_1 - y_4)^2),$$

$$\zeta_1^2 = (z_1 - z_4)^2 - \frac{b_1}{b} \cdot ((z_1 - z_2)^2 + (z_1 - z_3)^2).$$

Vernachlässigen wir die höheren Potenzen von  $b_1/b$ , so ist:

$$\xi_1 = (x_1 - x_2) - \frac{b_1}{2b} \cdot \frac{(x_1 - x_3)^2 + (x_1 - x_4)^2}{(x_1 - x_2)}$$

In die Funktionaldeterminante  $\Delta$  haben wir einzusetzen:

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} = 1 + \frac{b_1}{2b} \cdot \frac{(x_1 - x_3)^2 + (x_1 - x_4)^2}{(x_1 - x_2)^2} - \frac{b_1}{b} \cdot \frac{(x_1 - x_3) + (x_1 - x_4)}{(x_1 - x_2)} \text{ statt } 1,$$

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial x_3} = -1 - \frac{b_1}{2b} \cdot \frac{(x_1 - x_3)^2 + (x_1 - x_4)^2}{(x_1 - x_2)^2} \text{ statt } -1,$$

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial x_4} = + \frac{b_1}{b} \cdot \frac{x_1 - x_3}{x_1 - x_2}, \quad \frac{\partial \xi_1}{\partial x_4} = + \frac{b_1}{b} \cdot \frac{x_1 - x_4}{x_1 - x_2} \text{ statt } 0.$$

Man erhält:

$$\Delta = \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} \cdot \frac{\partial \zeta_1}{\partial z_1} \cdot \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} \dots$$

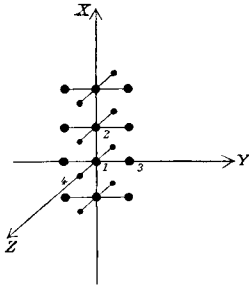
Nun ergibt eine leichte Umrechnung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} &= 1 - \frac{b_1}{b} + \frac{b_1}{2b} \cdot \frac{(x_2 - x_3)^2 + (x_2 - x_4)^2}{(x_1 - x_2)^2} \\ &= e - \frac{b_1}{b} + \frac{b_1}{2b} \cdot \frac{(x_2 - x_3)^2 + (x_2 - x_4)^2}{(x_1 - x_2)^2}, \end{aligned}$$

wenn wir wieder die höheren Potenzen von  $b_1/b$  vernachlässigen. Wir berechnen nun gleich, da wir, um die Druckkurve zu erhalten, die  $n^{\text{te}}$  Wurzel ausziehen:

$$\Delta^n = 1 - \frac{3b_1}{b} + \frac{3b_1}{2b} \cdot \frac{(x_2 - x_3)^2 + (x_2 - x_4)^2}{(x_1 - x_2)^2},$$

wo der horizontale Strich wie immer andeuten soll, daß der Mittelwert der betreffenden Größe zu nehmen ist. Dieser



Mittelwert läßt sich leider bei den von uns gemachten Voraussetzungen nicht exakt berechnen. Wenn wir nämlich, wie wir bei unserer Berechnung getan haben, wirklich nur abstoßende Kräfte zwischen den Atomen annehmen wollten, so müßten wir schließen, daß sich die Reihe der auf der  $x$ -Achse befindlichen Atome (zu denen  $m_1$  und  $m_2$  gehören) gegen die an diese Reihe anstoßenden (z. B.  $m_3$  und  $m_4$ ) beliebig weit verschieben könnten, ohne Widerstand zu erfahren, solange nur in der Reihe selbst die Abstände ungeändert bleiben. Wollten wir genau rechnen, so müßten wir noch die Kräfte einführen, die diese Verschiebung verhindern. Ohne die Kenntnis dieser Kräfte können wir nur soviel sagen, daß die Mittelwerte  $\overline{(x_2 - x_3)^2 / (x_1 - x_2)^2}$  und ebenso  $\overline{(x_2 - x_4)^2 / (x_1 - x_2)^2}$  jedenfalls größer als 1 sind. Es ist also  $\Delta^{1/n} = k$  eine nicht sehr große Zahl, aber jedenfalls größer als 1, sagen wir etwa  $k \sim 1 + b_1/b$ . Formel (19) ist zu ersetzen durch:

$$(22) \quad C = k \cdot \sqrt{\frac{n \cdot b^3}{8 e \pi^3}}$$

Ungeändert bleibt die Berechnung des Wärmeinhaltes und demgemäß auch Formel (18). Formel (20) und (21) sind nur als rohe Annäherungsformeln verwendbar.

#### Verdampfungsenergie.

8. Wenn man eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so ändert sich erstens die potentielle Energie, die der Körper bei Gleichgewichtslage der Moleküle besitzt, zweitens der Wärmegehalt. Der erste dieser beiden Summanden ist sehr oft von der Temperatur nur wenig abhängig, da die Flüssigkeit beim Erwärmen ihr Volumen nur wenig ändert und folglich die Gleichgewichtslage auch ungeändert bleibt, und da in den Gasen mit der Volumenänderung überhaupt keine wesentliche Energieänderung verbunden ist. Dieser Summand ist also die

in Formel (2) mit  $Q_0$  bezeichnete Größe. Der zweite Summand läßt sich nur dann berechnen, wenn die spezifische Wärme bei konstantem Volumen in beiden Aggregatzuständen nicht von der Temperatur abhängt. Dann ist der Wärmehalt der Flüssigkeit  $c_F \cdot \Theta$ , der des Gases  $c_G \cdot \Theta$ . Man erhält so auch durch die kinetische Betrachtungsweise die Formel (2). Speziell für einatomige Körper ist (nach 4.)

$$Q = -V_0 - L = Q - \frac{3}{2} R \cdot \Theta.$$

Wir wollen jetzt versuchen, nach den Voraussetzungen, die wir über die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte gemacht haben, die Größe  $Q_0$  etwas genauer zu berechnen. Es sei, wie in 4.  $-\Phi_2(r_{ik})$  die potentielle Energie der van der Waalsschen Kohäsionskraft zwischen den Molekülen  $m_i$  und  $m_k$ . Setzen wir

$$n \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty \Phi_2(r) \cdot 4 \pi r^2 dr = A,$$

also bezeichnen wir die bekannte Konstante der van der Waalsschen Theorie, die gewöhnlich als  $a$  geschrieben wird, mit  $A$ , so ist der eine Summand der Energie  $Q_0$  gleich  $A/v_F$ .<sup>1)</sup> Von dem anderen Teil der potentiellen Energie, der den elastischen Abstoßungskräften der Molekularsphären entspricht, wollen wir annehmen, daß sie sich ungefähr durch einen Ausdruck folgender Form berechnen läßt:

$$\Phi_1(r) = \frac{a}{r^v}.$$

Der entsprechende Summand von  $Q_0$  ist  $-3 n \cdot a/r_0^v$ . Hier ist  $a$  eine Konstante;  $r_0$  dagegen ist proportional mit  $\sqrt[3]{v_F}$ , denn  $v_F = n \cdot r_0^3$ . Wir können daher setzen:

$$3 n \cdot a/r_0^v = B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}},$$

wo  $B$  eine zweite für die Substanz charakteristische Konstante ist. Es ist also:

$$(23) \quad Q_0 = A \cdot v_F^{-1} - B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}},$$

$$(24) \quad Q = A \cdot v_F^{-1} - B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}} - \frac{3}{2} R \cdot \Theta.$$

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 60. 1898.

