

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik III, 2

Karl F. Herzfeld

**Kinetische
Theorie der Wärme**



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Müller-Pouillet's
Lehrbuch der Physik

11. Auflage

Unter Mitwirkung zahlreicher Gelehrter herausgegeben von

A. Eucken O. Lummer † E. Waetzmann

In fünf Bänden:

- I. Mechanik und Akustik II. Lehre von der strahlenden Energie (Optik)
 III. Wärmelehre IV. Elektrizität und Magnetismus
V. Physik der Erde und des Kosmos (einschl. Relativitätstheorie)

Band III – Wärmelehre

unter verantwortlicher Leitung von Prof. Dr. A. Eucken-Breslau

- I. Hälfte: Physikalische, chemische und technische
 Thermodynamik (einschl. Wärmeleitung)
II. Hälfte: Kinetische Theorie der Wärme

Müller-Pouillet's
Lehrbuch der Physik

11. Auflage
Dritter Band · Zweite Hälfte

Kinetische Theorie der Wärme

von

Karl F. Herzfeld

München

unter Mitwirkung von H. G. Grimm, Würzburg



Mit 52 Figuren

Druck und Verlag von Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

ISBN 978-3-663-03034-8 ISBN 978-3-663-04222-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-04222-8

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1925
Alle Rechte vorbehalten

VORWORT DES VERFASSERS.

Als Herr Prof. Eucken im Auftrag des Redaktionskollegiums der 11. Auflage des Müller-Pouillet'schen Lehrbuches an mich die ehrenvolle Aufforderung richtete, die kinetische Theorie der Wärme zu bearbeiten, kam mir dieselbe sehr gelegen, da ich schon lange den Mangel einer zusammenfassenden modernen Darstellung dieses Gegenstandes empfunden hatte. Zwar gibt es einerseits vortreffliche, genügend ausführliche Lehrbücher der kinetischen Gastheorie, andererseits tief eindringende Darstellungen der Grundlagen der statistischen Mechanik, aber es gibt kein Lehrbuch, das die verschiedenen Anwendungsgebiete der kinetischen Theorie von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus eingehend wiedergibt.

Gerade in den letzten zwanzig Jahren hat sich nun diese Theorie immer mehr ausgedehnt, aber trotzdem ist ihre Kenntnis und die Einsicht in die tieferen Zusammenhänge noch viel zu wenig verbreitet.

Das äußert sich meiner Meinung nach besonders in zwei Erscheinungen:

Erstens gibt es einige Gegenstände, über deren kinetische Behandlung von Zeit zu Zeit Arbeiten ähnlichen Inhalts erscheinen, ohne daß die Autoren von ihren Vorgängern Kenntnis haben.

Zweitens zeigt sich das in dem weit verbreiteten, aber ganz unzweckmäßigen Streben, von vornherein mit modellmäßigen Erklärungen einzusetzen. Es gibt eine ganze Reihe von Gesetzen (wie die van der Waalssche Formel), deren Gültigkeit von so allgemeinen Voraussetzungen abhängt, daß sie von sehr zahlreichen Modellen erfüllt werden, und nur die Zahlenwerte hängen dann von dem betreffenden Modell ab. Eine saubere theoretische Behandlung erfordert daher die getrennte Betrachtung des allgemein Statistischen, und erst wenn der allgemeine Zusammenhang zwischen den auftretenden Größen geklärt ist, kann deren Zahlenwert aus einem speziellen Modell abgeleitet werden.

Dieser Band stellt nun einen ersten Versuch dar, die im vorhergehenden erwähnte Lücke auszufüllen. Derselbe ist zweifellos noch mit Mängeln behaftet, die sich vermutlich sowohl in der Auswahl als auch in der Darstellungsart zeigen werden. Ich werde den Fachgenossen für Hinweise auf solche Mängel sehr dankbar sein.

Es sind bekanntlich verschiedene Darstellungsformen der Statistik möglich. Die hier getroffene Wahl ist durch den Wunsch bestimmt, den physikalischen Inhalt jeder statistischen Formel — und damit auch den physikalischen Inhalt der entsprechenden thermodynamischen Formel — möglichst deutlich hervortreten zu lassen, ohne zu hohe mathematische Anforderungen an den Leser zu stellen. Dieser Wunsch ist auch der Grund dafür, daß die prinzipiell so wichtigen und mathematisch so eleganten neueren Untersuchungen von M. Planck sowie von C. G. Darwin und R. H. Fowler nicht so in den Mittelpunkt gerückt und nicht mit der Ausführlichkeit behandelt worden sind, wie ihnen gebührt.

Auch sind die philosophisch-logischen Fragen nach der Anwendbarkeit der Wahrscheinlichkeitsrechnung und die damit verbundenen mathematischen Untersuchungen nur gestreift; es sei hierfür auf die Untersuchungen von P. und T. Ehrenfest, P. Hertz, R. v. Mises und H. Reichenbach verwiesen.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, für zahlreiche wertvolle Ratschläge, denen das Buch an vielen Stellen Verbesserungen verdankt, und für das Lesen der Korrektur den Herren Prof. Eucken, Prof. Fajans und Dr. Pollitzer zu danken, insbesondere aber Herrn cand. phil. H. Fromherz, dessen unermüdliche und sorgfältige Hilfe beim Korrekturlesen und beim Herstellen des Registers allein die rechtzeitige Fertigstellung ermöglichte und dessen scharfsinnige Kritik mir höchst wertvoll war; ferner sei Herrn Dr. Ott und Herrn cand. phil. F. Dürr für die Anfertigung der Figuren sowie Herrn Dr. Steiner für manche Ratschläge bestens gedankt.

München, September 1925.

Karl F. Herzfeld.

INHALTSVERZEICHNIS ZUM DRITTEN BANDE.

(ZWEITE HÄLFTE.)

	Seite
Einleitung	1
Erstes Kapitel.	
Kinetische Theorie der Gase in elementarer Darstellung.	
α) Gleichgewichtszustände *).	
§ 1. Der Gasdruck, das Boyle-Mariottesche Gesetz	4
§ 2. Allgemeines über Mittelwerte, gleichmäßige Verteilung der Geschwindigkeitsrichtungen	6
§ 3. Die Zahl der Stöße gegen die Wand. Genauere Berechnung des Druckes	10
§ 4. Ausgleich der Geschwindigkeiten. Temperatur	11
§ 5. Kinetische Energie und spezifische Wärme einatomiger Gase	15
§ 6. Arbeitsleistung der Gase bei der Ausdehnung	17
§ 7. Barometerformel und Maxwellsches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz	20
§ 8. Genauere Diskussion des Maxwellschen Gesetzes	26
§ 9. Experimenteller Nachweis des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes. Modelle für die kinetische Gastheorie	36
§ 10. Erweiterung des Maxwellschen zum Maxwell-Boltzmannschen Gesetz	40
§ 11. Zahl der Zusammenstöße. Freie Weglänge	42
§ 12. Verfeinerung der Betrachtung, genauere Diskussion	45
§ 13. Abhängigkeit der freien Weglänge von der Temperatur	47
§ 14. Ableitung der van der Waalsschen Volumenkorrektur	50
§ 15. Der van der Waalssche innere oder Kohäsionsdruck	53
§ 16. Maxwellsches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz und Zusammenstöße. Grundgleichung der Gastheorie. H-Theorem	54
β) Strömungs- und Leitungserscheinungen.	
§ 17. Vorbemerkungen	63
§ 18. Innere Reibung der Gase	64
§ 19. Reibung bei kleiner Dichte; Gleitung	69
§ 20. Gleitungskoeffizient	71
§ 21. Strömung von Gasen durch kleine Öffnungen	72
§ 22. Strömung durch Röhren	75
§ 23. Theorie der Molekularluftpumpe	83
§ 24. Bewegung fremder Teilchen unter dem Einfluß einer konstanten Kraft	83
§ 25. Wärmeleitung bei mittleren Drucken	89
§ 26. Wärmeleitung bei niedrigen Drucken	94
§ 27. Thermische Effusion	96
§ 28. Radiometerkräfte bei nicht zu niedrigen Drucken	99
§ 29. Sehr niedrige Drucke, absolutes Manometer	103
§ 30. Diffusion	105
§ 31. Theorie der Diffusionsluftpumpe	111

*) Dieser Untertitel ist auf S. 4 irrtümlich weggeblieben.

Zweites Kapitel. **Allgemeine statistische Mechanik.** α) Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit
im einfachsten Falle.

	Seite
§ 1. Entropievermehrung beim idealen Gase	113
β) Grundformeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung.	
§ 2. Der Begriff der Wahrscheinlichkeit	117
§ 3. Die Wahrscheinlichkeit des Elementarvorganges	118
§ 4. Die Berechnung der Häufigkeit zusammengesetzter Ereignisse	119
§ 5. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Zustandsverteilung	120
§ 6. Die wahrscheinlichste Verteilung	123
γ) Einfluß der Energiebedingung.	
§ 7. Einführung äußerer Kräfte	126
§ 8. Verteilung der Geschwindigkeiten	131
a) Ideales Gas	131
b) Moleküle im Kraftfeld	136
δ) Die thermodynamischen Größen.	
§ 9. Der Begriff der Temperatur und seine statistische Bedeutung	138
§ 10. Charakteristik der Verteilung	142
§ 11. Äußere Arbeit und zugeführte Wärme	144
§ 12. Die freie Energie	147
§ 13. Die Gleichgewichtsbedingungen	154
§ 14. Gesamtenergie und spezifische Wärme	156
§ 15. Der Gleichverteilungssatz	161
§ 16. Die Entropie und einige thermodynamische Formeln	162

Drittes Kapitel. **Gase.** α) Zustandsgleichung.

§ 1. Die idealen Gase und das Gibbssche Paradoxon	165
a) Gleichgewicht	165
b) Das Gibbssche Paradoxon	165
c) Wärmeleitung	166
§ 2. Die Volumenkorrektur bei nichtidealen Gasen	167
§ 3. Exkurs. Einführung des Phasenraums für das ganze System	169
§ 4. Die Druckkorrektur	172
a) Die Methode der freien Energie	172
b) Die van der Waalsche Methode	174
c) Betrachtung der Gashaut	174
§ 5. Die Natur der van der Waalschen Kräfte	176
§ 6. Das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit	183

 β) Mehratomige Gase.

§ 7. Freie Energie und spezifische Wärme zweiatomiger Gase	186
§ 8. Das Dissoziationsgleichgewicht	190
§ 9. Reaktionsgeschwindigkeit	197

Viertes Kapitel. **Der feste Körper.**

§ 1. Die Eigenschaften der Kristalle	204
§ 2. Die Raumgitter (gemeinsam mit H. G. Grimm in Würzburg)	207
§ 3. Beschreibung einzelner Gitter. Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und chemischen Tatsachen (gemeinsam mit H. G. Grimm in Würzburg)	215
a) Beschreibung einiger wichtiger Gitter	215
b) Gittertypus und chemischer Bau	218
c) Gitterabstände	218

	Seite
§ 4. Die freie Energie des festen Körpers	221
§ 5. Das Dampfdruckgleichgewicht	223
§ 6. Exkurs. Die Koexistenz zweier Phasen	226
§ 7. Umwandlungspunkte polymorpher Formen	227
§ 8. Schmelzen	228
§ 9. Verdampfungsgeschwindigkeit	229
§ 10. Die Eigenschwingungen des festen Körpers	237
§ 11. Zustandsgleichung fester Körper	241
a) Allgemeines über Energie und Kräfte	241
b) Allgemeines über Wärmeausdehnung	245
c) Wärmeleitung	246
d) Die Zustandsgleichung	248
§ 12. Die Natur der Kräfte bei polar gebauten Salzen. Gitterenergien	252
§ 13. Oberflächenspannung fester Stoffe. Gleitung, Zerreißen	256

Fünftes Kapitel. Theorie der Flüssigkeiten.

§ 1. Ideale Flüssigkeit	258
a) Allgemeines, thermischer Druck	258
b) Dampfdruck	259
c) Die innere Reibung idealer Flüssigkeiten	261
§ 2. Wirkliche Flüssigkeiten	262
§ 3. Kinetische Theorie des Gesetzes von Eötvös	264
§ 4. Flüssige Kristalle	265

Sechstes Kapitel. Theorie der Lösungen.

§ 1. Lösung oder Gemenge	274
§ 2. Theorie der Mischkristallbildung (feste Lösung).	279
a) Verdünnte Lösung	279
b) Konzentriertere Lösungen	281
c) Mischkristalle binärer Salze	282
d) Mischkristalle bei tiefer Temperatur	283
§ 3. Flüssige Lösungen	284
a) Allgemeines Verhalten, osmotischer Druck	284
b) Löslichkeit von Gasen	287
c) Löslichkeit fester Körper	289
§ 4. Hydratationswärme, wässrige Lösungen	289
§ 5. Oberflächenerscheinungen in Lösungen	292
a) Gibbsscher Satz	292
b) Die Änderung der gesamten Oberflächenenergie	293
c) Die Verteilung der gelösten Moleküle	294
d) Die Änderung der Oberflächenspannung	295
§ 6. Adsorption an festen Körpern	297
a) Allgemeines	297
b) Schwache Adsorption	298
c) Starke Adsorption	299
d) Dünne Schichten auf Wasser	303
§ 7. Kinetische Theorie des osmotischen Druckes	304
§ 8. Dampfdruckerniedrigung	310
§ 9. Elektromotorische Kräfte	312
§ 10. Theorie der starken Elektrolyte	313

Siebentes Kapitel. Theorie der Schwankungen.

§ 1. Herstellung kolloidaler Lösungen	319
§ 2. Geschichtliches über Brownsche Bewegung	320
§ 3. Die Energie kolloidaler Teilchen, ihr Druck	321
§ 4. Höhenverteilung im Schwerfeld	322
a) In Gasen	322
b) In Flüssigkeiten	322

	Seite
§ 5. Die Brownsche Bewegung	324
a) Allgemeines	324
b) Wahrscheinlichkeitstheoretische Vorbereitung	325
c) Übertragung auf die Brownsche Bewegung, angenäherte Überlegung	327
§ 6. Brownsche Bewegung und Diffusion	330
§ 7. Diffusion in echten Lösungen	336
a) Lösungen neutraler Moleküle	336
b) Ionen	337
c) Innere Reibung von Lösungen	339
§ 8. Theorie der Koagulation	340
§ 9. Brownsche Bewegung im Schwerfeld	341
§ 10. Schwankungen der Teilchenzahl	343
§ 11. Allgemeine Schwankungen	348
§ 12. Irreversibilität	352

Achstes Kapitel. Quantentheorie.

§ 1. Die Unstimmigkeiten der klassischen Theorie	357
§ 2. Die Energie eines Oszillators	359
a) Empirischer Wert der mittleren Energie und Folgerungen daraus	359
b) Die Quantenbahnen in der Phasenebene	362
c) Anschauliche Darstellung des Einflusses auf die Energie	364
d) Die Nullpunktsenergie	365
§ 3. Die spezifische Wärme fester Körper	366
§ 4. Verallgemeinerung der Quantentheorie auf Rotation bei einem Freiheitsgrad	371
§ 5. Die freie Energie eines Oszillators nach der Quantentheorie. Gasgleichgewichte	374
§ 6. Mehrere Freiheitsgrade	377
a) Die Energie zerfällt in Summanden, deren jeder nur von einem Freiheitsgrad abhängt	377
b) Die Energie zerfällt nicht in Summanden	380
c) Entartete Systeme	380
d) Spezifische Wärme der Rotation	382
§ 7. Der Dampfdruck bei tiefen Temperaturen	387
§ 8. Dampfdruck von Isotopen	389
§ 9. Zustandsgleichung des festen Körpers	391
§ 10. Anwendungen auf Elektronen	392
§ 11. Verfeinerung der Gleichgewichtsbetrachtungen	396
§ 12. Gasentartung	398
§ 13. Das Nernstsche Wärmetheorem	401

Neuntes Kapitel. Weiterbildung der statistischen Methode.

§ 1. Die Gibbssche Methode	405
§ 2. Der Liouvillesche Satz	406
§ 3. Die mikrokanonische Verteilung	408
§ 4. Die kanonische Verteilung	411
§ 5. Die Methode von Darwin und Fowler	412

Zehntes Kapitel. Zahlenwerte. Geschichtliches.

§ 1. Methoden zur Bestimmung der Loschmidtschen Zahl N_L	414
§ 2. Absolute Dimensionen der Moleküle	418
§ 3. Entwicklung der Atomhypothese	420

Namenverzeichnis 427

Sachverzeichnis 431

Berichtigungen 436

Formelzeichen.

a) Mechanische Größen.

1. Länge	l	18. Zeit	t
2. Halbmesser	r	19. Mittlere (Lebens-) Dauer eines Vorganges	τ
3. Durchmesser	d	20. Schwingungszahl in 1 sec	ν
4. Höhe [zugleich (Kap. VIII und X) Plancksches Wirkungsquantum] ¹⁾ h , Größe von der Dimension einer Wirkung	$[h]$	21. Komponenten der thermischen, ungeordneten Molekulargeschwindigkeit	ξ, η, ζ
5. Freie Weglänge	λ	22. Geschwindigkeit	w
6. Fläche	O, o	23. Relativgeschwindigkeit	\tilde{w}
7. Fläche im F -Raum (Kap. IX)	Ω	24. Kraft	\mathfrak{K}
8. Volumen:		25. Gewicht	G
Gesamtvolumen eines Systems	v	26. Trägheitsmoment	$[J]$
Volumen von 1 Mol (Molvolumen)	V	27. Druck	p, P
Volumen der Masseneinheit, 1 g (spez. Volumen)	v	28. Sättigungsdruck	p_s
Kritisches Volumen	V_k	29. Kritischer Druck	p_k
9. Volumen im Phasenraum	Ω, V	30. Osmotischer Druck	P
10. Masse eines Moleküls	m	31. Kompressibilität	χ
11. Masse eines Mols (Molmasse), zugleich Molgewicht	M	32. Zähigkeit	η
12. Dichte (auch im Phasenraum)	ρ	33. Diffusionskoeffizient	D
13. Zahl der (wirklichen) Molekeln	N	34. Beweglichkeit ²⁾	B
Zahl der auf 1 cm ² in 1 sec auftreffenden Moleküle	N	35. Zweiter Virialkoeffizient ²⁾	B
Zahl der in 1 cm ³ enthaltenen Moleküle	\mathbf{N}	36. Die beiden van der Waalsschen Konstanten	a, b
14. Loschmidtsche Zahl	N_L	37. Akkommodationskoeffizient	α, α'^*
15. Zahl der Mole (in Kap. VIII Quantenzahlen)	n	38. Reflexionskoeffizient	α
16. Konzentration $\left(\frac{n}{v}\right)$	c	39. Maxwells Koeffizient der spiegelnden Reflexion	f
17. Molenbruch $\left(\frac{n_1}{\sum n}\right)$	γ	40. Oberflächenspannung	σ
		41. Energie (allgemein)	E
		der zugehörige kleine Buchstabe ist ε	
		42. Kinetische Energie	E_k
		43. Potentielle Energie	E_p
		44. Wahrscheinlichkeit	\tilde{W}
		45. Quantengewicht	s, g

¹⁾ Bedeutet in Kap. IV, § 1, 2 auch Millersche kristallographische Indizes.

²⁾ Die Größen a, b, A, B werden auch als Konstante anderer Bedeutung benutzt.

b) Thermische Größen ¹⁾.

1. Absolute Temperatur T	12. Freie Energie F_v
2. Kritische Temperatur T_k	13. Thermodynamisches Potential . F_p
3. Charakteristische Temperatur . Θ	14. Plancksche Funktion $-\frac{F_p}{T}$. . . Φ
4. Schmelztemperatur T_s	15. Latente Wärme L
5. Kubischer Ausdehnungskoeffizient α	16. Schmelzwärme L_e
6. Die dem System zugeführte Wärme- menge Q	17. Verdampfungswärme L_d
7. Die dem System zugeführte mecha- nische Energie (Arbeit) A	18. Sublimationswärme L_g
8. Zunahme der inneren Energie des Systems U	19. Energiequantum ε
9. Wärmetönung bei konstantem Vo- lumen (x umgesetzte Molzahl) $\left(\frac{\partial u'}{\partial x}\right)_{T,v}$ W_v	20. Entropie S
10. Zunahme der Gibbsschen Wärme- funktion (Wärmeinhalt) J	21. Gaskonstante R
11. Wärmetönung bei konstantem Druck $\left(\frac{\partial J'}{\partial x}\right)_{p,T}$ W_p	22. Boltzmannsche Konstante $\left(\frac{R}{N_L}\right) k$
	23. Molwärme C
	24. Molwärme bei konstantem Druck C_p
	25. Molwärme bei konstantem Vo- lumen C_v
	26. Verhältnis der spez. Wärmen $\left(\frac{C_p}{C_v}\right) \kappa$
	27. Wärmeleitfähigkeit λ

c) Sonstige physikalisch-chemische Größen.

1. Wertigkeit eines chemischen Ele- mentes Z	3. Reaktionsgeschwindigkeitskonst. k
2. Konstante des Massenwirkungs- gesetzes K, K_e, K_p	4. Wahre chemische Konstante . . . j
	5. Konventionelle chemische Kon- stante j'

d) Elektrische Größen.

1. Ladung eines Elektrons $[e]$	5. Dielektrizitätskonstante $[\varepsilon]$
2. Elektrische Feldstärke $[E]$	6. Faradaysches Äquivalent . . . $[F]$
3. Elektrisches Potential $[V]$	7. Elektrische Dichte $[Q]$
4. Dielektrische Polarisation $[P]$	

¹⁾ Die angegebenen großen Zeichen beziehen sich im Gegensatz zu der Bezeichnungsweise in der ersten Bandhälfte fast durchweg auf die Substanzmasse ein Mol; soweit es nötig ist (S. 149, 155, 285, 316), die betreffenden Größen für eine beliebige Substanzmasse zu benutzen, wird dies ausdrücklich gesagt. Die kleinen Zeichen beziehen sich auf ein Molekül. Bezüglich f siehe aber auch die zweite Bedeutung unter a) 39.

Einleitung¹⁾.

Die allgemeine Thermodynamik gibt zwar einen Rahmen für die Gesetze ab, welchen die in der Wärmelehre behandelten Erscheinungen gehorchen, aber sie sagt nichts über die Natur der Wärme aus. Mit dem zweiten Hauptsatz wäre sogar die Vorstellung vereinbar, daß die Wärme ein Stoff sei; der erste Hauptsatz schließt allerdings diese Möglichkeit durch die Behauptung aus, die Wärme sei eine Energieform. Die kinetische Theorie der Wärme behauptet nun, daß die Wärme keine neue Energieform ist; die Wärmeenergie soll teilweise kinetisch sein, teilweise potentiell, wobei aber nur solche Kräfte eine Rolle spielen, die wir auch auf anderen Gebieten beobachten, z. B. elastische oder elektrische.

Berechnet man nun die Wärmemenge, die etwa 1 g Eisen abgeben kann, wenn man es stark abkühlt, und setzt diese wenigstens teilweise einer kinetischen Energie gleich, so ergeben sich Geschwindigkeiten von einigen Hundert Metern in der Sekunde für das ganze Stück. Die Geschwindigkeit kann also nicht dem massiven Stück als Ganzes zukommen, sondern muß zu „verborgenen“ Bewegungen gehören. Die kinetische Theorie der Wärme führt daher dazu, die Körper als aus kleinen Teilchen zusammengesetzt aufzufassen.

Sie übernimmt im speziellen die in der Chemie ausgebildete Molekularehypothese, nach der ein einheitlicher Körper aus untereinander gleichen Teilen, den Molekülen, besteht, die selbst aber wieder aus „Atomen“ zusammengesetzt sein können. Ein Gas von kleiner Dichte besteht nach dieser Ansicht aus Teilchen, den Molekülen, die selbständig bestehen, sich im allgemeinen unabhängig voneinander geradlinig bewegen und nur bei großer Annäherung, insbesondere während der verhältnismäßig seltenen Zusammenstöße, stark aufeinander einwirken. Ist das Gas ein chemisch einheitlicher Körper, so sind alle

¹⁾ Die ausführlichsten und grundlegenden Lehrbücher der kinetischen Gastheorie, die besonders in der mathematischen Entwicklung wesentlich über unser erstes Kapitel hinausgehen, sind: L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 2 Bde. Leipzig 1896 und 1898, 3. unver. Abdruck 1920, und J. H. Jeans, Dynamical Theory of Gases, Cambridge, 3. Aufl. 1921. Für die folgenden Kapitel sei verwiesen auf A. Wassmuth, Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik, Braunschweig, 2. Aufl., 1923, und J. W. Gibbs, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, Leipzig 1905, die beide die im Anhang besprochene Methode benutzen, sowie A. Smekal, Quantenstatistik und Quantentheorie, Enzykl. der math. Wiss. V, 26, 1925. Für das in diesem Buche gegenüber den Anwendungen etwas kürzer behandelte Gedankliche siehe besonders P. und T. Ehrenfest, Enzykl. d. math. Wiss. IV, 32, 1911, sowie den Artikel von P. Hertz im Repertorium der Physik von Weber-Gans, Leipzig 1916, Bd. I₂.

Moleküle ihrer Zusammensetzung nach, ihrer Masse nach¹⁾ und bei tiefer Temperatur auch ihren geometrischen Verhältnissen (Größe, Form) nach untereinander gleich. Denn die Aussage der chemischen Einheitlichkeit bedeutet, daß eine Trennung in verschiedene Bestandteile nicht möglich ist, ohne den Körper chemisch zu verändern.

Für viele Zwecke können wir uns damit begnügen, die Moleküle als Ganzes zu betrachten. Für manche feinere Betrachtungen aber ist es nötig, der Tatsache Rechnung zu tragen, daß viele Moleküle aus Atomen aufgebaut sind. Dies hat man daraus geschlossen, daß auch chemisch einheitliche Körper oft Verbindungen sind, d. h. durch stärkere, „chemische“ Mittel²⁾ in mehrere, untereinander verschiedene einheitliche Körper zerfallen können, die man, wenn sie mit chemischen Mitteln nicht weiter zerlegbar sind, Elemente nennt. So wie sich im großen die Verbindung aus den Elementen aufbaut, so baut sich im kleinen das Molekül der Verbindung aus den Atomen der Elemente auf, doch kann auch das Molekül des Elementes aus mehreren (untereinander gleichen) Atomen bestehen.

