



Die „**Sammlung Vieweg**“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

Physik (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Professor **Dr. Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

Chemie (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):

Herr Professor **Dr. B. Neumann**, Techn. Hochschule, Breslau;

Technik (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):

Herr Professor **Dr.-Ing. h. c. Fritz Emde**, Techn. Hochschule, Stuttgart.

Bisher erschienene Hefte der „Sammlung Vieweg“.

- Heft 1. Dr. Robert Pohl und Dr. P. Pringsheim-Berlin: *Die lichtelektrischen Erscheinungen*. Mit 36 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 2. Dr. C. Freiherr von Girsowald-Berlin-Halensee: *Peroxyde und Persalze*. M. 2,40.
- Heft 3. Diplomingenieur Paul Béjeuhr-Charlottenburg: *Der Blériot-Flugapparat und seine Benutzung durch Pégoud vom Standpunkte des Ingenieurs*. Mit 26 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 4. Dr. Stanislaw Loria-Krakau: *Die Lichtbrechung in Gasen als physikal. und chem. Problem*. Mit 3 Abbild. und 1 Tafel. M. 3,—.
- Heft 5. Professor Dr. A. Gockel-Freiburg i. d. Schweiz: *Die Radioaktivität von Boden und Quellen*. Mit 10 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 6. Ingenieur D. Sidorsky-Paris: *Brennereitragen: Kontinuierliche Gärung der Rübensäfte. — Kontinuierliche Destillation und Rektifikation*. Mit 24 Abbildungen. M. 1,60.
- Heft 7. Hofrat Professor Dr. Ed. Donath und Dr. A. Gröger-Brünn: *Die flüssigen Brennstoffe, ihre Bedeutung und Beschaffung*. Mit 1 Abbildung. M. 2,—.
- Heft 8. Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Max B. Weinstein-Berlin: *Kräfte und Spannungen. Das Gravitations- und Strahlenfeld*. M. 2,—.
- Heft 9/10. Geh. Reg.-Rat Professor Dr. O. Lummer-Breslau: *Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur*. Mit 50 Abbildungen. M. 5,—.

Anwendungen der Quantenhypothese

in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase

in elementarer Darstellung

Von

Dr. Siegfried Valentiner

Professor der Physik an der Bergakademie Clausthal

Zweite erweiterte Auflage

Mit 5 Abbildungen



Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Braunschweig

1 9 2 1

Herausgeber dieses Heftes:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. Scheel, Berlin.

ISBN 978-3-663-03087-4 ISBN 978-3-663-04276-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-04276-1

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1921, by Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany.

Vorwort zur ersten Auflage.

In einem früheren Bändchen dieser Sammlung wurde über die Entstehung der Quantentheorie berichtet; im vorliegenden sollen einige wichtige Anwendungen derselben auf Gebiete, die dem der Entstehung fern liegen, besprochen werden. Es kann daher das vorliegende Bändchen gewissermaßen als eine Fortsetzung von jenem betrachtet werden, wenn es auch ein abgeschlossenes Ganzes bildet, zu dessen Verständnis nicht das Studium des ersten Bändchens nötig ist. Der Leserkreis, den sich das Bändchen wünscht, ist derselbe wie der, an den sich jenes wandte. Es soll in elementarer Weise die wißbegierigen, naturwissenschaftlich etwas vorgebildeten Laien darüber orientieren, zu welchen Vorstellungen über die Wärmebewegung in festen Körpern und Gasen man durch die Quantentheorie geführt worden ist und wo diese Vorstellungen lückenhaft sind. Möchte es gleichzeitig als Einführung dienen zum Studium der zum Teil überaus reizvollen und anregenden Originalliteratur, oder wenigstens zum Studium umfangreicherer, zusammenfassender Werke über die Quantentheorie und ihre Anwendungen, wie sie in letzter Zeit schon entstanden sind.

Von mathematischen Entwicklungen wurde, wie in jenem früheren Bändchen, im Hinblick auf das Ziel der Darstellung fast ganz abgesehen; nur von den Zeichen der Differential- und Integralrechnung mußte bei der Angabe der nur in diesen Zeichen darstellbaren Resultate ein geringfügiger Gebrauch gemacht werden, gewiß nicht ausgiebiger, als durch die begleitenden Worte dem naturwissenschaftlich interessierten Leser verständlich sein dürfte.

Clausthal, Juli 1914.

S. Valentiner.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Bändchens hat die Quantentheorie gewaltig an Bedeutung gewonnen. Sie selbst hat wertvolle Erweiterungen erfahren; die Gebiete, in denen sie sich nützlich erweist, sind immer zahlreicher geworden; der Nutzen, den sie jedem einzelnen brachte, ist gewachsen. Auch auf dem Anwendungsgebiet, dem dieses Bändchen gewidmet ist, sind wichtige Fortschritte der immer unentbehrlicher werdenden Quantentheorie bemerkbar geworden; neue Zusammenhänge ließen sich aufdecken, weitere vermuten.

Die dadurch notwendig gewordene Umarbeitung und Erweiterung des Bändchens habe ich in dem Sinne der früheren Darstellung durchzuführen versucht. Möchte es dabei gelungen sein, dank der Klärung, die die Behandlung des Stoffes im Laufe der letzten Jahre erfahren hat, die Darstellung abzurunden und im ganzen einfacher zu gestalten.

Der Verlagsbuchhandlung, die lange auf die Abfassung der neuen Auflage hat warten müssen und dabei wie auch sonst in bekannter Weise freundliches Entgegenkommen zeigte, spreche ich meinen besten Dank aus.

Clausthal, Januar 1921.

S. Valentiner.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
(Plancks Strahlungsgesetz. — Theorie der spezifischen Wärme.)	
1. Kapitel. Atomwärme fester Körper; Theorie von P. Debye und von M. Born und Th. v. Kármán	14
(Formulierung des Problems. — Verteilungsgesetz von Debye. — Atomwärme nach Debye. — Charakteristische Temperatur. — Grenzgesetze. — Verteilung der Eigenschwingungen nach Born und v. Kármán. — Atomwärme nach Born.)	
2. Kapitel. Atomwärme fester Körper; monochromatische Theorien	29
(Theorie von Einstein. — Formeln von Nernst und von Nernst und Lindemann. — Molekulargewichtsbestimmung kristallisierter Stoffe.)	
3. Kapitel. Über die Schwingungszahl ν; Zusammenstellung der Formeln für die Atomwärmen	38
(Beziehung der Schwingungszahl ν zu elastischen und thermischen Konstanten. — Beziehung der Schwingungszahl ν zu ultraroten Eigenfrequenzen. — Zusammenstellung der Formeln. — Zwei Beispiele guter Übereinstimmung.)	
4. Kapitel. Die Zustandsgleichung des festen Körpers	48
(Thermodynamisches Potential. — Abweichungen vom Hooke'schen Gesetz. — Behandlung unsymmetrischer Schwingungen. — Thermische Ausdehnung fester Körper. — Veränderlichkeit der Schwingungszahl ν . — Elektrizitäts- und Wärmeleitung.)	
5. Kapitel. Die Rotationsenergie der Gase	62
(Berechnung der Rotationsenergie nach Nernst. — Theorie von Einstein und Stern. — Theorie von Bjerrum und Ehrenfest. — Verbesserungen von Reiche und Rotszayn. — Optischer Nachweis des Rotationsspektrums. — Theorie von Schwarzschild.)	
6. Kapitel. Translatorische Energie der Gase. Gasentartung .	79
(Elementargebiete in der kinetischen Theorie der Gase. — Berechnung des Elementargebietes g . — Sommerfelds Gastheorie. — Gasentartung nach Nernst.)	
Namenregister	89
Sachregister	89

„Das Wenige verschwindet leicht dem Blick,
Der vorwärts sieht, wieviel noch übrig bleibt.“
(Goethe, Iphigenie I, 1.)

Einleitung.

Da wir uns in diesem Bändchen mit Anwendungen der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase zu beschäftigen haben, wird es nötig sein, in diesem einleitenden Abschnitt kurz zu rekapitulieren, was man unter Energiequanten versteht. Zu dem Zweck wollen wir uns das Problem, das zur Vorstellung der Energiequanten geführt hat, und seine Behandlung in Kürze ins Gedächtnis zurückrufen ¹⁾.

Plancks Strahlungsgesetz. Eines der schönsten, auch dem Laien meist bekannten und verständlichen physikalischen Experimente ist die zuerst von Newton angegebene Zerlegung des weißen Sonnenlichtes mittels eines Prismas in ein Spektrum. Lassen wir das Sonnenlicht durch einen engen Spalt in ein im übrigen verdunkeltes Zimmer eintreten und vereinigen wir die Strahlen durch eine Linse zu einem Abbild des Spaltes auf einem weißen Schirm, so erscheint uns dieses „einfarbig“ weiß. Bringen wir zwischen Linse und Schirm in den Strahlengang an geeigneter Stelle ein Glasprisma, so sehen wir eine unzählbare Menge von Spaltbildern, die sich zu einem stetig abgetönten „Spektrum“ mit den Hauptfarben Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett zusammensetzen. Fangen wir das Spektrum auf einem Fluoreszenzschirm auf, so können wir es weit über das blaue Ende hinaus verfolgen, da jenseits des Blau Strahlen vorhanden sind, die nicht auf unser Auge wirken, wohl aber den Fluoreszenzschirm zum Leuchten bringen. Auch über das rote Ende hinaus reicht in Wahrheit das Spektrum; wir können diese Strahlen durch ihre Wärmewirkung mittels empfindlicher Thermometer nachweisen.

¹⁾ Ausführlich sind die Grundlagen der Quantentheorie in einem besonderen Bändchen dieser Sammlung behandelt.

Alle diese Strahlenarten, die ultraroten oder Wärmestrahlen, die für das menschliche Auge wahrnehmbaren und die ultravioletten oder chemisch wirksamen Strahlen, unterscheiden sich prinzipiell nicht voneinander; wir haben es bei ihnen allen mit der Ausbreitung einer Wellenbewegung elektromagnetischer Natur zu tun; nur die Schwingungszahl ist für die genannten verschiedenen (elektromagnetischen) Strahlungen verschieden.

Verwenden wir an Stelle des Sonnenlichtes bei unserem Versuch das Licht, welches von einem glühenden Glühlampenfaden ausgesandt wird, so erhalten wir ein Spektrum, das dem der Sonne ähnlich ist. Der Unterschied der Spektren liegt nicht in der Farbenfolge, sondern in der Verteilung der Intensität auf die einzelnen Farben (Schwingungszahlen). Im Sonnenspektrum erscheint uns der gelbe Teil heller als die anderen Teile; im Glühlampenspektrum, besonders, wenn der Faden nicht zu sehr hoher Temperatur erhitzt ist, überwiegt an Helligkeit der rote Teil. Erhöhen wir die Glühfadentemperatur, so verschiebt sich das Maximum der Intensität an andere und andere Teile des Spektrums (und zwar nach dem violetten Ende zu). Wir sagen: die Energieverteilung über das Spektrum ist in den verschiedenen Fällen verschieden, sie hängt ab von der glühenden Substanz, ihrer Oberflächenbeschaffenheit und ihrer Temperatur.

Es ist das Hauptproblem der Theorie der Wärmestrahlung, die Energieverteilung in dem Spektrum festzustellen, das irgend eine Substanz von bekannter Temperatur und bekannter Oberflächenbeschaffenheit aussendet, also mit anderen Worten, festzustellen, wieviel Wärmeenergie in jedem einzelnen engen Schwingungszahlenbereich von dem Körper in den Raum hinausgesandt wird.

Für einen wichtigen, wenn auch den einfachsten Fall ist das Problem von Planck gelöst worden, wie die Übereinstimmung seiner Berechnungen mit den Beobachtungen beweist, nämlich für den Fall des „absolut schwarzen“ Körpers. „Absolut schwarz“ nennen wir einen Körper, der alle Strahlen, die auf ihn fallen, absorbiert, nichts hindurchläßt oder reflektiert, und der infolge seiner Temperatur (nicht infolge irgendwelcher chemischer oder anderer Einflüsse) Strahlen aussendet.

Mit dieser Planckschen Lösung hat es aber seine eigene Bewandnis. Sie ist nicht in dem Sinne eine Lösung, daß durch

sie ungeklärte Erscheinungen auf völlig Bekanntes zurückgeführt würden. Das hat sich als unmöglich erwiesen. Planck mußte vielmehr von einer Vorstellung Gebrauch machen, die zunächst als unannehmbar erschien und die erst mit der Zeit allgemeinere Aufnahme gefunden hat, als sich herausstellte, daß sie mit den Erfahrungstatsachen in bestem Einklang steht. Es ist das die Vorstellung, die man als Quantenhypothese bezeichnet und deren wesentlichster Inhalt in der Annahme besteht, daß bei vielen periodischen Vorgängen (ebenso auch bei vielen nicht periodischen) Energie nicht in beliebigen Mengen abgegeben werden kann, sondern nur in ganzen Vielfachen eines gewissen kleinen Energiequantums von ganz bestimmter Größe.

Der Plancksche Gedankengang, der zu der eigenartigen Forderung der endlichen Energiequanten führt, ist der folgende:

In einem abgeschlossenen, materiefreien Raum mit Wänden, welche Wärmestrahlung nicht durchlassen und die alle ein und dieselbe absolute Temperatur T haben, ist jedes Raumelement von schwarzer Strahlung erfüllt, d. h. von elektromagnetischer Strahlung der verschiedensten Schwingungszahlen ν und von solcher Beschaffenheit (Intensität), wie sie von einem absolut schwarzen Körper der Temperatur T ausgeht. Die Gesamtenergie u der Strahlung in der Volumeneinheit — man bezeichnet sie als die gesamte räumliche Strahlungsdichte oder Gesamtenergiedichte — ist, wie Boltzmann mit Benutzung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie und in Übereinstimmung mit der Erfahrung nachwies, proportional der vierten Potenz der Temperatur T , also

$$u = \text{const. } T^4 (\alpha)$$

Für die Dichte $u_\nu d\nu$ der schwarzen Strahlung mit Schwingungszahlen zwischen ν und $\nu + d\nu$ fand W. Wien auf gleich sicherer Grundlage (erster und zweiter Hauptsatz, elektromagnetische Auffassung des Lichtdruckes) und ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß sie sich darstellen lassen müsse in der Form:

$$u_\nu d\nu = \nu^3 \varphi \left(\frac{T}{\nu} \right) d\nu, (\beta)$$

worin φ eine noch unbekannte Funktion des Argumentes $\frac{T}{\nu}$ ist.

Die nächste Aufgabe, die nun Planck¹⁾ in Angriff nahm, war die Auffindung dieser Funktion φ .

Wir denken uns, wir hätten eine Anzahl von Körperchen in dem sonst leeren Raum, die durch die elektromagnetischen Schwingungen selbst in Schwingungen versetzt werden können, sogenannte Oszillatoren; jeder Oszillator mag aus zwei mit gleichen Elektrizitätsmengen von entgegengesetztem Vorzeichen geladenen Polen bestehen, welche auf einer Geraden, der Achse des Oszillators, gegeneinander beweglich sind. (Darauf, daß wir hier ideale Gebilde betrachten, kommt es nicht an; wie Planck zeigte, gelten die im folgenden angedeuteten Überlegungen für jede beliebige Art von schwingungsfähigen Körpern.) Wir greifen von den sehr zahlreichen Oszillatoren diejenigen heraus, welche infolge ihrer Beschaffenheit mit einer Schwingungszahl ν in der Sekunde schwingen. Sie werden nur mit den elektromagnetischen Wellen im Energieaustausch stehen, deren Wellenlänge λ bei einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Wellen (Lichtgeschwindigkeit) der Schwingungszahl $\nu = c/\lambda$ entspricht. Im Gleichgewichtszustand, in dem im Mittel gleich viel Energie von den Oszillatoren der Schwingungszahl ν von außen aufgenommen als nach außen abgegeben wird, mag diesen Oszillatoren — ihre Anzahl sei N — die Energie E_ν zukommen. Sie wird in irgend einer Weise auf die N Oszillatoren verteilt sein, und wir wollen annehmen, es mögen N_1 von diesen N Oszillatoren eine Energie besitzen, deren Wert zwischen 0 und ε_ν liegt, wenn ε_ν ein kleiner Energiebetrag ist, auf den wir später zurückkommen; N_2 mögen eine Energie zwischen ε_ν und $2\varepsilon_\nu$ besitzen, N_r Oszillatoren eine Energie zwischen $(r-1)\varepsilon_\nu$ und $r\varepsilon_\nu$, wobei dieses letzte Intervall den größten vorkommenden Energiewert enthalten mag. Welche N_1 der N Oszillatoren es gerade sind, die eine Energie zwischen 0 und ε_ν besitzen, soll uns gleichgültig sein; entsprechendes soll von den N_2, \dots, N_r Oszillatoren gelten. Jede Verteilung der Energie auf die Oszillatoren, bei der gerade N_1 Oszillatoren Energiewerte zwischen 0 und ε_ν haben usw., wollen wir eine für die gewünschte Energieverteilung mögliche Komplexion nennen. Je größer die Anzahl der möglichen Komplexionen ist, um so wahrscheinlicher wird es sein, daß die Gesamtenergie gerade in dieser Weise

¹⁾ M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. Leipzig, Barth, 1913.

auf die einzelnen Oszillatoren verteilt ist. Je größer also die Zahl der Komplexionen, um so größer die Wahrscheinlichkeit der betreffenden Energieverteilung. Planck definiert geradezu als Maß der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit des Zustandes unseres Oszillatorensystems die Anzahl der Komplexionen, die diesem Zustand entsprechen. Es läßt sich zeigen, daß dann die Wahrscheinlichkeit für die eben angenommene Verteilung den Wert hat:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_r!} \quad N = N_1 + N_2 + \dots + N_r \dots (1)$$

Planck definiert nun weiter als Entropie des Systems die Größe:

$$S = k \log W \dots \dots \dots (2)$$

(k eine ganz bestimmte universelle Konstante, an deren Stelle wir nach Planck auch schreiben können: R/N_0 , wenn R die bekannte Gaskonstante und N_0 die Molekühlzahl im Grammmolekül ist). Er kann zeigen, daß diese Größe, abgesehen von einer additiven Konstante, genau zusammenfällt mit der aus der Thermodynamik bekannten Entropie. Sie ist mit der Temperatur und der Gesamtenergie des Systems durch die Gleichung verknüpft:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE_\nu}, \dots \dots \dots (3)$$

wenn dS die Änderung der Entropie bedeutet bei Änderung dE_ν der Energie des Systems. Der stationäre Zustand des Systems ist nun dadurch charakterisiert, daß für ihn die Entropie des Systems einen maximalen Wert annimmt. Auch die Wahrscheinlichkeit des stationären Zustandes ist also nach Gleichung (2) größer als die Wahrscheinlichkeit irgend eines anderen Zustandes. Aus der Bedingung, daß S und somit W ein Maximum sein muß, gelang es nun, einen Schluß über die Art der Verteilung der Energie im stationären Zustand auf die Oszillatoren zu ziehen, und Planck fand, daß die Anzahl N_i der Oszillatoren, denen eine Energie zwischen $(i-1)\varepsilon_\nu$ und $i\varepsilon_\nu$, im Mittel die Energie $(i-1/2)\varepsilon_\nu$ zukommt, gleich ist:

$$N_i = \alpha \gamma^i \text{ mit } \alpha = \frac{2 N \varepsilon_\nu}{2 E_\nu - N \varepsilon_\nu},$$

$$\gamma = \frac{2 E_\nu - N \varepsilon_\nu}{2 E_\nu + N \varepsilon_\nu}.$$

Setzen wir diese N_i -Werte in Gleichung (1) ein, den daraus sich ergebenden Wert von W in Gleichung (2) und endlich den daraus folgenden Wert von S in Gleichung (3), so gelangen wir zu dem Wert der Gesamtenergie E_ν unserer N Oszillatoren mit der Schwingungszahl ν als Funktion von T und ε_ν , nämlich zu:

$$E_\nu = N \cdot \varepsilon_\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\frac{\varepsilon_\nu}{e^{kT}} - 1} \right) \cdot \dots \cdot \dots \quad (4)$$

Wir müssen uns nun mit der noch unbestimmt gelassenen Größe ε_ν befassen. Es war dies die Größe der Intervalle, in die die Energiewerte der Oszillatoren bei Angabe der Energieverteilung einzuordnen waren. Ist ε_ν gegenüber dem Wert von kT sehr klein, dann können wir für E_ν einfach $N \cdot k \cdot T$ schreiben (wie eine leichte Rechnung ergibt) und ε_ν verschwindet aus dem Ausdruck und braucht uns nicht mehr zu kümmern. Diesen einfachen Fall wollen wir zunächst weiter verfolgen. Mit Hilfe der Maxwell'schen elektromagnetischen Theorie läßt sich zeigen, daß die Energie U_ν eines im Vakuum schwingenden Oszillators der Schwingungszahl ν im stationären Zustand mit der Dichte u_ν der Strahlungsenergie durch die Gleichung zusammenhängt:

$$U_\nu = \frac{c^3}{8 \pi \nu^2} u_\nu \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (5)$$

Setzen wir für U_ν die mittlere Energie $\frac{E_\nu}{N}$ unserer Oszillatoren ein und ersetzen weiter E_ν durch $N \cdot k \cdot T$, so finden wir aus (5) für die Dichte der Strahlung die Beziehung

$$u_\nu = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} k T \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (6)$$

als die gesuchte Abhängigkeit der Energiedichte von $\nu = \frac{c}{\lambda}$ und T , d. i. die Energieverteilung der schwarzen Strahlung.

Dieses Gesetz, das von Rayleigh aufgestellt wurde, ist vielfach sorgfältig geprüft worden. Man hat dabei gefunden, daß es für hohe Temperaturen und kleine Schwingungszahlen die Abhängigkeit der Energiedichte von T und ν richtig wiedergibt; man hat aber weiter gefunden, daß es für tiefe Temperaturen und große Schwingungszahlen keinesfalls stimmen kann. Nun wurden wir ja zu dem einfachen Wert $E_\nu = N \cdot k \cdot T$ nur durch die An-

nahme geführt, daß ε_ν klein gegen kT sei. Das Versagen von (6) bei tiefen Temperaturen sagt daher aus, daß ε_ν nicht bei allen uns zugänglichen Temperaturen als klein angenommen werden darf, sondern daß mit einem bestimmten endlichen Wert von ε_ν zu rechnen ist.

In dem Fall, daß ε_ν nicht gegen kT zu vernachlässigen ist, enthält nun aber offenbar Gleichung (4) ein höchst eigentümliches Resultat: Bei der Temperatur $T = 0$ besitzen unsere Oszillatoren noch die endliche mittlere Energie $\frac{\varepsilon_\nu}{2}$. Mit unbedingter Sicherheit führt uns die angedeutete Plancksche Betrachtungsweise zu dieser von der Temperatur unabhängigen Restenergie, die Planck Nullpunktenergie nennt. Mit dieser der Quantentheorie anhaftenden Eigentümlichkeit müssen wir uns abfinden, und wir können nur versuchen, die Gewöhnung an diese Vorstellung uns etwas zu erleichtern dadurch, daß wir uns an die bekannte Temperaturunabhängigkeit der Strahlungen und Umwandlungen radioaktiver Substanzen erinnern. Wie sollen wir nun aber auf diese E_ν die Gleichung (5) anwenden? Das Einsetzen der Energie E_ν aus (4) in (5) würde uns auch für u_ν eine Nullpunktenergie liefern, und das ist bei der Bedeutung von u_ν als einer auf Temperaturstrahlung beruhenden Energiedichte des leeren Raumes ein ganz widersinniges, unannehmbares Ergebnis. Um diesem Schluß zu entgehen, müssen wir unbedingt annehmen, daß für den in Gleichung (5) geforderten Austausch zwischen elektromagnetischer Strahlung und Oszillatorenenergie nur der von der Temperatur abhängende Anteil der Oszillatorenenergie in Frage kommen kann, daß also infolge der besonderen Beschaffenheit schwingungsfähiger Gebilde eine mittlere Nullpunktenergie $\frac{\varepsilon_\nu}{2}$ in den Gebilden zurückbleiben muß. Dann dürfen wir setzen:

$$\frac{E_\nu}{N} - \frac{\varepsilon_\nu}{2} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu$$

und erhalten:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2\varepsilon_\nu}{c^3} \frac{1}{\frac{\varepsilon_\nu}{e^{kT}} - 1} \dots \dots \dots (7)$$

Ein Vergleich dieses Energieverteilungsgesetzes mit dem Gesetz von W. Wien (β), dem zufolge u_ν , abgesehen von einem Faktor ν^3 ,

eine Funktion von $\frac{T}{\nu}$ sein sollte, ergibt, daß ϵ_ν proportional ν zu setzen ist, so daß, wenn der Proportionalitätsfaktor h genannt wird, die gesuchte Energieverteilung der schwarzen Strahlung gegeben sein muß durch:

$$u_\nu = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\frac{h \nu}{e^{kT}} - 1} \dots \dots \dots (\gamma)$$

Das ist das Plancksche Strahlungsgesetz. Es wird durch die zur experimentellen Bestimmung der Energieverteilung und zur Prüfung des Gesetzes unternommenen Untersuchungen in ausgezeichnete Weise bestätigt, wenn den Konstanten h und k die Werte gegeben werden:

$$h = 6,5 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}, \quad k = 1,37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2 \text{grad}} \dots (8)$$

Alles wäre somit in bester Ordnung, wenn wir uns nun nicht Rechenschaft geben müßten über die Bedeutung der Konstanten h und der Energiegröße $\epsilon_\nu = h \cdot \nu$. Eins geht zunächst aus der Ableitung unmittelbar hervor: dadurch, daß wir der Größe ϵ_ν einen ganz bestimmten endlichen Wert geben, legen wir auch der Wahrscheinlichkeit W in Gleichung (1) und der Entropie S in Gleichung (2) einen fest bestimmten, eindeutigen Wert bei; und umgekehrt führt die Festsetzung eines bestimmten Wertes der Entropie unweigerlich zu der Annahme, daß gewisse Eigentümlichkeiten in der Natur der schwingungsfähigen Systeme vorhanden sind, die zu der Möglichkeit einer Einteilung in Energieelemente bestimmter Größe, also in Energieatome Veranlassung geben und dadurch zu dem von der Erfahrung bestätigten Planckschen Strahlungsgesetz führen.

Planck schreibt daher in seinem Lehrbuch: Daß wir der Entropie S eine ganz bestimmte absolute Größe zuschreiben, das ist ein Schritt von prinzipieller Tragweite, deren Berechtigung sich nur durch Prüfung seiner Konsequenzen erweisen läßt. Er führt mit Notwendigkeit zur „Quantenhypothese“ und dadurch für die strahlende Wärme zu einem bestimmten Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung.

Welche tiefere Bedeutung diesen Energiequanten und dem Wirkungsquantum $h = 6,5 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$ bei periodischen Vorgängen zukommt, diese Frage ist damit freilich noch keines-

wegs beantwortet, und ihre Beantwortung bietet auch jetzt noch große Schwierigkeit. Es hat den Anschein, daß dem Auftreten dieser Energieatome eine bestimmte Eigenschaft der Materie zugrunde liegt. So könnte man sich vorstellen, daß von einem Atom oder Molekül nur ganze Energiequanten abgegeben werden können; sie können z. B. derart organisiert sein, daß sie nur in den Momenten eine Energieemission beginnen, wenn sie gerade ein ganzes Vielfaches eines Quantums in sich aufgenommen haben, und daß sie nach einmal begonnener Energieemission ihre ganze aufgespeicherte Energie abgeben müssen. Planck hat gezeigt, daß bei dieser Annahme, ohne Verletzung irgendwelcher bisher als richtig erkannter Gesetze der Thermodynamik und der Maxwell'schen Elektrodynamik, jenes Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung sich ergibt.

Theorie der spezifischen Wärmen. Die Energiequantenhypothese von Planck hat in der Folge bei der Behandlung einer großen Zahl von Problemen Anwendung gefunden, die zum Teil nur in losem Zusammenhang mit der Theorie der Wärmestrahlung stehen. Ungemein fördernd, ja geradezu umwälzend hat sie in der Theorie der spezifischen Wärmen und damit in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase gewirkt, in die sie im Jahre 1907 durch Einstein eingeführt wurde. Dieser wichtigen und erfolgreichen Anwendung sollte dies Bändchen gewidmet sein¹⁾; gewissermaßen als Anhang zu der elementaren Darstellung der Quantentheorie selbst, die in einem anderen Bändchen der Sammlung versucht wurde, sollte es durch die Wiedergabe einer dem Entstehungsgebiet der Quantenhypothese fernliegenden Theorie die Fruchtbarkeit der Quantenhypothese zeigen.