Die Konstante  $B$  steht in einer einfachen Beziehung zu der in der Dampfdruckgleichung vorkommenden Konstanten  $C$ . Da nämlich

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2}\right)_0 = b = \frac{\nu \cdot (\nu + 1) \cdot a}{r_0^{\nu+2}}$$

$$\sqrt{n} \cdot b = \nu \cdot (\nu + 1) \cdot n \cdot \frac{a}{r_0^\nu} \cdot (n \cdot r_0^3)^{-2/3}$$

$$= \frac{\nu \cdot (\nu + 1)}{2} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{\nu+2}{3}},$$

so ist:

$$(25) \quad C = k \cdot \sqrt{\frac{\nu^3 \cdot (\nu + 1)^3}{8 \cdot 27 \cdot e \cdot \pi^3}} \cdot B^{3/2} \cdot v_F^{-\frac{\nu+2}{2}},$$

wo  $k$  der in 7. eingeführte Zahlenfaktor ( $k \sim 1 + b_1/b$ ) ist. Da

$$-\frac{1}{r_0} \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)_0 = b_1 = \frac{\nu \cdot a}{r_0^{\nu+2}},$$

so ist  $b_1/b = 1/(\nu + 1)$ , also in der Tat eine ziemlich kleine Zahl, wenn  $\nu$  groß ist.

Für den häufigsten Ausschlag der Atome  $\lambda_w$  liefert nun Formel (21):

$$(26) \quad \frac{\lambda_w}{r_0} = \frac{1}{\sqrt[3]{k}} \cdot \sqrt{\frac{6 \cdot R \Theta}{\nu \cdot (\nu + 1) \cdot B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}}}}$$

Wir wollen endlich, da  $B \cdot v_F^{-\nu/3}$  die überall wiederkehrende Größe ist, die Formel (25) noch folgendermaßen schreiben:

$$(27) \quad B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}} = \frac{6 \cdot \pi \cdot \sqrt[3]{e}}{\nu \cdot (\nu + 1) \cdot \sqrt[3]{k^2}} \cdot (C \cdot v_F)^{2/3}.$$

#### Bemerkung über mehratomige Körper.

9. Alle bisher angestellten Untersuchungen würden sich auf mehratomige Körper ohne weiteres übertragen lassen, wenn auch für sie der Unterschied zwischen der spezifischen Wärme des Dampfes und der Flüssigkeit regelmäßig  $3/2 \cdot R$  betrüge. Denn in diesem Falle könnten wir annehmen, daß die Bewegungen der Moleküle in der Flüssigkeit dieselben wären, wie im Dampf, und daß zu dem Wärmegehalt der Flüssigkeit nur noch die durch Formel(12) definierte Größe  $L$  hinzukäme. Ich habe in der folgenden Tab. 1 die spezifischen Wärmen einiger Körper

im flüssigen und im dampfförmigen Zustande zusammengestellt. Dabei ist  $c_F$  aus der beobachteten Zahl nach Formel (3) ausgerechnet. Außer bei Wasser, welches bekanntlich eine besonders kleine thermische Ausdehnung zeigt, ist  $c_{Fv}$  beträchtlich kleiner als das beobachtete  $c_{Fp}$ . Leider sind die Zahlen nicht ganz sicher, besonders werden für die Kompressibilität  $\alpha$  von verschiedenen Beobachtern ziemlich abweichende Zahlen angegeben. Für die Flüssigkeiten ist die spezifische Wärme bei ca. 20°, für die Dämpfe bei höheren Temperaturen hingeschrieben. Man darf daher nicht allzuviel aus der Vergleichung der Zahlen schließen wollen.

Tabelle 1.

		$c_F$	$e_F/R$	$c_G/R$
Wasser	H <sub>2</sub> O	18.0,98	8,9	3,3
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	76.0,15	5,7	5,0
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	120.0,12	7,2	8,4
Methylalkohol	CH <sub>3</sub> OH	32.0,50	8,0	6,3
Äthylalkohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.0,48	11,0	9,4

Während, mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der Zahlen, bei den vier letzten Substanzen sehr wohl die Möglichkeit vorhanden ist, daß entweder die van der Waals'sche Hypothese oder die dieser Arbeit zu Grunde gelegte das Richtige trifft, ist dies beim Wasser gänzlich ausgeschlossen. Die Bewegungsfreiheit der Moleküle im flüssigen Wasser ist außerordentlich viel höher als die im Wasserdampf. Wenn im flüssigen Wasser alle drei Atome sich völlig frei relativ zueinander und zu den benachbarten Molekülen bewegen können und gleichzeitig bei ihrer Bewegung elastische Kräfte in Wirkung treten, in der Art, wie wir sie in 4. kennen gelernt haben, dann erhalten wir für den Wärmegehalt eines Grammmoleküls Wasser:

$$3 \cdot (T + L) = 9 \cdot R \cdot \Theta,$$

also für die spezifische Wärme den Wert  $c_F = 9R$ . Es scheint mir nicht unmöglich, daß sich die Atome der Wassermoleküle ungefähr in der beschriebenen Weise bewegen. Wenn andererseits in den Dampfmolekülen die Verkettung der Atome so ist, daß die beiden Wasserstoffatome sich frei bewegen können,

solange ihr Abstand vom Sauerstoffatom nur konstant bleibt, also gerade so, als ob jedes an einer starren Stange sitzt, die am Sauerstoffatom durch ein Kugelgelenk befestigt ist, dann hat die Bewegungsfreiheit den Grad:  $3 + 2 + 2 = 7$ , und wenn bei diesen Bewegungen keine elastischen Kräfte ins Spiel treten, so erhalten wir  $c_G = 3,5 \cdot R$ .

Ob die beiden geschilderten Mechanismen die Wirklichkeit ungefähr wiedergeben, müssen wir natürlich dahingestellt sein lassen. Nur das eine läßt sich mit einem sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Atome im Molekül des Wassers eine größere Beweglichkeit haben, als im Molekül des Dampfes.

In solchen Fällen aber versagt die Boltzmannsche Methode vollständig, weil der Liouvillesche Satz auf sie nicht angewendet werden kann.

#### Bemerkung über den Liouvilleschen Satz.

10. Boltzmann hat aus dem Liouvilleschen Satz den eminent wichtigen Schluß<sup>1)</sup> gezogen, daß jedem Freiheitsgrade der Bewegung des Moleküls dieselbe kinetische Energie zukommt, und zwar gilt dieser Satz ohne Rücksicht darauf, ob die Substanz gasförmig, flüssig oder fest ist.

Damit ist die Vorstellung, die wir soeben über das Wassermolekül als sehr wahrscheinlich gewonnen haben, durchaus unvereinbar. Man denke sich nur ein Molekül, das gerade aus dem Wasser in den Dampf übergeht. Solange es noch im Wasser ist, müßten die Wasserstoffatome auch in der Richtung ihrer Verbindungslinie mit dem Sauerstoffatom Schwingungen ausführen, deren mittlere kinetische Energie ebenso groß ist, wie die der Schwingungen in einer zur Verbindungslinie senkrechten Richtung. Sobald es in den Dampf übergegangen ist, müßten die Schwingungen der zuerst genannten Art völlig aufhören, während die der zweiten Art bestehen bleiben. Es ist klar, daß das ein Widerspruch gegen den Boltzmannschen Satz, also auch gegen den Liouvilleschen Satz ist.