Die neuere Entwicklung der Atomphysik hat endlich gezeigt, daß auch die heute Atome genannten Gebilde im Widerspruch mit ihrem Namen nicht unteilbar sind, sondern aus noch kleineren Teilen, und zwar aus dem positiv geladenen Atomkern, der den Hauptteil der Masse des Atoms ausmacht, und den negativen Elektronen aufgebaut sind. Diese weitere Feinstruktur der Materie wird sich aber nur bei ganz wenigen, besonders tief eindringenden Fragestellungen unseres Abschnitts bemerkbar machen.

Wenn wir das Gas abkühlen und zusammendrücken, bis es erst flüssig, dann fest wird, so rücken die Moleküle immer näher aneinander. In dieser wesentlich dichter gepackten Materie wird es dann nicht mehr so eindeutig möglich sein, bestimmte Teile abzugrenzen und als selbständiges Molekül anzusehen, aber der Körper wird noch immer aus kleinen, untereinander gleichen Teilen bestehen, nur ist die Grenze zwischen den einzelnen Teilen nicht mehr so scharf. In den Substanzmengen, mit denen wir gewöhnlich zu tun haben, ist die Zahl der Atome sehr groß.

Ferner wird vorderhand die Annahme gemacht, daß die Moleküle und Atome denselben Gesetzen der Mechanik gehorchen, die wir bei den Versuchen mit großen Stücken finden, erst im Kap. VIII wird auf die Abweichungen hiervon eingegangen werden, die mit der „Quantentheorie“ verknüpft sind.

Wenn man nun das Verhältnis der kinetischen Theorie zur Thermodynamik untersucht, so ergeben sich für die erstere drei Aufgaben. Sie soll erstens die allgemeinen Lehrsätze der Thermodynamik auf tieferliegende (mechanische oder wahrscheinlichkeitstheoretische) Gründe zurückführen. Sie soll zweitens bestimmte Eigenschaften der Körper, die nicht allen Körpern gemeinsam sind, sondern nur bestimmten Klassen, wie die Zustandsgleichungen

¹⁾ Abgesehen von den nach der Relativitätstheorie mit der Verschiedenheit der Geschwindigkeit verknüpften Massenunterschieden.

²⁾ Für diesen Unterschied muß auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen werden.

oder Gesetzmäßigkeiten der spezifischen Wärmen, aus einfachen Annahmen über gemeinsame Baueigentümlichkeiten dieser Körperklassen abzuleiten gestatten, während die Thermodynamik diese Gesetzmäßigkeiten zwar benutzt, sie aber im einzelnen Falle experimentellen Bestimmungen entnehmen muß. Sie umfaßt drittens Erscheinungsgebiete, über welche die Thermodynamik überhaupt nichts aussagt. Diese kann nur die Lage von Gleichgewichten angeben, bei irreversiblen Vorgängen nur die Richtung, während die kinetische Theorie auch die Geschwindigkeit zu berechnen sucht, mit welcher sich Abweichungen vom Gleichgewicht ausgleichen.

Wir beginnen unsere Untersuchungen mit der Besprechung des Verhaltens der Gase, da sich hier der Mechanismus der Vorgänge bis ins einzelne verfolgen läßt. Wollen wir aber im folgenden den Grund für die Gültigkeit der thermodynamischen Gesetze bei allen Körpern untersuchen, so müssen wir von den speziellen Eigenschaften der einzelnen Körper absehen und an ihre Stelle gewisse sehr allgemeine Aussagen über das Verhalten derselben treten lassen. Wir verzichten dann also auf die Kenntnis des Mechanismus in seinen Einzelheiten, gewinnen damit die volle Allgemeinheit der Thermodynamik, verlieren aber auch gleichzeitig die Möglichkeit, über irreversible Vorgänge etwas zu erfahren, da hierzu Kenntnis des Mechanismus nötig ist, d. h. wir müssen uns auf diejenigen Dinge einschränken, die auch in der Thermodynamik behandelt werden.

Wir wollen diese allgemeine Methode die statistische nennen, im Gegensatz zur kinetischen, die auf der Betrachtung der Einzelvorgänge beruht. Diese letztere erfordert viel eingehendere Annahmen über den Aufbau der behandelten Körper. Sie ist auch, abgesehen davon, daß sie zur Ableitung allgemeiner Gesetze nicht brauchbar ist, bei bestimmten Erscheinungen wegen der Kompliziertheit der Vorgänge nicht immer jetzt schon anwendbar; wo sie sich bei Gleichgewichtszuständen durchführen läßt, muß ihre richtige Handhabung dasselbe Resultat ergeben wie die einfachere Anwendung der allgemeinen Statistik; über Vorgänge bei Abweichungen vom Gleichgewicht kann sie allein Aufschluß geben.

Erstes Kapitel.

Kinetische Theorie der Gase in elementarer Darstellung.

§ 1. **Der Gasdruck, das Boyle-Mariottesche Gesetz.** Wir denken uns zuerst ein würfelförmiges Gefäß mit den Seiten l_1, l_2, l_3 . Seine Wände seien vollständig glatt und elastisch. In diesem Gefäß befinde sich ein Molekül. Dieses wollen wir uns als kleine, vollständig elastische und sehr harte Kugel denken. Wir wollen zuerst annehmen, es fliege genau parallel der l_1 -Kante, also zwischen den $l_2 l_3$ -Flächen hin und her. Von der Wirkung äußerer Kräfte (Schwerkraft) wollen wir absehen. Dann wird die Wand von Zeit zu Zeit einen Stoß bekommen. Wäre die Wand locker, so würde sie durch diese Stöße hinausfliegen. Wir können sie aber durch eine Kraft belasten und fragen, wie stark diese Kraft sein muß, damit die Wand im Mittel in Ruhe bleibt (nur im Mittel, denn während eines Stoßes wird dessen Wirkung überwiegen, die Wand also zurückweichen, nach dem Stoß aber wird die Wand unter der Wirkung der jetzt allein vorhandenen Kraft wieder zurückwandern und man muß die Kraft eben so wählen, daß beide Einflüsse sich aufheben. Übrigens kann man durch Vermehrung der Masse der Wand die Stärke der Ausschläge beliebig vermindern). Im Mittel wird Gleichgewicht herrschen, wenn die Summe der „Stoßkräfte“, d. h. die Bewegungsgröße, die das Molekül pro Sekunde auf die Wand überträgt, gleich ist der äußeren Kraft.

Wir berechnen zuerst die Bewegungsgröße, die bei einem Stoß übertragen wird. Ist die Masse des Moleküls m , seine Geschwindigkeit ξ , so hat es die Bewegungsgröße $m\xi$ und gibt diese an die Wand ab, wenn es an derselben zum Stillstand kommt. Da aber beide, Wand und Molekül, vollkommen elastisch sind, so bleibt es nicht an der Wand¹⁾, sondern wird mit seiner ursprünglichen Geschwindigkeit zurückgeworfen und bei diesem Beschleunigungsprozeß (der etwa bei einem Gummiball durch das Wiederausstülpfen des eingedrückten Balles erfolgt) wird nochmals $m\xi$ an Bewegungsgröße an die Wand übertragen. Bei jedem Stoß empfängt daher die Wand die nach außen gerichtete Bewegungsgröße

$$2 m \xi \dots \dots \dots (1)$$

¹⁾ In Wirklichkeit bleibt die Molekel eine kurze Zeit mit der Wand in Berührung, doch ändert dies am Resultat nichts.

Da der Abstand der beiden gegenüberstehenden Flächen l_1 ist, so ist die Zeit, die das Molekül von der betrachteten Wand bis zur gegenüberliegenden und wieder zurück braucht

$$\frac{2l_1}{\xi},$$

d. h. die Zahl der Stöße eines Moleküls gegen die Wand in der Zeiteinheit

$$\frac{\xi}{2l_1} \dots \dots \dots (2)$$

und die im ganzen in der Zeiteinheit auf die Wand übertragene Bewegungsgröße

$$2m\xi \cdot \frac{\xi}{2l_1} = \frac{m\xi^2}{l_1} \dots \dots \dots (3)$$

und diese ist im Gleichgewicht mit der entgegenwirkenden Kraft. Haben wir nicht ein Molekül, sondern N_1 , die genau zueinander parallel, sonst aber unabhängig voneinander hin und her fliegen, so finden N_1 mal so viel Stöße statt, die Kraft wird N_1 mal so groß. Auf die Flächeneinheit der Wand wirkt daher der Druck $\left(\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}\right)$

$$p_x = \frac{N_1 \frac{m\xi^2}{l_1}}{l_2 l_3} = \frac{N_1 m\xi^2}{l_1 l_2 l_3} = \frac{N_1 m\xi^2}{v} \dots \dots \dots (4)$$

wo $v = l_1 l_2 l_3$ das Gesamtvolumen des Gefäßes ist.

Es ist $N_1 m$ die Gesamtmasse M_1 des Gases, $M_1 \xi^2$ die doppelte kinetische Energie $2 U_{1k} \frac{N_1}{N_L}$ seiner Moleküle, also

$$p_x v = 2 U_{1k} \frac{N_1}{N_L} \dots \dots \dots (5)$$

In Wirklichkeit fliegen die Moleküle aber nicht genau parallel¹⁾, sondern wirr durcheinander, wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden. Wir können das so annähern, daß wir sagen, es fliege im Mittel ein Drittel aller Moleküle N genau von links nach rechts, ein Drittel genau von oben nach unten, ein Drittel genau von vorn nach rückwärts oder umgekehrt. Dann ist

$$N_1 = \frac{N}{3}, \quad U_{1k} = \frac{1}{3} U_k$$

(d. h. nur ein Drittel der gesamten kinetischen Energie kommt für den Druck auf die betrachtete Wand in Betracht) und ²⁾

$$p v = \frac{2}{3} U_k \frac{N}{N_L} \dots \dots \dots (6)$$

$$\frac{N}{N_L} U_k = \frac{Nm \bar{w}^2}{2} \dots \dots \dots (7)$$

¹⁾ Man nennt ein solches (angenommenes) Gas, dessen sämtliche Moleküle parallel zueinander fliegen, ein „eindimensionales Gas“. Sind die Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene zu bewegen, so spricht man von einem zweidimensionalen Gas.

²⁾ $\bar{w}^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$.

Haben wir verschiedene Arten von Molekülen (Gasgemisch), so können wir die Überlegung ungeändert lassen und erhalten

$$p v = \frac{2}{3} \left(U'_k \frac{N_1}{N_L} + U''_k \frac{N_2}{N_L} \dots + \right) \dots \dots \dots (6')$$

wo

$$\frac{N_s}{N_L} U_k^{(s)} = \frac{N_s m_s v_s^2}{2} \dots \dots \dots (7')$$

ist. Wir sehen, daß das Boyle-Mariottesche Gesetz $\left(p \sim \frac{1}{V} \right)$ dadurch herauskommt, daß die Häufigkeit der Stöße proportional der Dichte $\frac{N}{v}$ der Moleküle ist; hierbei ist noch angenommen (was später bewiesen wird), daß die Stärke eines Stoßes und damit auch $\frac{m}{2} v^2$ nicht vom Volumen, sondern von einer anderen unabhängigen Variablen bestimmt wird (§ 4).

Natürlich werden bei steigender Molekülzahl die Zeiten zwischen zwei Stößen immer kürzer, und damit auch die Hin- und Herbewegung der Wand. Unter normalen Umständen (1 Atm. und Zimmertemperatur) finden, wie wir später sehen werden, etwa 10^{23} bis 10^{24} Stöße in der Sekunde auf 1 cm^2 statt, so daß wir die Dauer eines Stoßes selbst schon gegenüber der Zeit zwischen zwei Stößen mit berücksichtigen müssen und mit Recht von ununterbrochenen Stößen reden können. Je kleiner die Fläche oder N ist, desto kleiner ist die Stoßzahl und desto größer daher die relative Ungleichmäßigkeit des Zustandes.

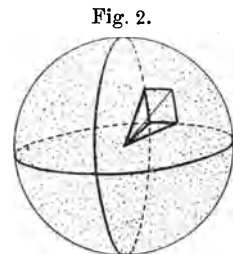
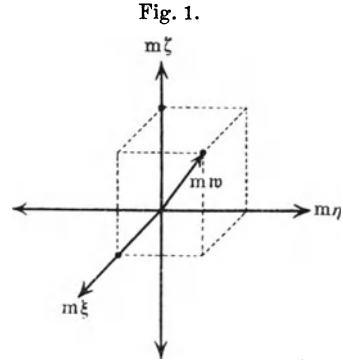
Es ist also der gesamte Druck eines Gases hervorgerufen durch die Wärmebewegung der Moleküle; man nennt die Bewegungsgröße, die von dieser Wärmebewegung herrührt, den „thermischen Druck“.

§ 2. Allgemeines über Mittelwerte, gleichmäßige Verteilung der Geschwindigkeitsrichtungen. Bei den eben durchgeführten Betrachtungen haben wir gesehen, daß die Druckmessung eines Gases auf eine Mittelwertsbildung hinausläuft. Ähnliche Überlegungen werden wir oft anstellen müssen, zunächst begegnen sie uns wieder bei der Betrachtung der Flugrichtung der Moleküle, denn die provisorische Annahme dreier zu den Seiten des Würfels parallel fliegender Schwärme ist natürlich nur roh. Denken wir zuerst wieder an unser eindimensionales Gas genau parallel fliegender Teilchen, so werden diese sich untereinander nicht stören. Aber der Zustand ist nicht stabil, denn eine kleine Störung wird bewirken, daß einige Moleküle schief zu den anderen fliegen, im Laufe der Zeit mit ihnen zusammenstoßen (§ 11) und sie auch aus ihrer Richtung bringen werden. So würde diese ursprünglich vorhandene Parallelrichtung schnell in eine gleichmäßige Verteilung der Richtungen übergeführt und wir werden annehmen können, daß in einem gewöhnlichen Gas alle Richtungen gleich oft vertreten sind. Zur Begründung hierfür können wir vorderhand sagen, daß kein Grund vorliegt, eine bestimmte Richtung auszuzeichnen (von äußeren Kräften ist ja abgesehen). Daß nicht die äußere Form des Gefäßes irgend eine Richtung bevorzugt, wollen wir S. 9 zeigen, können uns aber vorderhand das Gefäß als Kugel denken.

Zur Darstellung der Verhältnisse erweist sich eine Form als geeignet, die wir jetzt besprechen wollen. Wir denken uns ein gewöhnliches rechtwinkliges Koordinatensystem (Fig. 1) und betrachten ein bestimmtes Molekül mit den Geschwindigkeiten ξ , η , ζ , also den Komponenten der Bewegungsgröße $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$. Wir zeichnen in unser Koordinatensystem den Punkt mit den Koordinaten $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$ ein, dessen Lage uns also umgekehrt eindeutig die Komponenten der Bewegungsgröße und damit der Geschwindigkeit festlegt. Verbinden wir den Nullpunkt mit unserem „Bildpunkt“, so hat der Radiusvektor die Richtung der Bewegungsgröße (bzw. Geschwindigkeit) des betrachteten Moleküls, seine Länge ist gleich dem Betrag derselben. Diese Konstruktion führen wir für alle Moleküle durch und erhalten durch die Endpunkte dieser Impulsvektoren ein genaues Bild der Bewegungsgröße aller Moleküle. Da wir ihren Betrag vorderhand für alle Moleküle als gleich annehmen, liegen alle Endpunkte auf einer Kugel vom Radius

$$m\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = m|w|.$$

Wenn die Geschwindigkeiten nach allen Richtungen gleichmäßig („isotrop“) verteilt sind, so heißt das, daß die Punkte überall gleichmäßig dicht auf der Kugeloberfläche liegen. Denken wir uns etwa die Punkte schwarz auf der weißen Kugel, so soll die Kugel gleichmäßig grau erscheinen. Wenn wir nun fragen, wieviel Moleküle in einer bestimmten Richtung fliegen, so ist die Frage in dieser Form unzweckmäßig gestellt. Denn eine bestimmte Richtung bedeutet einen ganz bestimmten Punkt auf der Kugel, und wir werden nicht erwarten dürfen, daß mit diesem bestimmten Punkte auch nur ein einziger der schwarzen Punkte, die die Endpunkte unserer Impulsvektoren darstellen, genau zusammenfällt. Wir müssen unsere Frage so stellen, daß wir einen bestimmten Spielraum zulassen, um welchen die Bewegungsrichtung von der gewünschten höchstens abweichen darf, d. h. wir müssen um die Richtung einen kleinen Kegel mit dem räumlichen Öffnungswinkel $d\omega$ angeben. (Es braucht kein Kreiskegel zu sein.) In unserer Darstellung bedeutet das, daß wir nach der Zahl der Bildpunkte fragen, die auf der Kugel in einem kleinen Flächenstück um den gewünschten Punkt herumliegen. Das Flächenstück muß dabei so groß sein, daß es noch viele Bildpunkte enthält. In unserer „farbigen“ Darstellung heißt das, daß wir nach der Gesamtmenge an schwarzer Farbe in unserem Flächenstück fragen. Diese Frage ist nur dann eindeutig zu beantworten, wenn das ganze Flächenstück als einheitlich grau betrachtet werden kann. Bei einem zu kleinen Flächenstück käme es auf



die genaue Lage der Grenzen an und ganz kleine Änderungen der Form ohne merkbare Änderung der Größe könnten dadurch eine relativ große Änderung an Farbinhalt (Zahl der enthaltenen Bildpunkte) verursachen, daß ein weiterer Punkt dazu käme (Fig. 2).

Man nennt solche Flächenstücke und überhaupt Größen, für deren Bestimmung ähnliche Überlegungen maßgebend sind, „physikalisch unendlich klein“.

Bezeichnen wir nun die Dichte der Punkte auf der Kugeloberfläche mit σ , wobei diese Größe der Beziehung genügt (da alle Moleküle irgendwo auf der Kugeloberfläche liegen müssen)

$$N = \int \sigma d\omega,$$

dann ist der Bruchteil der Moleküle, deren Bildpunkte innerhalb eines bestimmten Flächenstückes $d\omega$ liegen,

$$\frac{dN}{N} = \frac{\sigma d\omega}{\int \sigma d\omega}.$$

Im Falle der isotropen Verteilung ist die Dichte σ konstant, also ist

$$\frac{dN}{N} = \frac{d\omega}{\int d\omega} = \frac{d\omega}{4\pi}$$

der Bruchteil der Moleküle, deren Geschwindigkeit in ihrer Richtung von einer bestimmten nur innerhalb des Kegels von der Öffnung $d\omega$ abweicht.

An Stelle der gleichzeitigen Betrachtung aller Moleküle eines Gases (räumliche Mittelbildung) können wir auch ein Molekül durch längere Zeit verfolgen. Wir können uns z. B. seine Geschwindigkeitsrichtung in einem bestimmten Moment und dann nach je $1/1000$ Sekunde notieren und diese ver-

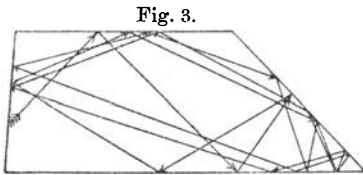


Fig. 3.

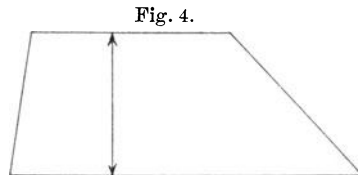


Fig. 4.

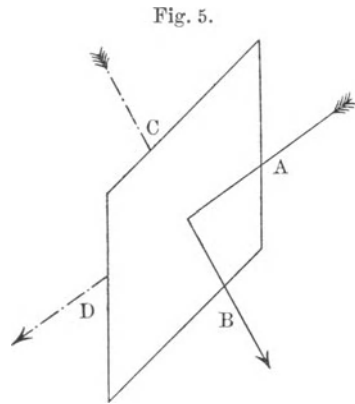
schiedenen Bewegungsrichtungen desselben Moleküls genau so auftragen wie früher die gleichzeitigen Geschwindigkeitsvektoren verschiedener Moleküle des Gases. Hierbei wird auf die Aufeinanderfolge der einzelnen Geschwindigkeitsvektoren keine Rücksicht genommen, genau so wie wir früher nicht berücksichtigten, welche Moleküle einander nahe waren. Man erhält so ein ganz entsprechendes Bild mit desto mehr Einzelpunkten, je öfter man beobachtet, und kann hier leicht direkt sehen, daß z. B. ein einzelnes Molekül, das an den Wänden eines Würfels reflektiert wird, tatsächlich alle Richtungen gleich oft annimmt, gleichgültig wie man angefangen hat (Fig. 3). Ausgenommen sind gewisse ausgezeichnete Bewegungen von periodischem Charakter (Fig. 4), die aber durch die kleinste Störung in den gewöhnlichen Fall übergehen.

Man kann also, wenn man zu wenig Moleküle hat, um eine genügend gleichmäßige Bedeckung der Kugeloberfläche bei bloß räumlicher Mittelung

anzuwenden, an ihrer Statt zu der eben betrachteten „zeitlichen Mittelung“ greifen, in welcher die verglichenen Geschwindigkeiten nicht gleichzeitig, sondern nacheinander vorhanden sind.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wollen wir nun zeigen, daß die isotrope Geschwindigkeitsverteilung durch die Form des Gefäßes nicht beeinflußt wird. Dazu zeigen wir zuerst, daß sich gar nichts ändert, wenn wir etwa ins Innere eines Gases eine Platte stellen (Fig. 5).

Betrachten wir ein von rechts auf dem Wege A kommendes Molekül a , das nach dem Reflexionsgesetz von der Platte auf dem Wege B zurückgeworfen wird. Dann gibt es stets ein anderes Molekül b ¹⁾, das von links her gegen die Platte auf dem Wege C kommt, der die Verlängerung von B nach rückwärts bildet, und auf dem Wege D zurückgeworfen wird, der die Verlängerung von A bildet. Stünde die Platte nicht da, so hätte das Molekül a den Weg $A + D$ zurückgelegt, das Molekül b den Weg $C + B$, infolge der Anwesenheit der Platte bewegt sich a auf $A + B$, b auf $C + D$. Die Platte bewirkt also nur, daß für bestimmte Wege, d. h. bestimmte Geschwindigkeitsrichtungen, die Individualität der Moleküle verändert wird (daß also auf B das Molekül a statt des Moleküls b läuft) und daß die zeitliche Reihenfolge der Stücke nicht die gleiche bleibt; beide Umstände sind aber für uns ohne Bedeutung. Wir sehen also, daß eine hineingestellte Platte eine vorhandene gleichmäßige Verteilung der Geschwindigkeitsrichtungen nicht ändert (eine ungleichmäßige Verteilung, wie sie bei strömenden Gasen vorhanden ist, wird natürlich geändert, weil dann für die abgelenkten Moleküle nicht genau gleich viel kompensierende auf die Rückseite treffen. Darum beeinflusst eine Platte auch die Strömung).



Auch wenn es sich um keine einfache Platte, sondern um beliebig kompliziert gestaltete Gebilde handelt, bleibt die Überlegung richtig, nur muß man dann Gruppen von mehr als zwei Molekülen heranziehen. Von Zusammenstößen zwischen den Molekülen konnten wir dabei ganz absehen²⁾.

Wir haben gezeigt, daß eine Platte im Innern eine einmal hergestellte gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung nicht ändert. Dasselbe gilt für die Wand.

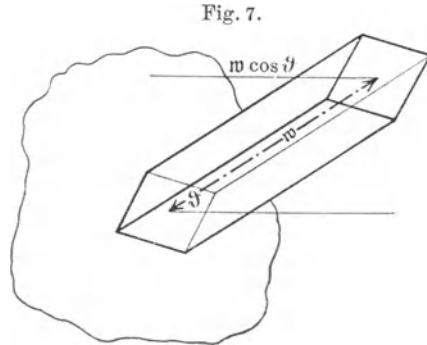
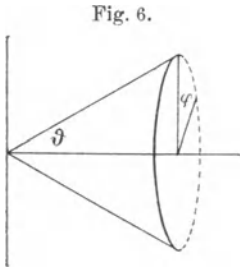
Wenn wir uns nun denken, es sei an einer Wand des Gefäßes eventuell künstlich eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung hervorgebracht, so

¹⁾ Und zwar kommen infolge der Isotropie ebensoviel Moleküle b wie a vor; natürlich sind die Richtungen nicht genau festgelegt.

²⁾ Durch diese Überlegung wird die Ansicht von A. Fairbourn, *Phil. Mag.* **43**, 1047, 1922, siehe auch H. H. Platt, ebenda **45**, 415, 1923, widerlegt, der in verdünnten Gasen durch feste Körper einseitige Strömungen hervorrufen wollte, aber die kompensierenden Stöße an der Oberseite übersah, siehe auch R. d' E. Atkinson, *Nature* **111**, 326, 1923.

wird also die Wand an dieser Verteilung gar nichts ändern, sondern so wirken, als wäre an der anderen Seite das Spiegelbild des wahren Gases vorhanden. Bei Strömungen hingegen darf man die Wirkung der Wand nicht weglassen.

§ 3. Die Zahl der Stöße gegen die Wand. Genauere Berechnung des Druckes. Wir verfeinern jetzt unsere Druckrechnung durch Mitberücksichtigung der schief auftreffenden Moleküle. Wir denken uns ein Polarkoordinatensystem mit dem Nullpunkt in die Wand gelegt, die Achse möge senkrecht auf der Wand stehen (Fig. 6).



Wir fragen, wieviel Moleküle in der Sekunde auf 1 cm² der Wand aus einer Richtung ϑ, φ treffen, wobei wir für diese Richtung als Spielraum einen Kegel mit dem Öffnungswinkel $d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ offen lassen. Natürlich können aus dieser Richtung nur solche Moleküle kommen, deren Geschwindigkeit diese Richtung hat. Wir bezeichnen die Zahl der Moleküle in 1 cm³ mit $\frac{N}{v}$ ¹⁾. Von ihnen haben $\frac{N}{v} \cdot \frac{d\omega}{4\pi}$ die angegebene Richtung. In einer Sekunde treffen diejenigen Moleküle mit der vorgeschriebenen Geschwindigkeit auf, die innerhalb eines schiefen Zylinders über der zu treffenden Fläche mit einer Achse von der Länge w und von der gewünschten Richtung liegen (Fig. 7). Man sieht das leicht so ein, daß das letzte Molekül, das am Anfang der Sekunde am Beginn des Zylinders lag, am Ende der Sekunde die Strecke w zurückgelegt hat und gerade noch zum Stoß zurecht kommt, die vor ihm liegenden natürlich erst recht. (Stöße der Moleküle untereinander vertauschen nur einzelne individuelle Moleküle, ändern aber nicht ihre Zahl.) Das Volumen des Zylinders ist $w \cdot 1 \text{ cm}^2 \cdot \cos \vartheta$, die Zahl der Stöße aus der angegebenen Richtung daher

$$\frac{N}{v} \cdot w \cdot \cos \vartheta \frac{d\omega}{4\pi} = \frac{N}{4\pi v} w \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \dots \dots \dots (8)$$

Die Gesamtzahl der Stöße erhält man durch Integration über φ von 0 bis 2π , über ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ (Halbkugel) zu

$$\frac{w N}{4 v} \dots \dots \dots (9)$$

¹⁾ N Gesamtzahl der Moleküle, v Gesamtvolumen.