In der Theorie der spezifischen Wärmen ist die Quantentheorie besonders frühzeitig angewandt worden, und das ist nicht überraschend. Die bisherige Theorie führte zwar in einfacher Weise auf das Dulong-Petitsche Gesetz der Atomwärmen, stand aber einmal den experimentell sicher nachgewiesenen, zum Teil ganz erheblichen Abweichungen von dem Gesetz ratlos gegenüber und benutzte außerdem einen Satz der statistischen Mechanik (den Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung), der, wie seine Ver-

¹⁾ Andere Anwendungen sind neuerdings von Gerlach in einem Bändchen dieser Sammlung behandelt worden.

wendung in der Wärmestrahlung lehrte, neben der Quantentheorie nicht mehr haltbar war. Der Nachweis, daß dieser Satz und damit die Grundlage der kinetischen Theorie der Gase und der festen Körper falsch sein muß, war ein besonders wichtiges Nebenergebnis der Quantentheorie. Es handelt sich dabei um folgendes:

In einem Raum befinde sich ein Gas von N einatomigen Molekülen pro 1 g. Die momentane Lage der N Moleküle können wir uns gegeben denken durch je drei Koordinaten x_i, y_i, z_i der Molekülschwerpunkte, indem wir uns auf ein dreiachsiges rechtwinkliges Koordinatensystem beziehen. Die Bewegungen der N Moleküle würden uns bekannt sein, wenn wir die Koordinaten x_i, y_i, z_i als Funktionen der Zeit t angeben könnten. Das System der N Moleküle ist somit, da jede Koordinate von der anderen unabhängig ist, in seiner Lage bzw. seiner Bewegung durch $3N$ Bestimmungsstücke definiert, es besitzt, wie man auch sagt, $3N$ Bewegungsmöglichkeiten, $3N$ Freiheitsgrade. Infolge der Zusammenstöße der Moleküle wird die kinetische Energie des einzelnen sich oft erheblich ändern. Der Satz der statistischen Mechanik von der gleichmäßigen Energieverteilung sagt nun aus, daß im stationären Gleichgewichtszustand der Mittelwert, den die kinetische Energie irgend eines einzelnen Moleküls während einer längeren Zeit aufweist, genau der gleiche ist wie der eines jeden anderen Moleküls, und daß sogar der Teilbetrag dieser Energie, der jedem einzelnen der drei Freiheitsgrade zufällt, genau ein Drittel der ganzen Energie des Moleküls ist. Oder allgemeiner: Im stationären (statistischen) Gleichgewicht eines beliebigen Systems kommt jedem Freiheitsgrad der gleiche zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie zu. Hat das System die Temperatur T — sie wird bei einem Gas durch die kinetische Energie des Gases bestimmt —, so ist dieser Mittelwert an kinetischer Energie pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2} k T$, wo k die schon in Gleichung (2) vorkommende Konstante bedeutet.

Dieser Satz hatte in der Theorie der spezifischen Wärmen eine große Bedeutung erlangt. Die spezifische Wärme ist die Wärmemenge, die man einer Substanz pro 1 g zuführen muß, um sie um einen Grad zu erwärmen. Offenbar ist nun die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung um 1° pro Freiheitsgrad nötig ist, nach dem genannten Satz $k/2$. Einem einatomigen Gas mit N Molekülen und $3N$ Freiheitsgraden pro 1 g muß also

die spezifische Wärme $\frac{3}{2} k N$ zukommen, wofür auch gesetzt werden kann (s. S. 5): $\frac{3}{2} R/m$, wenn m das Molekulargewicht bedeutet, da $N \cdot m = N_0$ ist. Dieser Wert ist für die Molwärme einatomiger Gase auch häufig gefunden worden, z. B. bei Argon und Helium bis zu sehr hohen und tiefen Temperaturen (s. S. 65). Bei einem zwei- und mehratomigen Gas besitzt nach den bisherigen Anschauungen der Gastheorie jedes Molekül mehr als drei Freiheitsgrade infolge der möglichen Rotationsbewegungen¹⁾ und der Bewegungen der Atome im Molekül (entsprechend der größeren Zahl von Bestimmungsstücken, die zur eindeutigen Angabe der Bewegung des Moleküls und der Molekülteile nötig sind). Bei zwei sehr fest gekoppelten Atomen in einem zweiatomigen Molekül wird man die Schwingungsbewegung der Atome unberücksichtigt lassen können und auch keine merkliche Energie der Rotation um die Verbindungslinie der Atommittelpunkte als Rotationsachse in Rechnung zu ziehen haben. Um zwei dazu senkrechte Achsen können indessen Rotationen mit merklicher Energie auftreten, so daß neben den drei Freiheitsgraden der Translationsbewegung noch zwei der Rotationsbewegung im Molekül vorhanden sind. Dann wird die Gesamtenergie $\frac{5}{2} RT$ pro Mol betragen; als Molwärme folgt daraus für solche zweiatomige Gase $\frac{5}{2} R$, ein Wert, den man z. B. bei Wasserstoff gefunden hat.

¹⁾ Die Energie der Rotationsbewegung eines Körpers (Moleküls) um eine Achse ist gleich dem halben Produkt des Trägheitsmomentes J in bezug auf die Drehungsachse und des Quadrats der Winkelgeschwindigkeit, d. h.

$$= \frac{1}{2} (2\pi\nu_0)^2 \cdot J,$$

wenn ν_0 die Anzahl Umdrehungen in der Sekunde ist. Sind die Moleküle kugelförmig, homogen und vollkommen elastisch, so kann nach einem Satz der Mechanik die Rotationsgeschwindigkeit und damit auch die Rotationsenergie durch die Zusammenstöße nicht verändert werden. Sie kann also, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nicht von der Temperatur abhängig sein und kommt für die Molwärme einatomiger Moleküle gar nicht in Betracht. Selbst wenn die einatomigen Moleküle nicht kugelförmig und die Stöße nicht vollkommen elastische Stöße sind, spielt die Rotationsenergie gegenüber der translatorischen keine wesentliche Rolle für den Wert der Molwärme; denn jedenfalls wird die Rotation nur eine geringe Änderung infolge der Stöße erfahren, wenn die Temperatur steigt, so daß auch die Rotationsenergie bei Temperaturerhöhung nur wenig zunehmen wird, zumal das Trägheitsmoment in bezug auf eine Achse durch den Schwerpunkt bei einatomigen Molekülen sehr klein sein wird. Anders ist es natürlich bei mehratomigen Molekülen.

Die spezifische Wärme des festen Körpers erhalten wir aus folgender Überlegung. Die Gesamtenergie des festen Körpers setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Moleküle des festen Körpers und der gleich großen potentiellen Energie. Denn wir müssen uns vorstellen, daß die Moleküle um ihre Ruhelagen schwingen und durch Kräfte in diese zurückgezogen werden, so daß wir es beim festen Körper mit Energie der Bewegung und Energie der Lage zu tun haben. Auch die spezifische Wärme muß sich also aus zwei Teilen zusammensetzen, aus dem, der zur Erhöhung der kinetischen, und dem, der zur Erhöhung der potentiellen Energie notwendig ist. Enthält also 1 g des festen Körpers N Moleküle, so sind $3N$ Freiheitsgrade vorhanden und als gesamte spezifische Wärme wird $6Nk/2$ anzusetzen sein. Die spezifische Wärme des Grammatoms eines einatomigen festen Körpers mit dem Atomgewicht m wird somit betragen $6/2 k N \cdot m = 3 k N_0 = 3 R = 5,955$ cal. Hat man es mit mehratomigen Stoffen zu tun, so wird ein Teil der spezifischen Wärme dazu verbraucht, auch die kinetische und potentielle Energie der Atome im Molekül zu erhöhen, und für diese Körper wird, wenn für jedes weitere Atom im Molekül drei Bestimmungsstücke zur Angabe der kinetischen Energie nötig sind, die auf das mittlere Atomgewicht bezogene spezifische Wärme (die Atomwärme) den gleichen Wert (5,955) annehmen. Auch diese Gesetzmäßigkeit über die spezifische Wärme, die als Dulong-Petitsche Regel bekannt ist, konnte vielfach bestätigt werden.

Befriedigt war man durch diese Theorie der spezifischen Wärmen seit langem nicht mehr. Als empfindlichen Mangel der Theorie empfand man es, daß die angegebene Deutung des Wertes $5/2 R$ bei zweiatomigen Gasen nicht die einzig mögliche ist; es wäre denkbar, daß keine merkliche oder mit der Temperatur veränderliche Rotationsenergie vorhanden ist, und daß dafür neben den drei Freiheitsgraden der translatorischen Bewegung noch ein Freiheitsgrad infolge der Atomschwingungen im Molekül in Anrechnung gebracht werden muß. Auch dann würde die Molwärme $5/2 R$ (nicht nur $4/2 R$) betragen, da der Erhöhung der inneren kinetischen Energie der Atome eine gleich große der potentiellen Energie parallel geht. Noch viel unzureichender war die Theorie, wenn es sich um die Molwärmen drei- und mehratomiger Gase handelt; hier war der Willkür in der Wahl der Freiheitsgrade

weiter Spielraum gelassen. Endlich, was am bedenklichsten war, es zeigten sich bei den experimentellen Bestimmungen der Atomwärmen fester Körper um so sicherer Abweichungen von dem einfachen Gesetz von Dulong und Petit, je sorgfältiger und genauer die Bestimmungen ausgeführt wurden; dazu kam, daß der Nernstsche Wärmesatz mit absoluter Sicherheit im Gegensatz zu jener Regel eine starke Abnahme der Atomwärmen bei tiefen Temperaturen forderte.

Durch die Quantentheorie wurde nun jener Theorie der spezifischen Wärmen die lange Zeit als gesichert angesehene theoretische Grundlage entzogen, und man sah sich genötigt, nach einer neuen Theorie zu suchen. Da lag der Versuch nahe, sich bei der Ableitung dieser neuen Theorie Resultate zunutze zu machen, die auf dem Gebiet der Wärmestrahlung gewonnen waren, Resultate der Quantentheorie, nämlich die Vorstellung quantenhafter Energieaufnahme und -abgabe.

Alle Bemühungen, die Quantentheorie auf andere Gebiete zu übertragen, laufen im Grunde auf den Versuch hinaus, das vorliegende Problem, z. B. das der Energieverteilung auf die einzelnen Moleküle eines Gases, mit dem das Problem der spezifischen Wärme zusammenhängt, so zu drehen und zu fassen, daß es in Analogie zu dem entsprechenden Problem in der Wärmestrahlung gesetzt werden kann. Könnte man z. B. die Molekülbewegungen als periodische Bewegungen auffassen, könnte man also diesen Bewegungen eine bestimmte Schwingungszahl ν zuschreiben, so ließe sich die Verteilung der Energie über die gleichartigen schwingenden Gebilde vermutlich auch durch Formel (4) darstellen; sie würde uns dann die Abhängigkeit der Energie der Molekülbewegungen von der Temperatur angeben, also auch deren Änderung mit der Temperatur oder die spezifische Wärme der Gebilde. Freilich nur in seltenen Fällen kann eine solche Analogie einigermaßen eindeutig angegeben werden, und so haben sich in den wenigen Jahren seit Schaffung der Quantentheorie auch schon verschiedene Theorien der spezifischen Wärmen herausgebildet. Man wird sich nicht ganz des wenig befriedigenden Eindruckes erwehren können, daß zuweilen mit gewisser Willkür bei der Problemstellung und der Problembeantwortung und den Analogieschlüssen verfahren worden ist; andererseits wird man aber nicht leugnen können, daß die An-

wendung der Quantentheorie häufig zu geradezu überraschenden Erfolgen geführt hat.

Durch diese großen Erfolge ist der Quantentheorie eine gewaltige Stütze geschaffen worden, und man darf hoffen, daß die weitere Entwicklung zur Aufklärung der noch immer rätselhaften Energieatome führen wird.

Erstes Kapitel.

Die Theorien der Atomwärme fester Körper von Debye und von Born und v. Kármán.

In dem einleitenden Kapitel wurde darauf hingewiesen, daß die bisherige Theorie der spezifischen Wärmen, der zufolge die Atomwärme aller Stoffe etwa 6 cal betragen soll, sich durch das Experiment nicht bestätigen ließ und daß es nahe lag, den Grund der Abweichung in der Art zu suchen, wie man in der Theorie die statistische Mechanik verwendete. Im folgenden soll gezeigt werden, welche Vorstellungen an Stelle jener Theorie treten müssen. Einer ihrer hervorstechendsten Züge ist der, daß sie viel mehr als die frühere Theorie auf diejenigen Eigentümlichkeiten des festen Körpers Bezug nehmen, die mit den elastischen Eigenschaften zusammenhängen.

Formulierung des Problems. Wir wollen zunächst versuchen, uns ein Bild von den Wärmevorgängen in einem festen regulär kristallisierten, dazu einatomigen Körper zu machen. Wir stellen uns vor, die N_0 Atome eines Grammmoleküls seien in den Ecken kleiner, den Körper zusammensetzender, gleich großer Würfelchen von der Kantenlänge a angeordnet, also als Gitterpunkte des Raumgitters des regulären Kristalls. Infolge seines Wärmeinhaltes sind die Atome in lebhafter Bewegung: sie werden sich aber nicht unabhängig voneinander bewegen; infolge der Atomkräfte werden sie um Gleichgewichtslagen (Ruhelagen) herumschwingen und die schwingende Bewegung des einen Atoms wird sich auf die Nachbaratome übertragen. Es werden sich also Schwingungen durch den ganzen Körper hindurch fortpflanzen.

Diese Schwingungsbewegung ist „ungeordnet“ insofern, als Wellenzüge der verschiedensten Frequenzen und Richtungen mit allen möglichen Amplituden vorhanden sein werden, die im einzelnen als unkontrollierbar angesehen werden müssen. Dieser Schwingungsbewegung, die nicht im einzelnen eindeutig, exakt gegeben ist, kommt also eine bestimmte Entropie und eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zu, ebenso wie den N Oszillatoren in der Einleitung, auf die eine bestimmte Energie nach einem im großen ganzen gegebenen Gesetz verteilt werden sollte.

Es mag

$$N(\nu, \vartheta, \gamma) d\nu d\omega$$

die Anzahl der Wellenzüge sein, deren Schwingungszahlen pro Sekunde zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegen, und deren Richtungen in einen Kegel von der sehr kleinen Öffnung $d\omega$ hineinfallen mit einer Kegelachse, die gegen feste Achsen die Winkel ϑ und γ bilde. Jedem Wellenzug kommt bei der Temperatur T eine bestimmte Schwingungsenergie zu; die Gesamtenergie bei der Temperatur T erhalten wir, wenn wir die Schwingungsenergie aller Schwingungszahlen summieren. Die Änderung der Gesamtenergie mit der Temperatur, bezogen auf einen Grad und auf die Masseneinheit, ist nun gerade die spezifische Wärme des Körpers, die wir kennen lernen wollen, bzw. — wenn auf das Grammatom bezogen — die Atomwärme (Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht).

Um die Quantentheorie einzuführen, nehmen wir an, die Abhängigkeit der Energie von der Schwingungszahl und der Temperatur sei durch die Plancksche Spektralgleichung ohne die Nullpunktsenergie gegeben ¹⁾, also durch:

$$U_{\nu,T} = h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (9)$$

¹⁾ Daß wir die Nullpunktsenergie hier unterdrücken, ist inkonsequent. Man könnte sich indessen vielleicht vorstellen, daß die Nullpunktsenergie nur für die Strahlungsprobleme eine Rolle spielt. Für den Wert der spezifischen Wärme und der Atomwärme fester Körper kann von der Nullpunktsenergie $h\nu/2$ jedenfalls in erster Näherung deshalb abgesehen werden, weil diese nur durch die Schwingungszahl ν der Atome des festen Körpers von der Temperatur, und zwar, wie es scheint, nicht erheblich abhängt. Daß man die Nullpunktsenergie in der Theorie der Atomwärme zunächst nicht berücksichtigt hat, ist auf den rein äußerlichen Grund zurück-

Wir finden somit für die Gesamtenergie des Grammatoms:

$$U = \iiint_{\nu \omega} h \nu \frac{1}{e^{kT} - 1} N(\nu, \vartheta, \gamma) d\nu d\omega (10)$$

Die Integrale sind über alle ν und die ganze Einheitskugel auszudehnen.

Es kommt also das Problem der spezifischen Wärmen darauf hinaus, die Funktion $N d\nu d\omega$ zu bestimmen.

Verteilungsgesetz von Debye. Dieses Problem ist in zweierlei wesentlich verschiedener Weise in Angriff genommen worden. Debye¹⁾ betrachtet den Körper, für den $N d\nu d\omega$ bestimmt werden soll, also um es noch einmal zu sagen, für den die Verteilung der Anzahl der Schwingungen auf die verschiedenen Gebiete $d\nu d\omega$ aufgesucht werden soll, zunächst als elastisches, kontinuierliches Medium im Gegensatz zu Born und v. Kármán²⁾, die bei der Ableitung von $N d\nu d\omega$ von vornherein die Atomstruktur des Körpers und die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte in Rechnung ziehen. Die Verteilung im Kontinuum findet Debye aus den Gleichungen der Elastizitätstheorie. Sie führen allerdings auf eine unendlich große Zahl von Eigenschwingungen, während unser Körper mit N_0 Atomen im Grammatom und $3 N_0$ Freiheitsgraden nur $3 N_0$ Eigenschwingungen besitzen kann. Debye muß also eine Auswahl aus den unendlich vielen Schwingungen treffen und geht mit wohlbewußter Willkür, aber mit gutem Erfolg in der Weise vor, daß er an dem für das Kontinuum gewonnenen Verteilungsgesetz festhält und nur die kleinsten $3 N_0$ Schwingungen weiter berücksichtigt, das „akustische (oder elastische) Spektrum“ also nach den $3 N_0$ ersten Schwingungen abbricht. Mathematisch formuliert heißt das:

$$\sum_0^{\nu_m} N d\nu d\omega = 3 N_0, (11)$$

zuführen, daß die Nullpunktsenergie in einer früheren Planckschen Theorie, die schon zum Ausgangspunkt der Theorie der Atomwärme wurde, noch nicht vorkam.

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

²⁾ M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297 (1912). M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig u. Berlin, Teubner, 1915.

woraus die Grenzschwingungszahl ν_m zu bestimmen wäre. Für tiefe Temperaturen versprach diese kühne nachträgliche Beschränkung der Schwingungszahlen, die im Kontinuum auftreten können, deshalb guten Erfolg, weil nach der Planckschen Gleichung bei tiefen Temperaturen verhältnismäßig wenig Energie in den Bereich hoher Schwingungszahlen fällt. Die theoretische Behandlung der Atomwärme bei tiefen Temperaturen stand aber damals im Vordergrund des Interesses.

Born und v. Kármán stellten die Bewegungsgleichungen der in Raumgitterpunkten angeordneten Atome, zwischen denen Kräfte wirken, auf und berechneten daraus die Eigenschwingungen im Körper. Da aber die Behandlung des nur endlich ausgedehnten Punktgitters wegen der dabei notwendig werdenden Berücksichtigung des Einflusses der Oberfläche auf das Innere auf große Schwierigkeiten stieß, nahmen sie den Körper als unendlich ausgedehnt an. Auch dabei stößt man auf unendlich viele Eigenschwingungen, deren Auswahl für den endlichen Körper mit $3N_0$ Freiheitsgraden pro Grammatom sich nun aber zwangsläufig ergibt aus der weiteren Behandlung der Bewegungsgleichungen und der Bedingung, daß nicht mehr Eigenschwingungen als Freiheitsgrade bestehen können. Als Gesetz, nach dem die Schwingungen auf die verschiedenen Elemente $d\nu d\omega$ zu verteilen sind, finden Born und v. Kármán eine Verallgemeinerung des Verteilungsgesetzes von Debye.

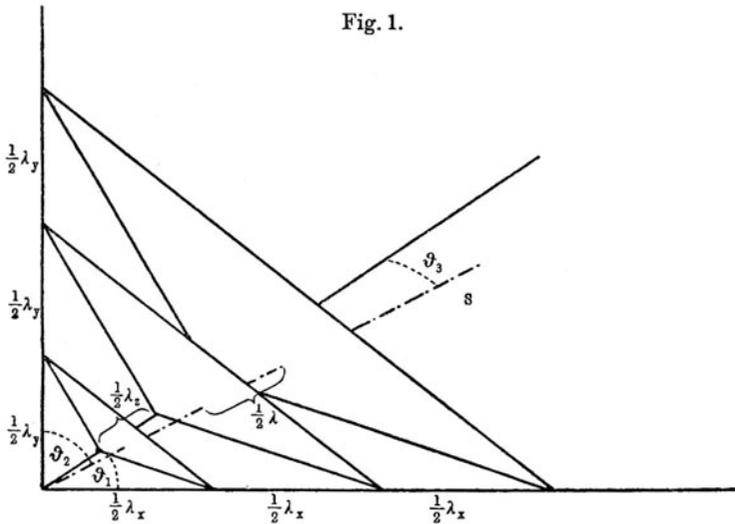
Das Gesetz der Verteilung unter der Annahme eines kontinuierlichen endlich ausgedehnten Körpers (Debye) kann man in folgender, von Flamm¹⁾ näher ausgeführten Weise sich verständlich machen. Ein Körper in Würfelform sei von stehenden elastischen Schwingungen longitudinaler und transversaler Art der verschiedensten Frequenz und Richtung durchzogen. Wir fragen nach der Zahl dieser Schwingungen, und zwar zunächst nach der Zahl der longitudinalen Schwingungen. Ein Zug stehender Wellen habe eine Wellenlänge λ (d. i. die doppelte Entfernung zweier Knotenebenen) und eine Normale s (Fig. 1), und zwei aufeinanderfolgende Knotenebenen mögen aus den drei Kantenrichtungen die Stücke $\frac{1}{2}\lambda_x$, $\frac{1}{2}\lambda_y$, $\frac{1}{2}\lambda_z$ herauschneiden. Diese lassen sich, wenn $\cos \vartheta_1$, $\cos \vartheta_2$, $\cos \vartheta_3$ die Richtungskosinus

¹⁾ L. Flamm, Phys. ZS. 19, 116 (1918).

der Normalen s gegen die Kantenrichtungen x, y, z sind, so ausdrücken:

$$\lambda_x = \frac{\lambda}{\cos \vartheta_1}, \quad \lambda_y = \frac{\lambda}{\cos \vartheta_2}, \quad \lambda_z = \frac{\lambda}{\cos \vartheta_3}.$$

Diese Stücke sind also die doppelten Entfernungen von Knotenpunkten der stehenden Wellen in den Achsenrichtungen. Es können sich aber in diesen Richtungen nur stehende Wellen mit



Abschnitte auf den Achsenrichtungen durch die Knotenebenen.

solcher Wellenlänge ausbilden, deren Hälfte ganzzahlig in der Kantenlänge l enthalten ist, so daß die Beziehungen bestehen:

$$\frac{1}{2} n_x \lambda_x = \frac{1}{2} n_y \lambda_y = \frac{1}{2} n_z \lambda_z = l,$$

worin für n_x, n_y, n_z die Reihe der ganzen positiven Zahlen einzusetzen ist. Für λ selbst folgt daraus die Beziehung:

$$\lambda^2 = \frac{4 l^2}{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \dots \dots \dots (12)$$

Die Gesamtzahl der in dem würfelförmigen Kontinuum möglichen stehenden Schwingungen werden wir erhalten, wenn wir alle Schwingungen zusammenzählen, die der Bedingung (12) genügen, wenn für n_x, n_y, n_z die Reihe der ganzen positiven Zahlen eingesetzt wird.

Der Einfachheit halber wollen wir nun (mit Debye) festsetzen, daß die Zahl der Schwingungen nach allen Richtungen hin gleich groß sei (isotropes Medium). Um dann die Zahl der Schwingungen zu bestimmen, die in ein Element $d\nu d\omega$ hinein fällt, brauchen wir nur nach den Schwingungen zu fragen, deren Schwingungszahl zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt, und diese Anzahl mit $\frac{d\omega}{4\pi}$ zu multiplizieren. Als zweite Vereinfachung (ebenfalls mit Debye) machen wir die Annahme, daß $\nu\lambda = c_l$, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen, unabhängig von der Schwingungszahl ist. Dann brauchen wir nun nur zu suchen nach der Anzahl der Kombinationen n_x, n_y, n_z , für welche die Größe

$$\frac{c_l}{2l} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

in die Grenzen ν und $\nu + d\nu$ fällt, oder, was dasselbe ist, für welche die Größe

$$R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

in die Grenzen $\frac{2l}{c_l} \nu$ und $\frac{2l}{c_l} (\nu + d\nu)$ fällt. Um diese Anzahl festzustellen, fassen wir die ganzen Zahlen n_x, n_y, n_z als Koordinaten von Punkten auf, die in gleichen Abständen (der Einheit) über den positiven Oktanten des Raumes mit den Koordinatenachsen x, y, z verteilt sind und fragen nach der Zahl von Punkten, die in den positiven Oktanten der Kugelschale mit den Radien $\frac{2l}{c_l} \nu$ und $\frac{2l}{c_l} (\nu + d\nu)$ um den Koordinatenanfangspunkt hineinfallen.

Die Anzahl dieser Punkte ist offenbar bei großen Werten von n nichts anderes als die Zahl der Volumeneinheiten, die in diese Kugelschale fallen, und das ist:

$$\frac{4\pi l^3}{c_l^3} \nu^2 d\nu$$

und bezogen auf einen Würfel von der Kantenlänge 1 (oder die Volumeneinheit):

$$\frac{4\pi}{c_l^3} \nu^2 d\nu.$$

Dem Raumwinkel $d\omega$ kommen hiervon zu $\frac{\nu^2 d\nu d\omega}{c_l^3}$. Das ist die gesuchte Zahl longitudinaler Schwingungen in dem Intervall

zwischen ν und $\nu + d\nu$ und mit einer Richtung im räumlichen Winkel $d\omega$. Die Zahl der Schwingungen transversaler Art ergibt sich entsprechend zu $2 \frac{\nu^2 d\nu d\omega}{c_t^3}$, wenn c_t die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der transversalen Schwingungen bedeutet (der Faktor 2 rührt her davon, daß wir in jeder Richtung 2 zueinander senkrecht polarisierte transversale Wellen annehmen müssen). Im ganzen finden wir demnach im Grammatom, wenn V dessen Volumen (das Atomvolumen) bezeichnet:

$$N d\nu d\omega = \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2 d\nu d\omega \cdot V, \dots (13)$$

worin ν im Falle des Kontinuums, das wir hier voraussetzten, alle Werte zwischen 0 und ∞ annehmen kann.

Atomwärme nach Debye. Bei der Berechnung von U für den N_0 Atome enthaltenden Körper müssen wir auf die Bedingung (11) Rücksicht nehmen und setzen (mit Debye):

$$4\pi V \cdot \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = 3N_0 \dots (14)$$

Daraus folgt:

$$\nu_m = \bar{c} \sqrt[3]{\frac{3N_0}{4\pi V}}, \dots (15)$$

wenn abkürzend

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}$$

gesetzt wird. ν_m stellt eine Grenzschwingung dar und ist nach (15) eine Größe, die sich aus elastischen Konstanten berechnen läßt; denn c_t, c_l sind bekannte Funktionen der Elastizitätskonstanten der Körper. Für die Gesamtenergie des Grammatoms finden wir nach Gleichung (10):

$$U = 4\pi \frac{3h}{\bar{c}^3} \int_0^{\nu_m} V \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

oder wenn wir

$$\frac{h\nu}{kT} = x \quad \text{und} \quad \frac{h\nu_m}{kT} = x_m$$

setzen und beachten, daß $k N_0 = R$ ist:

$$U = 9 R T \frac{1}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \dots \quad (16)$$

Es ist üblich geworden, noch die folgende Bezeichnungsweise zu benutzen:

$$x_m = \frac{h \nu_m}{k T} = \beta \frac{\nu_m}{T} = \frac{\Theta}{T}, \quad \dots \quad (17)$$

und man nennt aus weiter unten ersichtlichen Gründen Θ die „charakteristische Temperatur“ des Stoffes. Für die spezifische Wärme C_v des Grammatoms bei konstantem Volumen folgt durch Differentiation von U nach T somit:

$$C_v = 9 R \left\{ \frac{4}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{x_m}{e^{x_m} - 1} \right\} \quad \dots \quad (18)$$

Das ist also der Wert der Atomwärme, den das Plancksche Energieverteilungsgesetz nach der Theorie von Debye liefert. Der Ausdruck (18) wird nun in weitgehendem Maße von der Erfahrung bestätigt. Experimentell wird nicht direkt die spezifische Wärme bei konstant gehaltenem Volumen C_v bestimmt, sondern die bei konstantem Druck C_p , also mit Volumenvergrößerung, so daß ein Teil der bei einer Temperaturerhöhung zugeführten Energie zur inneren und äußeren Arbeitsleistung, nicht zur Temperaturerhöhung verbraucht wird. In Annäherung kann man aber nach Grüneisen¹⁾ C_v aus der experimentell bestimmten spezifischen Wärme C_p mittels der Gleichung berechnen:

$$C_v = C_p - C_p^2 T A_0 \quad \dots \quad (19)$$

Darin ist A_0 eine aus Kompressibilität und Ausdehnungskoeffizient berechenbare Größe, die sich übrigens — das ist für überschlägliche Berechnungen des Korrektionsgliedes von praktischem Nutzen — nach Nernst und Lindemann²⁾ von Körper zu Körper ungefähr umgekehrt proportional der Schmelztemperatur ändert.

Charakteristische Temperatur. Der Ausdruck (18) sieht etwas kompliziert aus, zeigt sich aber einem Vergleich mit experimentellen Bestimmungen leicht zugänglich infolge einer sehr

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26, 401 (1908).