---

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 100. 1898.

Bei dieser Gelegenheit sei auch auf das eigentümliche Verhalten des reinen Kohlenstoffs hingewiesen, dessen Atomwärme bei sehr hohen Temperaturen nahezu den Wert  $3. R$  hat, während sie bei niedrigen Temperaturen unter  $0,5 R$  heruntergeht. Da ein allmähliches Anwachsen der Zahl der Freiheitsgrade von äußerst kleinen Werten bis zu dem der einatomigen Körper unmöglich ist, so dürfte sich das Verhalten des Kohlenstoffs wohl auch sehr schwer mit dem Boltzmannschen Satz vereinigen lassen.

In der Tat beruht der Liouvillesche Satz auf einer Voraussetzung, die in vielen Fällen jedenfalls nahe zutrifft, aber doch nicht in allen, nämlich der: daß die auf die Moleküle und Atome wirkenden Kräfte sich als konservative Fernkräfte im Sinne der analytischen Mechanik berechnen lassen. Nun wird aber durch die Wärmeschwingungen der Moleküle auch der Äther zu einem besonderen Schwingungszustand erregt, er nimmt nämlich den Zustand der sogenannten „schwarzen Strahlung“ an. Die Wechselwirkungen zwischen Äther und Molekülen, die zweifellos vorhanden sind, sind in den Bewegungsgleichungen der Atome noch ausgelassen. Man muß also diese Gleichungen jedenfalls noch durch Glieder ergänzen, die nicht mehr den Charakter der konservativen Kräfte, sondern eher den von Reibungskräften haben, und denen ein Energieverlust durch die Strahlung entspricht. Diese Glieder sind in sehr vielen Fällen jedenfalls gegen die konservativen Kräfte zu vernachlässigen. In anderen Fällen sind sie aber vielleicht gerade die vorherrschenden und es wird deswegen die betreffende Bewegungskomponente so stark gedämpft, daß man sie gleich Null setzen kann.

Die Einführung dieser Wechselwirkungen zwischen Atomen Äther in die Theorie mag wohl sehr schwierig sein, aber jedenfalls ist nicht zu hoffen, daß man eine genügende Theorie der mehratomigen Körper entwickeln kann, ehe dies geschehen ist.

#### Zustandsgleichung einatomiger Körper.

11. Die Zustandsgleichung der Körper ist bekanntlich durch den Virialsatz ausgedrückt:

$$\sum m \bar{u}^2 + \sum (x \cdot X + y \cdot Y + z \cdot Z) + \sum r_{ik} \cdot f(r_{ik}) = 0.$$

Hier bedeutet  $u$  die Geschwindigkeit, mit der sich der Schwerpunkt eines Moleküls bewegt,  $(x, y, z)$  sind die Koordinaten des Schwerpunktes,  $X, Y, Z$  die Komponenten der äußeren Kraft, die auf das Molekül wirkt,  $r_{ik}$  ist die Entfernung zweier Molekülzentren  $m_i$  und  $m_k$ ,  $f(r_{ik})$  die gegenseitige Kraftwirkung, positiv gerechnet, wenn es eine Abstoßung ist. Die horizontalen Striche sollen bedeuten, daß die Mittelwerte zu nehmen sind.

Die Werte der beiden ersten Summanden sind bekannt:

$$\sum m \bar{u}^2 = 3 R \cdot \Theta,$$

$$\sum \overline{(x \cdot X + y \cdot Y + z \cdot Z)} = -3 p v.$$

Dabei ist angenommen, daß die einzige äußere Kraft ein auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig wirkender, normal gerichteter Druck  $p$  ist.  $v$  ist das Volumen eines Grammmoleküls.

Den letzten Summanden zerlegen wir, geradeso wie in 4. die entsprechende Energie in zwei Summanden, indem wir setzen:  $f(r) = f_1(r) - f_2(r)$ , wo  $f_1 = -\partial \Phi_1 / \partial r$ ,  $f_2 = -\partial \Phi_2 / \partial r$ . Wir nehmen geradeso, wie in 4. an, daß man genau genug rechnet, wenn man setzt:  $\sum f_2(r) \cdot r = \sum f_2(r_0) \cdot r_0$ . Nun ist aber das Virial dieser Kräfte schon von van der Waals berechnet worden zu  $3 A \cdot v^{-1}$ , wir haben also:

$$\sum f(r) \cdot r = \sum f_1(r) \cdot r - 3 A \cdot v^{-1}.$$

In Gasen ist der erste Summand sehr klein (er hat in der genaueren van der Waalsschen Gleichung, wie Boltzmann <sup>1)</sup> berechnet, den Wert  $3 R \Theta \cdot b/v \cdot (1 + 5 b/8 v)$ , wo  $b$  die zweite van der Waalssche Konstante bedeutet), in Flüssigkeiten und festen Körpern dagegen nimmt er sehr beträchtliche Werte an. Wir berechnen ihn durch eine Potenzreihe:

$$f_1(r) \cdot r = f_1(r_0) \cdot r_0 + (f_1(r_0) + r_0 \cdot f_1'(r_0)) \cdot r'$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot (2 f_1'(r_0) + r_0 \cdot f_1''(r_0)) \cdot r'^2.$$

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 151. 1898.



Nehmen wir, wie in 8. an, daß  $\Phi_1(r) = a/r^\nu$ , so ist

$$f_1(r) = \nu \cdot a/r^{\nu+1}, \quad f_1'(r) = \nu \cdot (\nu + 1) \cdot a/r^{\nu+2},$$

$$f_1''(r) = \nu \cdot (\nu + 1) \cdot (\nu + 2) \cdot a/r^{\nu+3},$$

also:

$$f_1(r) \cdot r = \nu \cdot \frac{a}{r^\nu} - \nu^2 \cdot \frac{a}{r^{\nu+1}} \cdot r' + \frac{\nu^2 \cdot (\nu + 1)}{2} \cdot \frac{a}{r^{\nu+2}} \cdot r'^2$$

$$= \nu \cdot \left( \Phi(r_0) + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_0 \cdot r' + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_0 \cdot r'^2 \right)$$

$$\sum f_1(r) \cdot r = \nu \cdot \left( B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}} + \frac{3}{2} R \Theta \right),$$

wo  $B$  die in Formel (23) und (24) eingeführte Konstante ist.

Wir haben nunmehr die Zustandsgleichung der einatomigen Körper im festen (oder flüssigen) Zustand gewonnen:

$$(28) \quad p \cdot v_F + A \cdot v_F^{-1} - \frac{\nu}{3} B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}} = \frac{\nu + 2}{2} \cdot R \cdot \Theta.$$

Aus der Ableitung dieser Formel geht hervor, daß sie nur so lange gilt, als die spezifische Wärme des Körpers konstant den Wert  $3R$  hat. Sobald in den Ausdruck für den Wärmehalt höhere Potenzen von  $\Theta$  eintreten (also  $c_F$  sich mit der Temperatur ändert), müssen auch auf der rechten Seite von (28) höhere Potenzen von  $R \Theta$  auftreten.