Zur Berechnung des Druckes ist zu beachten, daß bei der Reflexion an der Wand nur die Normalkomponente $w \cos \vartheta$ der Geschwindigkeit umgekehrt wird, die Tangentialkomponente aber ungeändert bleibt. Man erhält daher als Änderung der Bewegungsgröße pro Stoß

$$2 m w \cos \vartheta,$$

für alle Stöße aus der Richtung ϑ, φ in der Sekunde

$$2 m w \cos \vartheta \cdot \frac{w}{4 \pi} \cos \vartheta \sin \vartheta d \vartheta d \varphi$$

und im ganzen

$$\frac{m w^2}{3} \dots \dots \dots (10)$$

wie bei der angenäherten Rechnung (6, 7). Diese stimmt also nur darum, weil im Druck $\cos^2 \vartheta$ auftritt und der Mittelwert

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d \vartheta \int_0^{2\pi} d \varphi}{4 \pi} = \frac{1}{3}$$

ist. Für die Berechnung der Zahl der Stöße ergibt die genaue Rechnung

$$\overline{\cos \vartheta} = 1/4,$$

während die angenäherte Überlegung $1/6$ ergäbe.

§ 4. Ausgleich der Geschwindigkeiten, Temperatur. Wir haben bisher die Zusammenstöße der Moleküle untereinander nur gebraucht, um die gleichmäßige Verteilung der Geschwindigkeitsrichtungen herzustellen. Sie sind aber auch für die Größe derselben von Einfluß. Selbst wenn ursprünglich, wie wir bisher gerechnet haben, alle Moleküle eines Gases genau die gleiche Geschwindigkeit hätten, so würden die Zusammenstöße diesen Zustand bald ändern, genau so wie sie nach § 2 die Parallelbewegung der Moleküle in eine andere Verteilung überführen. Wir wollen für das Folgende die Moleküle als vollkommen elastische Kugeln ansehen. Die Gesetze des Stoßes solcher sind leicht anzugeben (siehe Band I dieses Lehrbuchs). Verbindet man die Mittelpunkte der beiden Kugeln im Moment des Stoßes durch die „Zentriline“, so bleiben die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zu dieser Richtung ungeändert, während die Geschwindigkeiten parallel der Zentriline w_{1z}, w_{2z} mit den entsprechenden Größen vor dem Stoß w_{1z}^0, w_{2z}^0 folgendermaßen zusammenhängen:

$$w_{1z} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} w_{1z}^0 + 2 \frac{m_2}{m_1 + m_2} w_{2z}^0,$$

$$w_{2z} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2} w_{2z}^0 + 2 \frac{m_1}{m_1 + m_2} w_{1z}^0.$$

Bei gleichen Massen kehren sich diese Geschwindigkeiten also einfach um. In diesem Falle läßt sich leicht zeigen, wie zwei ursprünglich gleiche Ge-

schwindigkeiten sich ändern. Es mögen zwei Kugeln nach Fig. 8 zusammenstoßen. Die ganze Geschwindigkeit der ersten war parallel der Zentrilinie, während die zweite gleich schnell senkrecht dazu flog, also keine Parallelgeschwindigkeitskomponente hatte. Nach dem Stoß hat daher die erste Kugel keine Geschwindigkeit parallel zur Zentrilinie, senkrecht zu ihr bleibt die Geschwindigkeit unverändert; da diese Komponente 0 war, bleibt die erste

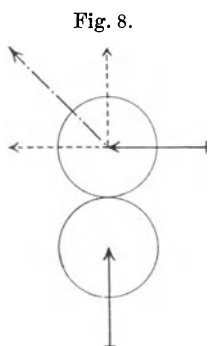


Fig. 8.

Kugel ganz in Ruhe, während die Geschwindigkeit der zweiten sich aus zwei gleich großen zueinander senkrechten Komponenten zusammensetzt, sie also um 45° abgelenkt wird und mit einer um $\sqrt{2}$ größeren Geschwindigkeit weiterfliegt.

Es wird sich so eine Streuung der Geschwindigkeiten nicht nur ihrer Richtung, sondern auch ihrer Größe nach einstellen, und diese werden wir späterhin aus der Bedingung ermitteln können, daß die Verteilung durch die Stöße hergestellt und nicht wieder gestört wird. Jedenfalls ist aber die kinetische Energie des ganzen Gases gleich der Summe der kinetischen Energie der einzelnen Moleküle, und in unserer Druckgleichung haben wir an Stelle von

$$\frac{N}{N_L} U_k = \frac{N m w^2}{2} \quad \text{einfach} \quad \frac{N}{N_L} U_k = \Sigma \frac{m w^2}{2}$$

zu setzen, wo die Summe über alle Moleküle erstreckt werden muß. Wir können auch einen Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates definieren

$$\overline{w^2} = \frac{\Sigma w^2}{N}, \quad \frac{N}{N_L} U_k = \frac{N m \overline{w^2}}{2}.$$

Wir haben nun zu untersuchen, in welchem Zusammenhang die kinetische Energie U_k mit der Temperatur steht. Für die Definition der letzteren erwies sich (§ 2 des ersten Teiles) die Erfahrungstatsache als grundlegend, daß Körper, die „in wärmeleitender Verbindung“ stehen, nach hinreichend langer Zeit keine Energie mehr austauschen. Diesen Zustand definiert man als Zustand gleicher Temperatur, während das Maß für verschiedene Temperaturen an sich konventionell festgesetzt ist.

Wir hätten also zu untersuchen, welchen Zusammenhang die mittlere Energie eines Moleküls $\frac{m \overline{w^2}}{2}$ mit der Temperatur hat (daß es nicht auf die Gesamtanzahl eines Gases ankommt, sehen wir ohne weiteres, da eine Vermehrung der Zahl der Gesamtmoleküle mit entsprechender Vermehrung des Volumens nichts an den Stößen und damit an der Energieübertragung ändern kann). Wir können jetzt auf zweierlei Weise weiter schließen, indem wir erstens sagen: Erfahrungsgemäß sind zwei verschiedene Gase im Wärme Gleichgewicht (haben also definitionsgemäß gleiche Temperaturen), wenn Mengen das gleiche $p v$ haben, deren Massen im Verhältnis der Molekulargewichte stehen, d. h. die gleich viel Moleküle enthalten, da die Gesamtmasse

gleich $N \cdot m$ ist¹⁾. Für solche gleichtemperierte Gase ist aber nach unserer Gleichung

$$\frac{m \overline{w^2}}{2} = \frac{3 p v}{2 N}$$

gleich, welchen Wert auch p oder v , also die Dichte, einzeln haben mögen.

Daraus folgt, daß für alle Gase $\frac{m \overline{w^2}}{2}$ nur von der Temperatur abhängt, und zwar für alle in derselben Weise. Daß man diese Größe proportional der Temperatur setzt, und zwar

$$\frac{m \overline{w^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{R T}{N_L} \dots \dots \dots (11)$$

worin R die Gaskonstante und N_L die Zahl der Moleküle im Mol ist, ist dann reine Konvention, die das Volumen des Gasthermometers als direktes Maß für die Temperatur willkürlich nimmt.

Hiermit ist aber natürlich nicht kinetisch erklärt, warum Gase, deren Moleküle im Mittel gleiche Energie haben, keine Wärme austauschen, sondern nur verlangt, daß die kinetische Theorie zu diesem Resultat führen muß, wenn sie mit der Erfahrung in Übereinstimmung bleiben will.

Der zweite Weg, zur kinetischen Temperaturdefinition zu gelangen, wäre der, den vorigen Satz kinetisch abzuleiten und damit auch die empirische Gleichung

$$p V = R T$$

zu beweisen.

Wir denken uns nun zuerst zwei verschiedene Gase, die aber dasselbe Molekulargewicht haben sollen, im selben Raume. Dann sieht man leicht ein, daß sie ihre Energien im Mittel ausgleichen werden, auch wenn die Moleküle des einen von ihnen anfangs eine größere Energie gehabt haben sollten, denn für den Erfolg der Stöße kommt ja nur die Masse, aber nicht die Größe oder irgend eine andere individuelle Eigenschaft in Betracht, und genau so wie durch die Stöße die Energie eines besonders schnellen Moleküls eines Gases bald auf die anderen Moleküle sich verteilt, so wird das auch bei einem fremden Molekül der gleichen Masse der Fall sein, so daß im Gleichgewicht die Moleküle beider Gase dieselbe mittlere Energie haben werden, wie auch ihre verhältnismäßige Menge sein mag.

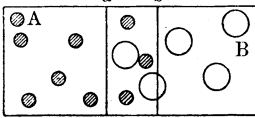
Nun denken wir uns²⁾ die beiden Gase getrennt, mit beliebig verschiedener Dichte, und haben eine Möglichkeit des Wärmeaustausches zu ersinnen, deren Funktionieren wir überblicken können. Dazu denken wir uns als „wärmeleitende“ Verbindung zwischen den beiden Gasen A und B (Fig. 9) eine schmale Gasschicht, deren Begrenzung gegen das Gas A die Wand a bildet. Diese

¹⁾ Genauer ist der Vorgang folgender: Zwei gleiche Mengen desselben Gases tauschen keine Wärme aus, wenn ihr $p v$ gleich ist. Nimmt man dann ein anderes Gas, so kann man seine Menge so bestimmen, daß es mit einer bestimmten Masse des ersten von gegebenem $p v$ keine Wärme austauscht, wenn es dasselbe $p v$ hat. Die so sich ergebenden Mengen erweisen sich als proportional den Verbindungsgewichten. Hat man das Mengenverhältnis für ein $p v$ festgelegt, so bleibt es für alle $p v$ dasselbe (Avogadro'scher Satz).

²⁾ L. Boltzmann und G. Bryan, Wien. Ber. 103, 1125, 1894; Proc. Phys. Soc. 13, 485, 1895.

soll so beschaffen sein, daß sie Moleküle des Gases A glatt durchläßt, Moleküle von B dagegen vollkommen elastisch zurückwirft¹⁾. Entsprechend soll die Trennungswand b zwischen der Schicht und dem Gefäß mit B die Moleküle B durchlassen, A aber nicht. Dann wird für A das Gefäß einfach bis zur Wand b reichen (denn a ist ja kein Hindernis für die Moleküle A) und

Fig. 9.



es wird in der Zwischenschicht dieselbe Dichte von A herrschen wie im eigentlichen Gefäß; entsprechendes gilt für B . Nehmen wir nun an, die Moleküle von A hätten ursprünglich eine höhere mittlere Geschwindigkeit wie die von B , dann werden einige von ihnen in der Zwischenschicht mit Molekülen B zusammenstoßen und dabei nach der früheren Überlegung Energie verlieren, denn in der Zwischenschicht ist einfach ein Gemisch von A und B vorhanden, und für die einzelnen Zusammenstöße ist es natürlich gleichgültig, daß außen noch Gefäße mit reinem A und B daranhängen.

Die durch die Stöße getroffenen Moleküle A werden also im Mittel mit kleinerer Energie in das Hauptgefäß zurückkehren, als sie ursprünglich hatten und die im Hauptgefäß zurückgebliebenen noch haben, sie werden daher im Zusammenstoß mit den letzteren ihre Energie ausgleichen, d. h. den zurückgebliebenen Molekülen etwas Energie entziehen und mit einer Energie in die Zwischenschicht zurückkehren, die zwar größer ist als die, mit der sie dieselbe verlassen haben, aber kleiner als die Energie, mit der sie zum ersten Male in die Zwischenschicht kamen. Umgekehrt kehren die Moleküle B aus der Zwischenschicht mit größerer als ihrer Ursprungsenergie in ihr Hauptgefäß zurück und übermitteln diesen Überschuß den dort zurückgebliebenen. Wir sehen, daß die Zwischenschicht eine Wärmeübertragung zwischen den beiden Gasen unter Erhaltung beliebig vorhandener Dichtedifferenzen gestattet. Dieser Wärmeaustausch geht vom Gas mit höherer kinetischer Energie zu dem mit niederer. Erst wenn in der Zwischenschicht keine Energie mehr im Mittel von den Molekülen des einen Gases auf die des anderen übertragen wird, sind die beiden Hauptgefäße im Wärmegleichgewicht. In der Gas Mischung der Zwischenschicht hört die Wärmeübertragung aber erst bei gleicher mittlerer Energie der Moleküle beider Arten auf.

Wir haben also jetzt kinetisch bewiesen, daß Wärmegleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Gasen desselben Molekulargewichts herrscht, dieselben also gleiche Temperatur haben, wenn die kinetischen Energien gleich sind.

Diesen Beweis müßte man nach zwei Richtungen erweitern.

Man müßte erstens zeigen, daß das Resultat von der Art der wärmeleitenden Wand unabhängig ist. Da man hierzu aber auf die allgemeinen Eigenschaften solcher Wände eingehen muß, kann das die Gastheorie allein überhaupt nicht, hierzu ist die allgemeine statistische Mechanik nötig.

¹⁾ Ob sich eine solche Wand wirklich herstellen läßt, ist vorderhand einerlei, es genügt, wenn die Überlegungen in sich widerspruchsfrei sind.

Zweitens hätten wir zu zeigen, daß auch bei Gasen mit verschiedenem Molekulargewicht in einem Gemisch sich im Mittel dieselbe mittlere kinetische Energie herstellt. Ist das bewiesen, dann können wir genau so wie wir es eben getan haben, auch zeigen, daß zwei in wärmeleitender Verbindung stehende Gase nur dann keine Wärme austauschen, wenn die mittlere kinetische Energie ihrer Moleküle gleich ist, d. h. dann ist auch bewiesen, daß tatsächlich für alle Gase, unabhängig von ihrer Natur und ihrer Dichte, die Temperatur allein durch die kinetische Energie bestimmt ist und dann natürlich willkürlich ihr proportional gesetzt werden kann.

Aber diesen Beweis des Energieausgleichs im Gemisch für Gase mit verschiedenem Molekulargewicht können wir erst nach dem Beweis¹⁾ des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes für die Geschwindigkeiten führen, wir müssen daher bis auf weiteres die allgemeine Gültigkeit der Gleichung

$$\frac{2}{3} \frac{N_L m \overline{w^2}}{2} = RT$$

aus der Erfahrung entnehmen und können daraus rückschließend den Energieausgleich im Gemisch bestätigen.

Aus dieser Erkenntnis folgt dann sofort das Daltonsche Gesetz über den Druck von Gasmischungen. Wir haben in § 1 gesehen, daß

$$p = \frac{N_1}{v} \frac{m_1 \overline{w_1^2}}{3} + \frac{N_2}{v} \frac{m_2 \overline{w_2^2}}{3} \dots \dots \dots (6')$$

d. h. daß der Gesamtdruck sich aus Partialdrucken

$$p_1 = \frac{N_1}{v} \frac{m_1 \overline{w_1^2}}{3}, \quad p_2 = \frac{N_2}{v} \frac{m_2 \overline{w_2^2}}{3}$$

zusammensetzt. Jeder dieser Partialdrucke hat aber den Wert, den der Druck hätte, wenn das betreffende Gas im gleichen Volumen bei derselben Temperatur allein da wäre, weil wir jetzt gesehen haben, daß die Größen $\frac{m_i \overline{w_i^2}}{2}$ nur von der Temperatur, nicht aber von der Dichte oder der Anwesenheit eines anderen Gases abhängen.

§ 5. Kinetische Energie und spezifische Wärme einatomiger Gase.

Bei Molekülen, die wir als Punkte behandeln können, besteht der gesamte Energieinhalt, der von der Wärmebewegung herrührt, aus der eben besprochenen kinetischen Energie, das ist pro Mol

$$U_k = \frac{3}{2} RT \dots \dots \dots (12)$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist daher

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R.$$

¹⁾ Der Beweis, der bei Gans-Weber, Repetitorium der Physik I₂, S. 366, Leipzig 1916, angedeutet ist, erfordert das Verteilungsgesetz. L. Boltzmann, Wien. Ber. 94, 613, 1886.

Der Energieinhalt und die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist vom Volumen nicht abhängig, weil eben die mittlere kinetische Energie eines Moleküls direkt die Temperatur mißt und das Gas keine weitere Energie hat. Es zeigt sich allerdings, daß viele Gase eine höhere spezifische Wärme haben als die oben berechnete, woraus man schließen muß, daß bei ihnen noch andere Energievorräte vorhanden sind. Wir werden sehen, daß diese in Drehungen der Moleküle und Bewegungen innerhalb der Moleküle stecken.

Wir können die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung auf die drei Achsen eines beliebig orientierten Koordinatensystems verteilen, da

$$w^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2.$$

Dann wird

$$U_k = N_L \frac{m}{2} \overline{w^2} = \frac{m}{2} \Sigma w^2 = \frac{m}{2} \Sigma (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{N_L m}{2} (\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}).$$

Da im Mittel keine Koordinatenrichtung bevorzugt sein kann, muß gelten

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{\overline{w^2}}{3} \dots \dots \dots (13)$$

Strenger läßt sich dies so nachweisen wie in § 3, indem man

$$\xi = w \cos \vartheta, \quad \xi^2 = w^2 \cos^2 \vartheta$$

setzt.

Hier ist die Mittelung vorderhand über die Richtungen vorgenommen und ergibt mit $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3} : \overline{\xi^2} = \frac{w^2}{3}$, und nun ist noch über die Größe von w zu mitteln¹⁾, was durch den darübersetzten Strich angedeutet wird. Daß man das Koordinatensystem beliebig drehen kann, liegt natürlich an der im Mittel kugelsymmetrischen Anordnung der Geschwindigkeitsrichtungen.

Es kommt also auf jede Achse die mittlere kinetische Energie

$$\frac{3}{2} \frac{R T}{3} = \frac{R T}{2}.$$

Hätten wir ein „eindimensionales“ Gas, so hätte dieses also die spezifische Wärme $\frac{R}{2}$, ein zweidimensionales, dessen Moleküle sich nur in einer Ebene bewegen können, hätte $C_v = 2 \frac{R}{2}$.

Wir können ohne weiteres die mittleren Geschwindigkeitsquadrate der Molekularbewegung berechnen.

Es ist ja

$$U_k = N_L m \frac{\overline{w^2}}{2} = M \frac{\overline{w^2}}{2} = \frac{3}{2} R T \dots \dots \dots (14)$$

Mit $R = 8,315 \cdot 10^7$ erg/Grad wird daraus

$$\overline{w^2} = 2,4945 \cdot 10^8 \frac{T}{M} \text{ cm}^2/\text{sec}^2 \dots \dots \dots (15)$$

¹⁾ Daß auch diese nicht bei allen Molekülen in jedem Augenblick dieselbe ist, wird in § 7 gezeigt, siehe auch § 4.

Für H_2 und $0^\circ C$ erhält man aus (15)

$$\sqrt{w^2} = 1862 \text{ m/sec.}$$

Diese Größe ist für andere Gase und Temperaturen proportional der Wurzel aus T , umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht.

§ 6. Arbeitsleistung der Gase bei der Ausdehnung. Wir wollen nun versuchen, die für die Thermodynamik so wichtigen Verhältnisse bei der Ausdehnung eines Gases kinetisch zu verstehen und wollen hierbei die beiden grundlegenden Fälle adiabatischer Ausdehnung betrachten, nämlich den irreversiblen Fall ohne Arbeitsleistung und den reversiblen unter Arbeitsleistung.

Zur Diskussion des ersten, wie er im Versuch von Gay-Lussac realisiert wird, denken wir uns ein Gefäß, das durch eine Trennungswand in zwei Teile geteilt ist. Die eine Hälfte sei mit Gas erfüllt, die andere leer. In dem gasgefüllten Teile soll sich das innere Gleichgewicht eingestellt haben. Nun ziehen wir plötzlich die Trennungswand weg, und zwar in ihrer Ebene (nach Art einer Schiebetür).

Den Molekülen, die gerade auf die Trennungswand zufliegen, passiert durch das Wegschieben gar nichts, der Unterschied gegen früher ist nur der, daß sie weiter fliegen können und erst beim Anprall an die Wand der bisher leeren Hälfte zur Umkehr gezwungen werden. An ihrer kinetischen Energie ändert sich also nichts, nur findet (besonders im vorher leeren Gefäß) ein Überwiegen bestimmter Geschwindigkeitsrichtungen statt¹⁾ (das Hinüberströmen des Gases), das sich aber bald durch gegenseitige Zusammenstöße der Moleküle wieder ausgleicht. An der kinetischen Gesamtenergie aber hat sich durch diese Volumenvermehrung nichts geändert (wir haben angenommen, daß nicht künstlich Wärme zu- oder abgeleitet wurde) und da diese kinetische Energie für die Temperatur allein maßgebend ist, ist auch das Resultat des Versuches, daß die Temperatur konstant bleibt, erklärt (wir könnten an dieser Stelle auch den Schluß umkehren und aus dem Versuchsergebnis darauf schließen, daß die Temperatur nur von der kinetischen Energie bedingt ist, unabhängig von der Dichte).

Anders liegen die Verhältnisse bei der Ausdehnung unter Arbeitsleistung. Wir nehmen zuerst wieder die Verhältnisse in § 1, ein einziges Molekül, das genau senkrecht gegen die Wand fliegt, und denken uns jetzt die Wand mit der Geschwindigkeit w' herausgezogen²⁾. Für die Reflexion an der Wand ist nur die relative Geschwindigkeit zwischen Wand und Molekül maßgebend. Das Molekül, das die Geschwindigkeit (absolut, d. h. gegen das übrige Gefäß gemessen) w hat, hat relativ gegen die Wand nur die Geschwindigkeit $w - w'$. Beim Stoß gegen die Wand wird es nicht zur absoluten Ruhe, sondern nur

¹⁾ Das hat zur Folge, daß während des Strömens der ungeordnete Anteil der kinetischen Energie und damit die Temperatur niedriger ist.

²⁾ Das Gas soll also eindimensional sein; die Wand wird senkrecht zu ihrer Ebene herausgezogen.

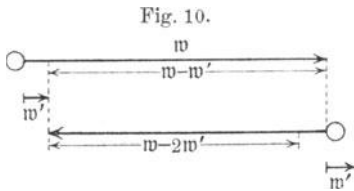
zur Ruhe relativ zur Wand gebracht, d. h. es fliegt mit der Wand weiter und gibt daher an die Wand die Bewegungsgröße

$$m(w - w')$$

ab. Beim Abprallen gibt es nochmals an die Wand dieselbe Bewegungsgröße ab, im ganzen also

$$2m(w - w'),$$

und wird mit einer Relativgeschwindigkeit gegen die Wand gleich $w - w'$ zurückgeworfen, hat daher nur noch eine Absolutgeschwindigkeit $w - 2w'$



[siehe Fig. 10] ¹⁾. Es hat daher beim Stoß eine Energieverminderung um ²⁾

$$\frac{m w^2}{2} - \frac{m (w - 2w')^2}{2} = 2m w' (w - w') \quad (16)$$

erlitten.

Wenn $N dt$ die Zahl der Stöße in der Zeit dt ist, so ist die Energieverminderung in der Zeit dt

$$- du = 2m w' (w - w') N dt \dots \dots \dots (17)$$

Andererseits ist die Kraft auf die Platte, wie wir wissen,

$$2m(w - w')N.$$

Die Arbeit, die das Molekül gegen die Platte leistet, ist gleich der Kraft mal dem Weg $w' dt$, also natürlich ebenfalls gleich (17), wie es nach dem Energiesatz sein muß.

Wir können auch den Verlauf der Energieabgabe ermitteln. Hierzu ist nötig, daß wir den Vorgang reversibel oder quasistatisch vor sich gehen lassen, d. h. daß wir w' neben w vernachlässigen können. Dann setzen wir als Energieverlust pro Stoß

$$2m w' w.$$

Für die Zahl der Stöße können wir mit derselben Genauigkeit in der Zeit dt denselben Wert setzen wie bei ruhender Wand, nämlich

$$\frac{w}{2l_1} dt.$$

Dann bekommen wir in dieser Zeit den Energieverlust

$$d \frac{m w^2}{2} = 2m w' w \cdot \frac{w}{2l_1} dt.$$

¹⁾ Man sieht dies auch so: Bewegungsgröße in Richtung der Wandbewegung vor dem Stoß mw , abgegeben an die Wand $2m(w - w')$, bleibt $mw - 2m(w - w') = -m(w - 2w')$, also Geschwindigkeit $w - 2w'$ in entgegengesetzter Richtung.

²⁾ Siehe auch R. Clausius, Pogg. Ann. **100**, 366, 1857; Mechanische Wärmetheorie III, 2. Aufl., S. 29, Braunschweig 1891; A. Krönig, Pogg. Ann. **99**, 322, 1856, qualitativ.

Die Wand hat in der Zeit dt den Weg $dl_1 = w' dt$ zurückgelegt. So wird

$$-\frac{d \frac{m w^2}{2}}{dl_1} = \frac{m \frac{w' w^2}{l_1} dt}{w' dt} = \frac{m w^2}{l_1} \dots \dots \dots (18)$$

oder

$$-\frac{d \frac{m w^2}{2}}{m w^2} = \frac{dl_1}{l_1}$$

oder integriert

$$-\ln(m w^2) = 2 \ln l_1 + const. \dots \dots \dots (19)$$

oder, da $m w^2$ nach § 1 hier gleich $p l_1 l_2 l_3$, $l_1 = \frac{v}{l_2 l_3}$ ist, mit einer anderen Integrationskonstante als Gleichung der adiabatischen reversiblen Expansion

$$p v^3 = p_0 v_0^3 \dots \dots \dots (20)$$

Wenn statt eines Moleküls beliebig viele N parallel laufende, aber nicht zusammenstoßende vorhanden sind, tritt überall statt m Nm auf, die Schlußgleichung bleibt erhalten.