²⁾ W. Nernst u. F. A. Lindemann, ZS. f. Elektrochem. 17, 817 (1911).

wichtigen, ihm anhaftenden Eigentümlichkeit. C_v hängt von keiner weiteren Materialkonstanten ab als von der in der Variablen $x_m = \frac{\Theta}{T}$ enthaltenen Größe Θ und muß daher für alle Stoffe dieselbe Abhängigkeit von $x_m = \frac{\Theta}{T}$ zeigen. Die Kurven, die die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen verschiedener Stoffe von der Temperatur darstellen, müssen also völlig zusammenfallen, wenn wir als eine Koordinate die Werte von C_v auftragen und als andere nicht die absolute Temperatur T , sondern die Größe T/Θ , also das Verhältnis von T zur „charakteristischen Temperatur“ Θ oder die auf Θ als Einheit bezogene absolute Temperatur. Zum Vergleich des Ausdruckes C_v mit experimentellen Bestimmungen können wir demnach so verfahren. Wir zeichnen die Funktion C_v von x_m einmal auf, entnehmen aus der Kurve den Wert $x_m = \frac{\Theta}{T}$ zu einem bei der Temperatur T beobachteten C_v -Wert eines Stoffes, finden daraus $\Theta = x_m T$ und prüfen, ob die beobachteten C_v -Werte bei anderen Temperaturen mit demselben Θ in die Kurve hineinfallen. Der Verlauf der Atomwärmen nach der Debyeschen Gleichung ist in Fig. 4 (S. 40) unter Nr. 3 und 3' dargestellt (3' in 10fach vergrößertem Maßstab, um den Verlauf in der Nähe des Nullpunktes besser erkennen zu können). Der Vergleich des experimentell bestimmten Verlaufes mit dieser Kurve ergab bei den meisten untersuchten Stoffen (in der Hauptsache sind es Kristalle des regulären Systems, darunter viele Metalle) eine überraschend gute Übereinstimmung. Die Bestätigung der Debyeschen Theorie geht aber noch weiter. Aus der Ableitung folgt, daß Θ in berechenbarer Weise abhängen muß von den elastischen Konstanten, der Dichte und dem Atomgewicht des Stoffes; und der Vergleich des so berechneten Wertes von Θ und des aus dem Verlauf der Kurve entnommenen Wertes zeigte, daß auch hierin die Theorie den tatsächlichen Verhältnissen einigermaßen gerecht wird; in Anbetracht der Unsicherheit der Berechnung von Θ aus den elastischen Konstanten und in Anbetracht dessen, daß gerade auf diesen Punkt die Unvollkommenheit der Theorie mit ihrer starken Idealisierung des Problems von beträchtlichem Einfluß sein wird, darf man bei diesem Vergleich nicht allzu große Genauigkeit der Übereinstimmung erwarten.

Grenzgesetze. Für hohe Temperaturen geht unser Ausdruck über in $C_v = 3R$, das Dulong-Petitsche Gesetz, der Erfahrung entsprechend. Für tiefe Temperaturen erhalten wir ein anderes einfaches Gesetz. Bei tiefen Temperaturen wird ja der Nenner der Planckschen Energiefunktion nur für kleine Schwingungszahlen nicht enorm groß, so daß wir keinen merklichen Fehler machen, wenn wir die obere Grenze des Integrals unendlich werden lassen. Es ist aber:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

und es wird in diesem Falle (T klein):

$$U = \frac{4\pi^5}{5} \frac{k^4}{c^3 h^3} T^4 \cdot V$$

und

$$C_v = \frac{16\pi^5}{5} \frac{k^4}{c^3 h^3} T^3 \cdot V \sim 464,5 \frac{T^3}{\Theta^3} \cdot \dots \dots (20)$$

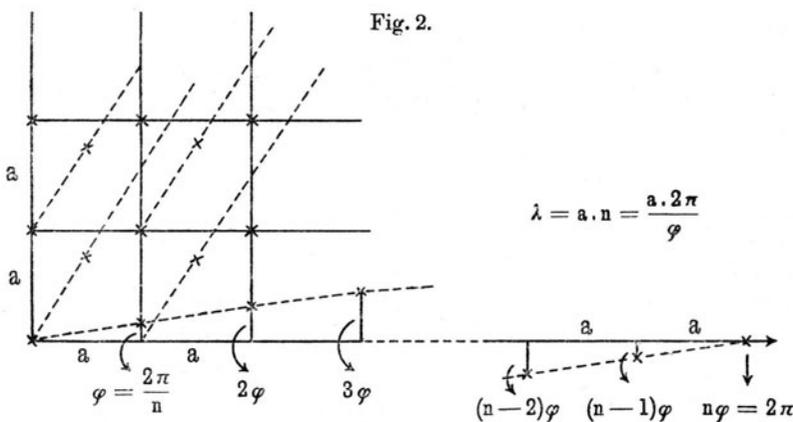
Das bedeutet: Bei tiefen Temperaturen nimmt C_v annähernd proportional der dritten Potenz der Temperatur ab. Es ist das das sogenannte T^3 -Gesetz von Debye, das ebenfalls weitgehend bestätigt wurde¹⁾, und das, wie Nernst²⁾ sagt, gegenwärtig „als ein für alle festen Körper gültiges Grenzgesetz wohl für sicher bewiesen angesehen werden kann“. Bemerkenswert ist, daß wir für U/V einen Ausdruck finden, der bis auf den Faktor $\frac{3}{2}$ vollkommen übereinstimmt mit dem Ausdruck der Energie der schwarzen Strahlung in der Volumeneinheit, wenn statt der Geschwindigkeit \bar{c} die Lichtgeschwindigkeit eingesetzt wird; der Faktor $\frac{3}{2}$ rührt daher, daß die elektromagnetische Strahlung im Vakuum keine longitudinalen Wellen enthält, wir also nur zweierlei (transversale) Wellen im Vakuum, nicht dreierlei wie im elastischen Kontinuum zu berücksichtigen haben.

Verteilung der Eigenschwingungen nach Born und v.Kármán. Fast gleichzeitig mit den Untersuchungen von Debye

¹⁾ Bis zu einer oberen Grenze von ungefähr dem Wert 0,3 der Atomwärme wird man in praktischen Fällen bei Berechnung der Atomwärme mit dieser Formel meist auskommen können.

²⁾ W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 51. Halle, Knapp, 1918.

griffen Born und v. Kármán¹⁾ das Problem der Anwendung der Planckschen Theorie auf die Theorie der Atomwärmen an, wobei sie aber, wie schon angedeutet, als Ausgangspunkt ihrer Betrachtungen das Raumgitter eines regulären einatomigen Kristalles wählten und die Bewegungen der Atome unter dem Einfluß der Kräfte der Nachbaratome untersuchten. Da sie, um die Bewegungsgleichungen weiter behandeln zu können, den Kristall unendlich ausgedehnt annehmen mußten, verbot es sich von vornherein, die Eigenwellenlängen auf die Dimension des Kristalles



Beziehung zwischen Wellenlänge und Phasendifferenz benachbarter Gitterpunkte.

zu beziehen. Statt dessen zogen sie entsprechend dem atomistischen Charakter ihrer ganzen Überlegungen als Vergleichsmaß für die Wellenlängen der den Kristall durchsetzenden Schwingungen die Kantenlänge a des Elementarwürfels heran. Die Stücke $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$, die auf den drei Kantenrichtungen durch die im Abstand λ aufeinanderfolgenden Ebenen gleicher Phase abgeschnitten werden (s. oben), verhalten sich zu den Kantenlängen a wie 2π zu der Phasenverschiebung zweier benachbarter Gitterpunkte. Nennen wir diese Phasendifferenzen φ, ψ, χ , so gilt (vgl. Fig. 2):

$$\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda_x}, \quad \psi = \frac{2\pi a}{\lambda_y}, \quad \chi = \frac{2\pi a}{\lambda_z} \quad \dots \quad (21)$$

Diese Phasendifferenzen können zwischen den Werten 0 und 2π variieren, und wir werden alle möglichen Wellenzüge im Kristall erhalten, wenn wir die φ, ψ, χ alle Werte von 0 bis 2π

¹⁾ M. Born u. Th. v. Kármán, l. c. und Phys. ZS. **14**, 15 u. 65 (1913).

durchlaufen lassen. Die Gesamtenergie U des Kristalles wird sich also auch ergeben, wenn wir für alle Werte von φ, ψ, χ zwischen 0 und 2π die Wellenzüge, die in das Elementargebiet φ bis $\varphi + d\varphi$, ψ bis $\psi + d\psi$, χ bis $\chi + d\chi$ fallen, mit der ihnen zukommenden Energie multiplizieren und alle Produkte summieren, d. h. wenn wir bilden:

$$U = \iiint_0^{2\pi} U_{\nu, \tau}(\varphi, \psi, \chi) N(\varphi, \psi, \chi) d\varphi d\psi d\chi \quad \dots \quad (22)$$

Unsere Aufgabe läuft somit darauf hinaus, $N d\varphi d\psi d\chi$, d. h. die Anzahl der in das Gebiet $d\varphi d\psi d\chi$ fallenden Wellenzüge, in ihrer Abhängigkeit von φ, ψ, χ zu berechnen und die Energie, die uns bisher nur als Funktion der Schwingungszahl und der Temperatur bekannt war, in eine Funktion dieser Phasenwerte φ, ψ, χ und der Temperatur überzuführen. Als letzter Teil der Aufgabe wird also gefordert, die Schwingungszahl ν als Funktion von φ, ψ, χ — d. h. der Wellenlänge und der Richtung — zu bestimmen, mit anderen Worten, die Gleichung der Dispersion aufzusuchen.

Was zunächst die erste Forderung betrifft, die Anzahl der in das Gebiet $d\varphi d\psi d\chi$ fallenden Wellenzüge anzugeben oder also die Eigenschwingungen über das elastische (akustische) Spektrum zu verteilen, so konnten Born und v. Kármán den interessanten Satz beweisen: In gleich große Bezirke $d\varphi d\psi d\chi$ fallen gleich viel Eigenschwingungen. Sie sind also gleichmäßig über den Phasenraum von φ, ψ, χ , der die Größe $(2\pi)^3$ hat, verteilt. Da nun ein Körper mit N_0 Atomen im Grammatom nur $3 N_0$ Freiheitsgrade besitzt und somit im Grammatom nur $3 N_0$ Eigenschwingungen haben kann, die sich auf den Phasenraum $(2\pi)^3$ verteilen sollen, so kommt auf das Element $d\varphi d\psi d\chi$ die Zahl

$$3 N_0 \frac{1}{(2\pi)^3} d\varphi d\psi d\chi.$$

Dieser Satz der gleichmäßigen Verteilung der Eigenschwingungen über den Phasenraum gilt ganz allgemein nicht nur für einatomige Kristalle des regulären Systems, sondern für alle Kristalle¹⁾. Born spricht diesen wichtigen Verteilungssatz der

¹⁾ D. A. Goldhammer, Phys. ZS. 14, 1185 (1913). M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig u. Berlin, Teubner, 1915.

Eigenschwingungen für beliebige Kristalle, deren Moleküle aus s gleichen oder verschiedenen Bestandteilen, seien es Atome oder Elektronen, aufgebaut sind, die also aus s ineinandergestellten, einfachen Raumgittern („Basisgruppen“) bestehen, in seiner Dynamik der Kristallgitter (S. 58) folgendermaßen aus:

„Die Eigenschwingungen ordnen sich im Phasenraum φ, ψ, χ zu $3s$ Systemen an, deren jedes für ein unendliches Gitter in eine stetige Funktion von φ, ψ, χ übergeht. Jedes der $3s$ Systeme ist über den Phasenraum gleichförmig verteilt. In einem endlichen System von großer Atomzahl N_0 ist die Anzahl der Schwingungen eines der $3s$ Systeme, die in einem Phasenbezirke $d\varphi d\psi d\chi$ liegen, gleich

$$\frac{N_0}{(2\pi)^3} d\varphi d\psi d\chi.$$

Für unseren speziellen Fall des kubischen Raumgitters ergibt sich mit Rücksicht auf die Gleichungen (21) der Satz in der Form: Die Anzahl der Eigenschwingungen, deren Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ und deren Wellennormale im Winkelement $d\omega$ liegt, ist

$$N_0 a^3 \frac{1}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega.$$

Können wir — was Debye getan hat — von der Dispersion absehen, also für c einen von der Schwingungszahl ν unabhängigen Wert annehmen, so führt der Satz auf das von Debye für isotrope Körper gewonnene Resultat, demzufolge die Anzahl der Eigenfrequenzen im Intervall ν bis $\nu + d\nu$ proportional $\nu^2 d\nu$ ist.

An der Existenz einer Dispersion kann nun aber gerade bei Kristallen, auch bei regulären Kristallen, kein Zweifel sein, und die weitere Aufgabe war jetzt, die Abhängigkeit der Schwingungszahl ν von Wellenlänge und Richtung, oder von φ, ψ, χ aufzufinden. In großer Allgemeinheit und wundervoller Eleganz ist auch dieses Problem von Born und v. Kármán und von Born allein befriedigend gelöst worden. Unter sehr allgemeinen Annahmen über die zwischen den Gitterpunkten (Atomen und Elektronen) wirksamen Kräfte ließ sich das System der Bewegungsgleichungen für die unendlich vielen Gitterpunkte des unendlich ausgedehnten einatomigen Kristalls aufstellen und bis zu einem genügenden Grade diskutieren. Es zeigte sich dabei, daß ein

Lösungssystem der Bewegungsgleichungen nur bestehen kann, wenn eine gewisse Beziehung zwischen den vier Variablen ν , φ , ψ , χ , in die die Atomkräfte und elastischen Konstanten eingehen, erfüllt ist. Diese Beziehung ist eine Gleichung vom dritten Grade in ν^2 und so beschaffen, daß jedem reellen Werteagregat von φ , ψ , χ stets drei positive Lösungen von ν zukommen. Sie stellt die gesuchte Gleichung der Dispersion dar. Den drei Werten von ν in jeder Richtung und für jede Wellenlänge entspricht die Existenz einer longitudinalen und zweier transversaler elastischer Schwingungen. Durch diese Beziehung sind wir nun in der Lage, die Größe ν in dem Ausdruck der Energie der Wellenzüge durch eine Funktion von φ , ψ , χ zu ersetzen, und die Gesamtenergie als dreifaches Integral einer Funktion von φ , ψ , χ darzustellen, die man wirklich explizit hinschreiben kann. Sie ist:

$$U = \sum_k^3 \iiint_0^{2\pi} \frac{N_0}{(2\pi)^3} f(\nu_k) d\varphi d\psi d\chi, \dots \dots (23)$$

wenn

$$f(\nu) = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

ist. Das Summenzeichen vor den Integralzeichen soll andeuten daß für jede Kombination von φ , ψ , χ drei ν existieren und alle drei Werte zu berücksichtigen sind. Bemerkenswert ist, daß die ν -Werte nicht über einen gewissen Betrag wachsen können, der von der Richtung abhängig ist und natürlich für die drei verschiedenen Wellenarten (longitudinal, transversal) im allgemeinen verschieden ausfällt. (Diese Eigenschaft der Dispersionsgleichung läßt klar hervortreten, inwiefern das Resultat von Born und v. Kármán über das von Debye hinausgeht.) Weiter läßt sich zeigen, daß die Dispersion nur bei hohen Frequenzen merklich wird. Daher kann man, wenn die Temperaturen nicht so hoch sind, daß ein merklicher Energiebetrag nach der Planckschen Funktion in die hohen Frequenzen fällt, von der Dispersion absehen. Der Wert von U reduziert sich dann in Annäherung auf drei Summanden, deren jeder die Form der Debyeschen universellen Funktion hat mit den drei charakteristischen Temperaturen Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 , die sich aus mittleren Schallgeschwindigkeiten, also aus meßbaren Elastizitätskonstanten berechnen lassen.

Noch weit allgemeiner behandelte Born das Problem der Atomwärmen in seinem schon genannten Buch „Dynamik der Kristallgitter“. Er geht dort auf die Eigenschwingungen eines beliebigen mehratomigen Kristalls ein. Ein solcher kann, wie bereits erwähnt wurde, vorgestellt werden als zusammengesetzt aus ineinandergestellten einfachen Kristallgittern. Jedes Atom im Molekül und jedes Elektron, das selbständig einen Gitterpunkt im Elementarkristall bestimmt, gehört zu einem einfachen Kristallgitter, zu einer „Basisgruppe“, und diese einfachen Kristallgitter führen als Ganzes gegeneinander Bewegungen aus. Dadurch treten neue Schwingungssysteme, neue Spektren auf, und zwar mit jeder neuen Basisgruppe ein solches Spektrum. Die Schwingungszahlen dieser Spektren sind maßgebend für die optischen Eigenschaften der Kristalle, wobei die Basisgruppen, die mit Elektronen besetzt sind, zu ultravioletten Schwingungen, die, die mit Atomen besetzt sind, zu ultraroten Schwingungen Anlaß geben. In erster Annäherung braucht man von diesen Spektren für die Atomwärmen nur die endlichen Grenzschnwingungszahlen zu berücksichtigen, auf die man bei sehr großen Wellenlängen stößt, und die bei diesen großen Wellenlängen sich als unabhängig von der Wellenlänge ergeben. Jeder Grenzschnwingungszahl ν_i entsprechend, tritt zu dem Betrag der Energie U des Grammmoleküls ein neuer Summand hinzu, der gleich der Planckschen Funktion für die Schnwingungszahl ν_i mal der Anzahl der Moleküle im Grammmolekül ist. Wir wollen diese Summanden zum Unterschied von den drei Gliedern Debyescher Form aus weiter unten ersichtlichen Gründen Glieder Einsteinscher Form nennen. Von ihnen kommen für den Wert der Energie U merklich wiederum nur die (p) in Betracht, die von den p Atom-Basisgruppen herrühren; denn die Plancksche Funktion liefert für die ultravioletten Schnwingungszahlen der Elektron-Basisgruppen nur verschwindende Beträge zu U (abgesehen von allerhöchsten Temperaturen). Somit erhalten wir für die Gesamtwärme folgende verhältnismäßig einfache und gut begründete Näherungsformel¹⁾:

$$U = N_0 k T \left\{ \sum_1^3 3 \left(\frac{T}{\Theta_i} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_i}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \sum_4^{3p} \frac{\frac{\Theta_i}{T}}{e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1} \right\} \cdot \cdot \quad (24)$$

¹⁾ M. Born, Dynamik der Kristallgitter, S. 77.

in Worten: Der Wärmeinhalt eines p -atomigen Kristalls, der aus N_0 Elementarparallelepipeden zusammengesetzt ist, besteht näherungsweise aus zwei Anteilen: Der eine Teil wird durch drei Summanden dargestellt, die die Form von Debyes universeller Funktion haben, mit den drei charakteristischen Temperaturen $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$; der zweite Teil besteht aus $3(p-1)$ Summanden der Einsteinschen Form mit Schwingungszahlen, die die ultrarote Dispersion des Kristalls bestimmen.

Daß diese Bornsche Formel sich ausgezeichnet dem experimentellen Befund anpassen läßt, daran kann nach den Erfahrungen mit der Debyeschen Formel kein Zweifel sein. Einer Erweiterung ist die Theorie indessen noch in der Richtung fähig, daß man für die Bewegungen von Atomen in den Gitterpunkten sich nicht mit drei Freiheitsgraden pro Atom begnügt, also das Atom bei Aufstellung der Bewegungsgleichungen nicht punktförmig annimmt, sondern das Atom als einen Körper betrachtet, der auch Rotationen ausführen kann; Born und andere haben auch dieses Problem bereits in Angriff genommen¹⁾.

Zusammenfassend darf man sagen, daß die Theorie der Atomwärme, durch die Quantentheorie auf eine völlig neue Grundlage gestellt, in der Debyeschen und besonders in der Bornschen Form größtes Vertrauen verdient und durch ihre experimentelle Bestätigung eine gewichtige Stütze der Planckschen Quantentheorie abgibt.

Zweites Kapitel.

Die monochromatischen Theorien der Atomwärme fester Körper.

Den zu großer Vollendung gebrachten Theorien von Debye und von Born sind einfachere Vorstellungen vorangegangen, die immerhin den Verlauf der Atomwärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zum Teil schon ganz befriedigend erklären konnten. Unser Bericht wäre unvollständig, wenn er nicht auch auf diese

¹⁾ M. Born, Phys. ZS. 19, 539 (1918).

einfacheren Theorien eingehen würde. Einmal haben sie Formeln geliefert, die infolge ihrer Einfachheit und Zweckmäßigkeit vielfach noch weiterhin Anwendung gefunden haben und finden werden; zweitens finden wir in dem zweiten Teil der Bornschen Näherungsformel für die Energie die erste dieser einfacheren Formeln (die von Einstein) wieder; und endlich bildet der erste Versuch Einsteins, die Quantentheorie zur Erklärung des Wärmezustandes fester Körper zu verwenden, doch die Veranlassung zu allen weiteren Betrachtungen und damit den Beginn einer bedeutungsvollen Epoche, so daß es an sich wünschenswert erscheint, auch diese Arbeiten kennen zu lernen.

Theorie von Einstein. Einstein¹⁾ berechnete die spezifische Wärme der festen Körper unter der Annahme, daß die Wärmebewegung der Moleküle aus Schwingungen einer einzigen bestimmten Schwingungszahl bestehe, die die Moleküle unter dem Zwang elastischer Kräfte zwischen ihnen ausführen. Jedem schwingenden Molekül sollte das Dreifache der Energie zukommen, die das Plancksche Gesetz für die Temperatur und Schwingungszahl gerade angibt. Daher sollte die Gesamtenergie des Systems von N_0 einatomigen Molekülen im Grammatom der Schwingungszahl ν

$$U = 3 N_0 h \nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (25)$$

sein. Der Faktor 3 rührt daher, daß Schwingungen der Moleküle in drei zueinander senkrechten Richtungen auftreten, dem einzelnen Molekül also das Dreifache der Energie der früher betrachteten Oszillatoren (mit kinetischer und potentieller Energie) zuzuschreiben ist. Im Gegensatz zu den Theorien von Debye und von Born kann man diese Theorie von Einstein als monochromatische Theorie der spezifischen Wärmen bezeichnen.

Hat man es mit mehratomigen Molekülen zu tun, so können auch wohl mehrere verschiedene Schwingungszahlen vertreten sein. Die Summe aller im Grammmolekül vorhandenen schwingungsfähigen Gebilde, multipliziert mit der ihnen nach Planck zukommenden Energie, liefert die Gesamtenergie des Systems, nämlich:

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 180 (1907).

$$\left. \begin{aligned}
 U &= 3 N_0 \Sigma h\nu \frac{1}{e^{kT} - 1} \\
 \text{oder wenn, wie früher: } \frac{h\nu}{k} &= \beta\nu = \Theta, \\
 U &= 3 R \Sigma \Theta \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}
 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (26)$$

Das Σ -Zeichen soll andeuten, daß über mehrere Glieder von der hinter Σ stehenden Form zu summieren ist, von denen sich jedes auf eine Art schwingungsfähiger Gebilde bezieht. Die Änderung der Energie pro 1° gibt die spezifische Wärme des Grammköbils (Molekularwärme)

$$C_v^m = n_0 \cdot C_v = 3 R \Sigma \frac{e^{\frac{\Theta}{T}} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} \dots \dots \dots (27)$$

n_0 sei die Anzahl der Atome im Molekül und daher C_v die mittlere Atomwärme. Haben wir es nur mit einatomigen Molekülen und einer Art von Schwingungen zu tun, so folgt für die Atomwärme:

$$C_v = 3 R \frac{e^{\frac{\Theta}{T}} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} \dots \dots \dots (28)$$

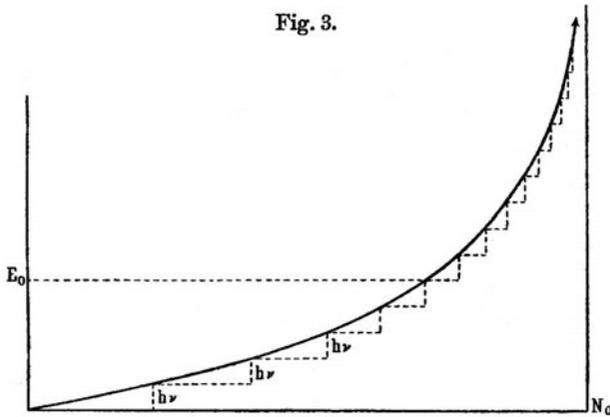
Für kleine Werte von $\frac{\Theta}{T}$, also z. B. für hohe Temperaturen, geht auch diese Formel über in den bekannten Ausdruck des Dulong-Petitschen Gesetzes $C_v = 3R$. Bei hohen Temperaturen ist also angenäherte Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes zu erwarten.

Nernst¹⁾ hat in sehr anschaulicher Weise diese Formel plausibel gemacht, indem er auf eine Vorstellung hinweist, die man sich von der Bedeutung der Energiequanten in der Theorie der Wärmebewegung der Atome machen kann. Auf der Abszisse der Fig. 3 denken wir uns die N_0 Atome des einatomigen Körpers in gleichen Abständen, nach der Größe ihrer augenblicklichen Energiewerte geordnet, aufgestellt; als Ordinate sind die Energiewerte aufgetragen. Dann stellt die ausgezogene Kurve dar, wie

¹⁾ W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. 17, 205 (1911).

die Energie nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz auf die Atome verteilt ist; man sieht z. B., daß verhältnismäßig wenig Atome eine Energie haben, die sehr viel kleiner ist, als der mittleren Energie (mit der Ordinate $E_0 = 3 \frac{RT}{N_0}$) entspricht; dann folgt eine große Anzahl von Atomen, die eine der mittleren Energie naheliegende Energie besitzen, und dann wieder wenige mit abnorm vom Mittel nach oben abweichenden Energiewerten. Wenn nun von Atom zu Atom durch irgend einen uns unbekanntem

Fig. 3.



Maxwell's Energieverteilung.

Mechanismus die Energie nur quantenweise abgegeben werden kann, so müssen alle die Atome, die nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz weniger Energie als das Quantum $h\nu$ besitzen würden, die Energie Null haben, sich also in absoluter Ruhe befinden. Die Atome, denen nach dem Maxwell'schen Gesetz die Energie zwischen $h\nu$ und $2h\nu$, bzw. zwischen $2h\nu$ und $3h\nu$ usf. zukäme, müßten sämtlich die Energiebeträge $h\nu$, $2h\nu$ usf. aufweisen. Die Verteilung würde durch die treppenförmige Linie dargestellt. Bei ihr würde man für die mittlere Energie gerade den Wert

$$\frac{U}{N_0} = 3 h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

erhalten, aus der durch Differentiation nach der Temperatur und Summation über alle Atome im Grammatom die Formel von Einstein für die Atomwärme folgt.

Die Anwendung der Formel von Einstein auf die Atomwärme des Diamanten bewies sofort ihre Brauchbarkeit. In dem Temperaturgebiet zwischen -50 bis $+1000^\circ$ nimmt, wie schon Beobachtungen von H. F. Weber ¹⁾ gezeigt haben, die Atomwärme des Diamanten von $0,76$ bis $5,5$ zu; und in der Tat entspricht die Temperaturabhängigkeit mit aller wünschenswerten Genauigkeit der Theorie Einsteins, wenn für ν die Zahl $28 \cdot 10^{12}$ gewählt wird.

Später erweiterte Einstein ²⁾ seine Theorie, indem er versuchte, das ν seiner Formel aus elastischen Konstanten des Körpers zu berechnen. In erster Annäherung war für den Zweck nur notwendig, die Direktionskraft, die das Atom durch seine Nachbaratome in Raumgitteranordnung erfährt, wenn es seine Ruhelage verläßt, mit der Kompressibilität in Beziehung zu setzen. Seine Überlegungen waren auch diesmal erfolgreich. Die Beziehung, die zwischen der Schwingungszahl ν , dem Atomgewicht A , der Dichte ρ und der Kompressibilität κ nach seiner Theorie bestehen mußte, lautete

$$\nu = 3,3 \cdot 10^7 A^{-1/3} \rho^{-1/6} \kappa^{-1/2}.$$

Sie ergab ihm für Silber mit dem von Grüneisen gefundenen Kompressibilitätskoeffizienten die Eigenschwingungszahl $\nu = 3,3 \cdot 10^{12}$, während Nernst aus den Beobachtungen der Atomwärme $4 \cdot 10^{12}$ ableitete.

Formeln von Nernst und von Nernst und Lindemann. Weitere experimentelle Untersuchungen ergaben freilich, daß nicht immer — speziell bei tiefen Temperaturen nicht — die Einsteinsche Theorie ganz das wirkliche Verhalten der Körper darzustellen vermochte, zuweilen nicht einmal qualitativ den Verlauf der spezifischen Wärmen wiedergab. Besonders die vielen zur Prüfung unternommenen Untersuchungen im Laboratorium von Nernst ³⁾ haben zu dieser Erkenntnis geführt. Nun läßt sich ja zwar die Einsteinsche Formel für die Atomwärme dadurch leicht erweitern, daß man mehrere Glieder mit verschiedenen Schwingungszahlen berücksichtigt. Diese Art der Erweiterung erscheint vom Standpunkt der ursprünglichen Theorie auch gerechtfertigt, wenn Grund vorhanden ist, anzunehmen, daß verschiedene

¹⁾ H. F. Weber, Pogg. Ann. **154**, 367 u. 553 (1875).