Wir wollen jetzt einmal (28) nach  $p$  differenzieren, indem wir  $\Theta$  konstant halten. Wir bekommen auf diese Art die Kompressibilität  $\kappa$  des Körpers, deren reziproker Wert der Kompressionsmodul  $\gamma$  ist:

$$(29) \quad -\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \kappa = \frac{1}{\gamma}.$$

Es ergibt sich:

$$(30) \quad \gamma = p + \frac{\nu^2}{9} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}-1} - A \cdot v_F^{-2}.$$

Da die Drucke, die man bei den Messungen anwendet, auch in den extremsten Fällen ganz verschwindend klein sind gegen  $\gamma$ , so kann man auch einfacher schreiben:

$$(31) \quad \gamma = \frac{\nu^2}{9} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}-1} - A \cdot v_F^{-2},$$

oder:

$$(32) \quad \gamma = \frac{\nu \cdot (\nu - 3)}{9} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}-1} - R \cdot \Theta \cdot v_F^{-1}.$$

Wenn wir andererseits (28) nach  $\Theta$  differenzieren bei konstantem  $p$ , so bekommen wir den thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$(33) \quad \alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial \Theta}.$$

Man erhält:

$$\alpha \cdot \left( p + \frac{\nu^2}{g} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}-1} - A \cdot v_F^{-2} \right) = \frac{\nu+2}{2} \cdot R \cdot v_F^{-1},$$

oder mit Rücksicht auf (30):

$$(34) \quad \alpha = \frac{\nu+2}{2} \cdot \frac{R}{\gamma \cdot v_F}.$$

Differenziert man noch einmal nach  $\Theta$ , so bekommt man:

$$(35) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \Theta} = \frac{2}{\nu+2} \cdot \frac{\alpha^2}{R} \cdot \left( R + \frac{\nu^2 \cdot (\nu-3)}{27} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}} \cdot \alpha \right).$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich nun folgendes:

Erstens, da der Kompressionsmodul  $\gamma$  stets eine positive Größe ist, so zeigt Gleichung (32), daß jedenfalls:

$$(36) \quad \nu > 3.$$

Zweitens, da  $\nu > 3$ , so liefert (35) stets einen positiven Wert für  $\partial \alpha / \partial \Theta$ . *Der Ausdehnungskoeffizient der einatomigen Körper nimmt stets mit steigender Temperatur zu und zwar wächst er bei hohen Temperaturen schneller als bei niedrigen.*

Aus diesem gleichförmigen Verlauf der thermischen Ausdehnung ist zu ersehen, daß die Zustandsgleichung (28) die Diskontinuität beim Schmelzpunkt nicht wiedergibt. Sie kann also höchstens bei Temperaturen, die weit unter dem Schmelzpunkt liegen, als genau geltend angesehen werden. Bei höheren Temperaturen stellt sie nur eine rohe Annäherung dar. Dasselbe muß natürlich von den Hypothesen gelten, auf Grund deren die Gleichung (28), sowie überhaupt die ganze hier entwickelte Theorie gewonnen ist.

Ein sehr merkwürdiges Resultat liefert endlich Gleichung (34), wenn wir sie folgendermaßen schreiben:

$$(37) \quad v_F \cdot \alpha \cdot \gamma = \frac{\nu+2}{2} \cdot R.$$

Da höchstwahrscheinlich das Gesetz der Fernwirkung zwischen den Atomen für alle Stoffe dasselbe ist, also  $\nu$  eine

universelle Konstante darstellt, so können wir (37) durch folgenden Satz wiedergeben:

*Das Produkt aus Molekularvolumen, Kompressionsmodul und thermischem Ausdehnungskoeffizient ist für alle amorphen einatomigen Körper ein und dasselbe Multiplum der Gaskonstante.*

Eine scharfe Prüfung dieses Satzes ist leider nicht möglich, da der Kompressionsmodul  $\gamma$  der Metalle meist nicht sicher feststeht. Da er nämlich direkt schwer zu messen ist, so berechnet man ihn aus dem Dehnungsmodul  $\varepsilon$  und der Elastizitätszahl  $\mu$  nach der Formel:

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{3 \cdot (1 - 2\mu)}.$$

Wären nun die Metalle wirklich amorphe Körper, so müßte sich, wie Poisson gezeigt hat,  $\mu = 0,25$  ergeben, also  $\gamma = \frac{2}{3} \cdot \varepsilon$ . Die experimentellen Bestimmungen von  $\mu$  liefern sehr schwankende Werte, aus denen man aber doch immerhin ziemlich sicher ersehen kann, daß  $\mu$  im allgemeinen nicht 0,25 ist. Es liegt das daran, daß die Metalle eine feine kristallinische Struktur haben, die auch sonst die Beobachtungsergebnisse trübt. Es scheint, als ob deswegen die Formeln der Elastizitätstheorie überhaupt nicht ohne weiteres auf die Metalle anwendbar sind. Ich habe daher in der folgenden Tab. 2 einfach  $\gamma = \frac{2}{3} \cdot \varepsilon$  gerechnet, habe aber in Klammern noch den nach der Formel der Elastizitätstheorie berechneten Wert hinzugefügt. Die Zahlen sind von W. Voigt<sup>1)</sup> an Stäben ermittelt, die aus dem Innern gegossener Blöcke ausgeschnitten sind.

Ich habe als letztes noch das flüssige Quecksilber hinzugefügt. Man sieht, daß dies einen ganz anderen Wert für  $v_F \cdot \alpha \cdot \gamma$  liefert. Die Theorie gibt wahrscheinlich überhaupt für die geschmolzenen Metalle nur ganz rohe Näherungswerte.

Die festen Metalle erfüllen dagegen die Relation

$$v_F \cdot \alpha \cdot \gamma = \text{konst.}$$

ungefähr, und zwar um so besser, je homogener und dichter sie sind, und je näher ihr  $\mu$  dem Poissonschen Werte 0,25 liegt. Auch wenn man andere Zahlen nimmt, als die Voigtschen, so findet man dieses Resultat im wesentlichen be-

1) W. Voigt, Göttinger Nachr. p. 177. 1893.

Tabelle 2.

	$\varphi_p$	$\alpha \cdot 10^6$	$\gamma \cdot 10^{-6}$	$(\gamma \cdot 10^{-6})$	$\frac{\nu + 2}{2} \cdot R$	$10 \mu$	Material
Kupfer	7,18	51,3	0,727	(0,495)	267	14—20	Dicht, aber scheinbar nicht ganz homogen.
Magnesium	13,4	78,2	0,284	(0,280)	297	23—27	Rein, dicht, sehr gute Übereinstimmung der Einzelmessungen.
Aluminium	10,1	69,2	0,434	(0,483)	303	23—29	Dicht, etwas inhomogen.
Stahl	7,11	34,4	1,353	(1,460)	332	ca. 27	Gute Übereinstimmung der Einzelmessungen.
Nickel	6,68	39,4	1,360	(1,700)	338	26—39	Dicht, gute Übereinstimmung der Einzelmessungen.
Silber	10,3	57,8	0,519	(0,708)	309	30—34	Dicht, anderes Silber gibt andere Werte.
Gold	10,2	42,4	0,506	(0,747)	219	33?	?
Wismut	20,7	41,0	0,213	(0,250)	181	22—35	Grobkristallinisch, starke Schwankungen der Einzelmessungen.
Zinn	9,07	75,3	0,688	(1,01)	470	26—38	Grobkörnig, starke Schwankungen der Einzelmessungen.
Kadmium	12,9	74,1	0,472	—	452	41—50	Scheinbar dicht, starke Schwankungen der Einzelmessungen.
Zinn	16,2	66,6	0,361	—	389	49—66	Dicht, scheint durch die mechanische Bearbeitung geändert zu werden. Die Einzelmessungen schwanken stark.
Quecksilber	14,7	181	0,256	—	680	—	Flüssig.

stätigt. Und zwar ergibt sich  $(\nu + 2)/2 \cdot R \sim 300$ . Nun ist aber  $3,5 \cdot R = 297$ , wir setzen deswegen:

$$(38) \quad \nu = 5.$$

*Die elastische Kraft des Atoms ist ungefähr der sechsten Potenz des Abstandes vom Zentrum umgekehrt proportional.*

Der ganz abweichende Wert, den das Quecksilber liefert, wird wohl damit zusammenhängen, daß seine spezifische Wärme schon bei gewöhnlicher Temperatur stark variabel ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 3.  
Spezifische Wärme des Quecksilbers.