Die Überlegung ist in mehrfacher Hinsicht interessant. Erstens zeigt sie, wieso trotz des bei der Forderung der Reversibilität nötigen Grenzübergangs zu unendlich kleiner Wandgeschwindigkeit w' doch endliche Arbeitsleistung herauskommt. Zwar wird auch beim einzelnen Stoß die Arbeitsleistung nach (16) proportional w' unendlich klein, aber infolge der langsamen Bewegung der Platte steigt für einen bestimmten Plattenweg die Zahl der Stöße umgekehrt proportional w' , so daß sich in Formel (19), die die Arbeitsleistung für einen bestimmten Plattenweg (Volumenänderung) gibt, das w' in Zähler und Nenner heraushebt. Was das Resultat betrifft, so soll nach der Thermodynamik die Formel der adiabatischen Ausdehnung lauten

$$p v \frac{C_p}{C_v} = p_0 v_0 \frac{C_p}{C_v}.$$

Es müßte also hier $\frac{C_p}{C_v} = 3$ sein, und das ist tatsächlich der Fall, denn bei unserem eindimensionalen Gas ist $C_v = \frac{1}{2} R$, also $C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R$ ¹⁾. Wir haben also volle Übereinstimmung mit der Thermodynamik.

Haben wir ein dreidimensionales Gas, so wird nur diejenige Geschwindigkeitskomponente bei der Reflexion verkleinert, die senkrecht gegen die Wand gerichtet ist, die Parallelkomponenten werden überhaupt nicht beeinflusst.

Es wird dann der Energieverlust bei jedem Stoß

$$2 m w' w \cos \vartheta.$$

Die Zusammenstöße der Moleküle untereinander sorgen dafür, daß (bei genügend langsamer Bewegung der Wand) die durch die Bewegung entstandene Ungleichmäßigkeit der Richtungsverteilung immer wieder ausgeglichen wird:

¹⁾ Siehe die erste Hälfte dieses Bandes Kap. VII, § 3.

Der Energieverlust auf der Strecke l_1 ist

$$-\frac{d \frac{Nm w^2}{2}}{dl_1} = \frac{Nm w^2}{l_1} \frac{1}{\cos^2 \vartheta} = \frac{Nm w^2}{3 l_1}.$$

Dann wird

$$-\ln Nm w^2 = \frac{2}{3} \ln l_1 + \text{const} \quad \text{oder} \quad p v^{5/3} = p_0 \cdot v_0^{5/3},$$

also

$$C_v^1 = \frac{3}{2} R, \quad C_p = \frac{5}{2} R,$$

wie es hier sein muß.

Wir sehen noch an unseren Formeln, daß bei schnellerem Herausziehen der Platte, wenn man nicht w' gegen w vernachlässigt, der Druck, also auch die zu gewinnende Arbeit, kleiner ist als im quasistatischen Falle¹⁾. Entsprechend ist beim Hineinschieben (w' negativ) dann der Druck größer, also auch die zu leistende Arbeit größer als bei unendlich langsamer Bewegung, wie es auch die Thermodynamik verlangt.

§ 7. Barometerformel und Maxwell'sches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz²⁾. Wir denken uns ein Gas im Gleichgewicht in einem kon-

¹⁾ In diesem allgemeinen Falle sind die Formeln so kompliziert, daß sie keine explizite Auswertung gestatten. Bezeichnet man beim eindimensionalen Gas die Größen zu Beginn des Prozesses mit dem Index 0, die nach Beendigung des s^{ten} Stoßes mit dem Index s , endlich die Zeit vom s^{ten} bis zum $s+1^{\text{ten}}$ Stoß mit τ_s , so gelten die Gleichungen

$$w_s = w_0 - 2s w',$$

$$\tau_s = \frac{l_s + l_{s+1}}{w_s}.$$

Für den Weg der Wand zwischen zwei Stößen findet man

$$l_{s+1} - l_s = w' \tau_s = \frac{l_s + l_{s+1}}{w_s} w',$$

daraus

$$l_{s+1} = l_s \frac{w_s + w'}{w_s - w'} = l_s \left[1 + \frac{2w'}{w_0 - (2s+1)w'} \right],$$

$$l_s = l_0 \prod_0^s \left[1 + \frac{2w'}{w_0 - (2s-1)w'} \right].$$

Diese Gleichung bestimmt die Zahl der Stöße s , die zu einer bestimmten Plattenlage l_s gehört. Logarithmiert man die letzte Formel und ersetzt die Summen durch Integrale, so erhält man

$$\ln \frac{l}{l_0} = \ln \frac{V}{V_0} = \left(\frac{w_0}{2w'} + \frac{3}{2} \right) \ln \frac{w_0 + 3w'}{w_0 + w'} - \left(\frac{w_0}{2w'} + \frac{1}{2} \right) \ln \frac{w_0 + w'}{w_0 + w'} + \frac{w_0 - w}{2w'} \ln \frac{w_0 + 3w'}{w_0 + w'}.$$

Das ergibt für kleine $\frac{w'}{w_0}$

$$2 \ln \frac{V}{V_0} = - \ln \frac{m w^2}{m w_0^2} + 4 w' \left(\frac{1}{w_0} - \frac{1}{w} \right).$$

Die Energieänderung ist

$$\sum_0^s 2m w' (w_{s-1} - w') = \sum 2m w' [w_0 - (2s-1)w'] = 2m w' (s w_0 - s^2 w').$$

²⁾ Siehe auch L. Boltzmann, Wien. Ber. 74, 503, 1876; G. Jäger, ebenda, 112, 309, 1903.

stanten Schwerefeld. Die Thermodynamik lehrt, daß dann in der ganzen Gassäule die gleiche Temperatur herrschen muß. Betrachten wir eine dünne horizontale Schicht von der Dicke dx und 1 cm^2 Querschnitt, so ist ihr Gewicht

$$c M dx \cdot g \dots \dots \dots (21)$$

wo g die Schwerebeschleunigung, c die Molzahl im Kubikzentimeter, d. h. $\frac{N}{V_{\text{Mol}}} \cdot \frac{1}{N_L}$, M das Molekulargewicht ist. Dieses Gewicht wird dadurch getragen, daß an der Unterseite der Schicht der Druck größer ist als an der Oberseite

$$-\frac{dp}{dx} \cdot dx = c M dx g \dots \dots \dots (22)$$

(wir legen die x -Achse vertikal nach oben). Das ist die gewöhnliche hydrostatische Druckgleichung.

Ferner gilt

$$p = \frac{RT}{V_{\text{Mol}}} = c RT \dots \dots \dots (23)$$

also

$$-\frac{d(cT)}{dx} = \frac{Mg}{R} c \dots \dots \dots (23')$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist T konstant, folglich

$$\ln c = -\frac{Mg}{RT} x + \ln c_0,$$

$$c = c_0 e^{-\frac{Mgx}{RT}} \dots \dots \dots (24)$$

oder auch

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgx}{RT}} \dots \dots \dots (25)$$

wo c_0, p_0 den Wert von Dichte und Druck am Erdboden ($x = 0$) bedeuten. Diese Formel lehrt die Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe verstehen (wobei allerdings in der wirklichen Atmosphäre noch Temperaturdifferenzen, also Abweichungen vom Gleichgewicht, auftreten).

Wir denken uns nun unser Gas wieder eindimensional nach der x -Richtung, da momentan Bewegungen nach der y - und z -Achse keine Rolle spielen. Auch sehen wir vorderhand von Zusammenstößen ab. Hätten alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit, so würde sich das Gas ganz anders verhalten als die Thermodynamik verlangt. Die Moleküle, die vom Erdboden mit der Geschwindigkeit w_0 wegfiegen, verlören ihre kinetische Energie nach der Energiegleichung

$$\frac{m w^2}{2} = \frac{m w_0^2}{2} - mgx \dots \dots \dots (26)$$

und würden in der Höhe $x = \frac{w_0^2}{2g}$ alle umkehren und mit der ursprünglichen kinetischen Energie wieder am Boden ankommen. Wir hätten also eine Atmosphäre mit scharfer oberer Grenze, in welcher die Temperatur nach oben linear bis zum absoluten Nullpunkt abnehmen würde, die Dichte aber nach oben hin zunehmen würde (weil die Moleküle oben langsamer fliegen,

also länger zu einer bestimmten Strecke brauchen). Bei Berücksichtigung der horizontalen Geschwindigkeitskomponenten ist das in einigen Punkten anders, aber die scharfe Grenze und der Temperaturabfall bleiben bestehen. Das thermodynamisch abgeleitete Resultat führt also zu dem zwingenden Schluß, daß nicht alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit haben können, was wir ja schon aus den Stoßgesetzen geschlossen hatten. Wir wollen untersuchen, welche Geschwindigkeitsverteilung vorhanden sein muß, damit die Temperatur in der ganzen Säule konstant sein kann und damit also Gleichung (24) erfüllt wird ¹⁾.

Wir müssen natürlich genau so, wie wir früher von der Zahl der Moleküle sprachen, deren Geschwindigkeitsrichtungen innerhalb eines bestimmten Winkelbereiches lagen, jetzt von der Zahl der Moleküle reden, deren Geschwindigkeitsgröße in einem bestimmten Geschwindigkeitsbereich liegt. Alles, was wir damals über das Ausmaß des zu wählenden Bereiches sagten, gilt auch hier. Wir bezeichnen die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen w und $w + dw$ liegt (wobei also dw nur physikalisch, nicht mathematisch unendlich klein soll, siehe S. 8), mit

$$dN = Nf(w) dw,$$

N soll dabei die Molekülzahl sein, die im ganzen in 1 cm^3 vorhanden ist, $f(w) dw$ ist der Bruchteil, der die Bedingung erfüllt. Der Index 0 soll in diesem Paragraphen bei allen Größen bedeuten, daß sie sich auf den Boden der Säule beziehen, während der Index x die Höhe x über dem Boden bezeichnen soll. Wir müssen zuerst an eine Überlegung erinnern, die wir schon einmal gemacht hatten. Wenn irgendwo in 1 cm^3 N' Moleküle mit paralleler Bewegung von der Geschwindigkeit w vorhanden sind, so passieren eine zu dieser Bewegungsrichtung senkrechte Fläche von 1 cm^2 in der Zeit dt die Zahl

$$N' w dt,$$

nämlich der Inhalt eines Zylinders vom Querschnitt 1 cm^2 und der Höhe $w dt$; denn das letzte Molekül, das anfangs $w dt \text{ cm}$ entfernt ist, kommt gerade noch durch.

Wir betrachten nun in der Höhe x zwei Ebenen, die im Abstand dx voneinander sind. In der höheren Ebene muß nach Formel (24) die Moleküldichte um den Betrag

$$N \frac{mg}{kT} dx = N_0 e^{-\frac{mgx}{kT}} \frac{mg}{kT} dx$$

kleiner sein als in der darunter liegenden ²⁾.

Das ist nur dadurch möglich, daß bestimmte Moleküle zwar noch die untere Ebene haben passieren können, die obere aber nicht mehr, sondern in

¹⁾ Siehe L. Boltzmann, Wien. Ber. 74, 503, 1876.

²⁾ $k = \frac{R}{N_L} = \frac{R}{M} m.$

dem Zwischenraum zur Umkehr gezwungen worden sind, und zwar ist die Zahl im ganzen unten mehr eintretender Moleküle

$$N_x \bar{w} - N_{x+dx} \bar{w} = N_0 e^{-\frac{mgx}{kT}} \bar{w} \frac{mg}{kT} dx \dots (24')$$

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{w} aller Gasmoleküle ist ja infolge der gleichen Temperatur in allen Höhen gleich. Die Geschwindigkeit, mit der diese Moleküle vom Boden wegfliegen, muß zwischen solchen Grenzen liegen, daß sie die untere Ebene noch passieren können, d. h. es muß sein

$$\frac{m w_0^2}{2} = mgx \dots (27)$$

während die schnellsten die obere Ebene gerade noch erreichen, d. h.

$$\frac{m (w_0 + dw_0)^2}{2} = mg(x + dx) \quad \text{oder} \quad w_0 dw_0 = g dx \dots (27')$$

Die Zahl der Moleküle, die diese Geschwindigkeit am Boden haben, ist im Kubikzentimeter

$$N_0 f(w_0) dw_0,$$

die Zahl, die in der Sekunde den Boden verläßt, also

$$N_0 f_0(w_0) w_0 dw_0 = N_0 f_0(\sqrt{2gx}) g dx \dots (28)$$

nach Einsetzen der Werte (27), (27').

Alle diese und nur diese Moleküle erreichen in der Schicht zwischen x und $x + dx$ den Scheitel ihrer Bahn und fallen wieder zurück. Wir erhalten also durch Gleichsetzen von (24') und (28)

$$N_0 \bar{w} \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgx}{kT}} dx = N_0 f_0(\sqrt{2gx}) g dx$$

oder

$$f_0(\sqrt{2gx}) = \frac{m \bar{w}}{kT} e^{-\frac{mgx}{kT}} = \frac{m \bar{w}}{kT} e^{-\frac{m}{2kT} (\sqrt{2gx})^2}$$

oder

$$f_0(w_0) = \frac{m \bar{w}}{kT} e^{-\frac{m w_0^2}{2kT}} = A e^{-\frac{m w_0^2}{2kT}} \dots (29)$$

Das ist das berühmte Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz¹⁾, das in der ganzen kinetischen Theorie eine entscheidende Rolle spielt, in seiner einfachsten Gestalt. Wir sehen, daß nur dann, wenn es gilt, eine Gassäule im Schwerfeld überall gleiche Temperatur hat und so der Thermodynamik genügen kann.

Natürlich ist die Geschwindigkeitsverteilung nicht etwa erst durch das Schwerfeld entstanden, das sieht man daran, daß in der Formel g , die Stärke der Schwerkraft, gar nicht vorkommt. Das Schwerfeld hat nur sozusagen die verschiedenen schnellen Moleküle in ein „Geschwindigkeitsspektrum“ auseinandergezogen.

¹⁾ Cl. Maxwell, Phil. Mag. 19, 22, 1860.

Da überall dieselbe Temperatur herrscht, wird auch in der ganzen Säule dieselbe Geschwindigkeitsverteilung herrschen, d. h. es wird gelten

$$dN = N A e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} dw,$$

die relative Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Geschwindigkeiten $\frac{dN}{N}$ ist die gleiche, nur die absoluten Molekülzahlen variieren mit der Höhe.

Da aber die Erhaltung der mittleren kinetischen Energie in den verschiedenen Höhen doch vielleicht noch paradox erscheint, wollen wir uns nochmals klar machen, wie dieses Resultat zustande kommt.

Betrachten wir wieder eine bestimmte Gruppe von Molekülen, deren Geschwindigkeit am Boden zwischen w_0 und $w_0 + dw_0$ liegt und nach oben nach der Formel

$$w^2 = w_0^2 - 2gx \dots \dots \dots (26')$$

abnimmt. Wir beachten zuerst, daß in einer bestimmten Höhe gilt [Differentiation von (26') bei konstantem x]

$$w dw = w_0 dw_0 \dots \dots \dots (30)$$

d. h. daß sich die Geschwindigkeitsstreuung umgekehrt wie die Geschwindigkeit selbst ändert. Die Formel besagt ihrem physikalischen Sinne nach, daß ebenso viele Moleküle dieser Gruppe oben ankommen, als vom Boden weggeflogen sind, wenn überhaupt welche ankommen. Die Zahl dieser Moleküle ist nun

$$N_0 A e^{-\frac{m w_0^2}{2 k T}} w_0 dw_0 \dots \dots \dots (30')$$

Alle diese treten in der Höhe x in 1 Sekunde durch 1 cm^2 durch und haben dort nur mehr die Geschwindigkeit w , also die Dichte

$$N_0 A e^{-\frac{m w_0^2}{2 k T}} \frac{w_0 dw_0}{w}.$$

Setzt man nun (26') und (30) ein, so erhält man

$$N_0 A e^{-\frac{\left(\frac{m w^2}{2} + m g x\right)}{k T}} dw = N_0 A e^{-\frac{m g x}{k T}} e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} dw = N A e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} dw,$$

also wieder das Maxwell'sche Gesetz für die an diesem Orte vorhandene Dichte N und Geschwindigkeit w .

Wir können jetzt sehen, wie die Konstanz der mittleren kinetischen Energie zustande kommt. Grob gesprochen liegt die Sache so, daß für eine bestimmte Menge Moleküle beim Hinauffliegen die Gesamtenergie abnimmt, aber in gleicher Weise nimmt die Molekülzahl ab, und zwar so, daß gerade die langsamsten Moleküle ausscheiden, so daß der Energiedurchschnitt, gerechnet auf ein Molekül, ungeändert bleibt ¹⁾.

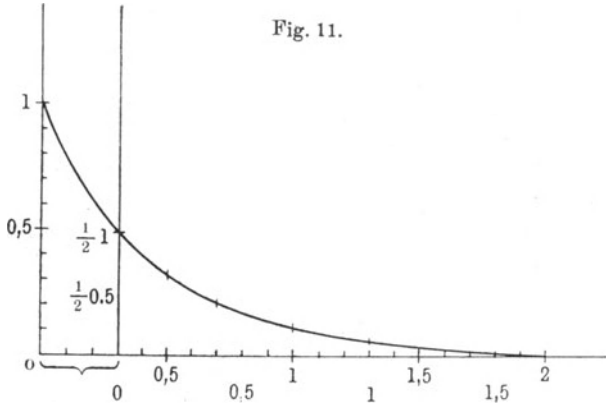
¹⁾ Man macht sich das vielleicht an folgendem Beispiel klar. Es seien Münzen (Energie) unter eine Anzahl Personen (Moleküle) nach einem Exponentialgesetz verteilt:

Zahl der Münzen E pro Person	0	1	2	3	4	5	6
" " Personen vom Vermögensstand E	64	32	16	8	4	2	1

Das Gesetz der Verteilung lautet

$$64 \cdot 2^{-E} = 64 e^{-E \cdot \ln 2},$$

Die spezielle Form des Maxwell'schen Gesetzes, die das ermöglicht, besteht in folgendem: Zeichnet man dN als Funktion von w^2 auf, schneidet nun die Kurve an einer bestimmten Stelle w_1^2 ab und legt dahin die neue Ordinatenachse, so daß die Energie jedes Moleküls um eine bestimmte Größe



kleiner ist als früher, so ist das wieder ein Maxwell'sches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für die nun noch übrig bleibende Molekülzahl [Fig. 11] ¹⁾.

Wir hatten bisher vorausgesetzt, daß die Moleküle nur in vertikaler Richtung fliegen und nicht zusammenstoßen.

Wenn wir nun der Reihe nach diese Einschränkungen wegräumen und zuerst Stöße der hinauf- und hinunterfahrenden Moleküle untereinander zulassen, so bewirken diese nur den Austausch der Geschwindigkeit der zu-

das durchschnittliche Vermögen beträgt

$$\frac{64 \cdot 0 + 32 \cdot 1 + 16 \cdot 2 + 8 \cdot 3 + 4 \cdot 4 + 2 \cdot 5 + 1 \cdot 6}{64 + 32 + 16 + 8 + 4 + 2 + 1} = \frac{120}{127} = 0,945.$$

Nun nimmt man jeder Person eine Münze weg, gleichviel, wie groß ihr Vermögen ist, die 64 schon vermögenslosen scheiden aus. Die Verteilung lautet dann:

Zahl der Münzen E pro Person	0	1	2	3	4	5
„ „ Personen von gleichem Vermögensstand	32	16	8	4	2	1.

Das Verteilungsgesetz lautet jetzt

$$32 \cdot 2^{-E} = 32 \cdot e^{-E \ln 2} = \underbrace{64 \cdot e^{-1 \ln 2}}_{\text{Barometerformel}} \cdot \underbrace{e^{-E \ln 2}}_{\text{Energieverteilung}}$$

Das durchschnittliche Vermögen beträgt

$$\frac{32 \cdot 0 + 16 \cdot 1 + 8 \cdot 2 + 4 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 1 \cdot 5}{32 + 16 + 8 + 4 + 2 + 1} = \frac{57}{63} = 0,905.$$

Die beiden Zahlen für das mittlere Vermögen (mittlere Energie) stimmen nur deshalb nicht vollständig überein, weil wir die Reihen abgebrochen haben. Würden wir einer halben Person im ersten Falle 7, im zweiten 6 Münzen zukommen lassen (in demselben Sinne, wie in § 2, daß die betreffende Person die Hälfte der Zeit 7, die andere Hälfte keine Münze hat), so würden die mittleren Energien $\frac{247}{255} = 0,969$

bzw. $\frac{120}{127} = 0,945$ werden, sich also nur mehr um 2 Proz. statt um 4,5 Proz. unterscheiden.

¹⁾ Als Ordinate ist $\frac{dN}{NA dw}$, als Abszisse $2,3 \frac{m w^2}{2 kT}$ aufgetragen.

sammenstoßenden Moleküle untereinander, d. h. an Stelle des Moleküls, das hätte hinabfliegen sollen, tritt das Molekül, das hinauffliegen sollte, und zwar mit der Geschwindigkeit des ersteren. Läßt man endlich horizontale Geschwindigkeitskomponenten zu, so ändern diese an der vertikalen Bewegung gar nichts, wie groß sie auch sein mögen und wie sie auch unter die Moleküle verteilt sind, sondern sie überlagern sich einfach.

Wir haben gesehen, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz unabhängig davon ist, wie stark das Schwerfeld ist (durch dieses Schwerfeld wird es nur sichtbar gemacht); es bleibt also unverändert, wenn gar kein Schwerfeld in vertikaler Richtung da ist, sondern wir uns an dessen Stelle irgend ein konstantes Kraftfeld in der y -Richtung denken. Dann folgt auf die gleiche Weise als Bedingung dafür, daß in der y -Richtung im Gleichgewicht die Temperatur konstant bleibt, ein Maxwell'sches Verteilungsgesetz der Geschwindigkeit η für die y -Richtung ¹⁾,

$$dN = N_0 A e^{-\frac{m\eta^2}{2kT}} d\eta,$$

und ebenso auch für ζ , die Komponente in der z -Richtung.

§ 8. Genauere Diskussion des Maxwell'schen Gesetzes. Betrachten wir zuerst wieder ein eindimensionales Gas. Die Zahl derjenigen Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegt, ist

$$dN = A e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} d\xi \dots \dots \dots (29')$$

Den Exponenten können wir nach Multiplikation von Zähler und Nenner mit N_L auch $\frac{N_L m \xi^2}{2 N_L k T} = \frac{M \xi^2}{2 R T}$ schreiben. Die Größe A bestimmt sich daraus, daß im ganzen N_0 Moleküle vorhanden sein sollen, zu

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} d\xi = N_0 \dots \dots \dots (31)$$

Zur Auswertung dieser und ähnlicher Integrale gewöhne man sich, $\frac{m\xi^2}{2kT} = x^2$ zu setzen, also $\xi \sqrt{\frac{m}{2kT}} = x$, wodurch man die Abhängigkeit von den interessierenden Größen m und T sofort sieht und nur noch eine Zahlkonstante auszurechnen hat,

$$A \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = N_0, \quad A = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \dots \dots (32)$$

Zeichnet man nun die Verteilung auf, d. h. trägt man als Abszisse ξ , als Ordinate $\frac{dN}{N_0 d\xi}$ auf (also eine Größe, die die relative Häufigkeit der verschie-

¹⁾ Die Komponenten der Geschwindigkeit nach den drei Koordinaten werden nun mit ξ, η, ζ bezeichnet.

denen Geschwindigkeiten angibt), so erhält man eine Kurve, die an der Ordinate $\sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}$ mit horizontaler Tangente einsetzt (Fig. 12 I). Diese horizontale Tangente rührt von dem Quadrat von ξ im Zähler her und würde nicht eintreten, wenn man als Abszisse nicht ξ , sondern die Energie $\frac{m}{2} \xi^2$ auftrüge, was die Zeichnung für kleine ξ zusammenschieben, für große auseinanderziehen würde.

Für steigende ξ nimmt dann die Ordinate erst langsam, dann sehr viel schneller ab¹⁾. Solange $\frac{m}{2} \xi^2$ von der Größenordnung $k T$ bleibt, bleibt die

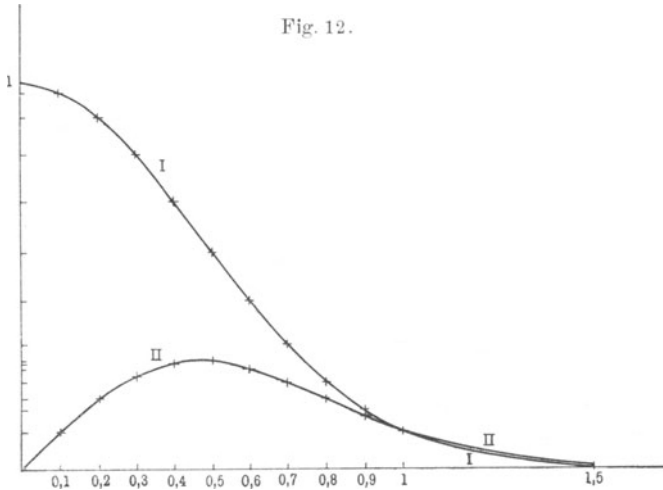


Fig. 12.

Zahl der zugehörigen Moleküle der Größenordnung nach gleich; ist dagegen z. B. $\frac{m \xi^2}{2} = 10 k T$, so ist die Abszisse nur mehr $e^{-10} = 10^{-4,3} \dots = 1/2 \cdot 10^{-4}$ der Anfangsabzisse, bei $20 k T$ $1/4 \cdot 10^{-8}$ usw. Der Bruchteil der Moleküle, dessen Energie größer als eine gegebene Grenze $\frac{m}{2} \xi_0^2$ ist, ist gegeben durch

$$\frac{N}{N_0} = \frac{\int_{\xi_0}^{\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d\xi}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d\xi} = 2 \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_{\frac{\sqrt{m} \xi_0}{\sqrt{2 k T}}}^{\infty} e^{-x^2} dx = 1 - \Phi(x_0) \dots (33)$$

Das letztere Integral (Φ Gauß'sches Fehlerintegral) ist nicht geschlossen auswertbar. Man findet Tabellen bei E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Teubner 1908, Bd. I und bei Jahnke-Emde, Funktionentafeln. Für kleine

Werte der unteren Grenze (d. i. $\sqrt{\frac{\text{Energie}}{k T}}$) genüge folgender Auszug:

¹⁾ Es sei nochmals daran erinnert, daß wir ein eindimensionales Gas betrachten.

Untere Grenze x_0	Integral $1 - \Phi(x_0)$	Untere Grenze x_0	Integral $1 - \Phi(x_0)$
0	1	0,8	0,26
0,1	0,89	1	0,16
0,2	0,78	1,5	0,034
0,3	0,67	2	$47 \cdot 10^{-4}$
0,4	0,57	3	$22 \cdot 10^{-6}$
0,5	0,48	4	$15 \cdot 10^{-9}$
0,6	0,40		

Für die Darstellung ist mit der Abkürzung $x_0 = \sqrt{\frac{m \xi_0^2}{2 k T}}$ folgende halbkonvergente Reihe brauchbar

$$1 - \Phi(x_0) = \frac{e^{-x_0^2}}{x_0 \sqrt{\pi}} \sum_{s=0}^{s=s'} \frac{(-1)^s (2s)!}{s! (2x_0)^{2s}},$$

wobei nicht mehr Glieder zu nehmen sind, als die x_0^2 nächste kleinere ganze Zahl s' angibt. Dann ist der Fehler kleiner als $\frac{\sqrt{2}}{x_0} e^{-x_0^2 - s'}$.