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, 170 (1911).

³⁾ Vgl. seine Zusammenstellung in dem Bericht auf dem Solvay-Kongreß 1911. Abh. d. D. Bunsen-Ges., Nr. 7 (Knapp, 1914).

schwingungsfähige Gebilde, z. B. verschiedenartige Atome in einem Molekül vorhanden sind. Immerhin nimmt dadurch die Gleichung mehr und mehr den Charakter einer brauchbaren Interpolationsformel an, büßt also etwas von ihrem ursprünglichen Wert ein. In manchen Fällen führte eine von Nernst und Lindemann¹⁾ vorgeschlagene Form mit zwei Gliedern, deren ν -Werte sich wie 1:2 verhielten, zum Ziel, die also nicht mehr frei verfügbare Konstanten enthielt als die ursprüngliche Form von Einstein. Sie lautete:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{e^{\frac{\theta}{T}} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{e^{2\frac{\theta}{T}} \left(\frac{\theta}{2T} \right)^2}{\left(e^{2\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2} \right\}$$

und bewährte sich z. B. sehr gut bei Aluminium, Kupfer, Silber, Blei, Quecksilber, Zink, Jod, Diamant und einer Reihe von Salzen.

Nernst und Lindemann haben auch versucht, die von ihnen angegebene Erweiterung theoretisch zu begründen; indessen gelang das nicht ganz ungezwungen. Debye²⁾ hat später gezeigt, daß sie formal in naher Beziehung zu seiner eigenen gut bestätigten Gleichung steht, die auf ganz anderer Grundlage, wie wir sahen, abgeleitet ist. Entwickelt man beide Formeln nach ganzen Potenzen von θ/T , so stimmen die beiden Reihen in ihren ersten Gliedern sehr nahe überein. Die Entwicklung ist aber nur für kleine Werte von θ/T möglich, für größere Werte (tiefe Temperaturen), für die das Debyesche T^3 -Gesetz Anwendung finden muß, ergeben sich zwischen den beiden Funktionen für C_v merkliche Abweichungen. Später hat dann Nernst³⁾ einen zweifellos besser begründeten Weg zur Erweiterung der Einsteinschen Formel beschritten, der ihn für den regulär kristallisierenden einatomigen Körper zu der folgenden Beziehung für die Gesamtenergie des Körpers führte:

$$U = 3 R \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{\theta}{\sqrt{n}}}{e^{\frac{\theta}{T\sqrt{n}}} - 1} \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T\sqrt{n-1}}} \right) \cdot \frac{1}{n^{2.5}}.$$

¹⁾ W. Nernst und F. A. Lindemann, ZS. f. Elektrochem. **17**, 817 (1911).

²⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

³⁾ W. Nernst, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen, S. 74 (Teubner, 1914).

Man erhält hieraus für die Atomwärme einen Wert, der auch bei tiefen Temperaturen mit dem von Debye gut übereinstimmt (allerdings bei um 10 Proz. größerer Schwingungszahl in der Formel des letzteren). Der Formel liegt folgende Überlegung zugrunde, die von der auf S. 32 angeführten Vorstellung von Nernst über die Verteilung der Energie auf die Atome ausgeht. Die Atome, die dem Verteilungsgesetz entsprechend in Ruhe sind (und das werden, je niedriger die Temperatur ist, um so mehr Atome sein), hat man sich mit einem oder zwei oder mehr Nachbaratomen fest verbunden zu denken; bei den Atomen, die in Bewegung sind, sind dagegen die sie verbindenden Valenzen gelockert. Nun wird es aber möglich sein, daß zwei oder mehr Atome starr verbunden schwingen, wenn nämlich z. B. die an zwei benachbarten Atomen angreifenden Valenzen gelockert sind, während die beiden Atome starr verbunden bleiben. Je tiefer die Temperatur, um so verschiedenartigere schwingungsfähige Gebilde können auftreten. Die rechnerische Durchführung dieser Idee führt bei einer nicht unplausiblen Annahme über die Anzahl der schwingungsfähigen Gebilde verschiedener Art auf die obige Formel für U .

Molekulargewichtsbestimmung kristallisierter Stoffe. Es sei endlich noch erwähnt, daß Nernst¹⁾ zur Darstellung der Molekularwärme mehratomiger Substanzen — man könnte sagen,

$\frac{\Theta}{T}$	Atomwärme nach	
	Debye	Einstein
0,0	5,955	5,955
1,0	5,670	5,48
5,0	2,198	1,02
10,0	0,451	0,027
20,0	0,058	0,000

in Vorahnung des Resultates der Bornschen Theorie — eine Kombination der Einsteinschen Formel und seiner eigenen letzten (bzw. der von Debye) vorgeschlagen hat. Dazu wurde er durch folgende Betrachtung geführt. Im Fall mehratomiger Moleküle wird man die Molekülschwingungen und die Atom-

¹⁾ W. Nernst, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung. — W. Nernst, Die theor. u. exp. Grundlagen des neuen Wärmesatzes.

schwingungen im Molekül voneinander trennen müssen. Nur auf die ersteren wird man Nernsts Theorie, wonach mit abnehmender Temperatur mehr verschiedenartige Systeme auftreten, anzuwenden haben; die ihnen zukommende Energie wird also seiner (bzw. der Debyeschen) Formel entsprechen. Zur Darstellung der Energie der Atomschwingungen im Molekül wird man aber die Einsteinsche Formel benutzen können, der zufolge, wie die kleine Tabelle (s. v. S.) zeigt (Nernst, Grundlagen, S. 53), bei tiefen Temperaturen die Atomwärme schneller abfällt, als es das Debyesche Gesetz verlangt.

Die Gesamtenergie der Molekülschwingungen ist die Summe der beiden einzeln berechneten Energiewerte. Es gelang Nernst in der Tat, an einer Reihe von Beispielen die Zweckmäßigkeit dieser Kombination nachzuweisen. Aus der von ihm unter anderem mitgeteilten Tabelle über die Molekularwärme von Chlorsilber, die hier abgedruckt ist, geht das aufs schönste hervor.

Molekularwärme von Chlorsilber. $\nu_1 = 21,3 \cdot 10^{11}$; $\nu_2 = 37,4 \cdot 10^{11}$.

Absolute Temperatur	C_p^m beob.	C_p^m ber.	Absolute Temperatur	C_p^m beob.	C_p^m ber.
23,5	2,98	2,95	116	10,34	10,95
26,4	3,44	3,49	207,5	11,81	12,01
32,8	4,79	4,69	330	13,01	13,04
45,6	7,25	6,78	405	13,60	13,59
87,0	9,74	10,00	430	13,72	13,70

Neben den absoluten Temperaturen stehen in Spalte 2 die beobachteten, in Spalte 3 die berechneten Molekularwärmen bei konstantem Druck. Zu ihrer Berechnung diene

$$C_v^m = F_1\left(\frac{\beta\nu_1}{T}\right) + F_2\left(\frac{\beta\nu_2}{T}\right);$$

in ihr ist C_v^m die Molekularwärme des zweiatomigen Moleküls bei konstantem Volumen, aus der in bekannter Weise die bei konstantem Druck gewonnen werden kann. F_1 ist die Funktion von Debye mit dem aus dem Schmelzpunkt des Salzes nach Lindemann (s. unten) berechneten ν_1 -Wert ($= 21,3 \cdot 10^{11}$); F_2 ist die Funktion von Einstein mit dem ν_2 , das die Atomschwingung

zeigt; für sie nahm Nernst die Zahl, welche zu der von Rubens beobachteten ultraroten Absorptionsbande gehörte [$37,4 \cdot 10^{11}$]).

Die Formel bietet, abgesehen davon, daß sie zur Darstellung der spezifischen Wärme dienen kann, noch ein anderes Interesse; sie kann dazu benutzt werden, die Zahl der Atome im Molekül eines kristallisierten Körpers zu bestimmen, mit anderen Worten: sie kann das Molekulargewicht liefern. Kennen wir durch irgend eine Methode die Eigenschwingungszahl des Moleküls, so können wir F_1 berechnen. F_2 ist nun bei tiefen Temperaturen (da die Einsteinsche Funktion schneller nach Null abfällt als die von Debye) gegen F_1 zu vernachlässigen. Bestimmen wir also bei tiefen Temperaturen die Atomwärme C_v und dividieren F_1 durch C_v , so werden wir die Anzahl von Atomen im Molekül erhalten. Nernst²⁾ hat diese neue, interessante Methode der Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe bei einer ganzen Anzahl von Körpern mit gutem Erfolg anwenden können.

Wenn man das Gesagte überblickt, so erkennt man, daß eigentlich sich zwei von Grund aus verschiedene Anschauungen darüber, wie die Quantentheorie auf die Wärmebewegung der Atome zu übertragen ist, gegenüberstehen. Einstein und (ihm folgend) Nernst nehmen an, daß auf die Schwingungen der Atome die Quantenhypothese anzuwenden sei etwa in der Weise, daß die Atome selbst ihre Energie quantenweise abgeben und aufnehmen sollen. Dagegen fordern Debye und Born und v. Kármán, daß den zusammenhängenden Wellenzügen, an denen eine ganze Reihe von Molekülen beteiligt sind, eine quantenmäßige Energieaufnahme oder -abgabe zuzuschreiben sei. Die Schwierigkeit, die bei der Wärmestrahlung durch die Annahme besonderer Oszillatoreigentümlichkeiten behoben wurde, und die bei der Einstein-Nernstschen Auffassung vielleicht durch die Annahme besonderer Atomeigenschaften behoben werden kann, — diese Schwierigkeit der Vorstellung davon, welches die tiefere Bedeutung der Energiequanten sei, tritt bei der hier zuerst behandelten neueren Theorie der spezifischen Wärmen weit mehr hervor.

¹⁾ Über die Beziehung des ν zu der Schwingungszahl der ultraroten Absorptionsbande s. unten S. 40.

²⁾ W. Nernst, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen.

Drittes Kapitel.

Über die Schwingungszahl ν ; Zusammenstellung der Formeln für die Atomwärmen.

Der vorige Abschnitt hat uns mit einer Reihe von Formeln bekannt gemacht, durch die die Abhängigkeit der Atomwärmen von der Temperatur dargestellt werden kann. Ihrer Ableitung liegt die Quantenhypothese zugrunde und gewisse Vorstellungen über die Konstitution der festen Körper. Wie schon mehrfach hervorgehoben, stellen sie im ganzen die Beobachtungen der Atomwärme an allen bisher untersuchten Stoffen recht gut dar, wenigstens in großen Temperaturgebieten¹⁾. Die Erfahrung bestätigt also im allgemeinen das wichtige Ergebnis der Theorie, daß für große Gruppen von Körpern, nämlich für reguläre Kristalle sowohl wie für isotrope einatomige Körper, die Temperaturabhängigkeit der Atomwärmen genau die gleiche ist.

Beziehung der Schwingungszahl ν zu elastischen und thermischen Konstanten. Eine wichtige und empfindliche Methode, die Formeln von Einstein, Debye usw. zu prüfen, die eine bestimmte „charakteristische Temperatur“ Θ bzw. eine bestimmte Schwingungszahl ν enthalten, besteht, worauf schon hingewiesen wurde, darin, die aus den Atomwärmen berechneten Werte von Θ mit den aus elastischen Konstanten sich ergebenden zu vergleichen.

Einstein hatte ja gezeigt, wie die dem Material charakteristische Schwingungszahl ν , die als einzige Materialkonstante in seiner Formel vorkommt, aus der Kompressibilität zu berechnen ist. Auch Debye hatte für das ν , welches in die „charakteristische Temperatur“ $\Theta = \beta\nu$ seiner Formel eingeht, einen Ausdruck angegeben, der sich aus den Elastizitätskonstanten berechnen läßt.

Ferner hat Lindemann²⁾ auf Grund einfacher Überlegungen und Annahmen, die den Schmelzprozeß betreffen, für einatomige feste Körper eine Beziehung zwischen der Schwingungszahl ν ,

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei Schrödinger, Phys. ZS. 20, 476 (1919).

²⁾ F. A. Lindemann, Phys. ZS. 11, 609 (1910).

dem Atomvolumen V_A und der Schmelztemperatur T_s abgeleitet. Und wie Grüneisen¹⁾ zeigte, läßt sich ν auch aus der Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten gewinnen; denn bei einatomigen Körpern ändert sich der Ausdehnungskoeffizient der Atomwärme annähernd proportional.

Das Ergebnis der Vergleichen ist immer ein mindestens einigermaßen befriedigendes gewesen. Gar zu große Ansprüche an die Genauigkeit der Übereinstimmung wird man von vornherein nicht stellen, da diese Theorien, wie wir wissen, mit manchen Vernachlässigungen und Idealisierungen behaftet sind. Mehr wird man bei einer entsprechenden Prüfung von der Theorie von Born und v. Kármán und ihrer Erweiterung durch Born erwarten dürfen. Leider fehlt es an genügenden Daten, um ihre Formeln in der Richtung exakt prüfen zu können, auch sind die allgemeinen Formeln für einen solchen Vergleich zu kompliziert. Für einige spezielle Fälle ist es gelungen, die Born-v. Kármán'schen Formeln durch Näherungsformeln zu ersetzen mit Koeffizienten, die sich aus vorliegenden Elastizitätsbestimmungen berechnen lassen, und in diesen Fällen zeigte sich eine erstaunliche Übereinstimmung. Man erkennt das z. B. aus den folgenden zwei kleinen Tabellen. In der ersten Spalte ist die absolute

Na Cl			K Cl		
T	C_p beob.	C_p ber.	T	C_p beob.	C_p ber.
83,4	3,75	3,71	86,0	4,36	4,29
81,4	3,54	3,67	76,6	4,11	3,95
69,0	3,13	3,09	70,0	3,79	3,66
67,5	3,06	3,02	62,9	3,36	3,30
—	—	—	57,6	3,06	2,99

Temperatur, in den beiden folgenden die Atomwärme bei konstantem Druck aufgeführt, und zwar in der zweiten Spalte der beobachtete Wert C_p , in der dritten der Wert C_p , den Thirring²⁾ aus den elastischen Konstanten fand, indem er die Born- und v. Kármán'sche Formel durch eine für nicht allzu tiefe Tempe-

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**, 257 (1912).

²⁾ H. Thirring, Phys. ZS. **14**, 867 (1913); **15**, 127 u. 180 (1914).

raturen geltende Näherung (eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $\left[\frac{\theta}{T}\right]^2$) ersetzt. Die eine Tabelle bezieht sich auf Steinsalz, die andere auf Sylvin. Sogar bei dem dreiatomigen Flußspat und Pyrit führt die Rechnung von Thirring ganz offenbar in dem Temperaturgebiet, für das seine Näherungsformel überhaupt nur gelten soll, auf richtige Werte der spezifischen Wärme. Försterling¹⁾ hat neuerdings den ersten Teil der neuen Bornschen Formel durch eine Reihenentwicklung ebenfalls nach Potenzen von $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$ ersetzt und auf diese Weise einen Ausdruck für die Atomwärme gewonnen, der bei nicht zu tiefen Temperaturen sich noch enger an die neue Bornsche Formel anschließen muß, da er in seiner Formel beide Arten von Gliedern (die Debye'schen und die Einsteinschen) berücksichtigt. Die allerdings nicht sehr zahlreich vorliegenden experimentellen Werte (aus Messungen an Steinsalz, Sylvin, Flußspat, Quarz) bestätigen die Rechnungen Försterlings und damit die Theorie von Born aufs beste.

Beziehungen der Schwingungszahl ν zu ultraroten Eigenfrequenzen. Einstein hat bereits in seiner ersten Arbeit über die Atomwärmen (1907) darauf hingewiesen, daß offenbar eine Beziehung zwischen den aus seiner Theorie folgenden ν -Werten und den beobachteten Absorptionsspektren im Ultraroten (den Reststrahlen) besteht. Nach seiner Formel muß die Schwingungszahl ν eines Körpers, dessen Atomwärme bei Zimmertemperatur ($T = 300^\circ$ abs.) nicht stark von $3R$, dem Wert des Dulong-Petit'schen Gesetzes abweicht, kleiner sein als etwa $6 \cdot 10^{12}$ Schwingungen in der Sekunde. Erst wenn ν größere Werte als $6 \cdot 10^{12}$ annimmt, ergibt sich für die Atomwärme eine merklich kleinere Zahl bei Zimmertemperatur als $3R$. Derartig schnell schwingende Gebilde müssen aber, wenn sie elektrisch geladen sind, auf elektromagnetische Wellen von der Wellenlänge $< 50\mu$ reagieren, also auf Wellen, die auch optisch oder als ultrarote Wärmestrahlung nachweisbar sind. Körper aus solchen Gebilden werden also ein Gebiet starker Absorption bei einer Wellenlänge $< 50\mu$ zeigen. Es tritt so-

¹⁾ K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 549 (1920) und ZS. f. Phys. **3**, 9, (1920). — Vgl. auch L. Hopf und G. Lechner, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 643 (1914).

mit hier eine Beziehung zwischen optischen und thermischen Eigenschaften der Körper hervor, deren Bestätigung durch die damals vorliegenden Beobachtungen an einigen Salzen eine wertvolle Stütze seiner Theorie bedeutete. Die Prüfung dieser Beziehung hat auch in der Folgezeit eine große Rolle gespielt, besonders nachdem es Madelung ¹⁾ 1910 gelang, aus einfachen Vorstellungen über den Aufbau regulär kristallisierter zweiatomiger Verbindungen eine quantitative Beziehung zwischen der Reststrahlenwellenlänge und den elastischen Konstanten dieser Stoffe abzuleiten. Der Zusammenhang zwischen der auf thermischem Wege gewonnenen Schwingungszahl und der beobachteten Reststrahlenfrequenz ist aber keinesfalls ganz einfach, kann es schon aus dem Grunde nicht sein, weil doch die strengere Theorie der spezifischen Wärmen mit einer großen Anzahl von Frequenzen rechnet und z. B. die Debyeschen Grenzfrequenzen nur Mittelwerte ausgedehnterer Frequenzbereiche darstellen. Es ist daher überraschend, daß die Werte der Debyeschen Grenzfrequenzen für die Salze KCl, NaCl, KBr, CaF₂ sehr nahe mit den von Rubens bestimmten Reststrahlenfrequenzen übereinstimmen. Aus Borns Theorie geht, wie wir sahen, hervor, daß ultrarote Eigenfrequenzen, die den Reststrahlfrequenzen entsprechen müssen, stets auftreten, wenn mehrere Basisgruppen (mehratomige Moleküle) im Kristallgitter vorhanden sind. Er hat weiter auch gezeigt, wie diese Frequenzen aus den Atomkräften und Konstanten zu berechnen sind und wie viele für die verschiedenen Kristallsysteme zu erwarten sind. Und er hat weiter gezeigt, daß diese nach seiner Theorie berechneten Frequenzen der Größenordnung nach bei zweiatomigen Kristallen mit den Reststrahlfrequenzen übereinstimmen. Daß eine Differenz zwischen den beobachteten Reststrahlenfrequenzen und den nach Born berechneten Eigenschwingungen bestehen muß und wie groß diese Differenz sein muß, ergab eine neuere Untersuchung von Försterling ²⁾. Die von ihm mit Rücksicht darauf berechneten Werte stimmen ausgezeichnet mit den von Rubens bestimmten Reststrahlenwellenlängen überein. So sind denn auch diese Versuche der Prüfung, in denen es sich um die theoretische Erfassung der Zusammen-

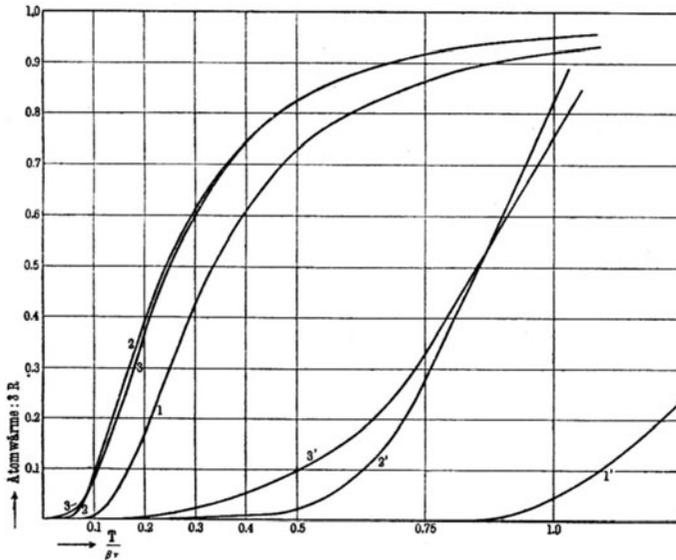
¹⁾ E. Madelung, Phys. ZS. **11**, 898 (1910).

²⁾ K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577 (1920).

hänge von optischen und thermischen Konstanten handelt, bereits in höchstem Maße erfolgreich gewesen und haben einen neuen Beweis der Brauchbarkeit der Grundlagen, also der Quantentheorie und zugleich der modernen Raumgittertheorie der Kristalle geliefert.

Zusammenstellung der Formeln. Der Übersichtlichkeit halber sind die verschiedenen Formeln für die Atomwärmen hier

Fig. 4.



Verlauf der Atomwärme.

Nach Einstein (1, 1'), nach Nernst-Lindemann (2, 2'), nach Debye (3, 3').

unten zusammengestellt, zugleich mit ihren ungefähren Gültigkeitsgrenzen sowie die Formeln, die zur Berechnung von ν dienen können. Die beigegefügte graphische Darstellung¹⁾, in der als Abszisse der Wert $\frac{T}{\beta\nu}$ oder $\frac{T}{\Theta}$, als Ordinate die Atomwärme eingezeichnet ist, läßt deutlich den Unterschied erkennen, der zwischen den Formeln von Einstein (Kurve 1, und in zehnfach vergrößertem Maßstab, um den Verlauf in der Nähe des Nullpunktes besser erkennen zu können, Kurve 1'), von Nernst-

¹⁾ Entnommen aus P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

Lindemann (Kurve 2 bzw. 2') und von Debye (Kurve 3 bzw. 3') besteht (Fig. 4).

In der Praxis wird zweckmäßig im Gebiet der tiefsten Temperaturen die Debyesche T^3 -Formel (oder die Formel von Nernst) Anwendung finden; sie gilt angenähert für die meisten überhaupt untersuchten Körper. Für höhere Temperaturen wird man in der Regel mit der bequemen Einsteinschen Formel (bei geeigneter Wahl von ν aus den Beobachtungen der Atomwärme), oder der Nernst-Lindemannschen Erweiterung auskommen. Zur Berechnung der Funktionen bediene man sich der bequemen Tabellen von Pollitzer (Nernstsches Wärmethorem, 1912) und von Nernst (Grundlagen, 1918). Bei höheren Genauigkeitsansprüchen wird man, besonders im Gebiet nicht zu tiefer Temperaturen, zur Darstellung der Atomwärmen von ein-, zwei- und mehratomigen Kristallen die Formeln von Born, von Thirring und von Försterling heranziehen müssen.

Die Formeln für den Energieinhalt U des Grammküls und für die mittlere Atomwärme $C_v = \frac{1}{n_0} \frac{dU}{dT}$ (n_0 Atomzahl im Molekül) sind nach dem Gesagten unmittelbar verständlich; in den Formeln für die Schwingungszahl ν bedeutet: a Raumgitterkonstante, A Atomgewicht, $M_1 M_2$ Molekulargewichte, T_s absolute Schmelztemperatur, V_A Atomvolumen, α Volumenausdehnungskoeffizient, κ Kompressibilität, ρ Dichte, σ Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation.

1. Einstein (1907):

$$U = 3R \sum_i \frac{\beta \nu_i}{e^{\frac{\beta \nu_i}{T}} - 1}; \quad \beta = \frac{h N_0}{R} = \frac{h}{k}; \quad \beta \nu = \Theta;$$

zu summieren über alle Gattungen von schwingenden Elementargebilden mit der Schwingungszahl ν_i ,

$$U = 3R \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}; \quad C_v = 3R \frac{\frac{\beta \nu}{T} \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2};$$

für einatomige Körper, fällt bei tiefen Temperaturen zu schnell gegen Null ab.

2. Nernst-Lindemann (1911):

$$U = \frac{3R}{2} \left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1} \right);$$

stimmt mit der Formel von Debye für Werte von $\frac{\beta\nu}{T} < 4$ nahe überein, fällt bei niedrigen Temperaturen zu schnell gegen Null ab.

3. Nernst (1913):

$$U = 3R \sum_n \frac{\frac{\beta\nu}{\sqrt{n}}}{e^{T\sqrt{n}} - 1} \left(1 - e^{-\frac{\beta\nu}{T\sqrt{n-1}}} \right) \frac{1}{n^{2,5}};$$

für reguläre einatomige Kristalle; zeigt annähernd den gleichen Verlauf wie die Formel von Debye, wenn in letzterer für ν ein 10 Proz. größerer Wert benutzt wird als in dieser. Der Exponent 2,5 ist so gewählt worden, daß bei tiefen Temperaturen der gleiche Abfall vorhanden, wie die Formel von Debye ihn fordert.

4. Debye (1912):

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\beta\nu} \right)^3 \int_0^{\frac{\beta\nu}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad C_v = 9R \left\{ 4 \left(\frac{T}{\beta\nu} \right)^3 \int_0^{\frac{\beta\nu}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\beta\nu}{T} \frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \right\};$$

für isotrope einatomige Körper abgeleitet; $\beta\nu = \Theta$ nennt Debye „charakteristische Temperatur“; stellt die Beobachtungen im ganzen Verlauf recht gut dar; besonders gut bei vielen regulären Kristallen; ergibt für tiefe Temperaturen Proportionalität von U mit T^4 , gültig für alle Körper; und als Wert der Atomwärme:

$$C_v = 3R \cdot 77,938 \left(\frac{T}{\beta\nu} \right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\beta\nu} \right)^3,$$

gültig für alle Körper mit dem Debyeschen Wert von ν (s. unten) für Werte von $\frac{T}{\beta\nu} < 0,08$.

5. Born und von Kármán (1912):

$$U = N_0 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \sum_i^3 \iiint f(\nu_i) d\varphi d\psi d\chi.$$

$f(\nu)$ ist die Plancksche Energiefunktion; zwischen ν , φ , ψ , χ besteht die Gleichung der Dispersion vom dritten Grade in ν^3 ; ν_1 , ν_2 , ν_3 sind die drei positiven Wurzeln dieser Gleichung; die

Bedeutung von φ , ψ , χ siehe oben Gleichung (21). Die Formel ist für einatomige Kristalle abgeleitet und gilt nach Thirring und Goldhammer ganz allgemein für beliebige Kristalle, vgl. aber Nr. 7. Daraus für reguläre einatomige Kristalle:

$$U = N_0 a^3 h \int \int \sum_1^3 \frac{c_i \lambda^{-3}}{h c_i} \frac{d}{e^{kT\lambda} - 1} d \frac{1}{\lambda} d w;$$

die Integrale zu nehmen über alle Wellenlängen λ mit den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten c_1, c_2, c_3 der drei Arten von Schwingungen in jeder Richtung des Raumgitters des regulären Kristalls, und über die Winkelelemente $d w$ der Einheitskugel; a Gitterkonstante = Abstand der Gitterpunkte; die Formel führt bei tiefen Temperaturen auf das Gesetz von Debye, nämlich zu der Atomwärme:

$$C_v = 2,74 \cdot 10^{10} \frac{m}{\rho} \left(\frac{T}{c_m} \right)^3;$$

m Atomgewicht, ρ Dichte, c_m mittlere Schallgeschwindigkeit, gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{1}{3} \int \sum_1^3 \frac{1}{c_i^3} d w = \frac{4 \pi}{c_m^3}.$$

Im isotropen Medium (Debye) gilt:

$$\frac{3}{c_m^3} = \frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3},$$

wenn c_e und c_t die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ist.

6. Thirring (1913):

$$C_v = 3 R \left\{ 1 - \frac{B_2}{2!} J_1 \left(\frac{\beta}{T} \right)^2 + \frac{B_4}{4!} J_2 \left(\frac{\beta}{T} \right)^4 - \dots \right\};$$

B_i sind die Bernoullischen Zahlen, $J_1 \cdot J_2 \dots$ aus den Elastizitätskonstanten berechenbare Koeffizienten¹⁾; die Formel ist aus der allgemeinen Gleichung von Born und v. Kármán für die Energie eines kristallinen Mediums abgeleitet, gilt der Ableitung entsprechend für nicht ganz niedrige Temperaturen, für die die Reihe stark konvergiert; stimmt annähernd überein mit der Entwicklung der Formel von Debye:

$$C_v = 3 R \left\{ 1 - \frac{\nu^2}{20} \left(\frac{\beta}{T} \right)^2 + \frac{\nu^4}{560} \left(\frac{\beta}{T} \right)^4 - \frac{\nu^6}{18144} \left(\frac{\beta}{T} \right)^6 + \dots \right\}.$$

¹⁾ H. Thirring, Phys. ZS. 14, 867 (1913); 15, 127 u. 180 (1914).