	0°	100°	200°	300°
$\frac{c_p}{R}$	3,33	3,26	3,20	3,15
$\frac{c_v}{R}$	2,94	2,70	2,43	2,21

Unsere Theorie setzt stets voraus, daß konstant  $c_v = 3 R$  ist.

12. Wir wollen endlich noch Formel (32) benutzen, um die wichtige Größe  $B \cdot v_F^{-\nu/3}$ , die wir in Formel (27) aus der Dampfspannungskurve zu berechnen wußten, auf einem zweiten gänzlich verschiedenen Wege zu finden. Es ergibt sich:

$$(39) \quad B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}} = \frac{9}{\nu \cdot (\nu - 3)} \cdot (R \Theta + \gamma \cdot v_F) = 0,9 \cdot (R \Theta + \gamma \cdot v_F).$$

oder auch:

$$(40) \quad B \cdot v_F^{-\frac{\nu}{3}} = \frac{9}{\nu \cdot (\nu - 3)} \cdot R \left( \Theta + \frac{\nu + 2}{2 \alpha} \right) = 0,9 \cdot \left( R \Theta + \frac{300}{\alpha} \right).$$

Es ist dies in der Tat eine Zahl, die mit der Temperatur nur sehr wenig variiert, weil das nahezu konstante Glied  $300/\alpha$  von einer höheren Größenordnung ist als  $R \cdot \Theta$ .

Kombiniert man (40) mit (35), so erhält man:

$$\partial \alpha / \partial \Theta = (\nu/3 + 2/(\nu + 2)) \alpha^2 = 1,95 \cdot \alpha^2.$$

Die Vergleichung der so berechneten Größe mit den experimentell gefundenen Werten zeigt wiederum, daß die Zustandsgleichung (28) das Verhalten der Metalle in den Details nicht genau wiedergibt:

Tabelle 4.

	berechnet	H. Fizeau	W. Voigt
Kupfer	0,005 · 10 <sup>-6</sup>	0,061 · 10 <sup>-6</sup>	0,121 · 10 <sup>-6</sup>
Magnesium	0,012	0,205	0,192
Aluminium	0,009	0,069	0,183
Stahl	0,002	0,061	0,156
Nickel	0,003	0,021	0,124
Silber	0,007	0,044	0,129
Gold	0,004	0,025	0,072
Wismut	0,003	0,083	0,156
Zink	0,011	-0,038	—
Kadmium	0,011	0,098	—
Zinn	0,009	0,105	—

Beispiele: Zink, Kadmium, Quecksilber.

13. Wir wollen im folgenden, wie es üblich ist, die Dampfspannung  $p$  in Millimeter Quecksilber angeben. Bleiben wir im übrigen in dem bisher gebrauchten Maßsystem, so müssen wir Formel (4) folgendermaßen schreiben:

$$p = 735,5 \cdot C \cdot R^{-1/2} \cdot \Theta^{-1/2} \cdot e^{-\frac{Q_0}{R \cdot \Theta} + 3/2}.$$

Wenn wir diese Gleichung logarithmieren, so bekommen wir:

$$\log p + \frac{1}{2} \cdot \log \Theta + \frac{0,4343 \cdot Q_0}{84,8 \cdot \Theta} = \log C + 2,5536.$$

Wir wollen vorübergehend setzen:

$$\frac{0,4343 \cdot Q_0}{84,8} = a, \quad \log C + 2,5536 = \log C'$$

Ist uns nun die Dampfdruckkurve gegeben, so bestimmen wir zuerst einen Wert  $a$  in der Weise, daß die Summe  $\log p + 0,5 \cdot \log \Theta + a/\Theta$  einen möglichst konstanten Wert für  $\log C'$  ergibt, und berechnen darauf  $Q_0$  und  $C$ .

In der folgenden Tab. 5 ist in dieser Weise die Dampfdruckkurve des Zinks zwischen 700° und 900° nach den Messungen von Barus benutzt. Die Dampfdrucke sind von 20° zu 20° aus den von Barus angegebenen Zahlen interpoliert.

Tabelle 5.

Zink.

$\Theta$	$p$	$\log p$	$0,5 \cdot \log \Theta$	$a / \Theta$	$\log C'$
973	35	1,55	1,50	7,24	10,29
993	49	1,69	1,50	7,10	10,29
1013	65	1,82	1,50	6,96	10,28
1033	102	2,01	1,51	6,82	10,34
1053	133	2,12	1,51	6,69	10,32
1073	163	2,21	1,51	6,56	10,28
1093	215	2,33	1,52	6,44	10,29
1113	269	2,43	1,52	6,32	10,27
1133	356	2,55	1,53	6,21	10,29
1153	456	2,64	1,53	6,10	10,27
1173	557	2,74	1,54	6,00	10,28

Hier ist gesetzt  $a = 7040$ . Der Mittelwert von  $\log C' = 10,29$ . Mit diesen beiden Zahlen berechnet sich der Siedepunkt des Zinks ( $p = 760$ ) zu  $\Theta = 1200$ , d. h.  $927^\circ$  Cels.

Man erhält ferner:

$$Q_0 = A \cdot v_F^{-1} - B \cdot v_F^{-\frac{r}{3}} = 1,37 \cdot 10^6 \text{ kg cm.}$$

Die Zustandsgleichung ergibt:

$$300 \cdot \Theta = A \cdot v_F^{-1} - \frac{r}{3} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{r}{3}} = 0,36 \cdot 10^6 \text{ kg cm,}$$

wenn man setzt  $\Theta = 1200$ .

Man kann danach ungefähr taxieren:

$$B \cdot v_F^{-\frac{r}{3}} \sim 1,5 \cdot 10^6 \text{ kg cm; } A \cdot v_F^{-1} \sim 2,9 \cdot 10^6 \text{ kg cm.}$$

Die totale Verdampfungswärme des Zinks ergibt sich in cal/g zu:  $492 - \Theta/65,4$ , also beim Siedepunkt: 474.

Ferner erhält man:

$$C = 55 \cdot 10^6,$$

$$B \cdot v_F^{-\frac{r}{3}} = 0,6 \cdot 10^6 \text{ (Formel (27)).}$$

Dabei habe ich das spezifische Gewicht des geschmolzenen Zinks zu ca. 6,6 geschätzt, also  $v_F = 10$  gesetzt, ferner habe ich einfach  $k = 1$  gesetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ( $\Theta = 300$ ,  $v_F = 9,2$ ) bekommt man nach (40) den Wert  $3,1 \cdot 10^6$ , also für  $v_F = 10$  umgerechnet:  $2,7 \cdot 10^6$ . Dieser Wert ist bedeutend größer als der aus der Dampfdruckkurve gefundene. Es liegt das offenbar daran, daß die Zustandsgleichung für das geschmolzene Zink nur eine grobe Annäherung darstellt.