An dem schnellen Abfall der Kurve bei hohen Geschwindigkeiten liegt es, daß es ziemlich gleichgültig ist, ob wir nach der Zahl der Moleküle fragen, deren Geschwindigkeit über einer bestimmten Grenze ξ_0 liegt, oder nach der Zahl derer, die Geschwindigkeiten zwischen ξ_0 und ξ_1 haben, wenn nur ξ_0 genügend hoch und ξ_1 nicht allzu nahe daran liegt, weil die durch die Beschränkung $\xi < \xi_1$ ausgeschlossenen Moleküle relativ sehr selten sind.

Was nun den Einfluß der Temperatur auf die Kurvenform betrifft, so sehen wir folgendes: Nehmen wir statt einer Temperatur T_1 eine höhere Temperatur T_2 , so hat der Exponent und damit die e -Potenz den gleichen Zahlenwert, den sie für einen bestimmten Wert ξ_1 hatte, für einen höheren Wert ξ_2 , der gegeben ist durch

$$\frac{m \xi_1^2}{2 k T_1} = \frac{m \xi_2^2}{2 k T_2},$$

d. h. die ganze Kurve wird in horizontaler Richtung gedehnt, und zwar im Verhältnis der Wurzel aus den Temperaturen. Da aber die Gesamtfläche zwischen Kurve, Abszisse und Ordinate konstant gleich 1 bleiben muß,

$$\frac{1}{N_0} \int \frac{dN}{d\xi} d\xi = 1,$$

so muß die Anfangsordinate A für $\xi = 0$ entsprechend unserer Formel (32) um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{T}}$ kleiner werden. Es gleichen sich also die Geschwindigkeitsunterschiede aus. Hierbei nehmen die Moleküle mit verhältnismäßig großer Energie relativ am stärksten zu. Betrachten wir etwa alle Moleküle, deren Energie bei T_1 größer als das Zehnfache von $k T_1$ ist; sie bilden den Bruchteil $7,9 \cdot 10^{-6}$ aller Moleküle; bei der doppelten Temperatur ist die gleiche Energie nur mehr das Fünffache von $k T_2$, die Moleküle, die diese oder größere Energie haben, bilden schon den Bruchteil $1,5 \cdot 10^{-3}$.

Für die verhältnismäßig kleinen Energien dagegen macht eine Temperatursteigerung viel weniger aus. Die Zahl der Moleküle, deren Energie größer

als $2kT$ ist, bildet etwa 5 Proz. aller, Verdopplung der Temperatur bedeutet für den gleichen Energiebereich eine Zunahme auf 16 Proz. 1).

Als mittlere kinetische Energie erhält man

$$\frac{\int \frac{m}{2} \xi^2 dN}{N_0} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} \xi^2 e^{-\frac{m \xi^2}{2kT}} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2kT}} d\xi} = kT \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx} = \frac{kT}{2} \quad (34)$$

Für die Zahl der Moleküle, die in einer Sekunde auf 1 cm^2 der Wand treffen, findet man nach (8)

$$\int \xi dN = \frac{N_0}{v} \frac{\int_0^{\infty} \xi e^{-\frac{m \xi^2}{2kT}} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2kT}} d\xi} = \frac{N_0}{v} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{\int_0^{\infty} x e^{-x^2} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx} = \frac{N_0}{2v} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \quad (35)$$

woraus durch Vergleich mit (9) sich ergibt

$$|\bar{v}| = 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = 2 \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad \dots \dots \dots (36)$$

Gehen wir nun zu einem zweidimensionalen Gas über, so findet nach den Überlegungen am Schluß des vorigen Paragraphen die Geschwindigkeitsverteilung in der x -Richtung ganz unabhängig von der Geschwindigkeitsverteilung in der y -Richtung statt.

Wenn wir fragen, wie groß die Zahl der Moleküle ist, die gleichzeitig den beiden Bedingungen genügen, daß die Geschwindigkeitskomponente in der x -Richtung zwischen ξ und $\xi + d\xi$ und die in der y -Richtung zwischen η und $\eta + d\eta$ liegt, so werden wir hierfür ²⁾

$$\frac{d\xi d\eta N}{N_0} = f(\xi, \eta) d\xi d\eta \quad \dots \dots \dots (37)$$

1) Ganz analoge Verhältnisse liegen bei der Verteilung eines Gases im Schwerfeld vor. Auch hier haben wir eine exponentielle Dichteverteilung nach oben hin. In genügender Höhe macht es nicht mehr viel aus, ob wir nach der Gesamtmenge des Gases fragen, die noch über dieser Höhe liegt, oder nur nach einer nicht zu kleinen endlichen Schicht, weil die Menge, die dadurch ausgeschieden wird, relativ sehr klein ist. Ein Maß für diese Menge ist der entsprechende Luftdruck, und die Behauptung heißt dann, daß es nichts ausmacht, ob wir den Luftdruck in einer bestimmten Höhe nehmen oder die Differenz dieses Luftdrucks gegenüber dem in einer noch wesentlich höheren Schicht. Auch bei Änderung der Temperatur liegen die Verhältnisse analog. Steigende Temperatur bewirkt Verkleinerung der Dichteunterschiede [weil der Druck bei gleicher Dichte steigt (23) und daher schon ein kleinerer Dichteunterschied hinreicht, das gleiche Gewicht zu tragen (23')]. Infolge der weiter oben gesteigerten Dichte muß ganz wie beim Maxwell'schen Gesetz bei gleichbleibender Gasmenge aber die Dichte in der Höhe 0 abnehmen. Formelmäßig ist allerdings dieser Fall des Gases im Schwerfeld nicht dem ein-, sondern

dem zweidimensionalen Gase vollständig analog, da hier die Verteilung $e^{-\frac{mgx}{kT}} dx$ lautet, entsprechend Formel (40') und nicht (29').

2) Wir schreiben an das Differentiationszeichen die Variablen als Indizes, für die ein Spielraum vorgegeben wird. Eigentlich sollte man hier d^2N schreiben.

anzusetzen haben. Die gleichmäßige Verteilung über alle Geschwindigkeitsrichtungen hat zur Folge, daß die Funktion f nicht von den Einzelwerten ξ und η , sondern nur von dem Betrag der Gesamtgeschwindigkeit abhängt, die nach dem Satze vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten $\sqrt{\xi^2 + \eta^2}$ ist. Also hat die Funktion die Form $f(\sqrt{\xi^2 + \eta^2})$. Um hieraus auf die spezielle Gestalt zu schließen, beachten wir, daß wir die Geschwindigkeitsverteilung nach der x -Richtung allein bekommen, wenn wir ξ festhalten, aber alle möglichen Größen von η zusammennehmen. Das ergibt

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\sqrt{\xi^2 + \eta^2}) d\eta = A e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}}.$$

Daraus folgt

$$f = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2)}{2kT}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\eta^2}{2kT}} \quad (38)$$

Aus dieser Formel können wir nun weitere Schlüsse ziehen. Sie bedeutet, daß man den Bruchteil der Moleküle, deren Geschwindigkeit in der x -Richtung zwischen ξ und $\xi + d\xi$ und gleichzeitig in der y -Richtung zwischen η und $\eta + d\eta$ liegt, erhält, indem man die Brüche miteinander multipliziert, die angeben, welcher Teil aller Moleküle zusammengenommen eine Geschwindigkeit in der x -Richtung zwischen ξ und $\xi + d\xi$ hat, ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeit in der y -Richtung, und welcher Teil aller Moleküle zusammengenommen eine Geschwindigkeit in der y -Richtung zwischen η und $\eta + d\eta$ hat, ohne Rücksicht auf die gleichzeitige Geschwindigkeit in der x -Richtung. Wenn aber ein solches Gesetz gilt, so bedeutet das, daß die Geschwindigkeit in der x -Richtung von der in der y -Richtung vollständig unabhängig ist, d. h. daß z. B. ein Molekül, das eine bestimmte hohe Geschwindigkeit ξ hat, nicht dadurch für eine bestimmte andere (besonders hohe oder besonders niedrige) Geschwindigkeit η prädisponiert ist. Wenn wir also z. B. nach den Molekülen fragen, die in der x -Richtung eine Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + d\xi$ haben, so bekommen wir denselben Bruchteil, ob wir nun die gesuchten Moleküle aus allen Molekülen wählen oder nur aus denjenigen, die gleichzeitig in der y -Richtung eine Geschwindigkeit zwischen η und $\eta + d\eta$ besitzen.

Die erste Zahl ist nämlich

$$\frac{d\xi N}{N_0} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} d\xi \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\eta^2}{2kT}} d\eta = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} d\xi,$$

die zweite

$$\frac{d\xi d\eta N}{d\eta N} = \frac{\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\eta^2}{2kT}} d\xi d\eta}{\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\eta^2}{2kT}} d\eta} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} d\xi.$$

Bildlich können wir uns die Verhältnisse in einer „ ξ - η -Ebene“ darstellen (Fig. 13), d. h. einer Ebene, in welcher ξ und η die Koordinaten sind und in

der jedem Molekül ein „Bildpunkt“ mit den zugehörigen Geschwindigkeiten ξ und η als Koordinaten entspricht. Der Radiusvektor vom Nullpunkt nach diesem Bildpunkt gibt dann die Geschwindigkeit nach Größe und Richtung an. Die Zahl der Bildpunkte in dem „Flächenstück“ $d\xi d\eta$ ist durch (37), (38) gegeben,

$$N_0 \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2)}{2kT}}$$

ist die „Dichte“ der Punkte. Sie hat ihren größten Wert am Nullpunkt, für $w^2 = \xi^2 + \eta^2 = 0$, und nimmt nach außen gleichmäßig ab, nach den Gesetzen, die wir früher für ein eindimensionales Gas besprochen haben. Der Ausgleich der Dichte mit steigender Temperatur bleibt auch ähnlich. Wir sehen, daß die Dichte in unserer Zeichnung, wie voraus-

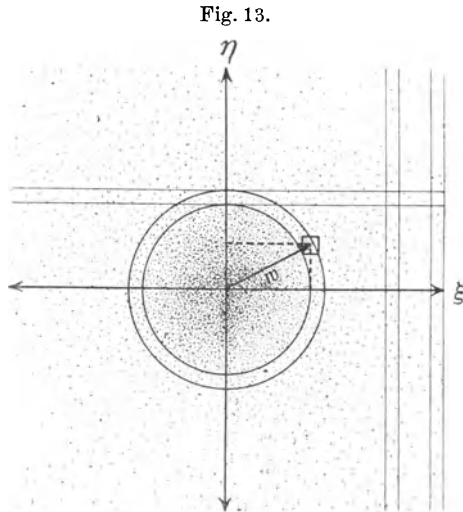


Fig. 13.

gesetzt, nur vom Betrag der Geschwindigkeit w , nicht von der Richtung abhängt. Deshalb ist es häufig zweckmäßig, die Geschwindigkeit durch Polarkoordinaten, nämlich den Betrag der Geschwindigkeit w und den Winkel φ mit der x -Achse, zu charakterisieren. Ein Stück der Fläche ist dann gegeben durch

$$dw \cdot w d\varphi,$$

und die Zahl der in diesem Stück liegenden Punkte ist

$$N_0 \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m w^2}{2kT}} w dw d\varphi \dots \dots \dots (39)$$

das ist die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit einen Betrag zwischen w und $w + dw$ hat und einen Winkel zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ mit der x -Achse einschließt. Fragen wir nun nach der Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeitsbetrag ohne Rücksicht auf die Richtung zwischen den angegebenen Grenzen liegt, so finden wir

$$d_w N = N_0 \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m w^2}{2kT}} w dw \int_0^{2\pi} d\varphi = N_0 \frac{m}{kT} e^{-\frac{m w^2}{2kT}} w dw \dots (40)$$

Das ist also die Zahl derjenigen Moleküle, deren Bildpunkte innerhalb des Kreisrings mit dem inneren Radius w , der Breite dw , also der Fläche $2\pi w dw$ liegen. Tragen wir nun die Größe $\frac{d_w N}{N_0 dw}$ als Funktion von w auf (Fig. 12 II), so ergibt sich für $w = 0$ Null, dann Aufsteigen zu einem Maximum und dann erst wieder ein Abfall, dessen Verlauf für große w wieder im wesentlichen durch die e -Potenz bestimmt ist. Das Maximum kommt dadurch zu-

stande, daß zwar die Dichte mit steigendem w dauernd abnimmt, und zwar zuerst langsam, dann immer schneller, daß aber die betrachtete Kreisringfläche mit w zunimmt, und zwar von Null an. Zuerst ist die gleichmäßige Zunahme der Fläche stärker als die langsame Abnahme der Dichte, für große w kehrt sich das Verhältnis um ¹⁾).

Physikalisch kommt dieses Wachsen der Fläche mit wachsender Größe der Geschwindigkeit dadurch zustande, daß große Geschwindigkeitsbeträge durch viel mehr Kombinationen hergestellt werden können als kleine. Große Geschwindigkeiten können kleine ξ und große η oder mittlere ξ und mittlere η oder große ξ und kleine η bedeuten, kleine w dagegen können nur durch kleine ξ und kleine η zustande kommen. In unserer Zeichnung bedeutet, um zusammenzufassen, die Frage nach der Verteilung der Geschwindigkeitsbeträge die Betrachtung aufeinanderfolgender Kreisringe, die Frage nach der Verteilung der x -Komponente für denjenigen Teilbetrag der Moleküle, dessen y -Geschwindigkeit zwischen η und $\eta + d\eta$ liegt, die Betrachtung der Verteilung der Länge nach in dem Streifen zwischen η und $\eta + d\eta$ (wobei die Verteilung dieselbe ist, wo der Streifen auch gewählt wird, ebenso wie die relative Höhenverteilung in einer Gassäule dieselbe bleibt, wie auch die Dichte am Boden sein mag), endlich die Frage nach der Verteilung der x -Komponente überhaupt den Vergleich der verschiedenen Vertikalstreifen.

Die häufigste Geschwindigkeit, d. h. diejenige, für welche $\frac{d_w N}{d w}$ den größten Wert hat, ist gegeben durch

$$\frac{d}{d w} \left(e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} w \right) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{m w_{\max}^2}{2} = \frac{k T}{2}.$$

Wir berechnen jetzt noch die mittlere Energie unseres zweidimensionalen Gases und finden

$$\frac{m}{2} \overline{w^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} w^2 e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} w d w}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} w d w} = k T \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} x d x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} x d x} = k T.$$

Gehen wir endlich zum dreidimensionalen Gas über, so sind die Überlegungen einfache Verallgemeinerungen der eben angestellten.

Es ist die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit eine x -Komponente zwischen ξ und $\xi + d\xi$, eine y -Komponente zwischen η und $\eta + d\eta$, eine z -Komponente zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ hat, gegeben durch

$$d_{\xi \eta \zeta} N = N_0 \sqrt{\frac{m}{2 \pi k T}}^3 e^{-\frac{m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}{2 k T}} d \xi d \eta d \zeta \dots \dots (41)$$

¹⁾ Trägt man in der Darstellung nicht die Verteilung über die Geschwindigkeiten, sondern die über die Energien ein, d. h. schreibt man

$$d N = N_0 \frac{1}{2 \pi k T} e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} d \left(\frac{m}{2} w^2 \right) \dots \dots \dots (40')$$

so ergibt sich kein Maximum, d. h. die Dichteverteilung über die Energieachse nimmt dauernd mit steigender Energie ab.

Stellen wir uns das graphisch dar, so benutzen wir hierzu wieder den „Geschwindigkeitsraum“ wie in § 2, wo jedes Molekül einen Bildpunkt hat, dessen Verbindungslinie mit dem Nullpunkt die Geschwindigkeit nach Größe und Richtung angibt. Während wir aber damals zwar der Richtung nach gleichmäßige Verteilung, der Größe nach aber eine einheitliche Geschwindigkeit annahmen, so daß alle Bildpunkte auf einer einzigen Kugeloberfläche saßen, sind die Punkte jetzt über den ganzen Raum verteilt, und zwar nach (41) mit einer Dichte

$$N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}^3 e^{-\frac{m v^2}{2 k T}}.$$

Diese Dichte ist also im Mittelpunkt am größten und nimmt nach außen gemäß der jetzt schon oft diskutierten e -Potenz ab. Charakterisieren wir eine Geschwindigkeit statt durch ihre drei Komponenten ξ, η, ζ

durch ihren Betrag w und ihre Richtung ($\pi/2 - \vartheta$ geographische Breite, φ geographische Länge), so hat das Volumenelement die Größe

$$w^2 dw \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \dots \dots \dots (42)$$

die Zahl der Moleküle also, deren Geschwindigkeit zwischen w und $w + dw$ und deren Richtung in dem Kegel zwischen den beiden Breitenkreisen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ und den beiden Meridianebenen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt, ist

$$d_{w\vartheta\varphi} N = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}^3 e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} w^2 dw \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \dots \dots (43)$$

Fragen wir nach der Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeitsbetrag zwischen w und $w + dw$ liegt, ohne Rücksicht auf die Richtung, d. h. nach der Zahl der Moleküle, deren Bildpunkte in der Kugelschale vom inneren Halbmesser w , der Dicke dw und daher dem Volumen $4\pi w^2 dw$ (gleichmäßig verteilt) liegen, so erhalten wir (Fig. 14)

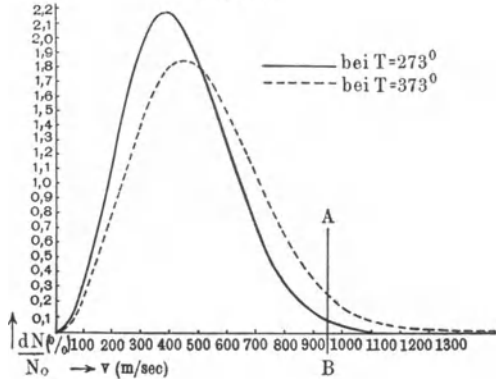
$$d_w N = 4\pi N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}^3 e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} w^2 dw \dots \dots \dots (44)$$

Diese Größe ist für $w = 0$ Null, nimmt mit steigendem w zuerst zu, erreicht ein Maximum für

$$\frac{m}{2} w_{\max}^2 = kT$$

und nimmt dann wieder ab, zuletzt wesentlich gemäß der Exponentialfunktion. Der mathematische Grund für das Maximum liegt wieder wie beim zweidimensionalen Gas darin, daß zwar die Dichte mit steigendem Abstand w vom Koordinatenanfangspunkt abnimmt, das Volumen der Kugelschale aber zunimmt, und der physikalische Grund für diese letztere Tatsache liegt wieder

Fig. 14.



darin, daß große Geschwindigkeiten mehr Möglichkeiten zu ihrer Realisierung haben als kleine (was geometrisch eben nur besagt, daß sich die große Kugelschale aus mehr Volumenelementen zusammensetzt als die kleine, denn jedes Volumenelement bedeutet eine bestimmte Kombination von Werten der Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ). Für die mittlere Energie erhalten wir jetzt

$$\frac{\overline{m w^2}}{2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} w^2 e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} w^2 d w}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m w^2}{2 k T}} w^2 d w} = k T \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} x^2 d x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} x^2 d x} = \frac{3}{2} k T \quad (45)$$

Stellen wir nochmals die Werte von $\frac{m}{2} \overline{w^2}$ zusammen, die wir für unsere verschiedenen Gasmodelle erhalten haben:

- eindimensionales Gas $\frac{1}{2} k T$,
- zweidimensionales „ $\frac{2}{2} k T$,
- dreidimensionales „ $\frac{3}{2} k T$,

so sehen wir, daß für jede neue Bewegungsrichtung, wie wir schon in § 5, gestützt auf die halb empirische Einführung $U = \frac{3}{2} R T$, erwähnt haben, die mittlere kinetische Energie pro Molekül $\frac{1}{2} k T$ beträgt. Wie dies herauskommt, sieht man noch deutlicher, wenn man die Gleichungen nicht in Polarkoordinaten, sondern wieder in rechtwinkligen schreibt. Es ist

$$\frac{m}{2} \overline{w^2} = \left. \begin{aligned} & \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} \xi^2 e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d \xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 k T}} d \eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 k T}} d \zeta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d \xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 k T}} d \eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 k T}} d \zeta} \\ & + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d \xi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} \eta^2 e^{-\frac{m \eta^2}{2 k T}} d \eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 k T}} d \zeta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d \xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 k T}} d \eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 k T}} d \zeta} \\ & + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d \xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 k T}} d \eta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} \zeta^2 e^{-\frac{m \zeta^2}{2 k T}} d \zeta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d \xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 k T}} d \eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 k T}} d \zeta} \end{aligned} \right\} \dots (46)$$

woraus die Gleichwertigkeit der einzelnen Summanden unmittelbar hervorgeht.

Wir können nun auch noch den kinetischen Beweis dafür nachholen, daß auch Gase von verschiedenem Molekulargewicht im Temperaturgleichgewicht

gleiche mittlere kinetische Energie haben, was wir in § 4 nur indirekt aus der Erfahrung entnommen hatten. Bei unserer Ableitung des Maxwell'schen Gesetzes hatten wir bisher ja immer nur von einem Gas gesprochen und nur davon Gebrauch gemacht — wie sich bei Betrachtung des Beweises des vorigen Paragraphen ergibt —, daß das Produkt pV der ganzen schweren Gassäule in allen Höhen den gleichen Wert hat. Daß wir die rechte Seite von $pV = \frac{2}{3}U$ gleich $N_L kT$ geschrieben haben, haben wir bisher gar nicht benutzt, wir hätten einfach in allen Formeln dieses und des vorigen Paragraphen an Stelle von kT die Größe $\frac{2}{3} \frac{m}{2} \overline{w^2}$ einzusetzen. Wir wollen nun zeigen, daß in einem Gasgemisch, deren einzelne Gase einem Verteilungsgesetz

$$dN_1 = N_{01} \sqrt{\frac{3}{2\pi w_1^2}}^3 e^{-\frac{3}{2} \frac{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2}{w_1^2}} d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$$

und

$$dN_2 = N_{02} \sqrt{\frac{3}{2\pi w_2^2}}^3 e^{-\frac{3}{2} \frac{\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2}{w_2^2}} d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2$$

gehörchen, die Stöße auf einen Ausgleich der kinetischen Energie hinwirken.

Dazu haben wir zuerst die Verteilung der Relativgeschwindigkeiten zu untersuchen¹⁾, da diese für die Häufigkeit und Art der Stöße allein maßgebend ist. Betrachten wir zwei Moleküle mit den Geschwindigkeiten ξ_1, η_1, ζ_1 und ξ_2, η_2, ζ_2 , so ist die Relativgeschwindigkeit

$$\tilde{w} = \sqrt{(\xi_1 - \xi_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2}$$

mit den Komponenten

$$\tilde{w}_x = \xi_1 - \xi_2 \quad \tilde{w}_y = \eta_1 - \eta_2 \quad \tilde{w}_z = \zeta_1 - \zeta_2.$$

Geometrisch ist in unserem Geschwindigkeitsraum die Relativgeschwindigkeit der Vektor vom Bildpunkt des einen Moleküls zu dem des anderen, also die Vektordifferenz der beiden Geschwindigkeitsvektoren

$$\tilde{\mathbf{w}} = \mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2,$$

was mit den obigen Formeln identisch ist.

Den Bruchteil der Paare mit vorgegebenen Geschwindigkeiten erhält man zu

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{N_{01}} \cdot \frac{dN_2}{N_{02}} &= \sqrt{\frac{3}{2\pi w_1^2}}^3 \sqrt{\frac{3}{2\pi w_2^2}}^3 e^{-\frac{3}{2} \frac{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2}{w_1^2} - \frac{3}{2} \frac{\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2}{w_2^2}} \\ &\quad d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2 \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi w_1^2}}^3 \sqrt{\frac{3}{2\pi w_2^2}}^3 e^{-\frac{3}{2} \frac{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2}{w_1^2} - \frac{3}{2} \frac{(\xi_1 - \tilde{w}_x)^2 + (\eta_1 - \tilde{w}_y)^2 + (\zeta_1 - \tilde{w}_z)^2}{w_2^2}} \\ &\quad d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 d\tilde{w}_x d\tilde{w}_y d\tilde{w}_z. \end{aligned}$$

Wenn wir nun nach dem Bruchteil der Paare fragen, bei dem die Relativgeschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen \tilde{w}_x und $\tilde{w}_x + d\tilde{w}_x \dots$

¹⁾ Cl. Maxwell, Phil. Mag. 25, 1860; Scient. Pap. 1, 382.

liegen, gleichgültig wie die Einzelwerte ξ_1, η_1, ζ_1 sein mögen, so erhalten wir diese durch Integration nach ξ_1, η_1, ζ_1 , von $-\infty$ bis $+\infty$ zu

$$\begin{aligned} \frac{d_w(N_1 N_2)}{N_{01} N_{02}} &= \sqrt{\frac{3}{2\pi(w_1^2 + w_2^2)}}^3 e^{-\frac{3}{2} \frac{\tilde{w}_x^2 + \tilde{w}_y^2 + \tilde{w}_z^2}{(w_1^2 + w_2^2)}} d\tilde{w}_x d\tilde{w}_y d\tilde{w}_z \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi(w_1^2 + w_2^2)}}^3 e^{-\frac{3}{2} \frac{\tilde{w}^2}{w_1^2 + w_2^2}} d\tilde{w}_x d\tilde{w}_y d\tilde{w}_z \end{aligned}$$

und der Mittelwert von \tilde{w}^2 wird ¹⁾

$$\overline{\tilde{w}^2} = \overline{w_1^2} + \overline{w_2^2} \dots \dots \dots (47)$$

Dieses Resultat aber käme ebenso heraus, wenn die Geschwindigkeit der Moleküle der Art 1 und 2 im Mittel senkrecht aufeinander gerichtet wäre, d. h. wir können als mittleren Winkel von w_1 und w_2 90° ansetzen.