7. Born (1915):

$$U = \frac{N_0}{(2\pi)^3} \sum_1^{3s} \iiint_0^{2\pi} f(\nu_i) d\varphi d\psi d\chi;$$

$f(\nu)$ die Plancksche Energiefunktion; zwischen ν, φ, ψ, χ besteht für jede der s Basisgruppen eine Gleichung dritten Grades in ν^2 , die Dispersionsgleichung. Die Summe ist zu nehmen über alle $3s$ positiven Wurzeln ν_i dieser Gleichungen. Die Formel gilt für alle Kristalle. In Annäherung gilt:

$$U = RT \left\{ \sum_1^3 3 \left(\frac{T}{\beta \nu} \right)^3 \int_0^{\frac{\beta \nu}{T}} x^3 dx + \sum_4^{3p} \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} \right\};$$

ν_1, ν_2, ν_3 aus mittleren Schallgeschwindigkeiten nach der Formel $\nu_i = \bar{c}_i \sqrt[3]{\frac{3 N_0}{4 \pi V}}$ zu berechnen, p die Zahl der Atombasisgruppen des Kristalls, $\nu_4 \dots \nu_{3p}$ die Eigenschwingungszahlen, die für die ultrarote Dispersion des Kristalls, z. B. in der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsgleichung maßgebend sind.

Formeln für die Schwingungszahl ν^1 :

1. $\nu = 2,56 \cdot 10^7 (M_1 M_2)^{1/6} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{2/3} \varrho^{-1/6} \kappa^{-1/2}$ [Madelung²) 1910].
2. $\nu = 3,6 \cdot 10^7 A^{-1/3} \varrho^{-1/6} \kappa^{-1/2}$ (Einstein, 1911).
3. $\nu = 3,1 \cdot 10^{12} A^{-1/2} V_A^{-1/3} T_s^{1/2}$ (Lindemann, 1911).
4. $\nu = 1,68 \cdot 10^{11} C_v^{1/2} \alpha^{-1/2} V_A^{-1/3}$ (Grüneisen, 1912).
5. $\nu = 7,4 \cdot 10^7 A^{-1/3} \varrho^{-1/6} \kappa^{-1/2} f(\sigma)^{-1/3}$ (Debye, 1912).

$$f(\sigma) = 2 \left(\frac{2}{3} \frac{1 + \sigma}{1 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)} \right)^{3/2}.$$

Zwei Beispiele guter Übereinstimmung der Formeln von Debye und von Nernst-Lindemann mit der Erfahrung seien endlich hier noch mitgeteilt. Wir wollen die Beobachtungen von Eucken und Schwerts³) am Flußpat mit der Debyeschen

¹) Vgl. die Zusammenstellung von Blom, Ann. d. Phys. **42**, 1397 (1913). — Die Schwingungszahlen der nach dem Atomgewicht geordneten chemischen Elemente zeigen die Periodizität des Mendelejeffschen Systems, worauf W. Biltz hingewiesen hat. ZS. f. Elektrochem. **17**, 670 (1911).

²) Diente E. Madelung zur Berechnung der Frequenz der ultraroten Eigenschwingungen. Phys. ZS. **11**, 898 (1910).

³) A. Eucken u. F. Schwerts, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 578 (1913).

Formel vergleichen, indem wir für $\beta\nu$ wählen 474, um zu zeigen, daß die Debyesche Formel auch auf reguläre mehratomige Verbindungen zuweilen mit bestem Erfolg angewendet werden kann; die Tabelle 1 ist der Arbeit der genannten Forscher entnommen; es sind in ihr neben den absoluten Temperaturen die aus den Beobachtungen erhaltenen Molekularwärmen bei konstantem Volumen und die nach Debye berechneten zusammengestellt. Dem Wert 474 für $\beta\nu$ entspricht die Wellenlänge $30,8\mu$, während aus optischen Untersuchungen die Eigenschwingungen mit einer Wellenlänge von 24μ und von $31,6\mu$ sich ergaben.

Als zweites Beispiel seien die Beobachtungen am Diamant, der für die ganze Theorie von historischer Bedeutung geworden ist, mit der in diesem Fall völlig ausreichenden Formel von Nernst und Lindemann verglichen. Der Diamant hat noch insofern ein besonderes Interesse, als bei ihm schon lange vor Erreichung des absoluten Nullpunktes die Atomwärme, also auch der Energieinhalt verschwindend klein wird. Die Tabelle ist aus dem Bericht von Nernst auf dem Solvay-Kongreß 1911 übernommen; die Berechnung der Atomwärme wurde mit $\beta\nu = 1940$ ausgeführt.

Tabelle 1. Molekularwärme von Flußspat.

$$\beta\nu = 474.$$

Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)	Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)
17,5 ⁰	0,0670	0,0700	52,6 ⁰	1,824	1,902
19,9	0,1028	0,1033	55,1	2,039	2,136
21,5	0,1316	0,1302	57,4	2,253	2,334
23,5	0,1680	0,1710	59,6	2,468	2,526
25,6	0,2180	0,2200	66,5	3,306	3,276
27,6	0,276	0,277	67,9	3,465	3,465
29,2	0,331	0,325	69,7	3,595	3,660
34,0	0,536	0,515	81,6	5,044	5,080
36,8	0,663	0,652	82,2	5,082	5,160
37,5	0,713	0,690	82,7	5,172	5,220
39,8	0,836	0,825	83,9	5,261	5,370
42,0	0,987	0,957	86,0	5,537	5,620
45,2	1,222	1,167	236,5	14,60	14,74
47,9	1,390	1,407	328,0	16,16	16,12
50,3	1,594	1,668			

Tabelle 2. Atomwärme des Diamanten.

 $\beta\nu = 1940.$

Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)	Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)
30 ⁰	0,00	0,000	243 ⁰	0,95	0,97
42	0,00	0,000	262	1,14	1,16
68	0,03	0,006	284	1,35	1,37
92	0,03	0,009	306	1,58	1,59
205	0,62	0,62	331	1,83	1,82
209	0,66	0,65	358	2,11	2,07
220	0,72	0,74	413	2,64	2,53
222	0,76	0,78	1169	5,23	5,19
232	0,86	0,87			

Drittes Kapitel.

Die Zustandsgleichung des festen Körpers.

P. Debye¹⁾ hat die Wärmevergänge im festen Körper nach Ausarbeitung seiner Theorie der spezifischen Wärme in sehr umfassender Weise weiter verfolgt. Er stellte sich die Aufgabe, auf Grund der Anschauungen, die zum Verständnis der spezifischen Wärme geführt hatten, eine Gleichung abzuleiten, durch die die Zustandsänderungen des festen Körpers vollständig bestimmt sind. Wir wollen uns jetzt mit dieser neuen, sehr wichtigen Anwendung der Quantentheorie, die übrigens auch von anderer Seite in Angriff genommen wurde, beschäftigen.

Thermodynamisches Potential. Es wird als eine äußerst kühne Forderung erscheinen, durch eine Gleichung über alle möglichen Zustände und Zustandsänderungen eines festen Körpers Rechenschaft geben zu sollen. Es muß doch z. B. aus der betreffenden Gleichung abgelesen werden können, wie sich ein fester Körper verändert, wenn wir den auf ihm lastenden Druck ändern, oder auch, wie sich das Volumen des Körpers verändert infolge

¹⁾ P. Debye, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen. (Teubner 1914.)

von Temperaturänderungen bei konstant gehaltenem äußeren Druck usw. Die Thermodynamik hat glücklicherweise einen Weg, auf dem wir zu einer solchen Gleichung gelangen können, vorgezeichnet.

Nehmen wir einmal an, wir könnten den Zustand des festen Körpers durch seine Temperatur T und eine große Anzahl anderer Zustandsgrößen (Zustandsvariable oder Koordinaten) $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ bestimmen und wir wüßten, um wieviel sich die Variablen in dem Zeitelement dt verändern, wenn irgendwelche Kräfte (Druckkräfte, elektrische, magnetische Kräfte, innere Kräfte usw.) auf den Körper wirken. Dann würden wir angeben können, wie sich der Zustand des Körpers unter dem Einfluß der Kräfte ändert. Es ist sehr wohl möglich, daß manche Kräfte auf Änderung von mehreren der $\alpha_1 \dots \alpha_n$ hinwirken; es ist aber auch denkbar, daß die $\alpha_1 \dots \alpha_n$ so gewählt sind, daß von den bekannten Kräften, die den Zustand des Körpers beeinflussen, eine jede nur eine der Koordinaten zu verändern strebt, während die übrigen nicht berührt werden. Wir wollen für diesen Fall die Koordinaten mit $x_1 \dots x_n$ bezeichnen und die Kraft, die auf die Koordinate x_i und nur auf diese in Richtung ihrer Vergrößerung wirkt, X_i nennen. In der kleinen Zeit dt werde durch die Kraft X_i die Koordinate x_i um dx_i vergrößert, also die Arbeit $X_i dx_i$ geleistet. Die Summe aller möglichen Arbeiten, vermehrt um die Änderung der inneren Energie U des Körpers bei dem Übergang von einem Zustand in den anderen, wird nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gleich sein müssen der Änderung der Entropie S des Körpers, multipliziert mit der Temperatur. Es wird also folgende Gleichung gelten:

$$dU = TdS - \sum_i X_i dx_i \dots \dots \dots (29)$$

Wir können statt dessen auch schreiben:

$$d(U - TS) = -SdT - \sum_i X_i dx_i \dots \dots \dots (29')$$

und wollen einmal annehmen, es sei uns auf irgendwelche Weise gelungen, die Größe:

$$U - TS = H \dots \dots \dots (30)$$

als Funktion der Temperatur und der Variablen $x_1 \dots x_n$ zu finden. Dann können wir offenbar auf rein mathematischem Wege (durch partielle Differentiation nach den Variablen) die Kraft X_i und die Größe S , die im Körper die Veränderungen dx_i

und dT hervorrufen, als Funktionen der Variablen $(T, x_1 \dots x_n)$ gewinnen. Denn nach (29') ist:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial H}{\partial x_i} = -X_i \dots \dots \dots (31)$$

(bei der Differentiation müssen immer die anderen Variablen als konstante Parameter behandelt werden). Aus diesen Gleichungen können wir ablesen, wie die Kräfte beschaffen sein müssen, um eine bestimmte Änderung des Körpers zu verursachen, ferner, welche Änderungen durch Kräfte, die auf die Variablen wirken, im Körper hervorgerufen werden. Mit der Angabe der Funktion H aller denkbaren Variablen wären daher die Zustandsänderungen, die an Körpern auftreten können, völlig bestimmt.

Man nennt H ein thermodynamisches Potential; es gibt mehrere derartige interessante „thermodynamische Potentiale“, die alle zur Ableitung der möglichen Zustandsänderungen des Körpers führen. Zum Unterschied bezeichnet man H nach Helmholtz auch als die freie Energie¹⁾.

Die Aufgabe, die sich Debye stellte, mußte also die sein, eines der thermodynamischen Potentiale des festen Körpers aufzusuchen und dabei von der Vorstellung auszugehen, daß der feste Körper von elastischen Schwingungen durchzogen sei, deren Energie durch das Plancksche Gesetz bestimmt wird; er wählte die freie Energie H .

Statistische Betrachtungen lehren, daß und wie man die freie Energie eines Körpers als Funktion der unabhängigen Zustandsvariablen finden kann, sobald man die Energie U des Körpers als Funktion der seinen Zustand bestimmenden Koordinaten x_i und der sogenannten Impulskoordinaten²⁾ ξ_i kennt. Der klareren Vorstellung halber sei die formal einfache Vorschrift hier angegeben. Man bilde:

$$Z = \int e^{-\frac{U}{kT}} dx_1 \dots dx_n d\xi_1 \dots d\xi_n, \dots \dots (32)$$

¹⁾ H wird auch isothermes thermodynamisches Potential genannt, weil bei Berechnung der Kräfte X_i durch Differentiation die Temperatur konstant zu halten ist, im Gegensatz zu der Funktion U , die nach Gleichung (14) die Kräfte liefert, wenn bei der Differentiation die Entropie S konstant gehalten wird. U ist deshalb auch das adiabatische (isentropische) thermodynamische Potential genannt worden (Gibbs).

²⁾ Oder Bewegungsgröße (= Masse . Geschwindigkeit) seiner einzelnen Teile.

worin das Integral über alle möglichen Werte der x_i und ξ_i zu erstrecken ist und U die Summe der potentiellen und der kinetischen Energie des Körpers bedeutet. Die freie Energie H ist dann zu berechnen aus:

$$H = -kT \log Z (33)$$

Somit handelt es sich nur um das Aufsuchen der Energie des festen Körpers.

Nun war ja in den beiden vorigen Abschnitten eigentlich von nichts anderem die Rede als von der Energie des festen Körpers, und es möchte da auf den ersten Blick scheinen, als sei die Aufgabe sehr leicht und schnell erledigt. Das ist aber doch nicht der Fall, weil die Änderungen des Körpers in den vorigen Abschnitten der Bedingung unterworfen waren, daß sein Volumen ungeändert bleiben solle. Energieänderungen, die durch die Volumenänderungen bedingt werden, können dort gar nicht auftreten, und so kommt auch der Betrag, der mit der Ausdehnung der Körper zusammenhängt, in den dortigen Ausdrücken gar nicht vor. Wollen wir also auch die bei Änderung des Volumens auftretenden Kräfte und die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur aus der freien Energie ablesen können, so müssen wir durch Einbeziehen dieses Betrages die Energie modifizieren. Dies erfordert von neuem ein näheres Eingehen auf den Aufbau des Körpers aus seinen Elementen, den Atomen.

Abweichungen vom Hookeschen Gesetz. Bisher hatten wir mit Bezug auf die Forderung, daß das Volumen des Körpers bei allen Temperaturen dasselbe sei, angenommen, daß die Ruhelage der schwingenden Moleküle und Atome immer erhalten bleibe, auch wenn die Amplituden der Schwingungen größere und größere Werte annehmen. Jetzt müssen wir, um uns von der Ausdehnung des Körpers bei Temperaturerhöhung Rechenschaft zu geben, annehmen, daß infolge der Temperaturänderungen Verlagerungen der Gleichgewichtslagen eintreten. Das muß natürlich durch den inneren Mechanismus geschehen, d. h. durch dieselben Kräfte zwischen den Atomen, die sie in der Ruhelage zu halten suchen und die Schwingungen um diese Ruhelagen veranlassen. Rein elastische Kräfte, deren Größe proportional der Entfernung des Moleküls von der Ruhelage unabhängig vom Vorzeichen ist, können nun bei noch so großen Ausschwingungen nicht zu einer Änderung der Ruhelage führen.

Vielmehr müssen wir, wie Debye nachweist, annehmen, daß die rücktreibenden Kräfte kleiner sind, wenn sich die Atome in der einen Richtung bewegen, als in der entgegengesetzten. Es kann sich hierbei natürlich nicht um absolute Richtungen im Raume handeln, sondern nur um die Richtung eines Atoms auf ein anderes zu, oder von ihm fort. Denn ein Atom wird ja nur infolge der Kraftwirkung der umliegenden Atome in seiner Ruhelage gehalten. Zwischen den Atomen wird also eine Kraft wirksam sein, die sich stärker einer Annäherung als einer Entfernung der Atome widersetzt. Mit anderen Worten: ein fester Körper sträubt sich mehr gegen eine Kompression als gegen eine Dilatation. Auf den ersten Augenblick scheint diese Annahme im Widerspruch mit der Erfahrung zu stehen. Denn das bekannte Hookesche Gesetz sagt aus, daß der absolute Betrag der relativen Deformation proportional der sie hervorruhenden Kraft und unabhängig vom Zeichenwechsel der deformierenden Kraft sei. Und dieses Hookesche Gesetz, von dem bei der Bestimmung der elastischen Eigenschaften eines Körpers so häufig Gebrauch gemacht wird, hat bisher in gewissen Grenzen experimentell immer gut bestätigt werden können. Bei stärkeren relativen Deformationen hat man jedoch in der Tat Abweichungen beobachten können, und zwar stets in dem Sinn, wie es die eben angestellte Überlegung über die Möglichkeit der Ausdehnung fordert. Es nimmt bei Substanzen mit positiver thermischer Ausdehnung die Kompressibilität mit wachsendem Druck stets ab. Debye nennt auf Grund dieser Vorstellungen die thermische Ausdehnung eines Körpers einen direkten Beweis für die Abweichungen vom Hookeschen Gesetz. Unmittelbar ergibt sich übrigens aus diesen Betrachtungen der Schluß, der mehrfach experimentell bestätigt werden konnte, daß bei sehr tiefen Temperaturen von den Abweichungen vom Hookeschen Gesetz wenig zu merken und die Ausdehnung klein sein muß, da die Elongationen bei den Atomschwingungen sehr klein sind gegen die Entfernungen der Atome voneinander.

Behandlung unsymmetrischer Schwingungen. Die Abhängigkeit der Größe der Deformation von ihrem Vorzeichen ist nun weiter Veranlassung dazu, daß die Schwingungen unsymmetrisch werden. Und auf diese unsymmetrischen Schwingungen werden wir nicht mehr die Formeln für die Energie-

verteilung anwenden können, die Planck für die symmetrischen Oszillatorschwingungen abgeleitet hat. Es hat also den Anschein, als ob die Idealisierung, die in der bisherigen Voraussetzung der Konstanz des Volumens liegt, zu einer fehlerhaften Energieberechnung führen müßte, daher äußerst verhängnisvoll wäre. Das ist nun glücklicherweise nicht der Fall. Debye hat gezeigt, daß man in guter Annäherung doch von den Planckschen Formeln für symmetrische Schwingungen im Falle des ausdehnungsfähigen Körpers mit unsymmetrischen Schwingungen seiner Atome Gebrauch machen darf. Man muß nur, statt mit unsymmetrischen Schwingungen zu rechnen, der Betrachtung eine neue symmetrische Gleichgewichtslage zugrunde legen, die von der ursprünglichen bei der absoluten Temperatur 0° um einen mittleren Betrag abweicht. Dieser Betrag hängt ab von der Temperatur und beeinflußt seinerseits die Schwingungszahl in geringem Grad, so daß die Debyesche Grenzschwingungszahl ν_m zu einer Temperaturfunktion wird. In den Ausdruck der Energie müssen wir also außer den Energiebeträgen, die auf die freien symmetrischen Schwingungen kommen, noch einen Betrag aufnehmen, der die potentielle Energie infolge der Abweichung der neuen Gleichgewichtslage von der ursprünglichen darstellt. Um diesen Betrag zu berechnen, denken wir uns den Körper bei 0° (abs. Skale) durch äußere Kräfte auf dasjenige Volumen gedehnt, das er infolge seines thermischen Ausdehnungsvermögens bei der Temperatur T wirklich einnimmt. Es sei das das Volumen $V_0 + \Delta$, wenn V_0 das Volumen bei 0° ohne Wirkung äußerer Kräfte bedeutet. Ist κ_0 die Kompressibilität, d. i. das Verhältnis der relativen Dichtezunahme zur Druckzunahme, bei 0° , so wird die potentielle Energie, die infolge der Volumvergrößerung Δ , also der relativen Dichteabnahme Δ/V durch die Kraft P im Körper aufgespeichert wird, gleich sein

$$\int_0^\Delta P d\Delta = \frac{\Delta^2}{2\kappa_0 V_0} \quad \left(\text{denn } \kappa_0 = \frac{\Delta}{V_0 P}\right).$$

Indem Debye diesen Betrag in dem Ausdruck für die Energie des Körpers berücksichtigt und von den beiden Beziehungen (32) und (33) Gebrauch macht, erhält er für die freie Energie des Körpers den Wert:

$$H = \frac{\Delta^2}{2 \kappa_0 V_0} + 9 N_0 k T \left(\frac{T}{\Theta_1} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_1}{T}} x^2 \log(1 - e^{-x}) dx \dots \quad (34)$$

Hierin ist $\Theta_1 = \beta \nu_1$, und ν_1 bedeutet die für die Temperatur T geltende Grenzschwingungszahl, für die in erster Annäherung geschrieben werden kann:

$$\nu_1 = \nu \left(1 - a \frac{\Delta}{V_0} + \frac{b}{2} \frac{\Delta^2}{V_2} \right) \dots \dots \dots \quad (35)$$

Durch diese Gleichung ist ν_1 auf die Grenzschwingungszahl ν bei der Temperatur $T = 0$, und die Zahlenfaktoren a und b zurückgeführt.

Wir begehen bei dieser Rechnung insofern einen kleinen Fehler, als wir ein gleichmäßiges elastisches Verhalten des Körpers nach allen Richtungen hin annehmen. Die so gewonnene freie Energie wird uns also nicht völlig richtigen Aufschluß geben können über alle möglichen Zustandsänderungen des festen Körpers. Zur vollständigen Bestimmung des Zustandes des Körpers gehört die Angabe von mehr Variablen als von denen (Volumen und Temperatur), die wir bis jetzt eingeführt haben. Eine weitere Ungenauigkeit im Resultat wird dadurch bedingt, daß in die Formel für H die Grenzschwingungszahl ν_m von Debye an Stelle der drei Grenzschwingungszahlen eingeht, die die Theorie von Born und v. Kármán im Ausdruck der Energie eines einatomigen Körpers fordert. Försterling¹⁾ hat eine Zustandsgleichung auf Grund der Vorstellungen von Born für ein- und mehratomige Kristalle abgeleitet und dadurch diese Lücke ausgefüllt; eine allgemeine Diskussion der Gleichung für mehratomige Kristalle ist freilich in Ermangelung genügender Daten zurzeit noch nicht möglich.

Thermische Ausdehnung fester Körper. Aus dem Ausdruck der freien Energie wollen wir nun einige Beziehungen ableiten, die zwischen den Zustandsvariablen bestehen müssen. Die erste der Gleichungen (31) gibt uns den Ausdruck der Entropie des Körpers, und Gleichung (30) kann uns dann den Wert der Energie liefern. Wie wir erwarten müssen, stimmt dieser Wert in bezug auf seine Temperaturabhängigkeit sehr nahe überein mit dem, den wir in den vorigen Abschnitten als Resultat der Theorie von Debye angeführt haben. (Der Unterschied besteht in der Ab-

¹⁾ K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 549 (1920).

hängigkeit der Schwingungszahl ν von der Temperatur, die nur gering ist.) Es werden daher auch die Formeln der spezifischen Wärmen nach dieser strengeren Theorie nur unwesentlich verändert.

Differenzieren wir die Funktion H nach der Variablen Δ , der zweiten der Gleichungen (31) entsprechend, so erhalten wir den Druck, der die Änderung des Volumens hervorruft, also eine Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur, in welche die Kompressibilität und die Variable Δ selbst eingeht, sozusagen die Zustandsgleichung des festen Körpers im engeren Sinne. Setzen wir den Druck oder also $\frac{\partial H}{\partial \Delta}$ gleich Null, so bleibt eine Gleichung übrig, welche uns die thermische Volumendehnung, d. i. $\frac{\Delta}{V_0}$, als Funktion der Temperatur berechnen läßt. In erster Annäherung findet man bis auf den Faktor $\frac{a\alpha_0}{V_0}$ für $\frac{\Delta}{V_0}$ denselben Ausdruck, der sich für die Energie U ergibt; es wird:

$$\frac{\Delta}{V_0} = \frac{a\alpha_0}{V_0} U. \dots \dots \dots (36)$$

Es muß somit in erster Näherung der Ausdehnungskoeffizient α (d. i. die Änderung der Größe Δ/V_0 mit der Temperatur pro 1°) proportional der spezifischen Wärme sein, oder:

$$\alpha = \frac{d}{dT} \frac{\Delta}{V_0} = \frac{d}{dT} \frac{a\alpha_0}{V_0} U = \frac{a\alpha_0}{V_0} C_v, \dots \dots \dots (37)$$

eine Beziehung, die von Grüneisen¹⁾ schon auf anderem Wege gefunden war. Das ist ein höchst interessantes Ergebnis: Auch der Ausdehnungskoeffizient nimmt bei abnehmender Temperatur angenähert nach den früher für die spezifische Wärme angegebenen Formeln ab, bei sehr tiefen Temperaturen proportional der dritten Potenz der Temperatur. Die genauere Rechnung ergibt für den Ausdehnungskoeffizienten die Form²⁾:

$$\alpha = \frac{d}{dT} \frac{\Delta}{V_0} = \frac{d}{dT} \left\{ \frac{U}{\frac{V_0}{a\alpha_0} - aTC_v + \frac{b}{a}U} \right\}, \dots \dots (38)$$

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 401 (1908).

²⁾ P. Debye, Wolfskehl-Vortrag. — E. Grüneisen, l. c. und Ann. d. Phys. **55**, 371 (1918) und **58**, 753 (1919).

eine Beziehung, die von der Erfahrung immer dann sehr gut bestätigt wird¹⁾, wenn die spezifische Wärme — der Debyeschen Theorie entsprechend — mit Benutzung einer einzigen Grenzfrequenz sich befriedigend darstellen läßt (was, wie wir wissen, zuweilen sogar bei mehratomigen Körpern gelingt, vgl. Tabelle 1, S. 47, für die Molekularwärme von Flußspat). Die Bornsche Theorie, die mit einer einzigen Grenzfrequenz nicht auskommt, führt auf ein etwas komplizierteres Resultat. K. Försterling²⁾ hat es in der genannten Untersuchung abgeleitet und gezeigt, daß auch in diesem Fall die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der der spezifischen Wärme parallel geht. Die Glieder der die spezifischen Wärmen darstellenden Summe treten in dem Ausdruck des Ausdehnungskoeffizienten ebenfalls als Glieder einer Summe auf, sind aber mit Faktoren multipliziert, die nicht einander gleich sind. Bei tiefen Temperaturen tritt in Übereinstimmung mit Debye und Grüneisen das T^3 -Gesetz in Kraft und das gilt auch in dem allgemeinen Fall mehratomiger Kristalle. Als Beispiel guter Bestätigung der Formel durch die Erfahrung sei die Tabelle 3 nach Grüneisen mitgeteilt. In ihr sind der lineare Ausdehnungskoeffizient des Flußspats, wie er sich aus der Formel (38) ergibt, wenn die aus der Atomwärme folgende Grenzfrequenz benutzt wird, und der von Valentiner und Wallot³⁾ beobachtete Ausdehnungskoeffizient nebeneinander eingetragen.

Tabelle 3. Ausdehnungskoeffizient von Flußspat.

 $(\beta\nu = 474.)$

T	ber. 10^6	beob. 10^6	T	ber. 10^6	beob. 10^6
94,4	7,10	7,17	209,8	15,93	16,04
124,9	10,42	10,26	231,4	16,80	16,78
157,3	13,09	13,02	255,6	17,62	17,58
186,9	14,83	14,65	278,6	18,30	18,53

Debye konnte aus seinen Gleichungen und aus der erweiterten Theorie auch einige Schlüsse auf die Änderung der elastischen

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung von E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **55**, 371 (1918).

²⁾ K. Försterling, l. c.

³⁾ S. Valentiner und J. Wallot, Ann. d. Phys. **46**, 837 (1915).

Konstanten (Kompressibilität, Kirchhoffsche elastische Konstanten) ziehen. Allem Anschein nach kann der Unterschied zwischen der Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt und der bei gewöhnlicher Temperatur nicht groß sein, nicht mehr als einige Prozente des Gesamtbetrages. Auch das konnte durch die Erfahrung bestätigt werden. Es ist das von besonderer Wichtigkeit deswegen, weil diese geringe Temperaturabhängigkeit im Widerspruch steht zu den sogenannten Agglomerationshypothesen, die die Quantentheorie ersetzen sollen. Die Agglomerationshypothesen [in neuerer Zeit von Benedicks¹⁾ wieder aufgenommen] laufen darauf hinaus: es sollen sich infolge der abnehmenden Temperatur mehr und mehr Moleküle zu festen Komplexen zusammenschließen, wodurch die Gesamtzahl der Freiheitsgrade der N Moleküle verringert werde; dem würde eine Abnahme der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur, wie sie beobachtet wurde, entsprechen, und die Ablehnung des statistischen Satzes wäre nicht notwendig. Mit einer solchen Komplexbildung (Agglomeration) ist aber offenbar die nachgewiesene angenäherte Unabhängigkeit der Kompressibilität von der Temperatur unvereinbar.

Veränderlichkeit der Schwingungszahl ν . Es reizt, der Frage nachzugehen: welcher Art sind die Atomkräfte, die für den Wert der Schwingungszahl ν verantwortlich gemacht werden müssen? Darüber kann die Debyesche Theorie selbstverständlich nichts aussagen. Es ist ja gerade der große Vorzug dieser Theorie, daß sie ohne bestimmte Hypothese über die Atomkräfte die freie Energie und die Zustandsgleichung des festen Körpers gewann. Auf diese Frage ist nun Grüneisen²⁾ bereits lange, bevor Debye seine soeben skizzierten Betrachtungen mitteilte, eingegangen, wobei er von einem ganz bestimmten Ansatz für die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte Gebrauch machte. Grüneisen beabsichtigte, die thermischen und elastischen Eigenschaften des einatomigen festen Körpers bis in ihren eigentlichen

¹⁾ C. Benedicks, Ann. d. Phys. **42**, 133 (1913). — Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **13**, 351 (1916).

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**, 257 (1912) (Zusammenfassung seiner zum Teil schon früher veröffentlichten Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente); ferner: E. Grüneisen, Molekulartheorie der festen Körper. Solvay-Kongreß 1913 (Brüssel 1913). — Vgl. auch G. Mie, Ann. d. Phys. **11**, 657 (1903), der eine Theorie einatomiger Körper auf Grund eines dem Ausdruck (39) ähnlichen Ansatzes für die potentielle Energie entwickelte.