Setzen wir  $B \cdot v_F^{-\nu/3} = 0,6 \cdot 10^6$  in (26) ein, so ergibt sich:

$$\frac{\lambda_w}{r_0} = 0,18 \text{ bei } \Theta = 1200^\circ.$$

Die Ausschläge der Atome sind danach in der Tat schon zu groß, als daß man die höheren Potenzen weglassen darf, während es bei niedrigen Temperaturen ( $300^\circ$ ,  $400^\circ$ ) noch angeht.

Wir diskutieren nun in derselben Weise die Messungen, die Barus am Kadmium gemacht hat. Wir benutzen die Dampfdrucke zwischen  $560^\circ$  und  $760^\circ$ , von  $20^\circ$  zu  $20^\circ$  fortschreitend.

Tabelle 6.  
Kadmium.

$\Theta$	$p$	$\log p$	$0,5 \cdot \log \Theta$	$a/\Theta$	$\log C'$
833	26	1,41	1,46	7,36	10,23
...	..	...	...	...	...
893	75	1,87	1,48	6,87	10,22
913	107	2,03	1,48	6,72	10,23
933	143	2,16	1,49	6,58	10,23
953	187	2,27	1,49	6,44	10,20
973	264	2,42	1,49	6,31	10,22
993	330	2,52	1,50	6,18	10,20
1013	455	2,66	1,50	6,05	10,21
1033	624	2,79	1,51	5,93	10,23

Hier ist gesetzt  $a = 6130$ . Wir haben bekommen  $\log C' = 10,22$ . Mit diesen beiden Werten berechnet sich der Siedepunkt des Kadmiums ( $p = 760$ ) zu:  $\Theta = 1050$ , d. h.  $777^\circ$  Cels.

Ferner bekommen wir:

$$Q_0 = A \cdot v_F^{-1} - B \cdot v^{-\frac{\nu}{3}} = 1,20 \cdot 10^6 \text{ kg cm.}$$



Die Zustandsgleichung gibt für  $\Theta = 1050$ :

$$300 \cdot \Theta = A \cdot v_F^{-1} - \frac{5}{3} B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}} = 0,32 \cdot 10^6 \text{ kg cm.}$$

$$B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}} \sim 1,3 \cdot 10^6 \text{ kg cm; } A \cdot v_F^{-1} \sim 2,5 \cdot 10^6 \text{ kg cm.}$$

Die totale Verdampfungswärme des Kadmiums in cal/g ergibt sich aus dem gefundenen Werte von  $Q_0$  zu:  $250 - \Theta/112$ , also beim Siedepunkt: 241.

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Kadmiums ist von Vicentini und Omodei bestimmt. Es beträgt beim Siedepunkt ungefähr 7,7. Also  $v_F = 14,5$ . Wir berechnen nun aus  $C'$  die mit  $C$  bezeichnete Konstante und wenden Formel (27) an, indem wir setzen  $k = 1$ :

$$C = 47 \cdot 10^6,$$

$$B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}} = 0,68 \cdot 10^6.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ( $\Theta = 300$ ,  $v_F = 13,0$ ) bekommt man nach (40):  $2,9 \cdot 10^6$ . Multipliziert man nun mit  $(13,0/14,5)^{3/5}$ , so bekommt man den Wert beim Siedepunkt, nämlich:  $2,4 \cdot 10^6$ , also wie beim Zink zu groß.

Setzen wir  $B \cdot v_F^{-v/3} = 0,7 \cdot 10^6$  in (26) ein, so ergibt sich:

$$\frac{\lambda_w}{r_0} = 0,12 \text{ bei } \Theta = 1050,$$

also wieder allzugroße Ausschläge.

Das Quecksilber zeigt schon weit unter seinem Siedepunkt so starke Abweichungen seiner spezifischen Wärme von dem normalen Werte  $3 \cdot R$  (vgl. 11.), daß man vermuten sollte, die Formel (4) verlöre hier ihre Gültigkeit. Die Messungen der Dampfspannung bei niedrigen Temperaturen, wo man die Formel noch für anwendbar halten könnte, haben nun aber so unsichere Resultate ergeben, daß man aus ihnen die Größen  $Q_0$  und  $C$  nicht gut berechnen kann. Merkwürdigerweise scheinen aber die Untersuchungen von H. Hertz <sup>1)</sup> zu zeigen, daß man mit der Formel (4), indem man  $C$  und  $Q_0$  konstant hält und dem Exponenten von  $R \cdot \Theta$  den Wert 0,5 läßt, weit über das Gebiet hinaus extrapolieren kann, wo diese Zahl 0,5 wirklich

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 193. 1882.

als  $(c_F - c_G - R)/R$  gedeutet werden kann. In der folgenden Tab. 7 sind die von H. Hertz angegebenen Werte zwischen  $80^\circ$  und  $180^\circ$  zu Grunde gelegt.

Tabelle 7.  
Quecksilber.

$\Theta$	$p$	$\log p$	$0,5 \cdot \log \Theta$	$a/\Theta$	$\log C'$
353	0,093	0,97-2	1,27	9,26	9,50
363	0,165	0,22-1	1,28	9,01	9,51
373	0,285	0,45-1	1,29	8,77	9,51
383	0,478	0,68-1	1,29	8,54	9,51
393	0,779	0,89-1	1,30	8,33	9,52
403	1,24	0,09	1,30	8,12	9,51
413	1,93	0,28	1,31	7,92	9,51
423	2,93	0,47	1,31	7,73	9,51
433	4,38	0,64	1,32	7,55	9,51
443	6,41	0,81	1,32	7,38	9,51
453	9,23	0,96	1,33	7,22	9,51

Ich habe hier gesetzt  $a = 3270$  und bekomme  $\log C' = 9,51$ . Mit diesen beiden Zahlen berechnet sich der Siedepunkt des Quecksilbers zu:  $\Theta = 625$ , d. h.  $352^\circ$  Cels.

Man erhält ferner:

$$Q_0 = A \cdot v_F^{-1} - B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}} = 0,64 \cdot 10^6,$$

$$300 \cdot \Theta = A \cdot v_F^{-1} - \frac{5}{3} \cdot B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}} = 0,12 \cdot 10^6,$$

für  $\Theta = 400$ , also:

$$B \cdot v_F^{-\frac{v}{3}} \sim 0,8 \cdot 10^6 \text{ kg cm}; \quad A \cdot v_F^{-1} \sim 1,5 \cdot 10^6 \text{ kg cm}.$$

Aus  $Q_0$  ergibt sich, unter der Annahme, daß Formel (2) gültig bleibt, wenn man  $(c_F - c_G)$  einfach durch  $1,5 \cdot R$  ersetzt, für die totale Verdampfungswärme der Wert  $75 - \Theta/200$  cal/g. Beim Siedepunkt also: 72 cal/g Gemessen ist von Person: 62.

Ferner erhält man:

$$C = 9,1 \cdot 10^6,$$

$$B \cdot v^{-\frac{v}{3}} = 0,235 \cdot 10^6 \text{ nach Formel (27).}$$

Dabei ist als spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei  $\Theta = 400$  gerechnet: 13,3, also  $v_F = 15$ .

Bei derselben Temperatur ( $\Theta = 400$ ) ergibt die Formel (40):  $1,5 \cdot 10^6$ , also einen Wert, der den aus  $C$  berechneten ( $0,235 \cdot 10^6$ ) noch mehr übersteigt, als es die analogen Zahlen beim Zink und beim Kadmium taten.