Aus den Formeln des § 4 erhält man nun leicht durch Quadrieren und Subtrahieren für die Differenz der kinetischen Energien der beiden Moleküle nach dem Stoß im Mittel (die Anteile der kinetischen Energie, die auf die unveränderte Bewegung senkrecht zur Zentrallinie kommen, sind addiert)

$$\begin{aligned} \frac{m_1 \overline{w_1^2}}{2} - \frac{m_2 \overline{w_2^2}}{2} &= \left(1 - \frac{8m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}\right) \left(\frac{m_1 \overline{w_1^2}}{2} - \frac{m_2 \overline{w_2^2}}{2}\right) \\ &\quad + 4 \frac{m_1 m_2 (m_1 - m_2)}{(m_1 + m_2)^2} \overline{w_{1z}^2} \overline{w_{2z}^2} \end{aligned}$$

Nun ist der Mittelwert des Produktes für die Komponenten zweier Geschwindigkeiten in einer bestimmten Richtung (hier der Zentralenrichtung) dann Null, wenn die Geschwindigkeiten aufeinander senkrecht stehen. Daher verschwindet der letzte Summand. Der erste Klammerausdruck ist aber kleiner als Eins, daher die Energiedifferenz der Moleküle nach dem Stoß im Mittel kleiner als vorher, somit gleichen sich in einem Gemisch verschiedener Gase die Energien aus. Daraus können wir ähnlich wie in § 4 schließen, daß auch bei sich berührenden Gasen die Energien sich ausgleichen, und daraus folgt dann, daß die kinetische Energie von verschiedenen Gasen dieselbe Funktion der Temperatur sein muß. Hier war nur mehr Konstanz von pV in der Säule vorausgesetzt.

§ 9. Experimenteller Nachweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes. Modelle für die kinetische Gastheorie. Man kann indirekt die barometrische Höhenverteilung der Gase als experimentellen Nachweis der Maxwell'schen Verteilung ansehen, insofern durch sie die verschieden schnellen Moleküle zu einer Art „Geschwindigkeitsspektrum“ auseinandergezogen werden; auch die Gesetze der Verdampfung sind ein Beweis für das Verteilungsgesetz, insofern als bei steigender Temperatur immer mehr Moleküle des Kondensats die Fähigkeit erlangen, die Anziehungskräfte zu überwinden, welche sich in der Verdampfungswärme äußern, die dann die Rolle der in § 7 eingeführten Arbeit mgx spielt. Die spezielle Form der Ab-

¹⁾ Wie eine direkte Ausrechnung zeigt, bei welcher man jeden Wert von $\tilde{w}^2 = \tilde{w}_x^2 + \tilde{w}_y^2 + \tilde{w}_z^2$ mit der Häufigkeit multipliziert, mit welcher er vorkommt.

hängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur hängt gerade wieder eindeutig mit der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung zusammen, wie später in § 9 des IV. Kapitels noch ausgeführt wird.

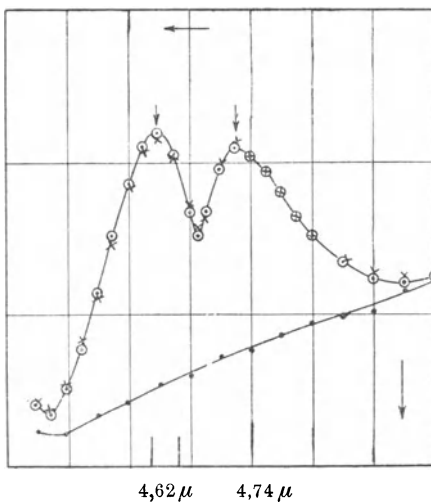
Direktere Anschauung liefert die Übertragung des Gesetzes auf die Rotation zweiatomiger Moleküle; auch auf sie ist, wie allgemein in Kap. III, § 7 nachgewiesen werden wird, das Gesetz anwendbar, und zwar in der Form (40), weil es sich um zwei Rotationsfreiheitsgrade handelt. Denken wir uns etwa die Achse des Moleküls augenblicklich in der z -Achse, so kann eine Rotation um die x - und die y -Achse erfolgen (um die z -Achse nicht, weil das nur eine Rotation der Atome um ihren eigenen Schwerpunkt bedeuten würde), vgl. S. 188, 394; wenn nun die elektrischen Ladungen im Molekül nicht ganz symmetrisch verteilt sind, so reagiert diese Rotation auf Licht-, genauer auf ultrarote Strahlen, indem ein gerade mit der Umlauffrequenz ν rotierendes Molekül Strahlen von der Schwingungszahl ν absorbiert bzw. emittiert¹⁾. Da außerdem die beiden Atome mit der Schwingungszahl ν_0 gegeneinander schwingen (S. 189), so ist die von einem mit der Umlauffrequenz ν umlaufenden Molekül absorbierte Frequenz¹⁾ $\nu' = \nu_0 \pm \nu$. Nun beträgt die kinetische Energie der Rotation $\frac{m}{2} \omega^2 = \frac{[\mathfrak{J}]}{2} 4 \pi^2 \nu^2$, wo $[\mathfrak{J}]$ das Trägheitsmoment ist, es ist daher die Zahl der Moleküle, deren Umdrehungszahl zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt, proportional

$$e^{-\frac{[\mathfrak{J}] 4 \pi^2}{2 k T} \nu^2} \nu d\nu = e^{-\frac{[\mathfrak{J}] 4 \pi^2}{2 k T} (\nu' - \nu_0)^2} (\nu' - \nu_0) d\nu',$$

und da die Stärke der Absorption proportional der Zahl der Moleküle ist, die die betreffende Frequenz absorbieren können, gehorcht auch die Stärke der Bande dieser Formel; es ergibt sich ein symmetrischer Verlauf um $\nu' = \nu_0$ mit Minimum in der Mitte und Maximalwerten bei $4 \pi^2 [\mathfrak{J}] (\nu' - \nu_0)^2 = k T$; aus dem Verlauf läßt sich das Molekülträgheitsmoment bestimmen. Ein Bild einer solchen Bande zeigt Fig. 15 für CO²⁾. Die Unsymmetrie ist auf eine Wechselwirkung von Rotation und Schwingung zurückzuführen.

Einen weiteren direkten Beweis, daß nicht alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit haben, nebst absoluter Messung der Molekulargeschwindigkeit, liefert

Fig. 15.



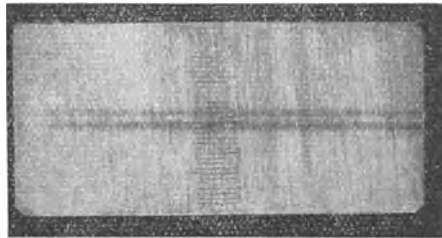
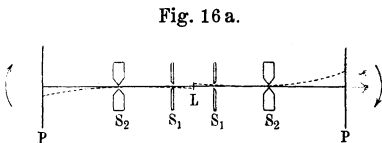
¹⁾ Das ist nach der Quantentheorie nicht genau richtig. Näheres siehe Müller-Pouillet, Bd. Optik oder Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924.

²⁾ E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 720, 1913.

ein Versuch von Stern¹⁾. Dieser beruht auf einem Vorgang, dessen Analogon in der Optik Aberration²⁾ heißt und der von jedem Jäger oder Artilleristen beim Schießen auf bewegte Ziele beachtet werden muß. Denken wir uns eine Scheibe, die senkrecht zur Schußrichtung mit einer Geschwindigkeit w_1 vorbeigezogen wird; wir zielen auf den vorderen Rand der Scheibe und drücken in dem Augenblick ab, wo der vordere Scheibenrand die Visierlinie passiert. Hat die Scheibe die Entfernung l , so braucht das Geschöß mit der Fluggeschwindigkeit w_2 die Zeit $\frac{l}{w_2}$, bis es zur Scheibe kommt; in dieser Zeit hat die letztere aber den Weg $w_1 \frac{l}{w_2}$ zurückgelegt, um so viel trifft das Geschöß hinter dem vorderen Rand, dem Zielpunkt, ein (wir hätten also um

einen Winkel „vorhalten“ müssen, dessen $\text{tang} = \frac{w_1 \frac{l}{w_2}}{l} = \frac{w_1}{w_2}$ ist). Schießen mehrere Gewehre mit verschiedener Fluggeschwindigkeit w_2 gleichzeitig, so werden die Treffpunkte auseinandergezogen, so daß die Treffer der Geschosse mit dem schnellsten Flug am weitesten vorn sitzen. Stern führt nun diesen Versuch so aus, daß als Geschosse die Silberatome dienen, die von einem elektrisch geglühten, versilberten Platindraht von 0,6 mm Dicke im höchsten Vakuum wegdamfen und deren Geschwindigkeit nach (30') verteilt ist. Um ein paralleles Bündel zu erhalten, stehen vor dem Draht zwei Spalte von 0,2 mm

Fig. 16 b.



Weite. Als „Scheibe“ dient in 6 cm Abstand eine auf normaler Temperatur befindliche polierte Messingplatte, auf der sich die auftreffenden Atome kondensieren (§ 9, IV. Kap.). Da man hier aber nicht „auf Kommando“ schießen kann, sondern die Verdampfung kontinuierlich geht, tritt an Stelle der geradlinigen Bewegung der „Scheibe“ eine dauernde Drehung mit ~ 2200 Umdrehungen in der Minute.

Die „Scheibe“ ist also eine an einem Messingrahmen 6 cm vom Glühdraht entfernt befestigte Platte P , der Spalt S_1 steht in 8 mm Abstand vom (zentral angeordneten) Draht L , das Ganze sitzt in einer luftdichten Hülle aus Glas mit 24 cm Durchmesser und ist in dieser durch eine Stopfbüchse drehbar. Stünde der Apparat ruhig, so würden die durch den Spalt herausfahrenden, vom Draht kommenden Moleküle einen geraden Strich auf der Messingplatte erzeugen.

¹⁾ O. Stern, Zeitschr. f. Phys. 2, 49, 1920; 3, 417, 1920.

²⁾ Siehe Müller-Pouillet, Bd. Optik.

Dreht sich der Apparat, so haben die Atome, die gerade den Spalt passieren, in der Drehrichtung nur die vernachlässigbare Geschwindigkeit der Drahtoberfläche, fliegen also in bezug auf das Außengefäß in gerader Linie weiter, ihre Relativbewegung zur Scheibe ist aber eine krumme Linie¹⁾ und sie treffen auf den Messingplatten hinter der Stelle ein, wo sie ohne Drehung aufgetroffen wären, und zwar Atome gleicher Geschwindigkeit während der ganzen Drehung an derselben Stelle, wie Fig. 16 a schematisch zeigt. Man dreht dabei den Apparat erst in der einen, dann in der anderen Richtung und erhält so zwei nach entgegengesetzten Seiten abgelenkte Linien. Fig. 16 b zeigt das erhaltene Resultat, die Verschiebung beträgt im Mittel 0,63 mm und liefert eine mittlere Geschwindigkeit von 643 m/sec bis 675 m/sec gegen 672 theor. Eine Ausmessung der Breite und Verteilungsdichte müßte das Verteilungsgesetz geben, ist aber noch nicht erfolgt.

Eine weitere Methode, die prinzipiell das Verteilungsgesetz liefert, rührt von Cantor her²⁾. Wenn man eine Kupferplatte auf einer Fläche durch ein aufgeklebtes Glasplättchen schützt und sie dann in Chlorgas hängt, so erleidet die Glasseite den vollen Druck $p = \frac{RT}{V}$; an der Kupferseite ist dagegen der Druck kleiner, weil zwar die aufprallenden Moleküle ihre Bewegungsgröße abgeben ($p/2$), aber nur ein Teil von ihnen elastisch zurückprallt und weitere Bewegungsgröße liefert. Den Überdruck kann man leicht bestimmen (durch Aufhängen zweier solcher Plättchen als Flügel eines drehbaren Systems) und daraus und aus der Gewichtszunahme, sowie der Temperaturabhängigkeit dieser Größen das Verteilungsgesetz finden, wenn man annimmt, daß ein Chlormolekül eine bestimmte Minimalgeschwindigkeit haben muß, um mit dem Kupfer zu reagieren. Man findet dann nämlich das Gesetz, nach dem sich die Zahl der Moleküle mit einer bestimmten Minimalenergie mit der Temperatur ändert. Leider scheidet die Ausführung an der störenden Einwirkung der gebildeten Kupferchloridschicht.

Ein für Unterrichtszwecke sehr geeignetes Modell der Molekülbewegung in Gasen hat Minnaert³⁾ angegeben.

Man legt eine Spiegelglasplatte von der Größe 70 × 70 cm horizontal auf den Tisch; die Moleküle sind durch Fahrradkugeln (Stahl) von etwa 8 mm Durchmesser dargestellt, deren Bewegung durch einen Holzrahmen 40 × 40 cm (Dicke des Rahmens ~ 2 cm) begrenzt wird; der Rahmen vertritt die Rolle der Gefäßwände. Bewegt man nun den Rahmen auf der Platte gleitend so, daß jeder Punkt etwa einen Kreis von 6 cm Durchmesser beschreibt, so geraten die Kugeln in Bewegung, teilen einander durch Stöße die Bewegung mit, bis der stationäre Zustand erreicht ist; hierbei vertritt die Bewegung des Rahmens die Stöße von seiten der warmen Wandmoleküle. Man kann dabei die freie Weglänge und die Stoßzahl pro Sekunde (§ 11) schätzen und beobachten, wie jede Kugel im Laufe der Zeit alle Bewegungsrichtungen annimmt und auch der Betrag der Geschwindigkeit schwankt. Ferner kann man den unregelmäßigen Charakter der Bahn verfolgen, wie wir später bei der Brownschen Bewegung (Kap. VII, § 5, 6) besprechen werden.

Um die Verfolgung einer einzelnen Kugel zu erleichtern, ist es zweckmäßig, eine von anderer Farbe (aber gleicher Masse), z. B. aus Messing, beizumischen.

Fügt man auch einige kleinere Stahlkugeln bei, so sieht man, daß diese viel größere Geschwindigkeiten annehmen (§ 4, 5).

Wenn man durch Unterlegen eines Klotzes auf der einen Seite der Spiegelglasplatte diese etwas neigt, dann stellt sich bei der Bewegung des Rahmens die barometrische Höhenverteilung ein, indem zwar die meisten Kugeln unten sitzen, einzelne aber nach günstigen Stößen immer wieder bis zum oberen Rande emporsteigen; im Gemenge verschieden schwerer Kugeln steigen die leichteren öfter auf. Man kann sich aus Holzleisten und Blechstreifen eine Vorrichtung herstellen, die man während der Bewegung plötzlich so in den Rahmen einschiebt, daß der Inhalt in horizontale Streifen getrennt wird; dann läßt sich die Verteilung auszählen.

¹⁾ Siehe Müller-Pouillet, I. Bd., Corioliskraft.

²⁾ M. Cantor, Wied. Ann. **62**, 482, 1897.

³⁾ M. Minnaert, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht **32**, 69, 1919. Verbesserung bei Th. Wulf, ebenda **34**, 5, 1921.

Ferner kann man durch eine Leiste den Innenraum des Rahmens in zwei Teile teilen, in die eine Hälfte große, in die andere Hälfte kleine Kugeln legen. Hat die Trennungseleiste ein (etwa 3 cm großes) Loch (oben muß sie dann nur durch einen Blechstreifen zusammengehalten sein), so hat man bei Bewegung des Rahmens ein Modell der Diffusion (§ 30). Endlich kann man mit nur wenigen Kugeln die Überlegungen des § 1, Kap. II veranschaulichen.

Man kann mit einer geeigneten Vorrichtung die Bewegung der Kugeln auch projizieren.

Die Bewegung des Rahmens wird in einem älteren Modell von Pfaundler¹⁾ durch elektrisch betriebene, automatisch wirkende Klopfvorrichtungen ersetzt, die aber viel teurer sind.

Ein Modell zur Illustration der Gaußschen Fehlerverteilung, von welcher das Maxwellsche Gesetz nur eine Abart ist, findet man in § 5, Kap. VII (Galtonisches Brett).

§ 10. Erweiterung des Maxwellschen zum Maxwell-Boltzmannschen Gesetz. Umgekehrt, wie in § 7, kann man aus dem Geschwindigkeitsverteilungsgesetz rückwärts für jedes beliebige zeitlich unveränderte Kraftfeld, dessen Kräfte ein Potential haben, die Verteilung ableiten. Es ergibt sich so folgendes. Wir wählen in dem betrachteten Raume willkürlich irgend einen Punkt als Bezugspunkt und bezeichnen mit ε_p die Arbeit, die nötig ist, um ein Molekül von dem Bezugspunkt an den zu untersuchenden „Aufpunkt“ zu bringen, d. h. das Potential des Aufpunkts mit dem Bezugspunkt als Nullpunkt. Sei ferner N_0 die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter am Bezugspunkt, dann herrscht im Aufpunkt die „Maxwell-Boltzmannsche Verteilung“²⁾

$$dN = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}^3 e^{-\frac{\varepsilon_p + \frac{m}{2}\xi^2 + \frac{m}{2}\eta^2 + \frac{m}{2}\zeta^2}{kT}} d\xi d\eta d\zeta \dots (48)$$

d. h. es herrscht überall die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (auch die isotrope Richtungsverteilung!), nur ist die Gesamtdichte

$$N = N_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \dots (49)$$

Man kann den Inhalt der Formel auch so ausdrücken, daß man sagt, daß im Exponenten die Gesamtenergie, potentielle ε_p und kinetische $\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$, statt der kinetischen Energie allein steht.

Diese Formel gilt bei ganz beliebig gestalteten Kraftfeldern³⁾, es ist dabei nicht etwa vorausgesetzt, daß der Potentialabfall auf Strecken von der Größe der Moleküle klein sein soll.

Die Ableitung erfolgt einfach durch Umkehrung unserer Schlußweise in § 7. Einen besonders einfachen Fall erhält man, wenn man sich ein Gefäß durch eine Trennungsschicht so in zwei Teile geteilt denkt, daß innerhalb der beiden Teile keine Kräfte wirken, wohl aber in der Trennungsschicht, so daß ein Molekül, das von der linken in die rechte Abteilung fliegt, eine bestimmte Arbeit ε_p leisten muß. Man kann sich etwa die Moleküle elektrisch geladen

¹⁾ Näheres siehe Müller-Pouillet, 10. Aufl., III. Bd., S. 753.

²⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **58**, 517, 1863; **63**, 397, 1871.

³⁾ G. Jäger, Wien. Ber. **112**, 307, 1903; **113**, 1289, 1904.

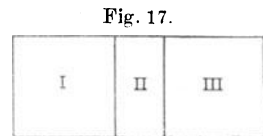
und als Trennungsschicht zwei nahe beieinanderstehende als Kondensator geschaltete Drahtnetze denken. Dann herrscht in beiden Gefäßen die gleiche Temperatur und Geschwindigkeitsverteilung, nur ist die Dichte im linken höher nach der Formel

$$c_r = c_l e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \dots \dots \dots (50)$$

Diese Formel, sowie die Tatsache der gleichen Temperatur kann man nach Jäger auch ohne ins einzelne zu gehen, einfach aus der Bedingung ableiten, daß im stationären Zustand gleichviel Moleküle von links nach rechts fliegen müssen, wie umgekehrt, und daß kein einseitiger Wärmestrom vorhanden sein darf.

Hier liegt nun noch eine scheinbare Schwierigkeit vor, die ebenfalls Jäger aufgeklärt hat. Denken wir uns ein Gefäß durch zwei ebene Trennungsschichten (Fig. 17) der oben besprochenen Art in drei Teile geteilt, so daß Moleküle, die aus dem mittleren Gefäß II in eines der beiden äußeren I oder III übertreten, die Arbeit ε_p leisten müssen. Betrachten wir nun ein Molekül, dessen Geschwindigkeit in der x -Richtung (diese soll aus dem Gefäß I nach II weisen und senkrecht auf die Trennungswand stehen) die Größe ξ hat. Beim Durchtritt durch die linke Grenzfläche steigert sich ξ nach der Gleichung

$$\frac{m}{2} \xi_{II}^2 = \frac{m}{2} \xi_I^2 + \varepsilon_p,$$



mit dieser höheren Geschwindigkeit durchfliegt es II, trifft auf die rechte Trennungswand, verliert dort wieder die kinetische Energie ε_p , die es als Arbeit abgeben muß, und tritt in das Gefäß III mit seiner ursprünglichen Geschwindigkeit ein:

$$\frac{m}{2} \xi_{III}^2 = \frac{m}{2} \xi_{II}^2 - \varepsilon_p = \frac{m}{2} \xi_I^2.$$

Daraus, daß es in II eine größere Geschwindigkeit hat als in I und III, scheint nun zu folgen, daß in II die Dichte kleiner sein müßte als in I und III, da das Molekül für gleiche Strecken in II weniger Zeit braucht als in I oder III, sich also in gleichen Raumteilen weniger lange aufhält, genau so wie bei einer Kette von Menschen, die an einer bestimmten Stelle laufen, der Abstand größer ist als vor und nach dieser Stelle, wenn sie langsam gehen.

Dagegen ergibt die Boltzmannsche Formel, daß im Gefäß II die Dichte größer sein müßte.

Die Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch ergibt die Berücksichtigung des Einflusses derjenigen Moleküle, die zufällig auf ihrem Wege durch das Gefäß II einen Zusammenstoß erlitten und dabei so viel kinetische Energie abgegeben haben, daß gilt

$$\frac{m}{2} \xi_{II}^2 < \varepsilon_p.$$

Diese können die Arbeit zum Durchtritt durch die Grenzschichten nicht leisten, sondern müssen, nachdem sie in eine bestimmte Tiefe der Grenzschicht eingedrungen sind, wieder umkehren, sie werden zwischen den beiden Trennungswänden hin und her „reflektiert“ und bekommen so eine sehr große Verweilzeit im Gefäß II. Erst wenn sie zufällig wieder einen Stoß erleiden, der ihnen eine zum Durchdringen der Trennungswand genügende Energie liefert, und wenn sie diese auf dem Wege zur Grenzschicht nicht durch einen neuerlichen Stoß wieder verlieren, können sie das Gefäß II verlassen.

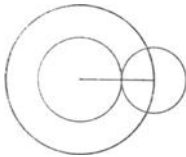
Diese Moleküle mit ihrem langen Aufenthalt im Gefäß II sind es, die die größere Dichte im Gefäß II ergeben, während die Moleküle, die, mit ungeänderter Energie aus dem Gefäß I kommend, durch das Gefäß II hindurchgehen, wie erwähnt, für sich allein eine kleinere Dichte im Gefäß II geben würden, als sie im Gefäß I herrscht. Wohl aber ist die Dichte auch dieser Einzelgruppe um den

Faktor $e^{\frac{\varepsilon_p}{kT}}$ größer als die der Gruppe gleicher kinetischer Energie im Gefäß I. Die Moleküle, die infolge von Stößen mit großem Energieverlust in II zurück-

bleiben, liefern zugleich auch die kleinen Molekülgeschwindigkeiten, die auch in diesem Gefäß nach der Maxwellschen Formel vorhanden sein müssen, während die direkt eintretenden alle eine Geschwindigkeit in der x -Richtung $\frac{m}{2} \xi_{II}^2 > \epsilon_p$ haben.

§ 11. Zahl der Zusammenstöße. Freie Weglänge. a) Rohe Betrachtung. Wir haben bisher nur von der Tatsache der Zusammenstöße Gebrauch gemacht, um den Geschwindigkeitsausgleich zu erklären, ohne über ihre Häufigkeit irgend etwas auszusagen. Diesem letzteren Problem wollen wir uns nun zuwenden und dabei zur Vereinfachung die Moleküle zunächst wieder als starre Kugeln auffassen, die aufeinander nur beim Zusammenstoß einwirken. Ferner wollen wir voraussetzen, daß das Gas genügend verdünnt ist, um die Annahme zuzulassen, daß beim Zusammenstoß zweier Moleküle der Fall, daß ein drittes in störender Nähe ist, vernachlässigbar selten ist. Wir wollen gleich ein Gemisch aus zwei Gasen mit den Moleküldurchmessern d_1 und d_2 behandeln. Zwei verschiedene Moleküle werden dann zusammenstoßen, wenn ihre Mittelpunkte (Fig. 18) im Abstand $\frac{d_1 + d_2}{2}$ (Berührung der Kugeloberflächen) angekommen sind. Wir können dies auch so darstellen, daß wir uns um eines der Moleküle eine Kugel vom Radius $\frac{d_1 + d_2}{2}$ ge-

Fig. 18.



schlagen denken und sagen, der Zusammenstoß finde statt, sobald der Mittelpunkt des anderen Moleküls auf diese Kugel trifft. Wir denken uns nun mit Clausius ¹⁾ zur ersten Vereinfachung alle Moleküle der Art 1 in ihrer momentanen Lage ruhend und nur ein einziges Molekül der Art 2 vorhanden und bewegt, und zwar mit der Geschwindigkeit w und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül auf der Strecke Δx mit einem anderen zusammenstößt. Denken wir uns eine Schicht vom Querschnitt von 1 cm^2 und der Höhe Δx , so sind in ihr $N_1 \Delta x$ Moleküle der Art 1 vorhanden (N_1 Zahl der Moleküle der Art 1 im Kubikzentimeter). Auf diese Schicht fliegt unser Molekül zu; es hat vor sich eine Fläche von 1 cm^2 , von der ein Teil durch $N_1 \Delta x$ Kugeln verdeckt ist, deren jede dem heranfliegenden Molekül einen Querschnitt von $\pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2$ bietet. Trifft der Mittelpunkt des fliegenden Moleküls auf einen solchen Querschnitt, so bedeutet das einen Zusammenstoß, trifft es auf den freien Teil der Fläche, so heißt dies, daß es die Schicht Δx ungestört durchfliegt. Nun ist für das Folgende wesentlich, daß das Molekül nicht auf ein anderes „hinzielt“, d. h. die Stelle des Querschnitts, auf die das Molekül zufliegt, hängt nur von den Vorgängen an der Stelle ab, von der es herkommt (Zusammenstöße u. dgl.), nicht aber davon, ob an bzw. hinter der Querschnittsstelle, auf die es zufliegt, ein zu treffendes Molekül sitzt oder nicht.

Dann ist unser Problem das gleiche, wie es vorliegt, wenn man, ohne zu zielen, auf eine Scheibe schießt, auf der beliebige Figuren gezeichnet sind.

¹⁾ R. Clausius, Pogg. Ann. 105, 239, 1858.

Die die Scheibe treffenden Schüsse werden im Mittel gleichmäßig über die Scheibe verteilt sein, der Bruchteil von ihnen, der die Figuren trifft, wird gleich dem Bruchteil der Scheibenfläche sein, den die Figuren einnehmen.