Ursprung zu verfolgen, d. h. eine Zustandsgleichung abzuleiten, in der außer Temperatur, Druck und Volumen nur noch charakteristische Größen des Atoms selbst vorkommen. Bei diesen Untersuchungen, die ihn unter anderem auf die Proportionalität zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme führten, gelang es Grüneisen, sowohl die Schwingungszahl ν der Einsteinschen Theorie (bzw. die Grenzschwingungszahl der Debye'schen Theorie) durch Atomkonstanten auszudrücken, als auch über die Veränderlichkeit des ν durch Heranziehung von Erfahrungstatsachen einige Aufschlüsse zu gewinnen. Sehen wir uns im Hinblick auf die Wichtigkeit der Ergebnisse für das ν der Quantentheorie diese Überlegungen etwas näher an.

In ähnlicher Weise wie Debye trennt Grüneisen die Gesamtenergie der Atome in Schwingungsenergie um Schwingungsmittelpunkte, deren Lagen von Zustandsvariablen des Körpers (z. B. Temperatur und Druck) abhängen, und in die potentielle Energie der in den Schwingungsmittelpunkten ruhend gedachten Atome, die dadurch zustande kommt, daß diese Mittelpunkte von der ursprünglichen Ruhelage (bei $T = 0$, $p = 0$) abweichen. Die Größe U_s der Schwingungsenergie wird bei bekanntem ν -Werte der Atome durch die Plancksche Funktion bestimmt. Die potentielle Energie ist eine Funktion des Volumens $= F(V)$. Als solche legt Grüneisen, um in den Atommechanismus tiefer einzudringen, mit gutem Erfolg seinen weiteren Rechnungen den Ansatz zugrunde:

$$F(V) = -\frac{C_1}{V} + \frac{C_2}{V^m} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (39)$$

mit den positiven Konstanten C_1 , C_2 , m . Auf diese Form führte ihn die Vorstellung, daß zwischen den Atomen sowohl eine Anziehungskraft als eine Abstoßungskraft wirksam sein muß, die sich nach Potenzen des reziproken Atomabstandes ändern sollen. An Stelle einer der drei Konstanten können wir das Atomvolumen V_0 einführen (worunter hier das Volumen zu verstehen ist, das die Gesamtheit der Atome beim absoluten Nullpunkt und verschwindendem äußeren Druck annimmt). Die Schwingungszahl läßt sich nun aus der Direktionskraft der Atome berechnen, diese aus dem Ansatz für die potentielle Energie. Grüneisen findet so die Beziehung:

$$\nu^2 = \varepsilon^2 \frac{C_1}{AV^{5/3}} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{m-1},$$

worin z^2 ein von Grüneisen näher angegebener Zahlenfaktor und A das Atomgewicht bedeutet. Sofort kann man aus dieser Gleichung den Schluß ablesen:

Die Volumänderung ruft eine Frequenzänderung hervor, derart, daß die relativen Änderungen einander proportional sind und der Proportionalitätsfaktor allein durch die Konstante m des Kraftgesetzes bestimmt wird.

Man findet nämlich:

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{3m+2}{6} \frac{dV}{V}$$

oder

$$d \log \nu : d \log V = -\frac{3m+2}{6} = -\gamma \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (40)$$

Dieser Schluß bietet nicht nur insofern Interesse, als er eine Angabe über die Abhängigkeit der wichtigen Größe ν vom Volumen enthält, die Beziehung liefert uns auch sofort die Zustandsgleichung des festen Körpers. Wir wollen hier die übrigens leichte Rechnung übergehen, nur angeben, auf welchen Grundlagen sie beruht, und die Zustandsgleichung selbst hinschreiben; unter der einzigen Annahme, daß für die Energie der Schwingungen im festen Körper die Plancksche Energieverteilung gelten muß, und auf Grund der von Debye erwiesenen Möglichkeit der Zerlegung der Atomenergie in potentielle Energie und Energie U_s ungedämpfter (symmetrischer) Schwingungen gilt:

$$\frac{1}{U_s} \left(p + \frac{dF(V)}{dV} \right) V = -d \log \nu : d \log V,$$

und daher infolge der vorigen Gleichung und der Beziehung (39) für $F(V)$ die Zustandsgleichung des festen Körpers:

$$\left(p + \frac{C_1}{V^2} - m \frac{C_2}{V^{m+1}} \right) V = \frac{3m+2}{6} \cdot U_s \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (41)$$

Es ist wichtig, konstatieren zu können, daß für die Materialien, für die wir γ berechnen können, sich Werte von gleicher Größenordnung für γ , also auch für m ergeben. Die Bestimmung von γ ist verhältnismäßig einfach durchführbar. Wie man leicht erkennt, wenn man die Gleichung bei konstant gehaltenem V nach der Temperatur differenziert, ist dazu nur die Kenntnis des Spannungscoeffizienten und der Atomwärme bei konstantem Volumen nötig. Dieses Ergebnis für die Werte von γ spricht dafür, daß

die Atomkräfte bei allen einatomigen Substanzen denselben Charakter haben, und die individuellen Verschiedenheiten in den Werten von C_1 und C_2 ihren Ausdruck finden müssen.

Die angeführten Beziehungen können nun natürlich dazu benutzt werden, eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten für das Verhalten der Schwingungszahl ν bei Änderung der Zustandsgrößen abzuleiten, z. B. über die Abhängigkeit der Schwingungszahl von Druck, Volumen und Temperatur. Wir wollen uns mit diesem Hinweis begnügen, da die Schlußfolgerungen vermutlich doch in der einen oder anderen Richtung modifiziert werden müssen, wenn sich die Annahme des Ausdruckes für $F(V)$ als nicht haltbar erweisen sollte, und das machen die neueren Untersuchungen von Born und von Landé über die Struktur der Kristalle sehr wahrscheinlich. Manche Schlüsse scheinen freilich auf viel allgemeinere Grundlagen gestellt werden zu können, wie schon aus Grüneisens Untersuchungen hervorgeht.

Elektrizitäts- und Wärmeleitung. Bevor wir die Betrachtungen über die kinetische Theorie des festen Körpers beschließen, deren charakteristisches Merkmal die Annahme ist, daß die thermischen, elastischen und optischen Erscheinungen durch die Art der den Körper durchziehenden Wellenzüge bestimmt werden, müssen wir noch einen Blick werfen auf das Gebiet, das sich bisher dieser Behandlungsweise nicht recht zugänglich erwiesen hat. Eines der bestechendsten Ergebnisse der älteren Theorie der Wärmebewegung im festen Körper und der daran anknüpfenden Elektronentheorie war die zwanglose Erklärung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes, demzufolge Elektrizitäts- und Wärmeleitung für alle reinen Metalle im selben Verhältnis zueinander stehen. Es ist bisher trotz eifriger und vielfachen Bemühens nicht gelungen, die Elektrizitäts- und die Wärmeleitung der Metalle ungezwungen aus der Theorie der elastischen Schwingungen, zu der die Quantentheorie beim festen Körper geführt hat, so abzuleiten, daß eine Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt worden wäre¹⁾. Was die Elektrizitätsleitung an-

¹⁾ Vgl. z. B. die Untersuchungen von W. Wien, Berl. Ber. 1913, S. 184; K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **41**, 27 (1913) u. Phys. ZS. **16**, 344 (1915); F. v. Hauer, Ann. d. Phys. **51**, 189 (1916); Th. Wereide, ebenda **55**, 589 (1918).

geht, so konnte Grüneisen¹⁾ empirisch den bemerkenswerten Satz aufstellen: Der spezifische Widerstand bei tiefer Temperatur ist gleich einer universellen (d. h. für alle Stoffe gleichen) Funktion von $\frac{T}{\Theta_r}$ multipliziert mit einer temperaturkonstanten Größe, wobei die Konstante Θ_r an die charakteristische Temperatur Θ der Atomwärme auch der Größe nach erinnert. Danach scheint es wahrscheinlich zu sein, daß auch der elektrische Widerstand durch die elastischen Schwingungen mitbestimmt wird. Wien²⁾ hatte schon vorher eine Theorie aufgestellt, die von der Annahme eines solchen Zusammenhanges ausging und die im großen ganzen durch die experimentellen Daten bestätigt wird. Sowohl die Anzahl der für die Leitfähigkeit verantwortlichen Elektronen, wie ihre Geschwindigkeit soll unabhängig von der Temperatur sein; aber ihre mittlere Weglänge zwischen den Zusammenstößen mit den Atomen soll bei abnehmender Temperatur zunehmen. Als Grund für die Abhängigkeit der Weglänge kann der Umstand gelten, daß die Amplituden der Atomschwingungen mit abnehmender Temperatur nach der Theorie der elastischen Schwingungen kleiner werden, die Elektronen also bequemer zwischen den Atomen hindurchfliegen können. Je größer nun die mittlere Weglänge ist, um so kleiner wird der elektrische Widerstand sein, so daß mit dem Zusammenhang der mittleren Weglänge der Elektronen und der Amplitude der Atome auch die Verbindung zwischen elektrischem Widerstand und Schwingungsenergie hergestellt wäre.

Ebenso wie das Elektrizitätsleitvermögen, hat sich auch das Wärmeleitvermögen der Metalle bisher nicht mit besonderem Erfolg auf Grund der neuen Anschauungen über die Konstitution der Körper behandeln lassen.

Etwas günstiger steht es mit dem Wärmeleitvermögen der Kristalle, mit dem sich Debye³⁾ eingehender beschäftigt hat. Die elastischen Wellen, die als Wärmebewegung den festen Körper durchziehen, transportieren Energie (also Wärme) von einer Stelle des Körpers zur anderen. Nur durch die Absorption der Energie

¹⁾ E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186 (1913). — Ebenda **20**, 36 u. 53 (1918) und Phys. ZS. **19**, 332 (1918).

²⁾ W. Wien, Berl. Ber. 1913, S. 184.

³⁾ P. Debye, Wolfskehl-Vortrag.

der elastischen Schwingungen im Körper läßt sich nun nach Debye erklären, daß die Ausbreitung der Energie im Innern des Körpers nicht mit unendlich großer Geschwindigkeit stattfindet, sondern einen endlichen Wert hat. Ohne auf die Frage näher einzugehen, was die Ursache für diese Absorption sein wird, definiert Debye eine mittlere freie Weglänge der elastischen Wellen als den reziproken Wert der relativen Abnahme der Strahlungsintensität längs eines kleinen Wegelementes. Dieser mittleren freien Weglänge ist das Wärmeleitvermögen im Körper proportional. Da nun in einem Kristall bei wachsender Temperatur infolge der zunehmenden Wärmebewegung mehr und mehr Zerstreuung von Wellenenergie auftreten wird, die Weglänge also abnimmt, so muß das Wärmeleitvermögen ebenfalls abnehmen. Bei sehr tiefen Temperaturen wird es sehr groß sein, da keine nennenswerten Unregelmäßigkeiten, die eine Zerstreuung von Energie veranlassen könnten, im Kristall vorhanden sein werden. Bei einem amorphen Körper, einem zweifellos sehr unregelmäßigen Gebilde, wird man viel eher eine Absorption auch bei tiefen Temperaturen anzunehmen geneigt sein. Debye kommt bei der Durchrechnung und Fortführung der angedeuteten Vorstellungen im großen ganzen zu einer Übereinstimmung mit der Beobachtung¹⁾.

Fünftes Kapitel.

Die Rotationsenergie der Gase.

Wenn, wie wir gesehen haben, auf die schwingungsfähigen Atome und Moleküle des festen Körpers die Energie der Schwingungen in der von der Quantentheorie geforderten Weise verteilt werden muß, so ist es nur eine weitere Konsequenz, eine analoge Verteilung der Energie immer dann vorzunehmen, wenn man es mit schwingungsfähigen Systemen irgendwelcher Art zu tun hat. Die Moleküle eines idealen Gases können nun auch schwingungsähnliche Bewegungen ausführen, auf die wir jetzt die Quantentheorie anwenden wollen.

¹⁾ Vgl. F. A. Giacomini, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 94 (1918).

Die Bewegungen der Moleküle sind in erster Linie translatorischer Art. Infolge der Zusammenstöße ändern die Moleküle sehr häufig die Richtung ihrer Bewegung; diese translatorische Bewegung besteht daher in einem Hin- und Herwandern mit einer mittleren Geschwindigkeit. Neben der translatorischen Bewegung treten Rotationsbewegungen der Moleküle um verschiedene Achsen im Molekül und Schwingungsbewegungen der Atome gegeneinander im Molekül auf. Die Gesamtenergie des Gases zerfällt daher, wenn wir von Kraftwirkungen zwischen den Molekülen absehen, in die drei Teile kinetischer Energie: translatorische, rotatorische Energie der Moleküle, Schwingungsenergie der Atome im Molekül und in die potentielle Energie der Atome im Molekül.

Von der Anwendung der Quantenhypothese auf die Energieverteilung in der translatorischen Bewegung wollen wir zunächst absehen. Es scheint dazu ein unbedingter Zwang noch nicht vorzuliegen. Einmal nämlich stimmen die bisherigen statistischen Betrachtungen bei einatomigen Gasen auf Grund der rein translatorischen Bewegung ihrer Bestandteile noch am ehesten mit der Erfahrung überein, und ferner scheint es von vornherein nicht notwendig, einen quantenhaften Energieaustausch bei nicht periodischen Vorgängen zu fordern, wenn ein solcher auch bei allen periodischen Vorgängen in gleicher Weise konsequent angenommen werden muß. Im nächsten Kapitel wird kurz auf diese Frage eingegangen werden.

Berechnung der Rotationsenergie nach Nernst. Für die beiden anderen Bewegungsarten ist es nicht schwer, eine der Schwingungszahl ν äquivalente Größe anzugeben, von der die Energiequanten abhängen. Eine Schwierigkeit tritt hier nur dadurch auf, daß sich mehrere Größen darzubieten scheinen und man eine Wahl treffen muß. Bei den Atomschwingungen im Molekül hat vermutlich die Atomschwingungszahl die Rolle von ν zu übernehmen, wie das schon bei der Behandlung des festen Zustandes angenommen wurde. Im Falle der Rotation des Moleküls um eine Achse wollen wir versuchsweise — nach Nernst¹⁾ — die Umdrehungszahl an Stelle der Schwingungszahl ν einführen.

¹⁾ W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. **17**, 265 (1911).

Bei dieser Festsetzung kann man sofort den Wert der Molekularwärme eines komplizierten mehratomigen Moleküls formal hinschreiben, indem man nur annimmt, daß die kinetische Energie bei der Temperatur T eines Gebildes mit der Schwingungszahl ν gleich der Hälfte der Energie ist, die nach Planck dem Oszillator zuzuschreiben wäre, also:

$$\frac{1}{2} h \nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (42)$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ tritt auf, weil die Oszillatorenenergie aus potentieller und kinetischer besteht. Die Gesamtenergie des Moleküls bei der Temperatur T muß danach gleich sein der Summe von:

1. der mittleren translatorischen Energie: $\frac{3}{2} kT$ (s. S. 11);
2. der mittleren Rotationsenergie um drei Rotationsachsen

durch das Molekül mit den Umdrehungszahlen ν_1, ν_2, ν_3 :

$$\frac{k}{2} \sum_{1, 2, 3} \frac{\beta \nu_i}{e^{\frac{\beta \nu_i}{k}} - 1} \left(\beta = \frac{h}{k} \right) \dots \dots \dots (43)$$

3. der mittleren Schwingungsenergie der Atome gegeneinander im Molekül und der gleich großen potentiellen Energie derselben, d. i. wenn ν_{ij} die Schwingungszahl des i ten gegen das j te Atom bedeutet:

$$k \sum \frac{\beta \nu_{ij}}{\nu_{ij} e^{\frac{\beta \nu_{ij}}{k}} - 1} \dots \dots \dots (44)$$

Die Molekularwärme des n -atomigen Moleküls ist daher durch die recht komplizierte Funktion der Temperatur dargestellt, die durch Summation der mit $N_0 = m \cdot N$ multiplizierten Ausdrücke und Differentiation nach der Temperatur T erhalten wird. Dabei ist noch zu bedenken, daß das ν_i der Rotationsbewegung von der Temperatur T abhängen kann, und zwar ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Umdrehungsgeschwindigkeit, also auch ν_i , angenähert proportional ist der Quadratwurzel aus der Temperatur¹⁾. Die Schwingungszahlen ν_{ij} wird man in erster

1) Denn es wird die Rotationsenergie, die durch den Ausdruck $\frac{h\nu}{2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$

gegeben ist, auch gleich $J/2 (2\pi\nu)^2$ sein müssen (vgl. die Anmerkung auf S. 11); nehmen wir an, daß das Trägheitsmoment J eine Konstante ist, so

Annäherung als konstant betrachten dürfen, da die bisherigen Erfahrungen nicht auf eine merkliche Temperaturabhängigkeit der Kräfte zwischen den Atomen im Molekül hinweisen.

Ohne daß wir den komplizierten Ausdruck hier hinschreiben brauchen, können wir uns leicht für die wichtigsten Fälle von dem Einfluß der verschiedenen Glieder Rechenschaft geben und uns ein Bild von der Übereinstimmung mit der Erfahrung machen¹⁾.

a) Einatomiges Gas: Es kommt nur translatorische Energie in Frage; daher hat die Atomwärme bei konstantem Volumen unabhängig von T den Wert $\frac{3}{2}R = 2,978$. In Übereinstimmung hiermit wurde für Argon bei Temperaturen bis 2000° experimentell 2,98 gefunden [Pier²⁾], für Helium noch bei der Temperatur der flüssigen Luft 2,95 [Scheel und Heuse³⁾].

b) Zweiatomiges Gas: a) Starre Moleküle. In diesem Fall treten keine Schwingungen im Molekül auf; von Rotationsbewegungen kommen in Betracht solche um zwei zur Verbindungslinie der Atomzentren senkrechte Achsen mit den Umdrehungszahlen ν_1, ν_2 . Die Rotation um die Verbindungslinie wird außer Betracht gelassen werden können, weil, worauf schon hingewiesen wurde (vgl. die Anmerkung auf S. 11), das Trägheitsmoment um diese Achse sehr klein sein wird, daher die Umdrehungszahl unwahrscheinlich hoch sein müßte, wenn eine merkliche Energie darin aufgespeichert werden soll. Als Molekularwärme erhalten wir in diesem Fall:

$$\frac{3}{2}R + \frac{R}{4} \left\{ \frac{a}{\sqrt{T} \left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} - 1 \right)} + \frac{a^2}{T \left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} - 1 \right)^2} e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} \right\} + \frac{R}{4} \left\{ \frac{b}{\sqrt{T} \left(e^{\frac{b}{\sqrt{T}}} - 1 \right)} + \frac{b^2}{T \left(e^{\frac{b}{\sqrt{T}}} - 1 \right)^2} e^{\frac{b}{\sqrt{T}}} \right\}, \dots \quad (45)$$

ein Ausdruck, den wir durch Differentiation der Energie nach der Temperatur gewinnen, wenn wir darin entsprechend der Annahme auf voriger Seite $\beta \nu_1 = a \sqrt{T}$ und $\beta \nu_2 = b \sqrt{T}$ mit den

finden wir durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke die Abhängigkeit des ν von der Temperatur. Sie geht bei höheren Temperaturen in die Proportionalität zwischen ν^2 und T über.

¹⁾ Vgl. auch N. Bjerrum, ZS. f. Elektrochem. **17**, 731 (1911).

²⁾ M. Pier, ebenda **15**, 536 (1909).

³⁾ K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473 (1913).

Konstanten a und b setzen. Die Klammerausdrücke nähern sich mit wachsenden Temperaturen dem Wert 2, so daß bei hohen Temperaturen als Molwärme $\frac{5}{2}R$ zu erwarten ist, der Wert der früheren statistischen Theorie. Je tiefer dagegen die Temperatur ist, um so mehr verschwindet der Einfluß dieser Glieder, so daß bei ganz niedrigen Temperaturen für die Molwärme der zweiatomigen Gase der Wert $\frac{3}{2}R$ der einatomigen Gase sich ergeben muß. In der Tat fand Eucken¹⁾ für Wasserstoff in der Nähe der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs die Molwärme 2,98, bei der Temperatur des schmelzenden Eises war 4,75, bei 300° C der Wert 5,02 und endlich bei 2000° C der Wert 6,5 gefunden worden; bei etwa 200° wird Wasserstoff den von der früheren Theorie geforderten Wert $\frac{5}{2}R = 4,96$ annehmen. Daß bei höheren Temperaturen dieser Wert überschritten wird, deutet auf Lockerung der beiden Wasserstoffatome im Molekül hin. Ein ähnliches Anwachsen der Molekularwärme ist auch bei Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd u. a. bemerkt worden. Ferner konnten Scheel und Heuse²⁾ die Andeutung einer Abnahme der Molwärme von Stickstoff und Kohlenoxyd bei Temperaturerniedrigung bis zur Temperatur der flüssigen Luft feststellen. Daß von diesen Gasen erst bei noch tieferen Temperaturen eine deutlichere Annäherung an den Zustand der einatomigen Gase erwartet werden kann, ergibt folgende Überlegung³⁾. Die Rotationsenergie ist gleich $\frac{J}{2}(2\pi\nu)^2$; mithin wird, da ν^2 angenähert proportional T (vgl. Anmerkung auf S. 64), der Wert der Rotationsenergie und damit auch der Wert der Rotationswärme (Anteil der Molwärme, der aus der Rotationsbewegung folgt) bestimmt durch den Wert des Produktes $J \cdot T$. Der Abfall der Rotationswärme bei tiefen Temperaturen wird also erst bei um so tieferen Temperaturen bemerkt, je größer J ist. Ohne Zweifel ist aber das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls viel kleiner als das der anderen zweiatomigen Gasmoleküle um analoge Achsen; der Abfall der Molwärme wird mithin am ehesten bei Wasserstoff nachweisbar sein.

β) Unstarre Moleküle. Bei Gasen mit unstarren Molekülen müssen die Glieder, die sich auf die Atomschwingungen beziehen,

¹⁾ A. Eucken, Berl. Ber. 1912, S. 141.

²⁾ K. Scheel u. W. Heuse, a. a. O.

³⁾ A. Eucken, Phys. ZS. 14, 324 (1913).

berücksichtigt werden, und wir werden für die Molekularwärme größere Werte als 4,96 erwarten müssen; nur bei sehr niedrigen Temperaturen werden sie unter diesen Betrag heruntergehen können. Dementsprechend zeigt Chlor bei Zimmertemperatur schon den Wert 5,85, bei 1200° C den Wert 7,0. Im äußersten Fall dürfte der Betrag $\frac{7}{2}R$ nicht überschritten werden, solange die Rotation um die Verbindungslinie der Atomzentren nicht merkliche Energiemengen aufnehmen kann.

c) Dreiatomige Gase: Auch bei diesen wird man zwischen den starren und unstarren Molekülen unterscheiden, und bei ersteren neben den Translationsbewegungen die Rotation um drei Achsen mit drei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, bei den letzteren außerdem noch Atomschwingungen in Rechnung ziehen müssen. Als Beispiel der ersten Gruppe kann Wasserdampf angeführt werden mit einer Molekularwärme 5,93, die bei höheren Temperaturen zu viel höheren Werten ansteigt, ein Zeichen dafür, daß auch dieses Molekül bei höheren Temperaturen unstarr ist. Kohlensäuremoleküle haben wir schon bei Zimmertemperatur als unstarr anzusehen; ihre Molwärme beträgt bei 0° C 6,80.

Mit diesem qualitativ die Theorie bestätigenden Befund darf man sich nun freilich, so befriedigend er erscheint, doch noch nicht zufrieden geben. Erfreulicherweise sind die Euckenschen Beobachtungen an Wasserstoff so zahlreich, daß auch eine quantitative Prüfung möglich wurde, ob der beobachtete Abfall der Molekularwärme durch die Theorie bei geeigneter Wahl der Schwingungszahlen wirklich dargestellt werden kann. Dabei hat sich nun herausgestellt, daß die Theorie diesem quantitativen Vergleich nicht standhält. Eine genaue Übereinstimmung war freilich von vornherein nicht zu erhoffen; denn es bedeutete zweifellos eine Idealisierung der wirklichen Vorgänge, wenn man annahm, alle Wasserstoffmoleküle rotierten mit der gleichen Umdrehungsgeschwindigkeit. In Wirklichkeit wird es zwar im wesentlichen auf die mittlere Geschwindigkeit ankommen; es werden aber auch größere und kleinere Drehgeschwindigkeiten auftreten, und diese können die Art der Temperaturabhängigkeit noch wesentlich komplizieren. Man hätte danach vermuten sollen, daß eine Erweiterung der Formel, ähnlich der durch Nernst und Lindemann für die Atomwärme fester Körper vorgeschlagenen, für die Darstellung von Nutzen sei. Darauf hinzielende Versuche von

Eucken zeigten indessen, daß dadurch wenig oder gar nichts gewonnen wurde¹⁾. Es schienen ihm vielmehr seine Beobachtungen gerade auf eine einzige Rotationsgeschwindigkeit hinzudeuten, die aber bei tiefen Temperaturen weniger stark von der Temperatur abhängt, als wie bereits angenommen werden mußte (vgl. die Anmerkung auf S. 64). Eine geeignete Modifikation fand er dadurch, daß er die Rotationsenergie um das additive Glied $\frac{h\nu}{2}$ vergrößerte, also in Anlehnung an Planck auch eine Nullpunktsenergie der Rotationsbewegung einführte.

Theorie von Einstein und Stern. Einstein und Stern²⁾ sind dadurch zu einer besseren Wiedergabe der Euckenschen Versuche gelangt, daß sie die Abhängigkeit der Schwingungszahl von der Temperatur genauer berücksichtigten, als es Nernst durch den Ansatz: $\nu \sim \sqrt{T}$ getan hatte, der sich aus dem Planckschen Energieansatz (42) nur für kleine $\frac{\nu}{T}$ ergibt. Außerdem fügten sie diesem letzteren wie Eucken eine Nullpunktsenergie $\frac{h\nu}{2}$ zu, benutzten also für die Rotationsenergie pro Freiheitsgrad statt (42) den Ausdruck:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right) \cdot \dots \cdot \dots \quad (46)$$

Durch Gleichsetzen dieses Ausdruckes mit $\frac{J}{2}(2\pi\nu)^2$ fanden sie die Beziehung zwischen T und ν :

$$T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\log \left(\frac{h}{J'\nu - \frac{h}{2}} + 1 \right)}, \quad \text{mit } J' = 4\pi^2 J; \dots \quad (47)$$

und mit Berücksichtigung dieser Gleichung ergab sich durch Differentiation der Energie nach der Temperatur T für die Rotationswärme pro Mol

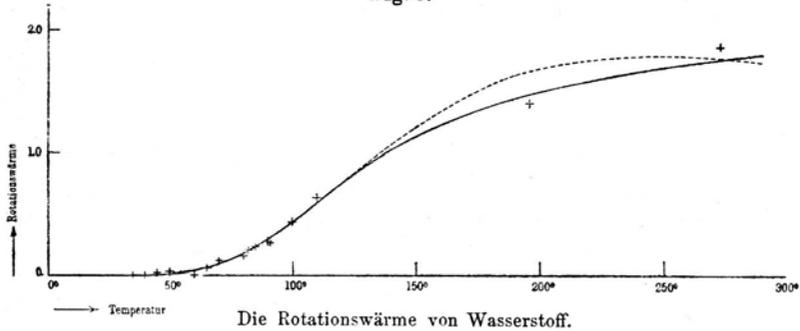
$$C_r = R \frac{2J'\nu^2}{kT \left(1 + \frac{kT}{J'\nu^2 - \frac{h^2}{2J'}} \right)} \cdot \dots \cdot \dots \quad (48)$$

¹⁾ A. Eucken, l. c. und die zusammenfassende Darstellung über diesen Gegenstand in *Jahrb. d. Rad. u. Elektr.* 16, 361 (1920).

²⁾ A. Einstein und O. Stern, *Ann. d. Phys.* 40, 551 (1913).

Die Fig. 5, in der als Abszisse die Temperatur, als Ordinate die Rotationswärme aufgetragen ist, läßt die gute Übereinstimmung zwischen dem durch Gleichung (48) gegebenen Verlauf (ausgezogene Kurve) und Euckens Beobachtungen (durch \times wiedergegeben) erkennen; dabei wurde für J' in (48) der Wert $2,9 \cdot 10^{-40}$ benutzt, also mit dem Trägheitsmoment $J = 0,07 \cdot 10^{-40}$ gerechnet, ein Wert, der dem auf andere Weise gewonnenen nahe liegt. Als Nullpunktsenergie $\frac{h\nu}{2}$ ergibt sich aus der Abhängigkeit der Schwingungszahl ν von T der Wert $\frac{h^2}{4J'}$, oder $\frac{h^2}{16\pi^2J}$. Die Bedeutung der Nullpunktsrotationsenergie ist noch durchaus unklar, wie ja auch schon die Nullpunktsenergie der Planckschen

Fig. 5.



Oszillatoren dem Verständnis große Schwierigkeiten bereitete. Es scheint aber wie dort auch hier nicht möglich zu sein, den Beobachtungen gerecht zu werden, wenn man von einer Nullpunktsenergie absehen will.