Setzen wir  $B \cdot v^{-\nu/3} = 0,24 \cdot 10^6$  in (26) ein, so ergibt sich:  $\lambda_w/r_0 = 0,17$  bei  $\Theta = 400^\circ$ , und gar 0,22 beim Siedepunkt.

#### Potentialsprung und Ionisationsenergie.

14. Wenn man das in 13. aufgeführte Zahlenmaterial überblickt, so wird es einem ziemlich wahrscheinlich, daß die dieser Arbeit zu Grunde gelegten Hypothesen wohl genügen dürften, um das thermische Verhalten der Metalle zu erklären, und daß man die Theorie nur in zwei Punkten vervollständigen müßte.

*Erstens sind noch die Kräfte einzuführen, die den Schiebungen entgegenwirken, da wir ohne diese Kräfte den in Formel (22) eingeführten Faktor  $k$  nicht berechnen können.*

*Zweitens sind die Potenzreihen für die potentielle Energie und das Virial der elastischen Atomkräfte noch um mehrere Glieder fortzusetzen.*

Die Durchführung dieser zweiten Operation würde den Erfolg haben, daß auch die geschmolzenen Metalle in die Theorie miteinbegriffen wären. Denn es scheint, als ob der flüssige Aggregatzustand sich von dem festen eben dadurch unterscheidet, das bei ihm die Glieder höherer Ordnung wegen der starken Ausschläge der Atome wesentlich mit in Betracht kommen, während sie bei diesem noch weggelassen werden können.

Wenn wir die Größen  $B \cdot v_F^{-\nu/3}$  und  $C$  nach der Formel (40) berechnen, so dürfen wir immerhin annehmen, daß wir die Größen bekommen, die für die Dampfdruckkurve des festen Metalles charakteristisch sind, wenn auch diese Kurve von der des geschmolzenen Metalles vielleicht ziemlich stark abweicht. Den Faktor  $k$  können wir wohl in erster Annäherung gleich 1 setzen. Ehe die Theorie weiter entwickelt wird, schien es mir sehr wünschenswert, dies zu prüfen. In der Tat

gibt es ja eine gewisse Art von Dampfspannung fester Metalle, die der Messung zugänglich ist, nämlich ihr elektrolytischer Lösungsdruck im Wasser.

Man kann auf rein thermodynamischem Wege leicht für Lösungsdruck und Ionisationsenergie ganz analoge Formeln herleiten, wie die in 2. hingschriebenen, von denen wir in der Theorie des Dampfdruckes ausgegangen sind. Wir bezeichnen jetzt mit  $Q$  die innere Ionisationsenergie, ausgedrückt in Joule, d. h. diejenige Energie, die man *zuführen* muß, um ein Grammatom des Metalles in die Lösung zu bringen, ferner mit  $\Psi$  den Potentialsprung vom Metall zur Lösung in Volt, mit  $c_F$  und  $c_J$  die spezifische Wärme des festen und des gelösten Metalles, gerechnet pro Grammatom in Joule/Grad Celsius, mit  $z$  die Valenz eines Metallatoms, mit  $p$  den osmotischen Druck des gelösten Metalles;  $R$ ,  $\Theta$  seien wieder Gaskonstante und absolute Temperatur, endlich  $F = 96540$  Coulomb die elektrische Ladung eines Grammäquivalents Ionen. In dem gewählten Maßsystem ist  $R = 8,31$ , die Druckeinheit ist  $10,2 \text{ kg/qcm}$ , ferner ist  $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ Joule}$ .

Wir erhalten dann ganz analog den Formeln (2) und (4):

$$(41) \quad Q = Q_0 - (c_F - c_J) \cdot \Theta,$$

$$(42) \quad p = C' \cdot (R \cdot \Theta)^{-\frac{c_F - c_J - R}{R}} \cdot e^{-\frac{Q - \Psi \cdot z \cdot F}{R \cdot \Theta}}$$

In Formel (42) tritt in die Exponentialfunktion auch hier diejenige Energie ein, welche der Substanz pro Grammatom von außen zugeführt werden muß, damit sie in den Ionenzustand übergeht. Da jedes Grammatom die Ladung  $z \cdot F$  besitzt, und folglich beim Durchgang durch die elektrische Doppelschicht auf der Trennungsfläche Metall-Lösung die Energie  $\Psi \cdot z \cdot F$  gewinnt, so bleibt als die noch von außen hinzuzufügende Energie:  $Q - \Psi \cdot z \cdot F$ .

Man kann (42) auch noch in mehreren anderen Formen hinschreiben. Es sei  $P$  der sogenannte Lösungsdruck des Metalles, dann ist bekanntlich:

$$\Psi = \frac{R \cdot \Theta}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p}{P},$$

also:

$$(43) \quad P = C' \cdot (R \cdot \Theta)^{-\frac{c_F - c_J - R}{R}} \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot \Theta}}.$$

Führt man an der elektrischen Doppelschicht Metall-Elektrolyt den bekannten Helmholtzschen Kreisprozeß aus, so bekommt man die Beziehung:

$$Q = F \cdot z \cdot \Psi - F \cdot z \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} \cdot \Theta$$

also:

$$(44) \quad p = C' \cdot (R \Theta)^{-\frac{c_F - c_J - R}{R}} \cdot e^{-\frac{F \cdot z}{R} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}}.$$

Für praktische Rechnungen bekommt man die bequemste Form, wenn man die Konzentration der Lösung  $\eta$  einführt, ausgedrückt in Grammäquivalent pro Kubikzentimeter. Ist  $v_J$  das Volumen, welches ein Grammatom Ionen enthält, so ist:

$$\eta = \frac{z}{v_J}.$$

Nun ist aber:

$$p \cdot v_J = R \cdot \Theta,$$

folglich:

$$(45) \quad \eta = z \cdot C' \cdot (R \Theta)^{-\frac{c_F - c_J}{R}} \cdot e^{-\frac{Q - \Psi \cdot z \cdot F}{R \Theta}}.$$

Die Aufgabe der kinetischen Theorie wird es nun sein, für die Größen  $C'$  und  $Q_0$  Beziehungen zu anderen Eigenschaften der Metalle und des Wassers zu finden. Es dürfte aber jetzt wohl noch verfrüht sein, den Versuch einer solchen Theorie zu machen. Denn dazu wissen wir über die Lösungen doch noch zu wenig, ist doch nicht einmal der Wert von  $c_J/R$  bekannt!

Trotzdem läßt sich schon aus der im vorigen entwickelten kinetischen Theorie der Metalle ein recht interessanter Schluß ziehen. Aus Formel (14) geht nämlich hervor, daß die Größe  $C'$  sich jedenfalls als ein Quotient zweier Größen:

$$(46) \quad C' = C_F / C_J$$

ergeben wird, von denen die erste  $C_F$  identisch ist mit der in der Dampfspannungstheorie mit  $C$  bezeichneten Größe, die wir nach Formel (40) berechnen können.  $C_J$  dagegen hängt davon ab, in welcher Weise sich das Ion im Wasser bewegt. Wir werden jedenfalls so viel sagen können, daß  $C_J$  für verschiedene Ionen nicht wesentlich verschieden sein kann.