In unserem Falle wird daher die Wahrscheinlichkeit, daß unser Molekül auf der Strecke Δx mit einem ruhenden Molekül zusammenstößt, gleich

$$N_1 \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \Delta x.$$

Als freie Weglänge bezeichnen wir die Strecke

$$\Delta = \frac{1}{N_1 \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2} \dots \dots \dots (51)$$

bzw. bei lauter gleichen Molekülen

$$\Delta = \frac{1}{N \pi d^2} \dots \dots \dots (51')$$

Es ist in einer Schicht von der Dicke Δ und der Fläche 1 cm^2 der „absorbierende Querschnitt“ (Lenard), d. h. die Summe der sich anbietenden Querschnitte, so gerechnet, als ob sie sich nicht überdeckten, gerade gleich

$$\Delta N_1 \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 = 1 \text{ cm}^2,$$

d. h. von Überdeckungen abgesehen, erscheint der ganze Querschnitt, auf den das Molekül zufliegt, bedeckt.

Warum man gerade diese Strecke als mittlere freie Weglänge bezeichnet, lehrt folgende Betrachtung.

Man denke sich einen Strahl von Molekülen 2 mit nahezu paralleler Richtung und gleicher Geschwindigkeit in ein Gas 1 hineingeschossen. Dann werden allmählich immer mehr Moleküle 2 mit den Molekülen des Gases 1 zusammenstoßen und damit abgelenkt werden und so dem Strahl verloren gehen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül auf der Strecke dx einen Zusammenstoß erleidet, ist nach dem früheren $\frac{dx}{\Delta}$. Der Bruchteil der Moleküle, die auf dieser Strecke durch Zusammenstoß ausscheiden, ist also

$$-\frac{dN_2}{N_2} = + \frac{dx}{\Delta} \dots \dots \dots (52)$$

Das gibt, integriert für die Zahl der Moleküle, die nach Durchlaufen der Strecke x noch im Strahl vorhanden sind,

$$N_2 = N_{02} e^{-x/\Delta} \dots \dots \dots (53)$$

Die Zahl der Moleküle nimmt also in geometrischer Progression ab.

Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül auf der Strecke x keinen Zusammenstoß erleidet,

$$e^{-x/\Delta}$$

[unabhängig davon, wo der letzte Zusammenstoß stattgefunden hat, mit dem der Punkt $x = 0$ nicht zusammenzufallen braucht. $x = 0$ ist ein will-

kürlich gewählter Punkt] ¹⁾. Der Mittelwert der Strecken, die ein Molekül ohne Zusammenstoß durchfliegt, ist

$$\frac{\int_0^{\infty} x e^{-x/\Lambda} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x/\Lambda} dx} = \Lambda,$$

daher die Bezeichnung von Λ als mittlere freie Weglänge.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Molekül auf der Strecke x (beliebig oft) zusammenstoße, ist [proportional der Zahl der aus dem Strahl ausgeschiedenen Moleküle] ²⁾

$$1 - e^{-x/\Lambda} \dots \dots \dots (54)$$

b) Direkte experimentelle Messungen. Die Formel (53) gestattet eine direkte experimentelle Prüfung und damit Messung der freien Weglänge. Allerdings ist dies ohne weiteres bei einem Strahl von gewöhnlichen Molekülen nicht durchzuführen, weil hierbei die Zählung der einzelnen Moleküle nicht einfach ist. Dagegen ist die Durchführung für elektrisch geladene Teilchen viel bequemer, da hier die mitgeführte Ladung ein Maß für die Teilchenzahl liefert. Solche Messungen hat Lenard für „Elektronen“ zuerst ausgeführt ³⁾. Er fand, daß die Zahl der Teilchen in einem Strahl von Elektronen, der durch ein Gas hindurchgeht, sich nach der Gleichung

$$N = N_0 e^{-\alpha x}$$

ändert; der Absorptionskoeffizient α ist nach (53) $\frac{1}{\Lambda}$ oder gleich der Summe der absorbierenden Querschnitte aller in 1 cm³ enthaltenen Moleküle

$$\left[c N_L \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \right],$$

wenn x in Zentimetern gemessen wird. Später sind dann diese Messungen für langsamere Elektronenstrahlen, als sie Lenard verwandte, und auf Edelgase als getroffenes Gas ausgedehnt worden ⁴⁾, weil hier die Verhältnisse besonders einfach liegen und die Elektronen von den Molekülen elastisch zurückgeworfen werden, wie wir dies beim Stoß von Molekülen gegeneinander vorausgesetzt haben, während bei den Lenardschen schnelleren Strahlen

¹⁾ Die Aufklärung eines Mißverständnisses, das sich an diesen Punkt anschließt, siehe bei R. Clausius, Wied. Ann. 10, 92, 1880, auch in Mech. Wärmetheorie III, Braunschweig 1891, S. 204.

²⁾ Man kann hieran anschließend noch andere Fragen behandeln. So ist z. B. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül zum erstenmal auf der Strecke zwischen x und $x + dx$ einen Zusammenstoß erleidet, gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten, daß es von 0 bis x nicht zusammenstößt, mal der Wahrscheinlichkeit, daß es in dx überhaupt zusammenstößt, also $e^{-x/\Lambda} \frac{dx}{\Lambda}$.

³⁾ P. Lenard, Ann. d. Phys. 12, 714, 1903, bes. S. 737. Die Elektronen eines Kathodenstrahles (siehe Bd. IV) verhalten sich wie Gasmoleküle, sie fliegen geradlinig, ohne zu „zielen“ und sind durch ihre elektrische Ladung und hohe Energie leichter nachweisbar.

⁴⁾ J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 373, 1913; C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64, 513; 66, 546, 1921.

kompliziertere Erscheinungen auftreten. W. Wien¹⁾ hat ferner bei Kanalstrahlen ähnliche Betrachtungen angewandt. Hier wirken nicht alle Stöße in gleicher Art. Es kann z. B. der Bruchteil α_1 der Stöße das Leuchten anregen, der Bruchteil α_2 das Molekül ionisieren usw. Dann muß das Molekül $\frac{1}{\alpha_1}$ mal so weit fliegen, um zum Leuchten angeregt zu werden, als wenn jeder Stoß dies bewirken könne. Es gibt dann eine eigene mittlere Weglänge für die Leuchtanregung $A_1 = \frac{A}{\alpha_1}$ und die Zahl der auf der Strecke dx angeregten Moleküle beträgt

$$\frac{dN}{N} = \frac{dx}{A_1} \quad \text{usw.}$$

Wenn zwei entgegengesetzte Wirkungen durch die Stöße erzielt werden können (z. B. finde beim Zusammenstoß der N_1 neutralen Moleküle des Kanalstrahls mit Molekülen des durchstrahlten Gases Ionisierung statt, wobei die freie Weglänge A_1 sei, während beim Stoß eines der N_2 Ionen des Kanalstrahls Neutralisierung eintrete und die zugehörige freie Weglänge A_2 sei), so gilt folgende Formel:

$$dN_1 = -dN_2 = -N_1 \frac{dx}{A_1} + N_2 \frac{dx}{A_2}.$$

Der erste Summand bedeute hier die Abnahme der Zahl der neutralen Moleküle durch Ionisation, der zweite die Zunahme durch Neutralisation. Im stationären Zustand ist $dN_1 = -dN_2 = 0$, also $\frac{N_1^0}{N_2^0} = \frac{A_1}{A_2}$, die Gleichgewichtszahlen verhalten sich wie die freien Weglängen.

Für einen Strahl aus neutralen Molekülen hat Born²⁾ das den Lenard'schen Versuchen entsprechende Experiment gemacht, indem er ein Bündel Silberdampf-atome in stark verdünnte Luft eintreten ließ und die Abnahme der Zahl der Dampf-atome dadurch maß, daß er die auf Glasplatten in einer bestimmten Zeit niedergeschlagene Silbermenge bestimmte, wenn die Platten in verschiedener Entfernung in den Weg des Strahls gestellt wurden. Doch wurde mit dieser Methode bisher keine große Genauigkeit erreicht. Die genauen Bestimmungen der freien Weglänge erfolgen indirekt (innere Reibung) (§ 18).

§ 12. Verfeinerung der Betrachtung, genauere Diskussion. Wir haben bisher angenommen, daß die getroffenen Moleküle praktisch in Ruhe sind, während nur die Moleküle des „Strahls“ sich bewegen. Bei den Elektronen- und Kanalstrahlen ist diese Annahme auch berechtigt. Betrachten wir aber gewöhnliche Gasmoleküle, so ist die Geschwindigkeit der getroffenen Moleküle von der gleichen Größenordnung wie die des betrachteten. Es bedeute $\sqrt{\bar{w}^2}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit des betrachteten und der getroffenen Moleküle. Nach (47) ist, falls das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gilt,

$$\sqrt{\bar{w}^2} = \sqrt{\bar{w}^2 + \bar{w}'^2},$$

¹⁾ W. Wien, Ann. d. Phys. **39**, 519, 1912; **70**, 1, 1928.

²⁾ M. Born, Phys. Zeitschr. **21**, 578, 1920.

wenn $\overline{w^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der getroffenen Moleküle ist, also z. B., wenn es sich um Moleküle eines und desselben Gases handelt, ($\overline{w^2} = \overline{w'^2}$), ist $\sqrt{\overline{w^2}} = \sqrt{2 \overline{w^2}}$.

Es ist also $\overline{w} > w$, d. h. die getroffenen Moleküle verhalten sich so, als ob sie dem betrachteten im Mittel entgegenfliegen würden. Dadurch wird die Stoßzahl erhöht, und zwar im Verhältnis

$$\sqrt{\frac{\overline{w^2}}{w^2}} = \sqrt{1 + \frac{\overline{w'^2}}{w^2}}$$

Auch diese Betrachtung ist aber noch nicht ganz streng, man muß berücksichtigen, daß unter den Molekülen die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung herrscht, und für ein besonders schnelles Molekül der Unterschied zwischen seiner Eigengeschwindigkeit und der mittleren Relativgeschwindigkeit klein ist, weil die anderen Moleküle sich im Verhältnis zu ihm zu langsam bewegen. Damit wird die freie Weglänge etwas von der Geschwindigkeit des betrachteten Moleküls abhängig, und zwar nimmt sie mit steigender Geschwindigkeit zu. Nimmt man ein strenges Mittel, so ergibt sich für die freie Weglänge in einem Gase, das aus zwei Molekülsorten gemischt ist, für ein Molekül der Art 1

$$\frac{1}{\lambda} = \left\{ \pi \sqrt{2} N_1 d_1^2 + \pi N_2 \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \right\} \frac{1}{v} \dots (55)$$

wobei der erste Summand Zusammenstoßen mit anderen Molekülen derselben Art 1, der zweite solchen mit der Art 2 entspricht. Wir sehen, daß die freie Weglänge umgekehrt proportional der Dichte ist (dagegen ist der mittlere Abstand der Moleküle proportional der dritten Wurzel aus der Dichte $\frac{1}{\sqrt[3]{N/v}}$; es ist diese letztere Größe proportional einer Art geometrischen Mittels aus der freien Weglänge und dem Quadrat der Moleküldimensionen $\frac{1}{\sqrt[3]{N/v}} \sim \sqrt[3]{\lambda d^2}$).

Daß folgt schon aus der Überlegung des vorigen Paragraphen, wo sich die Zahl der Zusammenstöße proportional der Dichte ergeben hat.

Vergleicht man den Fall, daß ein Molekül unter gleichen fliegt ($d_1 = d_2$), mit dem Falle, daß ein punktförmiges Molekül ($d_1 = 0$) (Elektron) unter normalen Molekülen (d_2) fliegt, so ergibt sich in letzterem Falle eine viermal so große Weglänge, wenn die anderen Moleküle sich dem punktförmigen gegenüber ebenfalls wie starre Kugeln verhalten.

Nach unseren Entwicklungen ist die Zahl der Zusammenstöße, die ein Molekül der Art 1 mit solchen der Art 2 auf ein Zentimeter seines Weges erleidet,

$$\sqrt{2} \frac{N_2}{v} \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \dots \dots \dots (56)$$

also die Zahl der Zusammenstöße in einer Sekunde (mit $\overline{w} = 2 \sqrt{\frac{2kTm_1 + m_2}{\pi m_1 m_2}}$)

$$2 \sqrt{2} \pi \frac{N_2}{v} \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} k T \dots \dots \dots (57)$$

da in 1 cm³ im ganzen $\frac{N_1}{v}$ Moleküle dieser Art vorhanden sind, die sich unabhängig voneinander bewegen, also jedes im Mittel die gleiche Zahl Zusammenstöße erfahren, ist die Gesamtzahl der Zusammenstöße zwischen Molekülen der Art 1 und der Art 2 in einer Sekunde in 1 cm³

$$2\sqrt{2}\pi \frac{N_1 N_2}{v^2} \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} k T} \dots \dots \dots (58)$$

also proportional dem Produkt der Anzahl der vorhandenen Moleküle. Fragen wir nach der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle einer Art untereinander ($N_1 = N_2, d_1 = d_2$), so ergibt sich (vgl. S. 29)

$$2 \frac{N^2}{v^2} d^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} = \frac{N^2}{2 v^2} |\bar{w}| \pi d^2.$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ muß eingeführt werden, da wir sonst bei der Überlegung jeden Stoß doppelt zählen würden, indem wir jedes Molekül einmal als stoßendes, das andere Mal als gestoßenes bei demselben Vorgang rechnen würden.

Was die absoluten Zahlenwerte betrifft, so ergibt sich aus den Messungen von § 18 für Wasserstoff A zu $1,18 \cdot 10^{-5}$ cm bei 0° C und normaler Dichte (der mittlere Molekülabstand ist da $0,33 \cdot 10^{-6}$ cm). A würde also bei einem Druck von $0,9 \cdot 10^{-2}$ mm 1 cm sein (der mittlere Molekülabstand wäre 1 cm bei einem Druck von $2,8 \cdot 10^{-17}$ mm). Die Zahl der Zusammenstöße, die ein Wasserstoffmolekül in der Sekunde erfährt, ist etwa $1,4 \cdot 10^{10}$, die Gesamtzahl der Zusammenstöße in 1 cm³ in der Sekunde $1,9 \cdot 10^{29}$, bei $\frac{9}{1000}$ mm Druck noch $2,6 \cdot 10^{19}$. Die Zahl steigt mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur (proportional w).

§ 13. Abhängigkeit der freien Weglänge von der Temperatur.

Unter den bisherigen Voraussetzungen ergibt sich die freie Weglänge als unabhängig von der Temperatur; die indirekten Methoden zu ihrer Bestimmung lehren aber, daß sie mit steigender Temperatur zunimmt. Das bedeutet also, daß bei tiefen Temperaturen der Abstand, in welchem ein Molekül auf ein anderes wirkt, es ablenkt, größer ist. [Eine thermische Ausdehnung der Moleküle (von der Art wie bei festen Körpern) würde umgekehrt wirken.] Zur Erklärung dieser Tatsache müssen wir den bisherigen Standpunkt verlassen, nach welchem Moleküle wie starre kräfte lose Kugeln aufeinanderwirken, d. h. bei einem Mittelpunktsabstand $> d$ gar nicht, dann aber durch direkte Reflexion. Hingegen müssen wir annehmen, daß die Moleküle schon in größerem Abstand einander beeinflussen, und zwar mit Kräften, die nach allen Erfahrungstatsachen verhältnismäßig schnell mit der Entfernung abnehmen. Nimmt man in erster Näherung an, die Kräfte wären isotrop (kugelsymmetrisch), d. h. nach allen von einem Molekül ausgehenden Richtungen gleich, so kann man ihre Stärke $\frac{A}{r^n}$ setzen (r Abstand der Molekülmittelpunkte) und muß dann nach den erwähnten Erfahrungen n ziemlich groß (5 bis 10) annehmen.

Unter diesen Umständen hat die bisherige Definition der mittleren Weglänge als des mittleren Weges, den ein Molekül zurücklegen kann, ohne daß

ihm irgend etwas passiert, keinen Sinn, denn auch auf große Entfernungen beeinflußt das eine Molekül das andere; doch kann man dann andere geeignete Definitionen wählen. Eine Darstellung, die sich häufig gut bewährt, stammt von Sutherland¹⁾. Er betrachtet die Moleküle als Kugeln, die aufeinander Anziehungskräfte ausüben, bei denen man also einen Zusammenstoß noch wie früher definieren kann als den Moment, wo sich die Oberflächen berühren, die Mittelpunkte also den Abstand d haben. Die unmittelbare Wirkung des Zusammenstoßes wird dann durch die Kräfte nicht geändert, er erfolgt genau wie bei den bisher betrachteten kräftefreien starren Kugeln, die Kräfte beeinflussen nur die Bewegung vor und nach dem Stoß. Denken wir uns nun zwei Moleküle so bewegt, daß sie aneinander vorbeiziehen, so würden sie einander nicht treffen, wenn keine Kräfte wirkten. Die anziehenden Kräfte biegen aber die Bahnen aufeinander zu, so daß ein Zusammenstoß erfolgen kann, deren Zahl daher vermehrt, die freie Weglänge vermindert wird. Je höher die Geschwindigkeit, also die Temperatur ist, desto kleiner ist bei gleichbleibenden Kräften die Ablenkung, desto kleiner daher die Vermehrung der Stoßzahl, desto mehr steigt die mittlere Weglänge. Bei sehr hoher Temperatur bewegen sich die Moleküle so, als ob sie kräftefrei wären, weil ihre kinetische Energie groß gegen die potentielle der Anziehungskräfte ist, ihre freie Weglänge ist durch (51) gegeben. Die quantitative Durchführung ergibt²⁾

$$A = \frac{A_\infty}{1 + \frac{C}{T}} = A_\infty \frac{T}{C + T} \dots \dots \dots (59)$$

1) W. Sutherland, Phil. Mag. (V) 36, 507, 1893.

2) Wir betrachten ein festes Molekül, auf das ein anderes so zufliegen möge, daß sein Mittelpunkt ohne Wirkung der Anziehungskräfte in einem Abstand r^0 am Mittelpunkt des anderen vorbeikäme. Die Kraft sei eine Funktion des Abstandes allein und von einer potentiellen Energie ableitbar $-\frac{\partial \epsilon_p}{\partial r}$, die wir im Unendlichen Null setzen. Wir führen Polarkoordinaten mit dem festen Teilchen als Mittelpunkt ein. Im Anfang, in unendlicher Entfernung, ist die Geschwindigkeit gleich der ursprünglichen Relativgeschwindigkeit der beiden Teilchen \tilde{w}^0

$$\tilde{w}^{02} = \frac{2 k T}{3 m_1 m_2} (m_1 + m_2).$$

Die Geschwindigkeit w setzt sich allgemein aus der Geschwindigkeit in der Richtung des Radiusvektors und senkrecht dazu zusammen

$$w^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2$$

und ist anfangs, wie erwähnt, \tilde{w}^0 . Der Energiesatz lautet dann

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 - \tilde{w}^{02} = -\frac{\epsilon_p}{m} \quad (-\epsilon_p \text{ positive Arbeit der Anziehungskräfte}).$$

Der zweite Summand bestimmt sich aus dem Flächensatz $r^2 \frac{d\varphi}{dt} = const$, die linke Seite dieser Gleichung, das Flächenmoment, ist zu Anfang $\tilde{w}^0 r_0$. Dann wird die Gleichung $\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{r^2} r_0^2 \tilde{w}^{02} - \tilde{w}^{02} = -\frac{\epsilon_p}{m}$. Der Punkt, wo die Teilchen sich am nächsten kommen, r_{\min} , ist definiert durch die gewöhnliche Minimumsbedingung

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{\min} = 0, \text{ also gilt } \frac{r_0^2}{r_{\min}^2} = 1 - \frac{\epsilon_p}{m \tilde{w}^{02}}.$$

Die aus den Messungen (§ 18) berechneten Zahlen für C liegen zwischen 50 und 300 und sind um so größer, je stärker die Anziehungskräfte sind. Sie sind proportional der Arbeit ¹⁾, die man gewinnt, wenn man zwei Moleküle bis zur Berührung einander nähert, wobei der Proportionalitätsfaktor noch von dem speziellen Kraftgesetz abhängt. Infolge des Zusammenhanges mit den Kräften stehen sie auch mit den van der Waalsschen Größen a und b , der Verdampfungswärme usw. in naher Beziehung (§ 14); sie steigen im allgemeinen mit dem Siedepunkt. Besonders einfache Verhältnisse erhält man nach Maxwell ²⁾ für einen Exponenten von 5 im Kraftgesetz, weil ³⁾ dann die Abnahme des wirksamen Querschnittes mit steigender Geschwindigkeit gerade kompensiert wird durch die mit steigender Relativgeschwindigkeit zunehmende Zahl der Zusammenstöße. Viele Rechnungen, die sich sonst nur angenähert ausführen lassen, gestatten hier exakte Durchführung. In diesem Falle ergäbe sich $A \sim \sqrt{T}$.

Reinganum ⁴⁾ sucht die Abnahme der freien Weglänge mit sinkender Temperatur anders zu formulieren, indem er sie auf „Schwarmingbildung“ zurückführt. Wir wissen aus unseren Betrachtungen zur Barometerformel, daß unter sonst gleichen Umständen die Dichte der Moleküle an Orten mit kleinerer potentieller Energie ε_p , also an Orten, wohin Anziehungskräfte ziehen oder wohin die Moleküle unter Arbeitsgewinn gelangen, größer ist nach der Formel

$$e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}.$$

Wenn wir uns ein Molekül festgehalten denken, dann ist infolge der Anziehungskräfte in seiner unmittelbaren Umgebung die potentielle Energie kleiner, also die Dichte der Moleküle dort größer; es bilden sich sozusagen Schwärme oder Klümpchen. Je höher die Temperatur ist, desto weniger wird das der Fall sein, da, wie wir wissen, steigende Temperatur solche Dichteunterschiede ausgleicht, indem sie die e -Potenz dem Werte 1 näherbringt.

Nach Reinganum ist nun in die Formel für die Zahl der Zusammenstöße mit einem bestimmten Molekül

$$\sqrt{2} \pi \frac{N_L}{V} d^2 = \sqrt{2} \pi N_L c d^2$$

Zusammenstoß findet für solche r_0 statt, für welche $r_{\min} \leq d$ ist, also für

$$r_0^2 \leq d^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_p}{m \tilde{w}^2} \right)$$

oder bei geeigneter Mittelbildung über $\frac{1}{\tilde{w}^2}$, wobei zu beachten ist, daß \tilde{w}^2 im Mittel $\sim T$ ist: $r_0^2 \leq d^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right)$. Der Faktor bedeutet einen größeren wirksamen Querschnitt.

¹⁾ S. Chapman, Phil. Trans. (A.) **216**, 279, 1916. D. Enskog, Phys. Zeitschr. **12**, 56, 533, 1911.

²⁾ Cl. Maxwell, Phil. Mag. (IV) **32**, 390, 1866; **35**, 129, 185, 1868; siehe auch L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, 153.

³⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **81**, 117, 1830.

⁴⁾ M. Reinganum, Phys. Zeitschr. **2**, 241, 1901.

nicht die Dichte $N_L c_0$ der Moleküle im Durchschnitt, sondern die Dichte der Moleküle im Schwarm, in der unmittelbaren Nähe des betrachteten Moleküls

$$c_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} = c_0 e^{\frac{C'}{T}}$$

einzusetzen, also

$$A = A_\infty e^{-\frac{C'}{T}} \dots \dots \dots (60)$$

Entwickelt man nach C'/T und vernachlässigt quadratische Glieder, so sind Formel (59) und (60) identisch. Für größere Temperaturintervalle ist die Entscheidung zwischen ihnen noch nicht gefallen¹⁾.

§ 14. Ableitung der van der Waalsschen Volumenkorrektur.

In unserer Ableitung der Druckgleichungen in § 3 und § 1 haben wir die Moleküle als punktförmig behandelt. Den Einfluß ihrer endlichen Größe wollen wir uns zuerst an dem einfachen Fall eines einzigen, in einem rechtwinkligen Gefäß genau senkrecht zwischen den Wänden hin und her fliegenden Moleküls klarmachen. Zwar bleibt der Betrag der bei jedem Stoß übermittelten Bewegungsgröße ungeändert $2m\xi$. Aber die Häufigkeit der Stöße wird vermehrt, denn der Molekülmittelpunkt kann sich der Wand nur auf den Abstand seines Radius $\frac{d}{2}$ nähern, der Mittelpunkt hat von einer zur anderen Wand daher nur die Strecke $l_1 - 2\frac{d}{2}$ zu durchlaufen, braucht dazu eine entsprechend kleinere Zeit und kommt daher im Verhältnis

$$\frac{l_1}{l_1 - d} = \frac{1}{1 - \frac{d}{l_1}}$$

öfter zum Stoß; in diesem Verhältnis wird auch der Druck vermehrt.

Wenn wir von diesem idealisierten Fall zu einem realen Gas übergehen, so bleibt das Wesentliche durchaus erhalten. Die Stärke des einzelnen Stoßes ändert sich bei gegebener Temperatur, also gegebener kinetischer Energie, gegenüber dem idealen Gas nicht, wohl aber nimmt die Häufigkeit der Stöße gegen die Wand zu, weil die Moleküle untereinander zusammenstoßen. Jedes Molekül trägt einen bestimmten Betrag von Bewegungsgröße an die Wand; betrachten wir z. B. ein mit einer Geschwindigkeit ξ parallel zur x -Achse bewegtes Molekül. Stößt ein solches Molekül etwa zentral an ein gerade ihm entgegenkommendes, so vertauschen diese ihre Geschwindigkeiten, an Stelle des ersten fliegt das zweite in der ursprünglichen Richtung gegen die Wand weiter. Im Moment des Stoßes war aber das zweite Molekül der Wand näher als das erste, hat daher weniger weit zu fliegen; die transportierte Bewegungsgröße hat ein Stück des Weges von der Länge d übersprungen; auf diesem Stück ist sie nicht durch Molekültransport, sondern durch denjenigen Vorgang übertragen worden, der beim Zusammenstoß die Geschwindigkeit vom einen Molekül auf das andere überträgt, das wäre bei wirklichen elastischen Kugeln

¹⁾ Siehe K. Rappenecker, Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 719, 1910.

eine elastische Welle, bei den wahren Molekülen sind es elektrische Vorgänge und Elektronenbewegungen im Innern der Atome.

Das Verhältnis der Zeit, die der Transport der Bewegungsgröße über die Strecke d durch den Stoß braucht, zu der Zeit, die er ohne Stoß (durch Molekularbewegung) gebraucht hätte, ist daher durch das Verhältnis der Molekulargeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der elastischen Welle, bzw. der Reaktion im Atominnern gegeben, also jedenfalls verschwindend klein, so daß wir weiter so rechnen können, als würde diese Strecke bei jedem Stoß von der Bewegungsgröße momentan übersprungen, d. h. wir vernachlässigen

$$\frac{\text{Dauer des Stoßes}}{d} \cdot \frac{d}{|w|}$$

Bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen ist $\frac{d}{|w|} \sim 2 \cdot 10^{-12}$ sec.