Theorie von Bjerrum und Ehrenfest. Auf einem Umweg ist Bjerrum¹⁾ zu einem sehr wertvollen Vorschlag einer Abänderung der Theorie gelangt, dessen Durchführung, wie Ehrenfest²⁾ zeigte, ebenfalls zu einer befriedigenden Darstellung der Beobachtungen von Eucken führt, und dessen Ausgangspunkt nachträglich durch schöne Beobachtungen auf ganz anderem Gebiet sichergestellt werden konnte. Dieser Vorschlag ging dahin: man solle annehmen, daß nicht nur eine, aber auch nicht alle

¹⁾ N. Bjerrum, Nernst-Festschrift, S. 90 (1912). (Halle, Knapp.)

²⁾ P. Ehrenfest, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 451 (1913).

möglichen Rotationsgeschwindigkeiten vorkommen können, sondern gerade die, für welche die Rotationsenergie des Moleküls ein ganzes Vielfaches des halben Energiequantums $h\nu$ von Planck ist, wenn ν die Umdrehungszahl bedeutet. J sei wieder das Trägheitsmoment des Moleküls, $\frac{J}{2}(2\pi\nu)^2$ also seine Rotationsenergie. Dann sind die möglichen Umdrehungszahlen durch die Beziehung bestimmt:

$$\frac{J}{2}(2\pi\nu)^2 = \frac{1}{2}nh\nu, \dots \dots \dots (49)$$

worin für n eine ganze Zahl gesetzt werden muß. Als Rotationsenergie ε_n der zur Zahl n gehörenden Umdrehungszahl $\nu = \frac{n\hbar}{4\pi^2 J}$ ergibt sich danach:

$$\varepsilon_n = \frac{J}{2}(2\pi\nu)^2 = \frac{n^2\hbar^2}{8\pi^2 J} \dots \dots \dots (50)$$

Jetzt trat natürlich die Frage auf, in welcher Weise die Gesamtrotationsenergie E_R auf die möglichen Umdrehungszahlen zu verteilen ist, oder mathematisch formuliert: Wie groß ist die Zahl a_n der Moleküle, die im stationären Zustand eine Rotationsenergie ε_n besitzen, wenn

$$\sum a_n \varepsilon_n = E_R$$

ist? Ehrenfest legte zur Bestimmung der a_n das Maxwell-Plancksche Verteilungsgesetz zugrunde; danach ist in E_R für a_n zu setzen:

$$a_n = N_0 \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_0^n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}},$$

worin N_0 wieder die Zahl der Moleküle im Mol bedeutet. Die Rotationswärme erhalten wir durch Differentiation von E_R nach der Temperatur. Sie wird im Fall eines Rotationskörpers, wenn wir zwei Freiheitsgrade der Rotationsbewegung, also die Rotationen um zwei zur Figurenachse senkrechte Achsen berücksichtigen:

$$C_r = 2R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \log Q(\sigma), \dots \dots \dots (51)$$

worin

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}, \quad \text{oder} \quad n^2 \sigma = \frac{\varepsilon_n}{k T} \cdot \dots \cdot \quad (52)$$

und

$$Q(\sigma) = 1 + e^{-\sigma} + e^{-4\sigma} + e^{-9\sigma} + \dots = \sum_0^{\infty} n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k T}} \cdot \dots \quad (53)$$

bedeutet.

Für das Trägheitsmoment J von Wasserstoff findet Ehrenfest, wenn er die Konstante σT so wählt, daß die Eukenschen Beobachtungen möglichst gut wiedergegeben werden, die Zahl $0,07 \cdot 10^{-40}$.

Verbesserungen von Reiche und Rotszayn. Die Übereinstimmung der Beobachtungen mit dieser Theorie, in der bemerkenswerterweise von der Nullpunktsenergie kein Gebrauch gemacht wurde, ist nicht schlecht, wie die in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnete Kurve erkennen läßt. Auffallend und nicht bestätigt ist aber das Auftreten eines Maximums der Rotationswärme bei etwa 250° abs. Temperatur (Höhe des Maximums ist $0,89 R$) und eines darauf folgenden Minimums (Höhe $0,76 R$); erst dann steigt die Rotationswärme allmählich zum Wert R hinauf. Man entgeht dieser unwahrscheinlichen Eigentümlichkeit, wenn man eine Nullpunktsenergie zuläßt. Analytisch (formal) hängt nämlich, wie Reiche ¹⁾ zeigte, das Auftreten des Maximums und Minimums vor Erreichung des Wertes R damit zusammen, daß die Reihe Q mit dem von σ unabhängigen Gliede 1 beginnt. Dieses Glied kann man unterdrücken, wenn man die Festsetzung trifft, daß der energielose Zustand ($\varepsilon_n = 0$) nicht vorkommen soll. Tut man das, so folgt aber für E_R ein Nullpunktswert. Eine weitere Verbesserung der Theorie erzielte Reiche dadurch, daß er in die Rechnung von vornherein die Annahme zweier Freiheitsgrade der Rotationsbewegung einführte. Das analytische Resultat war, daß die Reihe Q durch folgende ersetzt wurde:

$$Q = \sum_1^{\infty} n e^{-\sigma n^2} \cdot \dots \cdot \quad (53')$$

Zu dem gleichen Ergebnis war bereits Rotszayn ²⁾ ausgehend von der erweiterten Quantentheorie von Planck mit Berück-

¹⁾ F. Reiche, Ann. d. Phys. 58, 657 (1919).

²⁾ S. Rotszayn, Ann. d. Phys. 57, 81 (1918),

sichtigung zweier Freiheitsgrade gekommen und mit Befriedigung kann man feststellen, daß man, je konsequenter und strenger man die Behandlung der von Bjerrum und Ehrenfest begonnenen Theorie durchführt, zu um so besserer Darstellung des experimentellen Materials gelangt.

Optischer Nachweis des Rotationsspektrums. Der Vorschlag von Bjerrum, die Quantenhypothese dadurch einzuführen, daß man den Molekülen die Eigenschaft zuschreiben solle, nur gewisse Rotationsgeschwindigkeiten als stabile Bewegungsart annehmen zu können, führt nun aber noch zur Erklärung von Beobachtungen auf ganz anderem Gebiet und dieser Umstand macht den Vorschlag besonders bedeutungsvoll. Wenn das Molekül selbst oder Teile des Moleküls elektrisch geladen sind, so müssen sich, das war die Überlegung Bjerrums, die Rotationen des Moleküls optisch bemerkbar machen, ähnlich wie die linearen Schwingungen elektrischer Ladungen. Die Moleküle werden eine besonders starke Absorption für die Wellenlänge zeigen, deren Schwingungszahl mit der Rotationszahl zusammenfällt. Man wird also erwarten müssen, daß das Absorptionsspektrum eines Gases mit rotierenden Molekülen eine Reihe diskreter Absorptionslinien zeigen wird. Bei Wasserstoff, dessen Atome anscheinend nicht elektrisch geladen sind, ist dieser Charakter des Absorptionsspektrums nicht nachweisbar. Wohl aber können die zahlreichen Untersuchungen des Absorptionsspektrums von Wasserdampf als ausgezeichnetes Kriterium für die Möglichkeit der Annahme von Bjerrum gelten. In der Tat fügen sich die Beobachtungen der Absorption von Wasserdampf geradezu glänzend in diese Theorie ein. Die auf direktem [von Rubens und seinen Mitarbeitern Aschkinass und Hettner¹⁾] und indirektem Wege [E. v. Bahr und Rubens und Hettner²⁾] gefundenen Absorptionslinien im Ultrarot lassen sich in zwei Gruppen teilen, die durch die Formeln

$$\nu' = A_1 n, \quad \nu'' = A_2 n \dots \dots \dots (54)$$

dargestellt werden können, wenn n der Reihe nach die Werte der ganzen Zahlen 1, 2, ... annimmt und A_1, A_2 Konstanten sind.

¹⁾ H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **64**, 584 (1898); H. Rubens, Berl. Ber. 1913, S. 513; H. Rubens u. G. Hettner, ebenda 1916, S. 167; G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476 (1918).

²⁾ E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 731 (1913); H. Rubens u. G. Hettner, Berl. Ber. 1916, S. 167.

Setzen wir diese Konstanten A_1 und A_2 gleich

$$\frac{h}{(2\pi)^2 J_1} \quad \text{und} \quad \frac{h}{(2\pi)^2 J_2},$$

so haben wir die obige Formel (49). Für die Trägheitsmomente J_1, J_2 der Moleküle findet man $0,95 \cdot 10^{-40}$ und $2,20 \cdot 10^{-40}$. Daß zwei solche Gruppen auftreten, ist durchaus nicht unplausibel; das bedeutet nur, daß das Wasserdampfmolekül in zwei zueinander senkrechten Richtungen sehr verschiedene Ausdehnung und daher in bezug auf Achsen in diesen Richtungen sehr verschiedene Trägheitsmomente besitzt. Sogar das Verhältnis der Trägheitsmomente, wie es hier errechnet worden ist, ist nicht unwahrscheinlich: es wird durch andere Überlegungen bestätigt. Es bedeuten diese Beobachtungen der Absorptionslinien somit einen direkten Nachweis der Existenz der Molekülrotationen, auf die die Theorie der Rotationswärmen geführt hatte. Die gute Übereinstimmung der aus Gleichungen (54) berechneten ν -Werte bei Wasserdampf im Wellenlängenbereich zwischen 9 und 400μ mit den Beobachtungen zeigt die Tabelle 4¹⁾. In Spalte 1 sind die Wellenlängen der direkt beobachteten Absorptionslinien eingetragen, die Werte sind den Arbeiten von Rubens und seinen Mitarbeitern (l. c.) entnommen²⁾. Die Spalte 2 (indirekte Beobachtungen) enthält Werte, die aus den Absorptionsmessungen von E. v. Bahr und Rubens und Hettner in dem Wellenlängengebiet $5,0$ bis $9,0 \mu$ auf Grund folgender Überlegung berechnet sind. Wenn in den Molekülen, die mit den Umlaufszahlen $\nu_1, \nu_2 = 2\nu_1, \nu_3 = 3\nu_1, \dots$ rotieren, die Atome Eigenschwingungen mit der Schwingungszahl ν_0 ausführen, so treten zu beiden Seiten der Absorptionslinie mit der Schwingungszahl ν_0 Nachbarlinien auf mit den Schwingungszahlen

$$N'_\pm = \nu_0 \pm \nu_1, \quad N''_\pm = \nu_0 \pm \nu_2, \dots$$

Sie zeigen, da in unserem Fall ν_2, ν_3, \dots aufeinanderfolgende ganze Vielfache von ν_1 sind, gleiche Schwingungszahldifferenzen. Diese

¹⁾ Entnommen aus der Zusammenstellung von A. Eucken, *Jahrb. d. Rad. u. Elektr.* **16**, 361 (1920).

²⁾ Zu $\lambda = 106 \mu$ bis 44μ s. H. Rubens, *Berl. Ber.* 1913, S. 513. — Zu $\lambda = 33,3 \mu$ bis $23,1 \mu$ s. H. Rubens u. G. Hettner, *Berl. Ber.* 1916, S. 167. — Zu $\lambda < 23,1 \mu$ s. G. Hettner, *Ann. d. Phys.* **55**, 476 (1918).

Tabelle 4.
Rotationspektrum des Wasserdampfes.

λ beobachtet (in μ)		λ berechnet (in μ)				
direkt	in- direkt	nach Gl. (55) mit		nach Gl. (57) mit		
		$J' = 0,95$ $\cdot 10^{-40}$	$J'' = 2,20$ $\cdot 10^{-40}$ und	$J_1 = 0,988$ $\cdot 10^{-40}$,	$J_2 = 3,25$ $\cdot 10^{-40}$,	$J_3 = 2,33$ $\cdot 10^{-40}$
—	392	—	400	—	394	—
—	245	—	200	—	237	283
—	171	173	—	—	169	170
—	126	—	133	121,5	131,5	121,5
106	109	—	100	—	107,5	—
—	91,5	87	—	—	91,0	94,3
79	80	—	80	—	79	77,0
—	69,5	—	—	72,2	69,7	—
66	67	—	66,6	—	—	65,4
—	62,5	—	—	—	62,5	—
58,5	55	57,8	57,2	—	56,5	56,5
50	49	—	50	51,5	51,5	49,9
—	47,5	—	—	—	47,5	—
44	45	43,3	44,5	—	43,8	44,6
—	42	—	—	40,1	40,8	40,3
—	39	—	40,0	—	38,2	—
—	35,7	—	36,5	—	35,9	36,8
33,3	32,8	34,7	33,3	32,8	{ 33,8 32,0	34,0 31,4
30,8	30,7	—	30,7	—	30,4	—
28,8	28,6	28,9	28,5	—	28,8	29,2
26,8	27,0	—	26,7	27,7	{ 27,6 26,3	27,4 —
24,7	{ 25,2 24,3}	24,7	25,0	—	25,2	25,6
23,1	23,3	—	23,5	24,1	{ 24,2 23,2	24,2 23,0
21,6	21,8	21,8	22,2	—	22,4	—
20,5	20,6	—	21,0	21,2	21,6	21,8
19,7	19,9	—	20,0	—	{ 20,8 20,0	20,6 19,7
19,22	19,3	19,27	19,1	19,0	{ 19,40 18,80	18,85
18,37	—	—	18,2	—	18,25	18,10
17,33	—	17,33	17,4	17,2	{ 17,70 17,25	17,30

Fortsetzung der Tabelle 4.

λ beobachtet (in μ)		λ berechnet (in μ)				
direkt	in- direkt	nach Gl. (55) mit		nach Gl. (57) mit		
		$J' = 0,95$ $\cdot 10^{-40}$	$J'' = 2,20$ $\cdot 10^{-40}$	$J_1 = 0,988$ $\cdot 10^{-40}$,	$J_2 = 3,25$ $\cdot 10^{-40}$,	$J_3 = 2,33$ $\cdot 10^{-40}$
16,8	—	—	16,7	—	16,70	16,65
16,0	—	—	16,0	—	16,20	16,00
15,62	—	15,75	15,4	15,65	{ 15,80 } 15,40	15,45
14,98	—	—	14,80	—	15,00	14,90
14,32	—	14,45	14,28	14,45	{ 14,62 } 14,30 13,95	— 14,37 13,90
13,62	—	—	13,78	—	13,62	—
13,34	—	13,33	13,33	13,36	13,30	13,47
—	—	—	—	—	13,00	13,05
12,82	—	—	12,90	—	12,73	12,67
12,42	—	12,38	12,50	12,42	{ 12,48 } 12,20	— 12,30
11,89	—	—	12,12	—	11,95	11,94
11,66	—	11,56	11,75	11,62	11,72	11,62
11,47	—	—	11,43	—	11,50	—
11,24	—	—	11,12	—	11,27	11,30
10,94	—	10,84	—	10,92	11,03	11,00
10,80	—	—	10,80	—	10,88	—
10,66	—	—	10,52	—	10,69	10,72
10,30	—	10,20	10,25	10,30	{ 10,47 } 10,31 10,12	— 10,46 10,20
9,98	—	—	10,0	—	9,95	9,98
9,74	—	9,64	9,76	9,74	{ 9,80 } 9,62	— 9,75
9,50	—	—	9,52	—	9,48	9,53
9,30	—	—	9,30	—	9,31	9,32

Paare von scharfen Absorptionslinien stellten E. v. Bahr und Rubens und Hettner zu beiden Seiten der Absorptionslinie mit der zu ν_0 gehörenden Wellenlänge $\lambda_0 = 6,26 \mu$ fest, bestimmten ihre Wellenlängen und berechneten aus ihren Schwingungszahlen $N'_+, N'_-, N''_+, N''_-, \dots$ durch Subtraktion von ν_0 unmittelbar die Werte ν_1, ν_2, \dots Ihnen entsprechen die Wellenlängen, die in

Spalte 2 der Tabelle eingetragen sind¹⁾. In Spalte 3 und 4 stehen die Werte, die sich aus den Gleichungen

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} v' &= n \frac{h}{(2\pi)^2 J'} \\ v'' &= n \frac{h}{(2\pi)^2 J''} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (55)$$

mit $J' = 0,95 \cdot 10^{-40}$ und $J'' = 2,20 \cdot 10^{-40}$ berechnen lassen, wenn für n die Reihe der ganzen Zahlen von 1 bis 16 eingesetzt wird ($h = 6,5 \cdot 10^{-27}$ ergsek).

Theorie von Schwarzschild. Trotz der wundervollen Übereinstimmung befriedigte indessen die Bjerrumsche Zuordnung der Absorptionslinien zu den quantenhaft hervorgehobenen Molekülrotationen bei näherem Zusehen doch nicht ganz. Infolge der nur kontinuierlich vorstellbaren Absorption von Strahlung durch die rotierenden Moleküle durften, so schloß man, diese eigentlich keine konstanten Rotationsgeschwindigkeiten zeigen und man sah in dem beobachteten und von der Bjerrumschen Zuordnung geforderten Auftreten bestimmter Rotationsgeschwindigkeiten und scharfer Absorptionslinien eine erhebliche Vorstellungsschwierigkeit. Da war es von großer Wichtigkeit, daß Planck²⁾ zeigen konnte, daß solche scharfe Absorptionslinien sich auch bei kontinuierlicher Absorption ausbilden müssen, wenn die Verteilung der Rotationszahlen auf die Moleküle bei gewissen (nämlich den quantenhaft hervorgehobenen) Rotationszahlen starke Änderungen zeigt, zwischen diesen Rotationszahlen aber gleichmäßig verläuft (konstante Verteilungsdichte aufweist). Trotz dieser neuen Stütze der Bjerrumschen Theorie ist man freilich gegenwärtig geneigt, die Theorie doch zugunsten einer neuen fallen zu lassen, die einen anderen Zusammenhang zwischen den Rotationszahlen und den scharfen Absorptionslinien annimmt. Den Anstoß zu dieser Änderung gab Schwarzschild. In einer Arbeit³⁾, in der es sich hauptsächlich um eine Erweiterung der Planckschen Quantentheorie handelte, geht er am Schlusse eines Beispiels auf die von

¹⁾ Zu $\lambda = 392\mu$ bis 39μ s. E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 731 (1913). — Zu $\lambda < 39\mu$ (Mittelwerte aus Beobachtungen von E. v. Bahr, Langley, Rubens u. Hettner) s. H. Rubens u. G. Hettner, Berl. Ber. 1916, S. 167.

²⁾ M. Planck, Ann. d. Phys. **52**, 491 (1917); **53**, 241 (1917).

³⁾ K. Schwarzschild, Berl. Ber. 1916, S. 548.

verschiedenen Gasen unter verschiedenen Erzeugungsbedingungen ausgesandten Bandenspektren ein, für die Deslandres die einfache, allerdings nicht ganz befriedigende Formel angegeben hatte:

$$\nu = a + bm^2, \dots \dots \dots (56)$$

wenn ν die Schwingungszahl der einzelnen Linien der Bande, a und b Konstanten, m die Reihe der ganzen Zahlen bedeutete. In Anlehnung an die Bohrsche Theorie der Linienspektren und mit Benutzung des Ausdrucks (50) für die Rotationsenergie der Moleküle leitet er die Deslandressche Formel in folgender einfacher Weise ab: „Man stelle sich vor,“ schreibt er, „ein Elektronensystem kreise um ein selbstrotierendes Molekül. Die im Molekül vorhandenen Ladungen mögen so verteilt sein, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Rotation des Moleküls und der Bewegungen der Elektronen nicht stattfindet. Ist F_0 die Energie der Bewegung der Elektronen für einen (quantenhaft) ausgezeichneten Zustand (also von irgendwelchen ganzen Zahlen abhängig) und setzt man die Trägheitsmomente des Moleküls alle gleich voraus, so wird die Gesamtenergie des Systems für (quantenhaft) ausgezeichnete Zustände: $F_0 + \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 J}$. Für einen anderen

ausgezeichneten Zustand wird sie: $F_0 + \frac{n'^2 h^2}{8 \pi^2 J}$.“ Nach Bohr¹⁾

sendet ein System bei dem Übergang von einem quantenmäßig ausgezeichneten Zustand zum anderen Strahlung aus mit einer Schwingungszahl ν , die gleich ist der durch h dividierten Differenz

¹⁾ N. Bohr stellte an die Spitze seiner auf die Quantenhypothese aufgebauten Theorie der Serienspektren die Forderungen [Phil. Mag. 26, 1, 476, 857 (1913)]:

1. Die Elektronen laufen um den positiven Kern in quantenmäßig ausgezeichneten Bahnen, nämlich Kreisen, für die die Drehimpulse ein ganzes Vielfaches von $h/2\pi$ betragen.

2. In den ausgezeichneten „stabilen“ Bahnen senden die Elektronen keine Strahlung aus, nur wenn die Elektronen durch irgend eine Veranlassung von einer stabilen Bahn in eine andere übergehen, senden sie Strahlen aus, die homogen sind.

3. Die Schwingungszahl ν dieser beim Übergang von einer stabilen Bahn m zur stabilen Bahn n ausgesandten Strahlung steht mit den Energiewerten ε_m und ε_n des Elektrons in den beiden Bahnen m und n in der Beziehung $h\nu = \varepsilon_m - \varepsilon_n$.

der Energien des Systems in den beiden Zuständen, also im vorliegenden Fall gleich ist:

$$\nu = \frac{F_0 - F'_0}{h} + \frac{h}{8\pi^2 J} (n^2 - n'^2) \dots (56')$$

Das aber ist nichts anderes als die Deslandressche Formel, wenn man alle vorkommenden Größen festhält außer $n' = m$, die man die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen läßt. Diesem Vorschlag entsprechend wollen wir als Schwingungszahl der absorbierten Strahlung nicht die Umdrehungszahl

$$\nu = \frac{hn}{4\pi^2 J}$$

selbst einführen, sondern die Zahl, die sich ergibt, wenn wir die Differenz der Energiewerte des Moleküls in zwei quantenmäßig ausgezeichneten Zuständen gleich dem Planckschen Energieelement $h\nu$ setzen. Diese Zahl gibt uns der Ausdruck (56'), in dem F_0 und F'_0 die innere Energie des Moleküls in den beiden Zuständen bedeutet. Wenn wir als Nebenbedingung fordern, es sollen nur Übergänge von einem Zustand zum nächst benachbarten ausgezeichneten Zustand möglich sein, also fordern: $n' = n \pm 1$, so folgt für die Schwingungszahl der Absorptionslinien der Ausdruck¹⁾:

$$\nu = \frac{F_0 - F'_0}{h} \pm \frac{h}{4\pi^2 J} (n \pm \frac{1}{2}) = \nu_0 \pm \frac{h}{4\pi^2 J} (n \pm \frac{1}{2}) \dots (57)$$

Wenn wir hierin nun außerdem ν_0 festhalten oder gleich Null setzen, wodurch ausgedrückt wäre, daß das Rotationsspektrum entsteht nur dann, wenn die Zustände sich nicht in bezug auf die innere Energie unterscheiden, also allein durch die Umdrehungszahlen, so läßt sich der Wert (57) durch geeignete Wahl von J natürlich genau so gut den beobachteten Schwingungszahlen des Rotationsspektrums anpassen wie der Wert $\frac{nh}{4\pi^2 J}$;

denn auch dieser Wert ergibt eine Reihe äquidistanter Schwingungszahlen. Die besonderen Vorteile dieser Theorie sind die folgenden: Wir erhalten für Wasserdampfmoleküle durch Vergleich der Formel (57) mit den Beobachtungen für die Trägheitsmomente die Werte $J_1 = 3,25 \cdot 10^{-40}$ und $J_2 = 0,988 \cdot 10^{-40}$, die mit dem auf einem anderen Weg errechneten mittleren Trägheitsmoment

¹⁾ A. Eucken, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 361 (1920).

$J = 2,1 \cdot 10^{-40}$ besser übereinstimmen, als die früher erhaltenen Werte $0,95$ und $2,20 \cdot 10^{-40}$. Und weiter liegen nun den Theorien der Emission von Linien- und Bandenspektrum und der Theorie der Absorption die gleichen Annahmen zugrunde, der sogenannte doppelte Quantenansatz von Bohr. Eucken hat mit den Trägheitsmomenten $3,25$ und $0,988 \cdot 10^{-40}$ die Absorptionslinien berechnet und findet die in Tabelle 4, Spalte 5 und 6 eingetragenen Werte. Es ist zu vermuten, daß man beim Wasserdampfmolekül noch das dritte Hauptträgheitsmoment berücksichtigen müssen. Eucken hat daher bei der Berechnung der Absorptionslinien noch ein mittleres Trägheitsmoment $J_s = 2,33 \cdot 10^{-40}$ angenommen, dem die in Spalte 7 der Tabelle aufgeführten Absorptionslinien ihre Entstehung verdanken. Die Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist vorzüglich; daß nicht alle berechneten Linien einzeln beobachtet wurden, ist verständlich, da sie zum Teil sehr nahe zusammenfallen.

Sechstes Kapitel.

Translatorische Energie der Gase. Gasentartung.

Elementargebiete in der kinetischen Theorie der Gase. Zum Schluß wollen wir uns noch der im Anfang des vorigen Kapitels berührten Frage zuwenden, ob es zweckmäßig oder gar notwendig ist, auch auf die translatorische Bewegung der Gasmoleküle die Quantentheorie in irgend einer Weise auszudehnen.

Den Energieaustausch bei der hin und her gehenden Bewegung der Moleküle von vornherein ebenso wie bei der periodischen Bewegung quantenmäßig aufzufassen, dazu liegt zunächst ein direkter Anlaß noch nicht vor¹⁾. Daß aber eine Beziehung

¹⁾ Man wird infolge des Bestrebens, das Naturgeschehen einheitlich darzustellen, doch das Bedürfnis empfinden, auch in der Theorie der translatorischen Bewegung, also der Theorie der einatomigen Gase, sich von jenem unzuverlässigen statistischen Satz der gleichmäßigen Energieverteilung frei zu machen. Das kann man aber nur, wie im ersten Kapitel ausgeführt wurde, wenn man Energiequanten von ganz bestimmter Größe eine wesentliche Rolle bei dem Energieaustausch in nicht periodischer Bewegung zuschreibt.

zwischen der Quantentheorie und der Theorie der einatomigen Gase vorhanden sein muß, das anzunehmen, zwingt uns die Grundlage der ganzen Quantenhypothese. Planck forderte — und das bildete den Ausgangspunkt der Ableitung seines Strahlungsgesetzes —, daß die Entropie eines jeden Systems einen ganz bestimmten Wert haben muß, daß also die in der Thermodynamik bisher unbestimmt gelassene additive Entropiekonstante berechenbar ist. Die Forderung eines bestimmten Entropiewertes fällt aber zusammen mit der eines ganz bestimmten Wahrscheinlichkeitswertes des Zustandes, in dem sich das System befindet; denn zwischen der Entropie S und der Wahrscheinlichkeit W besteht die Beziehung (s. S. 5)

$$S = k \log W \dots \dots \dots (2)$$

Der Zustand eines idealen Gases wird nun angegeben durch die Orts- und Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle. Es mag z. B. im Grammolekül N_1 Moleküle geben, deren Ortskoordinaten zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen und denen eine Geschwindigkeit zukommt mit Komponenten zwischen v_x und $v_x + dv_x$, v_y und $v_y + dv_y$, v_z und $v_z + dv_z$; es fallen, wie wir sagen wollen, N_1 Moleküle in das Elementargebiet $dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ des sechsdimensionalen Raumes an der Stelle x, y, z, v_x, v_y, v_z . N_2 Moleküle mögen in das Nachbargebiet von gleicher Größe fallen, N_3 in ein drittes usw. Durch diese Angaben definieren wir den augenblicklichen Zustand des Gases, ebenso wie wir früher den Zustand des Oszillatorensystems durch Angabe der Verteilung der Oszillatoren auf die Energieelemente 0 bis ϵ , ϵ bis 2ϵ , 2ϵ bis 3ϵ usw. definierten. Alle Elementargebiete $dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ sind von vornherein für die Lage der Moleküle von gleicher Wahrscheinlichkeit, d. h. sie können mit gleicher Wahrscheinlichkeit gleich viel Moleküle fassen. Die willkürlich angegebene Verteilung: N_1, N_2, \dots in die verschiedenen Elementargebiete wird sich infolge der Zusammenstöße im Laufe der Zeit verändern. Wir nennen die Verteilung stationär, wenn nur eine Auswechslung der Moleküle in den Elementargebieten auftritt, aber keine Veränderung der Anzahlen, die in die einzelnen Gebiete fallen. Es treten dann in jedem Zeitintervall gleich viel Moleküle ein als aus. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Zustandes bei der angegebenen Verteilung ist nach der

früher gegebenen Definition gleich der Anzahl der möglichen Komplexionen, also

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_r!} \quad (N = N_1 + N_2 + \dots + N_r) \dots (1)$$

Dies gilt zunächst aber nur für gleichartige Gebilde, also auch nur für Gase mit gleichartigen Molekülen von der Masse m . Haben wir ein Gas aus zweierlei Molekülen mit den Massen m_1 und m_2 , so müssen wir daran denken, daß die Summe der Bewegungsgrößen bei den Zusammenstößen konstant bleibt (nach einem bekannten Satz der Mechanik). Dann hat offenbar das Elementargebiet $dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ einen verschiedenen Wahrscheinlichkeitswert für die beiden Molekülarten. An dem Ort x, y, z, v_x, v_y, v_z des Raumes wird das Elementargebiet $dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ nicht ebenso viele von den Molekülen mit der Masse m_1 mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufnehmen können als von den Molekülen mit der Masse m_2 . Wir müssen vielmehr als Größe der Wahrscheinlichkeitselemente annehmen: $m_1 dx_1 dy_1 dz_1 dv_{x1} dv_{y1} dv_{z1} = m_2 dx_2 dy_2 dz_2 dv_{x2} dv_{y2} dv_{z2}$, d. h. die Geschwindigkeitsgrenzen oder die Grenzen der Ortskoordinaten für die verschiedenen Massen sind verschieden groß zu wählen, um gleich große Wahrscheinlichkeitselemente für die verschiedenen Massen zu erhalten.