15. Logarithmieren wir die Gleichung (45), so bekommen wir:

$$\frac{\frac{1}{z} \cdot Q - F \cdot \Psi}{R \cdot \Theta} = \frac{1}{z} \ln C_F + \frac{1}{z} \cdot \ln \left( \frac{x}{\eta \cdot C_J} \right) - \frac{e_F - e_J}{z \cdot R} \cdot \ln (R \cdot \Theta).$$

Ich habe nun  $\ln C_F$  nach (40) für eine ganze Reihe von Metallen berechnet und gefunden, daß sich Unterschiede ergeben, die gegenüber den Fehlern in der Bestimmung von  $Q$  und  $\Psi$  nur unbedeutend sind, es ist nämlich für alle Metalle:

$$\ln C_F = 20,9 \pm 1,2.$$

Nehmen wir ferner an, daß, geradeso wie  $c_F$ , auch  $c_J$  für alle Metalle denselben Wert hat, und setzen wir im folgenden stets  $\eta = 10^{-3}$  (Normallösung), so ist

$$(47) \quad \frac{\frac{1}{z} \cdot Q - F \cdot \Psi}{R \cdot \Theta} = \frac{1}{z} \cdot K,$$

wo  $K$  eine Größe ist, die bei einer bestimmten Temperatur für alle Metalle, abgesehen von kleinen Änderungen ( $\pm 1$ ), denselben Wert hat.

Bekanntlich ist es bisher noch nicht möglich gewesen, auf eine ganz einwandfreie Art  $Q$  und  $\Psi$  absolut zu messen.  $1/z \cdot Q$  ist nach den thermochemischen Messungen von J. Thomsen für viele Metalle bekannt, relativ zum Wasserstoff. Wenn man das betreffende Metall in einer verdünnten, starken (d. h. möglichst dissoziierten) Säure auflöst, so ist die Wärmetönung pro Grammäquivalent:

$$Q_H - \frac{1}{z} \cdot Q = - \frac{1}{z} \cdot Q',$$

wenn wir mit  $Q_H$  die Ionisationsenergie des Wasserstoffgases bezeichnen.

Ebenso mißt man den Potentialsprung  $\Psi$  immer relativ zu einer Normalelektrode, deren Potentialsprung man willkürlich gleich Null setzt.

So nimmt beispielsweise N. T. N. Wilsmore<sup>1)</sup>, dessen Angaben ich den folgenden Rechnungen zu Grunde legen werde, als Normalelektrode ein mit Wasserstoff gesättigtes Platinblech

1) N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. f. phys. Chem. 35. p. 291. 1900.

in einer Normalsalzsäurelösung. Nenne ich den Potentialsprung dieser Normalelektrode  $\Psi_0$ , so ist gemessen:

$$\Psi' = \Psi - \Psi_0.$$

Ich führe nun eine weitere Konstante  $K'$  ein:

$$(48) \quad K' = (Q_H - F \cdot \Psi_0) / R \cdot Q.$$

Dann ist:

$$(49) \quad \frac{\frac{1}{z} Q' - F \cdot \Psi'}{R \cdot Q} = \frac{1}{z} \cdot K + K'.$$

Ich prüfe diese Gleichung zunächst an einer Reihe zweiwertiger Metalle. Die Energien  $\frac{1}{2} Q'$  gebe ich in großen Kalorien an, die aufgeführten Zahlen sind also noch mit 4190 zu multiplizieren, damit wir sie in dem in den Formeln benutzten Maßsystem (Joule) bekommen:

Tabelle 8.

	$\frac{1}{2} Q'$	$\Psi'$	$\frac{1}{2} K + K'$
Mangan	-24,7	-1,075	-0,2
Zink	-17,1	-0,770	+1,0
Kadmium	- 9,3 <sup>1)</sup>	-0,421	+0,67
Eisen	-10,7	-0,343	-4,7
Kobalt	- 8,1	-0,232	-4,6
Nickel	- 7,6	-0,228	-3,9
Blei	+ 1,2 <sup>1)</sup>	-0,136	+7,0
Kupfer	+ 8,0	+0,336	+0,4

Während die ganz verschiedenartigen Metalle Mangan, Zink, Kadmium, Kupfer eine gute Übereinstimmung in ihrem Verhalten zeigen, weicht merkwürdigerweise die Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel davon beträchtlich ab, gibt aber wieder unter sich übereinstimmende Zahlen. Ganz abseits von allen übrigen Metallen steht das Blei. Was der Grund für diese Anomalien ist, darüber weiß ich nichts zu sagen. Um den Durchschnittswert von  $\frac{1}{2} K + K'$ , den die vier zuerst erwähnten Metalle geben, nämlich 0,5, auch beim Eisen und Blei zu erreichen, müßten wir den Potentialsprung des ersteren um - 0,13 Volt,

1) Diese Werte, die etwas von den von W. Ostwald (Zeitschr. f. physik. Chem. 11. p. 501. 1893) angegebenen abweichen, habe ich, wie auch die übrigen, direkt aus den Thomsenschen Daten erhalten.

den des anderen Metalles um +0,16 Volt ändern. Jedenfalls werde ich rechnen:

$$\frac{1}{2} K + K' = +0,5.$$

Von einwertigen Metallen sind gut bekannt nur Thallium und Silber:

Tabelle 9.

	$Q'$	$\Psi'$	$K + K'$
Thallium	+ 0,8 <sup>1)</sup>	-0,322	13,7
Silber	+25,75	+0,771	13,4

Wir haben also:

$$K + K' = 13,5.$$

Mithin:

$$K = 26, \quad K' = -12,5.$$

16. Wir wollen nun den so gefundenen Wert von  $K$  in Gleichung (47) einsetzen und zugleich beachten, daß

$$\frac{1}{2} \cdot Q - F \cdot \Psi = -F \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} \cdot \Theta.$$

Es ergibt sich:

$$(50) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{R \cdot K}{F} = -\frac{1}{\alpha} \cdot 0,00224 \text{ Volt.}$$

Und zwar ist nach dem, was wir oben über die Zahl  $\ln C_F$  sahen, zu vermuten, daß dieser Wert bei den verschiedenen Metallen höchstens um 5 Proz. vom Mittel abweicht.

*Der Temperaturkoeffizient des Potentialsprunges Metall-Elektrolyt ist negativ und hat für alle gleichwertigen Metalle merklich den gleichen Wert. Der Temperaturkoeffizient für verschiedenwertige Metalle verhält sich umgekehrt wie die Valenzzahlen.*

Aus diesem Satz erkennt man ohne weiteres, daß alle chemischen Ketten mit zwei gleichwertigen Elektrodenmetallen, deren Lösung ihre Konzentration mit der Temperatur nicht ändert, ganz verschwindend kleine Temperaturkoeffizienten haben müssen. So beträgt er z. B. beim Daniellschen Element 0,000034 Volt.

1) Vgl. die Anmerkung auf der vorigen Seite.



Obwohl wir im stande sind, den Temperaturkoeffizienten des Potentialsprunges Metall–Elektrolyt absolut anzugeben (und zwar, wenn noch die spezifische Wärme der Ionen  $c_f$  bekannt wäre, sogar für alle Temperaturen), so können wir daraus leider den absoluten Wert des Potentialsprunges selber noch nicht ermitteln. Dazu muß noch eine zweite Konstante gegeben sein, z. B.  $Q_0$ , und es ist abzuwarten, ob die kinetische Theorie im stande sein wird, genaueres über diese Größe zu ermitteln.

Greifswald, April 1903.

(Eingegangen 21. April 1903.)

---