Die Zahl W , die uns die Wahrscheinlichkeit des Zustandes angibt, hängt offenbar (wie auch im ersten Kapitel betont wurde) von der absoluten Größe des der Verteilung zugrunde gelegten Elementargebietes ab und die Forderung des bestimmten Entropiewertes, des bestimmten Wahrscheinlichkeitswertes, fällt zusammen mit der Forderung, daß auch für das Gas eine bestimmte Größe des Elementargebietes eine besondere Rolle spielen muß. Das Elementargebiet, dessen Größe uns zunächst noch nicht bekannt ist, sei:

$$g = \int m^3 dx dy dz dv_x dv_y dv_z, \dots (58)$$

ein Integral, welches über dieses Gebiet zu erstrecken ist und sich aus den beliebig kleinen Elementen $m^3 dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ zu einem endlichen Wert zusammensetzt. Wie in der Strahlungstheorie tritt also hier, trotzdem man es bei den Molekülbewegungen nicht mit periodischen Vorgängen zu tun hat, wiederum eine Größe von endlichem Wert auf, ohne daß wir dafür einen inneren Grund anzugeben vermöchten. Wiederum erhebt sich die Frage:

Welche physikalische Bedeutung kommt dem Elementargebiet zu? Besteht ein Zusammenhang mit dem h der Strahlungstheorie? Ist das g eine universelle Größe, oder hat g etwas mit der Beschaffenheit der Gasmoleküle zu tun? Wie wir das Auftreten der endlichen Energieelemente $h\nu$ aus ganz bestimmten Oszillator-eigenschaften heraus zu erklären versuchten, wird man bemüht sein, auch hier wiederum in der Beschaffenheit der Materie, vielleicht in der Ausdehnung der Moleküle, in der Art der zwischen ihnen wirkenden Kräfte eine innere Begründung für das Hervortreten der endlichen Gebiete g zu suchen.

So viel steht fest, daß als Konsequenz der Planckschen Forderung, aus der die Quantenhypothese entsprang, bei der Betrachtung des idealen Gaszustandes von nun an von gewissen endlichen Elementargebieten ausgegangen werden muß, und daß insofern eine Beziehung zwischen der Gastheorie und der Quantentheorie besteht.

Berechnung des Elementargebietes g . Von großem Wert ist es, daß wir die Größe g wirklich berechnen können. Wie Planck¹⁾ zeigte, ergibt sich für den Energiewert S des einatomigen idealen Gases im Grammatom aus Gleichung (1) und (2) im Fall des stationären Zustandes der Wert:

$$S = R \log \left\{ \frac{V}{Ng} (2\pi em kT)^{3/2} \right\} \\ = \frac{3}{2} R \log T + R \log V + \frac{5}{2} R - R \log R + R \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{eg} \quad (59)$$

Hierin ist V das Volumen des Grammatoms, m das Atomgewicht, $e = 2,718 \dots$ die Basis der natürlichen Logarithmen. Dieser Ausdruck stimmt mit dem der älteren (nur auf dem ersten und zweiten Hauptsatz aufgebauten) Thermodynamik:

$$\left. \begin{aligned} S_0 &= C_p (\log T + 1) - R \log p + Ra \\ &= C_v \log T + R \log V + C_p - R \log R + Ra \end{aligned} \right\} \dots (60)$$

völlig überein, wenn die in der früheren Thermodynamik unbestimmt gelassene Entropiekonstante a

$$a = \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{eg} \dots \dots \dots (61)$$

¹⁾ M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 131.

gesetzt wird. Der dritte Hauptsatz (Nernsts Wärmethorem) gestattet nun, diese Konstante a , die sogenannte Nernstsche chemische Konstante, aus Dampfspannungsmessungen bei tiefen Temperaturen wirklich zu berechnen¹⁾, nämlich mit der Formel:

$$\log p_a = \frac{C_p}{R} \log T - \frac{r_0}{R T} + a, \dots \dots (62)$$

wenn p_a den Sättigungsdruck bei der Temperatur T und r_0 die Verdampfungswärme bei dem absoluten Nullpunkt bedeutet. Beobachtungen an Quecksilber, Argon, Wasserstoff²⁾ führen im Mittel zu dem Wert:

$$a = -1,62 + 1,5 \log m^3), \dots \dots (63)$$

so daß man hieraus mit Gleichung (61) die Größe des Elementargebietes g berechnen kann. Weiter ist es nun Stern⁴⁾ gelungen, durch kinetische und statistische Betrachtungen⁵⁾, denen ein bestimmtes denkmögliches molekularmechanisches Modell, das Nernstsche Wärmethorem und die Kenntnis der spezifischen Wärmen fester Körper zugrunde lagen, eine Dampfdruckformel abzuleiten, in der an Stelle der chemischen Konstanten der Ausdruck auftritt:

$$a = \log \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \dots \dots (64)$$

Ferner hat Tetrode⁶⁾ auf statistischem Wege einen Ausdruck für die Entropie des idealen einatomigen Gases gefunden, in

¹⁾ Vgl. z. B. W. Nernst, Die theoret. u. exp. Grundlagen des neuen Wärmesatzes. — A. Planck, Lehrbuch der Thermodynamik, 3. Aufl.

²⁾ Wasserstoff verhält sich bei tiefen Temperaturen sehr angenähert wie ein ideales einatomiges Gas.

³⁾ W. Nernst, l. c., S. 151.

⁴⁾ O. Stern, Phys. ZS. 14, 629 (1913).

⁵⁾ Aus dem Nernstschen Wärmesatz folgt, daß man bei Kenntnis der spezifischen Wärmen eines chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers den Entropiewert des Körpers angeben kann; da man sich nun ein Gas reversibel in den festen oder flüssigen Zustand überführbar denken kann, so muß sich auch für den gasförmigen Zustand einer Substanz die Entropie ohne unbestimmte additive Konstante berechnen lassen, wenn die Daten zur Bestimmung der Entropie des festen oder flüssigen Zustandes der Substanz zur Verfügung stehen; die Betrachtung des Verdampfungsvorganges und der Vergleich der Entropiewerte des Körpers im festen und im gasförmigen Zustand dabei führt zu einer Dampfspannungsformel, in der die chemische Konstante als Differenz der Entropiekonstanten im festen und flüssigen Zustand auftritt, abgesehen von bekannten Faktoren.

⁶⁾ H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38, 434 (1912); 39, 255 (1912); Proc. Amsterdam 17, 1167 (1915).

welchem die chemische Konstante a denselben Wert annimmt; er vergleicht die Entropie eines Gases mit der des sublimierenden festen Körpers, der sich mit dem Gas im Gleichgewicht befindet. Rechnet man a aus dieser Formel (64) aus, in der rechts ja nur bekannte Größen auftreten, so findet man in bester Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert

$$a = -1,608 + 1,5 \log m.$$

Und vergleicht man die Formeln (61) und (64) miteinander, so kommt man zu dem wichtigen Resultat, daß

$$eg = h^3 \dots \dots \dots (65)$$

sein muß.

Die Beziehung $g \sim h^3$ ist insofern nicht unwahrscheinlich, als das Gebiet g das Produkt dreier „Wirkungen“ ist. $mdxdv_x$ ist seiner Dimension nach gleich dem Produkt aus Arbeit und Zeit, also eine Wirkung genau so wie h ; das gleiche gilt von $mdydv_y$ und von $mdzdv_z$. Es sind „Wirkungselemente“. Angeregt durch die Sommerfeldsche Auffassung der Quantenhypothese bei nicht periodischen Vorgängen, auf die wir hier nicht näher eingehen¹⁾, der zufolge bei jedem reinen Molekularprozeß von dem Atom nur eine bestimmte, universelle Wirkungsgröße (Wirkungselement) aufgenommen und abgegeben werden soll, fordert Sackur²⁾, daß auch bei Zusammenstößen von Molekülen immer nur Vielfache solcher Wirkungselemente ausgelöst werden können, und diese Forderung führt auf $g = h^3$. Auch für mehratomige Gase haben Sackur und Tetrode (l. c.) Beziehungen zwischen g und h gefunden. So interessant diese Beziehungen sind, so wollen wir uns doch nicht verhehlen, daß zur Erkenntnis der tieferen Bedeutung dieser Wirkungselemente nicht viel gewonnen ist. Weitere Untersuchungen müssen ergeben, welcher Zusammenhang zwischen g und den Eigenschaften der Moleküle besteht.

Sommerfelds Gastheorie. Einen äußerst radikalen Versuch, die Quantenhypothese in die Gastheorie einzuführen, hat Sommerfeld³⁾ in Gemeinschaft mit Lenz durchgeführt. Sie

¹⁾ Vgl. „Die Grundlagen der Quantentheorie“ dieser Sammlung.

²⁾ O. Sackur, Ann. d. Phys. **36**, 958 (1911). Nernst-Festschrift, S. 405 (1912). Ann. d. Phys. **40**, 67 u. 87 (1913).

³⁾ A. Sommerfeld, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung in Göttingen 1913 (Teubner 1914).

haben die Betrachtungen, die Debye am festen Körper zur Berechnung des Energieinhaltes anstellte, mit geringen Modifikationen auf den gasförmigen Zustand übertragen. Wie Debye den festen Körper, so betrachten Sommerfeld und Lenz das einatomige Gas als ein von elastischen Wellen durchzogenes Kontinuum und bestimmen mit der von Planck bei der Wärmestrahlung zuerst angewandten Methode die Energieverteilung auf die verschiedenen Wellenzüge. Im Gegensatz zu Debye legen sie ihren Rechnungen an Stelle der Schwingungszahl ν die mit ihr durch die Dispersionsgleichung verbundene Wellenlänge λ der elastischen Wellen als unabhängige Veränderliche zugrunde, was ja auch Born und v. Kármán beim festen Körper vorgezogen hatten. Während nun aber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c = \nu\lambda$ in festen Körpern durch die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte bestimmt wird, setzen sie Sommerfeld und Lenz beim Gas proportional der Quadratwurzel aus der kinetischen Energie, die im Gas aufgespeichert ist. Es gelingt ihnen, sowohl für die Energie wie für die Entropie des Gases Ausdrücke aufzufinden, in denen nur die Temperatur als Variable auftritt neben den universellen Konstanten h und k , der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, der Molekülmasse und einer gewissen Grenzwellenlänge (die durch Volumen und Molekülzahl bestimmt wird). Die Differentiation der Entropie nach der Energie und die der Entropie nach dem Volumen ergeben bekannte thermodynamische Beziehungen, aus denen durch Elimination der Temperatur die Zustandsgleichung des Gases folgt, nämlich:

$$p \cdot V = \frac{2}{3} U,$$

wenn p den Druck, V das Volumen, U die kinetische Energie bedeutet. Das ist genau die Gleichung, die auch nach der bisher immer anerkannten kinetischen Gastheorie gilt, in der man von den Bewegungen der Moleküle selbst ausgeht. Es ist das zweifellos ein auffallendes, sehr schönes Resultat dieser kühnen Betrachtungsweise, die einen gewaltigen Gegensatz zu jeder ins einzelne gehenden „kinetischen“ Theorie bildet. Weniger befriedigend ist auf den ersten Anblick allerdings das weitere Ergebnis, daß das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz für ideale Gase durch ein Korrektionsglied abgeändert werden muß. Bisher hatte man an der Gültigkeit der Gleichung

$$p \cdot V = R \cdot T$$

für ideale Gase, d. h. für solche, bei denen weder die Ausdehnung der Moleküle noch ihre Anziehungskräfte eine Rolle spielen, nicht gezweifelt. Jetzt stellt sich heraus, daß diese Gleichung lauten muß:

$$p \cdot V = RT \left(1 - A \sqrt{\frac{3 \bar{\epsilon}}{T}} \right), \dots \dots \dots (66)$$

worin $\bar{\epsilon}$ eine von der Dichte und der Molekülmasse abhängende Funktion bedeutet und A eine für das betreffende Gas charakteristische, sehr kleine konstante Zahl ist. Für „hohe“ Temperaturen allerdings, für die $\bar{\epsilon}$ klein gegen T ist, gilt die bisher angenommene Form befriedigend genau. Eine nähere Prüfung lehrt nun, daß bei geringer Gasdichte, für die $\bar{\epsilon}$ einen kleinen Wert hat, „hohe“ Temperaturen absolut genommen recht niedrig sein können. Wir werden also zugeben müssen, daß auch dieses Resultat nicht gegen die Theorie spricht, da ausreichende Erfahrungen über das Verhalten der Gase bei sehr tiefen Temperaturen nicht vorliegen. Untersuchungen, die Sackur an Wasserstoff und Helium bei Temperaturen zwischen dem Siedepunkt der flüssigen Luft und dem des flüssigen Wasserstoffs angestellt hat, deuten auf Abweichungen in der geforderten Richtung hin¹⁾. Ferner fordert das Nernstsche Wärmethorem ebenfalls eine solche Gasentartung bei dem absoluten Nullpunkt. Es muß sich nach Nernst jedes Gas, dessen Volumen konstant gehalten wird, durch starke Abkühlung bei Ausschluß von Kondensation in einen Zustand überführen lassen, in dem es eine große Ähnlichkeit mit dem amorphen Zustand erhält.

Natürlich konnten Sommerfeld und Lenz nun auch die Sackursche Hypothese $g = h^3$ prüfen, da ihre Theorie zu einem Wert der Entropie des Gases führte, der die Größe h enthielt. In diesem Punkt ließ sich Übereinstimmung nicht erzielen.

Ähnliche Versuche, wie die von Lenz und Sommerfeld, durch Einführung der Quantenhypothese in die Gastheorie eine Zustandsgleichung des „idealen“ Gases und damit alle thermodynamisch wichtigen Größen zu gewinnen, sind auch von Sackur, von Tetrode, von Keesom unternommen worden. Keesoms Betrachtungen²⁾ führten auf die Annahme, daß die Größe der

¹⁾ Auch Sackur war bei der Verfolgung der Annahme $g = h^3$ zu einer Gasgleichung ähnlicher Form gekommen. O. Sackur, Ber. d. D. Chem. Ges., S. 1318 (1914).

²⁾ W. H. Keesom, Phys. ZS. **14**, 665 (1913).

Energieelemente beim Energieaustausch im Gase $h\nu/2$ betragen und eine Nullpunktenergie von der Größe $h\nu/4$ bestehen müsse.

Gasentartung nach Nernst. Sehr viel Wahrscheinlichkeit kann man dieser Art der Anwendung der Quantenhypothese auf die Theorie der einatomigen Gase nicht zusprechen. Nernst sagt darüber, er habe persönlich in dieser Behandlungsweise einen anschaulichen physikalischen Kern nie erblicken können; „woher sollen bei tiefen Temperaturen die Kräfte kommen, die auch bei äußerst verdünnten Gasen letzteren die Eigenschaften fester Körper verleihen“¹⁾? Nernst hat im Anschluß an einen Versuch „von quantentheoretischen Betrachtungen zur Annahme stetiger Energieänderungen zurückzukehren“²⁾ die für tiefe Temperaturen von seinem Wärmesatz geforderte Gasentartung in ganz anderer Weise behandelt. Unter der Annahme einer den leeren Raum erfüllenden Strahlung, die auch ohne Gegenwart strahlender Materie bestehen bleibt, gelang es Nernst, das Plancksche Strahlungsgesetz auch ohne die Hypothese der quantenhaften Energieemission abzuleiten; unter dem Einfluß dieser Strahlung, mit der sich die Materie auch beim absoluten Nullpunkt ins Gleichgewicht setzen muß, verwandelt sich nach Nernst die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle immer mehr in eine kreisende, so daß beim Nullpunkt selber die Gasmoleküle um gleichmäßig im Raume verteilte Gleichgewichtslagen mit konstanter Geschwindigkeit rotieren³⁾. Für dieses spezielle Modell eines verdünnten Gases beim absoluten Nullpunkt leitet Nernst eine Dampfdruckformel und weiter eine Zustandsgleichung ab. Aus der Dampfdruckformel findet er für die chemische Konstante den Ausdruck $\log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{e h^3}$, der sich von dem von Tetrode und Stern nur dadurch unterscheidet, daß $\log \frac{(4\pi)^{3/2}}{e} = 1,215$

¹⁾ W. Nernst, Die theoret. u. exp. Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 163.

²⁾ W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 83 (1916).

³⁾ Nernst fordert für ein verdünntes Gas beim absoluten Nullpunkt nachfolgende Eigenschaften: „a) Die Atome müssen um bestimmte feste Punkte rotieren, um im Sinne unserer Erfahrungen jede Diffusion unmöglich zu machen; b) dem Gascharakter entsprechend sollen sie voneinander so weit entfernt sein, daß keine merkliche Wechselwirkung stattfindet; c) die Atome werden im größtmöglichen Kreise rotieren (beschränkt durch die Nachbarmoleküle)“; vgl. W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 99 (1916).

an Stelle von $\log(2\pi)^{3/2} = 1,197$ tritt, von dem von Planck dadurch, daß $\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi}}\right)^3$ an Stelle von g tritt. Als Zustandsgleichung findet er:

$$p \cdot V = R \frac{h \nu}{k} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}}} \dots \dots \dots (67)$$

mit

$$\nu = \frac{h N_0^{2/3}}{4 \pi m_0 V^{2/3}} \quad (m_0 = \text{Masse des Moleküls}) \dots \dots (68)$$

Bei nicht gar zu tiefen Temperaturen gilt angenähert danach:

$$p \cdot V = R T \left(1 + \frac{h \nu}{2 k T}\right), \dots \dots \dots (69)$$

während für $T = 0$ der endliche Druckwert¹⁾ folgt:

$$p_0 = \frac{h^2 N_0^{5/3}}{4 \pi m V^{5/3}} \dots \dots \dots (70)$$

Das Korrektionsglied in Gleichung (69) ist kleiner als das in den Theorien von Lenz-Sommerfeld, von Sackur, von Tetrode und von Keesom und entspricht daher besser der durch die Erfahrung sichergestellten Tatsache, daß selbst bei Wasserstoff, der die Entartung am ehesten zeigen müßte, sich nur eine nicht ganz sichere Andeutung im Sinne dieses Korrektionsgliedes erkennen läßt. Nernst hebt übrigens besonders hervor, daß auch seine Theorie nur als eine „provisorische“ anzusehen sei. Von dem Ergebnis weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen wird es abhängen, ob man von der Einführung der Quantentheorie in die Theorie der einatomigen Gase Abstand nehmen muß oder wie anderenfalls sie zu erfolgen hat.

¹⁾ Der Druck des Gases beim absoluten Nullpunkt ist bei Nernst zurückzuführen auf Abstoßungskräfte k , die als Kraftstrahlen nur in der Verbindungslinie unmittelbar benachbarter Moleküle zwischen den Molekülen wirksam sind, umgekehrt proportional der dritten Potenz der Entfernung $\left(k = \frac{h^2}{4 \pi m r^3}\right)$. Durch diese Kräfte muß bei sehr tiefen Temperaturen die innere Reibung beeinflußt werden. Die experimentellen Bestimmungen der inneren Reibung von Wasserstoff und Helium bei und unter 21° abs. von Vogel, Kamerlingh Onnes und Weber, Günther zeigen in der Tat einen solchen Einfluß und bestätigen dadurch die Gasentartungstheorie von Nernst. Vgl. hierzu: W. Nernst, Berl. Ber. 1919, S. 118 und P. Günther, ebenda 1920, S. 720.

Namenregister.

- A**schkinass 72.
v. Bahr 72 ff.
Benedicks 57.
Biltz 46.
Bjerrum 65, 69 ff., 72, 76.
Blom 46.
Bohr 77, 79.
Boltzmann 3.
Born 14 ff. (insbes. 16, 24, 25, 28, 44, 46, 60).
Debye 14 ff. (insbes. 16, 23, 34, 42, 44, 46, 48, 55, 61).
Deslandres 77 ff.
Ehrenfest 69 ff.
Einstein 9, 28 ff. (insbes. 30, 33, 43, 46, 68).
Eucken 46, 66 ff., 73, 78 ff.
Flamm 17.
Försterling 40, 41, 54, 56.
Gerlach 9.
Giacomini 62.
Gibbs 50.
Goldhammer 25, 45.
Grüneisen 21, 33, 39, 46, 55 ff., 61.
Günther 88.
- v. Hauer** 60.
v. Helmholtz 46, 50.
Herzfeld 60.
Hettner 72 ff.
Heuse 65, 66.
Hooke 51, 52.
Hopf 40.
- Kamerling Onnes** 88.
v. Kármán 14 ff. (insbes. 16, 24, 44).
Keesom 86, 88.
Ketteler 46.
Kirchhoff 57.
- Landé** 60.
Langley 76.
Lechner 40.
Lenz 85 ff.
Lindemann 21, 33 ff., 38, 42 ff., 46, 67.
- Madelung** 41, 46.
Maxwell 6, 9, 32, 70.
Mie 57.
- Nernst** 13, 21 ff. (insbes. 23, 31, 33, 34, 35, 37, 44, 63, 83, 87, 88).
Newton 1.
- Pier** 65.
Planck 1 ff. (insbes. 4, 76, 82).
Pollitzer 43.
- Rayleigh** 6.
Reiche 71.
Rotszayn 71, 72.
Rubens 37, 41, 72 ff.
- Sackur** 84, 86 ff.
Scheel 65, 66.
Schrödinger 38.
Schwarzschild 76 ff.
Schwers 46.
Sommerfeld 84 ff.
Stern 68, 83, 87.
- Thirring** 39, 43, 45.
Tetrode 83, 86, 88.
- Valentiner** 56.
Vogel 88.
- Wallot** 56.
Weber, H. F. 33.
Weber, S. 88.
Wereide 60.
Wien 3, 7, 60, 61.

Sachregister.

- Agglomerationshypothese** 57.
Akustisches Spektrum 16.
Atomwärme 10, 15, 38 ff.,
 nach Born 28, 44, 46,
 " Debye 20, 35, 44,
 " Einstein 30 ff., 35, 43,
 " Nernst 34, 44,
 " Nernst-Lindemann 34, 44,
 " Thirring 45;
- Atomwärme von Diamant** 33, 48,
 " Chlorkalium 39,
 " Chlornatrium 39.
Ausdehnung fester Körper 52, 54 ff.
Ausdehnungskoeffizient v. Flußspat 56.
- Basisgruppen** 26, 28, 41.
Beziehung von C_p und C_v nach Grüneisen 21.

- Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsches**
Gesetz 85.
- Charakteristische Temperatur** 21 ff.,
38 ff., 44, 61.
- Chemische Konstante** 83 ff.
- Dispersionsgleichung** 25, 27.
- Dulong-Petitsches Gesetz** 9, 12, 23,
31, 40.
- Elektrizitätsleitung** 60.
Elementargebiete in der Gastheorie 79 ff.
Entropie 5, 49, 80 ff.
- Freie Energie** 50.
Freiheitsgrade 10 ff.
- Gasentartung** 79, 86 ff.
Gasreibung bei tiefen Temperaturen 88.
Gleichmäßige Energieverteilung 9.
Grenzgesetze der Atomwärme 23, 43.
Grenzschwingungszahl 17, 20, 53 ff.
- Hookes Gesetz** 51, 52.
- Komplexion** 4.
- Molekulargewichtsbestimmung** 37.
Molekularwärme von Chlorsilber 36,
von Flußspat 47,
" Gasen 11, 62 ff. (einatomig 65,
zweiatomig 65, dreiatomig 67).
- Monochromatische Theorie der Atom-**
wärme 30.
- Nullpunktenergie** 7, 68.
- Quantenhypothese** 3.
— in der Gastheorie 79.
- Reststrahlen** 37, 41 ff.
Rotationsenergie 62, 63 ff.
Rotationspektrum 72.
— des Wasserdampfes 74, 75.
Rotationswärme von Wasserstoff 68 ff.
- Schwingungszahl ν , Formeln** 33, 38 ff.,
46, 72, 76, 77 ff.
—, Veränderlichkeit 57, 59, 65, 68.
Strahlungsgesetz von Boltzmann 3, 23,
" Planck 1, 7, 15,
" Rayleigh 6,
" Wien 3.
- Thermodynamisches Potential** 48, 50.
Trägheitsmoment 11, 65 ff.
— von Wasserdampf 73 ff.
— " Wasserstoff 69, 71.
- Ultrarote Absorption** 37, 41; von
Wasserdampf 72 ff.; Eigenfrequenzen
40 ff.
- Unsymmetrische Schwingungen** 52.
- Verteilungsgesetz von Born** 26,
" Born u. v. Kármán 23,
" Debye 16 ff.
- Wahrscheinlichkeit** 5, 80, 81.
Wärmeleitung 60.
Wiedemann-Franz-Gesetz 60.
Wirkungsquantum h 8, 84.
- Zustandsgleichung der festen Körper**
48 ff.; der Gase 85, 88.

Bisher erschienene Hefte der „Sammlung Vieweg“.

- Heft 11. Dr. E. Przybyllok: *Polhöhen-Schwankungen*. Mit 8 Abbildungen. M. 1,60.
- Heft 12. Professor Dr. Albert Oppel-Halle a.S.: *Gewebekulturen und Gewebepflege im Explantat*. Mit 32 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 13. Dr. Wilhelm Foerster-Berlin: *Kalenderwesen und Kalenderreform*. M. 1,60.
- Heft 14. Dr. O. Zoth-Graz: *Über die Natur der Mischfarben auf Grund der Undulationshypothese*. Mit 3 Textfig. und 10 Kurventaf. M. 2,80.
- Heft 15. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung*. Mit 8 Abbildungen. 3. erweiterte Auflage. 1920. M. 5,—.
- Heft 16. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. In elementarer Darstellung*. 2. erweiterte Auflage. Mit 5 Abbildungen. M. 5,60.
- Heft 17. Dr. Hans Witte-Wolfenbüttel: *Raum und Zeit im Lichte der neueren Physik*. Eine allgemeinverständliche Entwicklung des raumzeitlichen Relativitätsgedankens bis zum Relativitätsprinzip der Trägheitssysteme. Mit 18 Abbild. 3. Aufl. 1920. M. 2,80.
- Heft 18. Dr. Erich Hupka-Tsingtau: *Die Interferenz der Röntgenstrahlen*. Mit 33 Abbild. und 1 Doppeltafel in Lichtdruck. M. 2,60.
- Heft 19. Prof. Dr. Robert Kremann-Graz: *Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässrigen Lösungen*. Mit 20 Abbildungen. M. 2,40.
- Heft 20. Dr. Erik Liebreich-Berlin: *Rost und Rostschutz*. Mit 22 Abbildungen. M. 3,20.
- Heft 21. Prof. Dr. Bruno Glatzel-Berlin: *Elektrische Methoden der Momentphotographie*. Mit dem Bild des Verf. u. 51 Abbild. M. 3,60.
- Heft 22. Prof. Dr. med. et phil. Carl Oppenheimer: *Stoffwechselfermente*. M. 2,80.
- Heft 23. Dr. Alfred Wegener-Marburg: *Die Entstehung der Kontinente und Ozeane*. 2. gänzlich umgearbeitete Auflage erschien als Bd. 66 unserer Sammlung „Die Wissenschaft“.
- Heft 24. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Die Härtung der Fette*. 2. Auflage in Vorbereitung.
- Heft 25. Prof. Dr. A. Wassmuth-Graz: *Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik*. Mit 4 Abbildungen. M. 2,80.
- Heft 26. Dr. A. Lipschütz-Bern: *Zur allgemeinen Physiologie des Hungers*. Mit 39 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 27. Prof. Dr. C. Doelter-Wien: *Die Farben der Mineralien, insbesondere der Edelsteine*. Mit 2 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 28. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Neuere Gerbmethoden und Gerbtheorien*. M. 4,—.
- Heft 29. Dr. Erik Hägglund-Bergvik (Schweden): *Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol*. Mit 6 Abbild. und einer Tafel. 2. Auflage. M. 6,—.
- Heft 30. Dr. techn. M. Vidmar-Laibach: *Moderne Transformatorentragen*. Mit 10 Abbildungen. M. 2,80.
- Heft 31. Dr. Heinr. Faßbender-Berlin: *Die technischen Grundlagen der Elektromedizin*. Mit 77 Abbildungen. M. 3,20.
- Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter-Karlsruhe: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink u. Eisen*. Mit 51 Abbild. M. 6,—.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann-Berlin-Lankwitz: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen*. Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller-Bonn: *Theorie der Gezeitenkräfte*. Mit 17 Abbildungen. M. 2,80.