Über die Dauer eines Stoßes hat man keine sonstige Kenntnis.

Wir haben jetzt nur noch zu überlegen, welcher Weg durch die Bewegungsgröße infolge der Stöße im Mittel übersprungen, d. h. wieviel Zeit dadurch gespart wird. Man sieht ohne weiteres ein, daß diese mittlere Wegverkürzung gleich ist dem Mittelwert aller quer durch die Kugel vom Radius $d/2$ gelegten Parallelen, wobei zu berücksichtigen ist, daß jede Flächeneinheit der Kugeloberfläche gleich oft getroffen wird ¹⁾. Die Bewegungsgröße überspringt nämlich bei jedem Stoß eine Strecke von der Länge der Sekante, die von der Stoßstelle parallel der betrachteten Richtung (bei der x -Komponente der Bewegungsgröße also parallel der x -Richtung) durch die Kugel gelegt wird. Man erhält als mittlere Größe der Wegverkürzung

$$d/2.$$

Die relative Änderung der Stoßzahl gegen die Wand ist also im Mittel

$$\frac{A}{A - \frac{d}{2}} = \frac{1}{1 - \frac{d}{2A}} \quad \text{)} \dots \dots \dots (61)$$

Setzt man hier als freie Weglänge $A = \frac{3}{4 \pi} \frac{N_L}{V} d^2$ (V ist dann das

Volumen, das ein Mol enthält), und führt die Abkürzung

$$b = \frac{4 \pi}{3} \frac{N_L d^3}{2} = 4 N_L \frac{4 \pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

¹⁾ Wenn ein Molekül so auftritt, daß die Zentrillinie, die die beiden Molekülmittelpunkte verbindet, mit der Relativgeschwindigkeit den Winkel ϑ bildet, so ist die Wegverkürzung $d \cdot \cos \vartheta$. Die Zahl dieser Stöße ist proportional $\sin \vartheta d \vartheta$, die mittlere Wegverkürzung also $d \cdot \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d \vartheta = \frac{d}{2}$.

²⁾ Die Ableitung ist nicht ganz exakt; die Ungenauigkeit, die man durch die Wahl des Ausdrucks für A begeht, wird kompensiert durch eine Ungenauigkeit bei der Verkürzung der freien Weglänge. Das Resultat ist richtig, vgl. die Ableitung § 2, Kap. III. Dagegen ist in Wirklichkeit die Verkleinerung der Weglänge

durch $\frac{1}{1 + \frac{5}{8} \frac{b}{V}}$ gegeben (Clausius).

ein (b ist dann also das Vierfache des wahren Volumens von einem Mol Molekülen), so wird die Erhöhung des Druckes

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \dots \dots \dots (62)$$

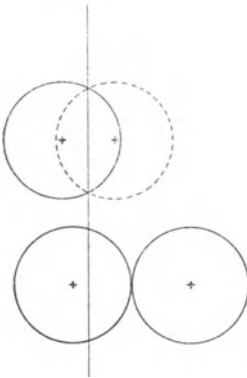
die Gasgleichung also

$$p V = R T \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \text{ oder } p (V - b) = R T \dots \dots \dots (63)$$

Allerdings gilt die Formel nur, solange die Größe b klein gegen V ist; die Formel würde ja für $V = b$ einen unendlich hohen Druck ergeben, $V = b$ wäre also das kleinste mögliche Volumen. Tatsächlich ist aber die dichtest mögliche Packung von Kugeln diejenige, bei welcher die Mittelpunkte von Kugeln, die in einer Ebene liegen, die Eckpunkte eines Netzes von gleichseitigen Dreiecken bilden, während in der nächsten Ebene die Kugeln auf den Lücken zwischen den Kugeln der ersten Ebene sitzen. Dann bilden die Mittelpunkte von je vier nächstbenachbarten Kugeln ein Tetraeder (tetraedrische Packung) von der Seite $2r$, also dem Volumen $\frac{2}{3} \sqrt{2} r^3$, jedem solchen Tetraeder gehört der sechste Teil einer Kugel zu, folglich erfüllen N_L Kugeln mit dem

Eigenvolumen von $N_L \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{b}{4}$ einen Raum von etwa $\frac{b}{3}$. Der Grund,

Fig. 19.



warum bei kleinem Volumen die Korrektur nicht mehr so groß ist, liegt darin, daß gerade diejenigen Stöße, bei denen die Bewegungsgröße den längsten Sprung macht, nämlich die zentralen, relativ seltener werden. Man sieht dies bei einer beinahe vollkommen dichten tetraedrischen Packung. Übrigens werden wir dieses Problem anläßlich einer anderen Ableitung der Volumenkorrektur nochmals erwähnen.

Die genauere Berücksichtigung der Einflüsse dichter Packung hat viele Arbeiten hervorgerufen, doch ist zu bemerken, daß wir für so genaue Rechnungen die Moleküle keinesfalls mehr als starre Kugeln ansehen dürfen.

Man kann die Tatsache des Überspringens der Bewegungsgröße noch in etwas anderer Weise betrachten ¹⁾, die uns später nützlich sein wird, weil sie auch bei beliebig starker Verdichtung gilt. Denken wir uns in das Gas eine Ebene gelegt, dann ist der Druck, den die Ebene von links her erleiden würde, wenn sie eine materielle undurchlässige unendlich dünne ²⁾ Wand wäre

¹⁾ Siehe z. B. G. Jäger, Wien. Ber. **105**, 15, 1896; Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 289, 1919; L. Boltzmann, Wien. Ber. **105**, 695, 1896. Weitere Literatur siehe Enz. d. Math. Wiss. V, 8, 552.

²⁾ Im allgemeinen ist der Druck auf eine Wand gleich dem thermischen Druck, weniger dem von den Anziehungskräften herrührenden Kohäsionsdruck (§ 15). An einer unendlich dünne Wand, die an beiden Seiten Flüssigkeit hat, würde aber der Kohäsionsdruck nicht zur Wirkung kommen, da die Anziehung der Moleküle von der anderen Seite der Wand her ihn aufhebt; es bleibt dann der thermische Druck allein übrig.

— man nennt ihn den thermischen Druck —, gegeben durch die Bewegungsgröße, die von links nach rechts pro Zeit- und Flächeneinheit in dieser Richtung durch unsere gedachte Ebene hindurchwandert, multipliziert mit 2 (Reflexion s. § 3). Beim Transport der Bewegungsgröße lassen sich nun gedanklich zwei Arten unterscheiden. Die erste besteht darin, daß Moleküle von der linken Seite der Wand auf die rechte hinübertreten. Von einem solchen Hinübertreten wollen wir aber nur dann sprechen, wenn der Mittelpunkt eines Moleküls durch die Ebene hindurchtritt. Die zweite Transportart ist die „Förderung der Bewegungsgröße“ und erfolgt dann, wenn es nicht so weit kommt, daß der Mittelpunkt des Moleküls durchtritt (s. Fig. 19). Wir zeigen, daß der erste Anteil immer $\frac{RT}{V}$ beträgt wie im idealen Gase. Es sei z. B. die freie Weglänge \mathcal{A} sehr klein, eventuell auch gegen die Moleküldimensionen. Dann können, wenn wir wieder die rohe Überlegung anwenden, nach der sich $\frac{1}{3}$ aller Moleküle von links nach rechts oder umgekehrt bewegt, nur diejenigen Moleküle mit ihrem Mittelpunkt durch die Ebene durchtreten, die nicht weiter als \mathcal{A} von ihr entfernt sind, also $\frac{N_L \mathcal{A}}{3V}$. Diese werden im wesentlichen (in unserem rohen Bilde) stets eine Bewegung um die Strecke \mathcal{A} nach rechts und dann wieder um ebensoviel nach links machen, also wird jedes $\frac{\xi}{2\mathcal{A}}$ mal in der Sekunde die Fläche von links nach rechts passieren, es treten demnach im ganzen $\frac{N_L \mathcal{A}}{3V} \cdot \frac{\xi}{2\mathcal{A}} = \frac{N_L \xi}{6V}$ Moleküle pro Zeit- und Flächeneinheit mit ihrem Mittelpunkt durch die Fläche, unabhängig von der Größe der freien Weglänge; der von ihnen ausgeübte Druck ist daher stets

$$2 \frac{N_L m \bar{\xi}^2}{6V} = \frac{RT}{V}.$$

Der übrige thermische Druck rührt von der Förderung der Bewegungsgröße durch solche Moleküle her, die nicht ganz (d. h. mit ihren Mittelpunkten), sondern nur zum Teil durch die Ebene durchtreten. Bei mäßiger Verdünnung beträgt dieser Anteil, wie früher abgeleitet, $\frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V}$, wieviel er bei großen Dichten beträgt, dafür fehlt noch eine gut begründete allgemeine Theorie¹⁾.

Jedenfalls nimmt für stark verdichtete Gase und Flüssigkeiten der thermische Druck sehr stark mit weiterer Volumenverkleinerung zu. Wenn man auch für große Nähe die Moleküle als elastische Kugeln ansehen könnte, sollte er stets proportional T sein²⁾.

§ 15. Der van der Waalssche innere oder Kohäsionsdruck.

Es ist bekannt, daß zur Erklärung des Unterschiedes zwischen idealen Gasen und stark verdichteten Gasen oder Flüssigkeiten die Berücksichtigung des Eigenvolumens der Moleküle nicht ausreicht, denn in diesen muß der ther-

¹⁾ Siehe z. B. R. Becker, Zeitschr. f. Phys. 4, 393, 1921.

²⁾ R. Clausius, Pogg. Ann. 100, 358, 1857.

mische Druck p_{th} enorme Werte annehmen. Daß eine Flüssigkeit bei normalem Druck überhaupt bestehen kann, ist auf das Vorhandensein von Anziehungskräften zurückzuführen. Deren Wirkung läßt sich durch einen Druck, den inneren oder Kohäsionsdruck p_i beschreiben, der vom thermischen Druck abzuziehen ist, um den allein meßbaren äußeren Druck p zu ergeben. Zur Ableitung der Formel für p_i schließt sich van der Waals¹⁾ an die Gedankengänge der Kapillaritätstheorie an; er nimmt Anziehungskräfte an, deren Reichweite zwar klein gegen 1 cm, aber noch groß gegen molekulare Dimensionen sein soll²⁾. Die Wirkung zweier Volumenelemente aufeinander wird dann einfach proportional dem Produkt der in ihnen enthaltenen Molekülzahlen gesetzt, oder umgekehrt proportional dem Produkt der Molekularvolumina, also $\frac{const}{V \cdot V} = \frac{const}{V^2}$. Die Art, wie die Kraft vom Abstand abhängt, geht nur in die Konstante ein und äußert sich nicht in der Abhängigkeit von V . Ferner soll die Verteilung der Moleküle im Mittel gleichmäßig sein. Dann ist ein Molekül im Innern im wesentlichen ringsum gleichmäßig von anderen umgeben, deren Wirkung sich daher im Mittel aufhebt, an der Oberfläche aber bleibt ein Zug nach innen übrig. So ist dann der van der Waalsche Kohäsionsdruck:

$$p_i = p_{th} - p = \frac{a}{V^2}.$$

Da a die Stärke der Anziehungskräfte der Moleküle mißt, die sich auch in der Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge äußert, besteht ein naher Zusammenhang zwischen dem van der Waalschen a und der Sutherland'schen Konstanten C (§ 13).

§ 16. Maxwell'sches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz und Zusammenstöße. Grundgleichung der Gastheorie. H-Theorem. Wir wollen nun noch eine Ableitung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes geben, welche den ersten strengen Beweis³⁾ für dieses Gesetz geliefert hat. Wir erinnern daran, daß die Zusammenstöße der Moleküle untereinander bewirken, daß auch in einem Gase, dessen Moleküle ursprünglich gleiche Geschwindigkeit haben, sich sehr bald eine Streuung dieser Größe einstellt. Hierbei ist es gerade die Unregelmäßigkeit der Stöße, die bewirkt, daß z. B. auch ruhende Moleküle in Bewegung kommen. Denken wir uns ein momentan ruhendes Molekül, das stets nur gleichzeitig von zwei entgegengesetzt fliegenden Molekülen an diametral entgegengesetzten Punkten getroffen würde, so bliebe es in Ruhe. Es kommt nur dadurch in Bewegung, daß es in unregelmäßiger Reihenfolge einseitige Stöße erhält. Diese Überlegung wird später von Wichtigkeit sein. Wir sehen also, daß die unregel-

¹⁾ J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes I. Leipzig 1873. 2. Aufl. 1898.

²⁾ In Wirklichkeit ist diese Annahme unnötig (Kap. III, § 4). Die tatsächliche Reichweite ist $3 \cdot 10^{-8}$ cm.

³⁾ Cl. Maxwell, Phil. Mag. (IV) **35**, 185, 1868; Phil. Trans. **170**, 231, 1880; L. Boltzmann, Wien. Ber. **66**, 275, 1872; **96**, 891, 1887; H. A. Lorentz, ebenda **95**, 115, 1887.

mäßigen Stöße einerseits alle Moleküle in Bewegung halten, andererseits verhindern, daß alle Moleküle in jedem Moment genau die gleiche Geschwindigkeit haben.

Wir wollen im einzelnen verfolgen, wie in einem Gase, in welchem die Geschwindigkeits- und Ortsverteilung der Moleküle eine beliebige ist, das sich also eventuell nicht im Gleichgewicht befindet, sich diese Verteilung im Laufe der Zeit ändert, und zwar einerseits durch Zusammenstöße, andererseits durch die regelmäßige Bewegung und äußere Kräfte. Ändert sich die Verteilung gar nicht, so herrscht Gleichgewicht.

Wir fragen nach der Zahl der Moleküle, die in einem bestimmten Volumenelement, einem Würfel, dessen Kanten von x bis $x + \Delta x$, bzw. von y bis $y + \Delta y$ und von z bis $z + \Delta z$ gehen, und das daher die Größe $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ hat, enthalten sind. Nach den Überlegungen des § 2 wird die Zahl dieser Moleküle proportional ΔV sein, wenn nur die Größe von ΔV weder zu groß noch zu klein gewählt wird ¹⁾, kann aber im übrigen von dem Orte des Volumenelements x, y, z abhängen. Nun wollen wir von allen in ΔV enthaltenen Molekülen nur diejenigen berücksichtigen, deren Geschwindigkeit in der x -, bzw. y -, bzw. z -Richtung zwischen ξ und $\xi + \Delta \xi$, bzw. η und $\eta + \Delta \eta$, bzw. ζ und $\zeta + \Delta \zeta$ liegt. Der Bruchteil dieser Moleküle wird nach den gleichen Überlegungen proportional $\Delta \omega = \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta$ sein, im übrigen aber von den Werten ξ, η, ζ abhängen. Die Zahl der Moleküle, die den Bedingungen für die Lage im Raume (innerhalb von ΔV) und für die Geschwindigkeit gleichzeitig genügen, läßt sich dann schreiben

$$\Delta N = N_0 f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta \Delta V \dots \dots (64)$$

wo f die gesuchte Verteilungsfunktion ist und N_0 die Gesamtzahl der Moleküle angibt ²⁾.

Durch jeden Zusammenstoß, den ein Molekül dieser betrachteten Gruppe (Gruppe A) erleidet, wird seine Geschwindigkeit um einen endlichen Betrag geändert, liegt also nach dem Zusammenstoß nicht mehr zwischen den geforderten Geschwindigkeitsgrenzen, das Molekül scheidet deshalb aus der Gruppe aus.

Um die Veränderung der Zahl der Moleküle der Gruppe A pro Sekunde kennenzulernen, müssen wir daher zuerst die Zahl der Zusammenstöße streng berechnen. Es bezeichne ΔV_1 ein anderes Volumenelement am Orte x_1, y_1, z_1 , ferner ξ_1 und $\xi_1 + \Delta \xi_1, \eta_1$ und $\eta_1 + \Delta \eta_1, \zeta_1$ und $\zeta_1 + \Delta \zeta_1$ andere

¹⁾ Nämlich so klein, daß die Dichte (die Funktion f) sich innerhalb ΔV nicht merklich ändert, und gleichzeitig so groß, daß ΔN groß gegen 1 ist. Eventuell ist ΔN als Zeitmittel über kurze Zeiten zu betrachten, vgl. § 2.

²⁾ Man kann sich wie in § 2 einen Raum mit den Koordinaten ξ, η, ζ aufzeichnen, den „Geschwindigkeitsraum“. Ein Punkt in diesem Raume mit den Koordinaten ξ, η, ζ heißt dann ein „Bildpunkt“ des Moleküls. Die Verbindungsstrecke vom Koordinatennullpunkt bis zu diesem Bildpunkt stellt die Geschwindigkeit des Moleküls nach Größe und Richtung dar, denn ihre Länge ist $\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = w$ und ihre Richtungskosinus sind $\frac{\xi}{w}, \frac{\eta}{w}, \frac{\zeta}{w}$. Die Moleküle mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ und $\xi + \Delta \xi, \eta$ und $\eta + \Delta \eta, \zeta$ und $\zeta + \Delta \zeta$ haben ihre Bildpunkte in der würfelförmigen „Zelle“ vom Volumen $\Delta \omega = \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta$, deren einer Eckpunkt die Koordinaten ξ, η, ζ hat.

Geschwindigkeitsgrenzen. Die Zahl der Moleküle, die in ΔV_1 Geschwindigkeiten zwischen den angegebenen Grenzen haben (Gruppe B), ist entsprechend

$$\Delta N_1 = N_0 f(x_1, y_1, z_1, \xi_1, \eta_1, \zeta_1) \Delta \xi_1 \Delta \eta_1 \Delta \zeta_1 \Delta V_1 \dots (64')$$

Zur Abkürzung schreiben wir die Argumente von f nicht hin, sondern setzen den Index an die Funktion, schreiben also z. B. f_1 .

Wenn wir noch verlangen, daß im Moment des Stoßes die Verbindungslinie der beiden Kugelmittelpunkte mit der Richtung der Relativgeschwindigkeit, deren Größe $|\tilde{w}|$ sei, einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ bilde, so erhält man für die Zahl der Stöße, die ein Molekül der Gruppe A mit Molekülen der Gruppe B in der gewünschten Weise erfährt, nach Überlegungen, die den in § 3 angewandten ganz ähnlich sind ¹⁾, ²⁾,

$$d^2 \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi |\tilde{w}| \frac{\Delta N_1}{\Delta V_1} \dots \dots \dots (65)$$

Die Zahl der Zusammenstöße, die ein Molekül der Gruppe A mit irgendwelchen anderen Molekülen erfährt, ist daher

$$d^2 N_0 \int_{\omega_1} f_1 d\omega_1 \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int d\varphi \dots \dots \dots (65')$$

Die Zahl der Zusammenstöße, die alle Moleküle der Gruppe A erfahren, d. h. die Zahl der Moleküle, die durch Zusammenstöße in der Zeiteinheit aus der Gruppe A ausscheiden, ist das Produkt der Zahl der Moleküle der Gruppe A [Formel (64)] und der Zahl der Zusammenstöße eines Moleküls der Gruppe A [Formel (65')], also ³⁾

$$N_0 f \Delta V \Delta \omega d^2 N_0 \int_{\omega_1} f_1 d\omega_1 \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int d\varphi \dots \dots (66)$$

Nach dem Zusammenstoß hat das Molekül der Gruppe A eine Geschwindigkeit ξ^*, η^*, ζ^* , das stoßende Molekül eine solche $\xi_1^*, \eta_1^*, \zeta_1^*$, die von $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$, den Geschwindigkeiten vor dem Stoß, dann von der Art des Zusammentreffens, d. h. von den Winkeln ϑ und φ abhängen, die wir aber hier nicht im einzelnen berechnen wollen (s. Fig. 20).

Wir wollen die Gruppen, welchen die Moleküle nach dem Stoß angehören, A^* bzw. B^* nennen.

¹⁾ Es ist φ ein Winkel, welcher die Lage der Ebene durch Zentrillinie und $|\tilde{w}|$ festlegt. Zum Vergleich mit Formel (8) beachte man, daß

$$\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \pi$$

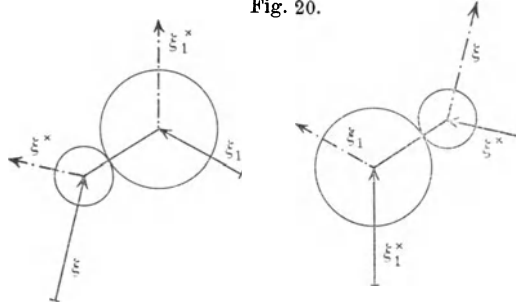
ist.

²⁾ In dieser Formel bedeutet d^2 natürlich das Quadrat des Durchmessers, nicht ein Differentiationszeichen.

³⁾ Man könnte hier meinen, daß diese Ausdrucksweise sinnlos sei, da ein einmal getroffenes Molekül ja aus der Gruppe ausscheidet, also nicht öfters mitgezählt werden darf. Es ist folgendes gemeint: Wenn N_1 die Zahl der Stöße eines Moleküls pro Sekunde bedeutet, durch (66) definiert, so heißt das, daß im Mittel nach $\frac{1}{N_1}$ Sekunden ein Molekül einen Stoß erleidet. Dann erleiden also in dt Sekunden ΔN Moleküle im Mittel $\Delta N \cdot N_1 \cdot dt$ Stöße; diese Behauptung ist trotz des Ausscheidens der getroffenen Moleküle richtig, wenn nur dt so klein ist, daß die Veränderung von ΔN relativ klein bleibt, absolut aber groß gegen 1 ist ($\Delta N \gg \Delta N N_1 dt \gg 1$).

Durch die eben betrachteten Zusammenstöße gehen also dauernd Moleküle der Gruppe A verloren, andererseits kommen aber durch andere Zusammenstöße neue Moleküle zur Gruppe A hinzu, nämlich solche Moleküle, die durch diese anderen Zusammenstöße gerade eine Geschwindigkeit mit Komponenten zwischen ξ und $\xi + \Delta\xi$, η und $\eta + \Delta\eta$, ζ und $\zeta + \Delta\zeta$ erhalten haben und gleichzeitig im Volumenelement ΔV sich befinden. Es ist jetzt die Frage, welche Zusammenstöße gerade zu einer Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + \Delta\xi$, η und $\eta + \Delta\eta$, ζ und $\zeta + \Delta\zeta$ führen.

Fig. 20.



Hier lehrt nun eine einfache Betrachtung, die in der Fig. 20 veranschaulicht ist, daß dies gerade solche Stöße sind, bei denen die Moleküle vor dem Stoß Geschwindigkeiten zwischen ξ^* und $\xi^* + \Delta\xi^*$, η^* und $\eta^* + \Delta\eta^*$, ζ^* und $\zeta^* + \Delta\zeta^*$ das eine, zwischen ξ_1^* und $\xi_1^* + \Delta\xi_1^*$, η_1^* und $\eta_1^* + \Delta\eta_1^*$, ζ_1^* und $\zeta_1^* + \Delta\zeta_1^*$ das andere hatten, wo also die stoßenden Moleküle vor dem Stoß den Gruppen A^* und B^* angehörten und wo die Zentrillinie unter den gleichen Winkeln ϑ und φ gegen die Relativgeschwindigkeit liegt, der Stoß aber von der anderen Seite her erfolgt. Für diese Stöße („entgegengesetzter Art“ nach Boltzmann) ist die Relativgeschwindigkeit $|\tilde{w}^*| = |\tilde{w}|$.

Die Zahl der Stöße, die unter den gegebenen Auftreffbedingungen gerade je ein Molekül der Gruppen A und B liefern, ist entsprechend

$$\frac{d^2 N_0 f^* \Delta\xi^* \Delta\eta^* \Delta\zeta^* \Delta V}{\text{Zahl der Moleküle der Gruppe } A^* \text{ in } \Delta V} \frac{N_0 f_1^* \Delta\xi_1^* \Delta\eta_1^* \Delta\zeta_1^* |\tilde{w}^*| \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\text{Zahl der Moleküle der Gruppe } B^* \text{ in } 1 \text{ cm}} \quad (66')$$

Jetzt denke man sich in f^* bzw. f_1^* die Werte von $\xi^* \dots \xi_1^*$ als Funktionen von $\xi \dots \xi_1 \dots \vartheta \varphi$ eingesetzt, $\Delta\xi^* \Delta\eta^* \Delta\zeta^* \Delta\xi_1^* \Delta\eta_1^* \Delta\zeta_1^*$ können wir durch das gleich große Produkt $\Delta\xi \Delta\eta \Delta\zeta \Delta\xi_1 \Delta\eta_1 \Delta\zeta_1$ ersetzen, denn die Größe der erlaubten Spielräume wird durch den Zusammenstoß nicht geändert¹⁾.

¹⁾ Cl. Maxwell, l. c., L. Boltzmann, Wien. Ber. 58, 517, 1868, einfacher Beweis nach H. A. Lorentz, ebenda 95, 115, 1887. Haben die Kugeln gleiche Masse, so ist der Beweis am einfachsten so zu führen: Die Größe der „Zellen“ $\Delta\xi \Delta\eta \Delta\zeta$ und $\Delta\xi_1 \Delta\eta_1 \Delta\zeta_1$ hängt natürlich nicht von der Richtung des Koordinatensystems ab, es sind ja einfach Volumina im Geschwindigkeitsraum. Wir legen nun die Koordinatenrichtung bei jedem einzelnen Stoß so, daß die ξ -Achse in der Richtung der Zentrillinie fällt. Die Geschwindigkeiten senkrecht zur Zentrillinie werden nun durch den Stoß überhaupt nicht beeinflusst, es gilt also $\Delta\eta = \Delta\eta^*$, $\Delta\zeta = \Delta\zeta^*$, $\Delta\eta_1 = \Delta\eta_1^*$, $\Delta\zeta_1 = \Delta\zeta_1^*$; die Geschwindigkeiten in der Zentrillinie werden zwischen den Kugeln ausgetauscht, also $\Delta\xi^* = \Delta\xi_1$, $\Delta\xi_1^* = \Delta\xi$.

Nun interessieren wir uns nur dafür, daß jetzt das eine stoßende Molekül nach dem Stoß die vorgeschriebene Geschwindigkeit der Gruppe A hat, ohne Wert darauf zu legen, daß das andere gerade zur Gruppe B gehört. Da wir nur wissen wollen, wieviel Moleküle in der Sekunde die Geschwindigkeit der Gruppe A erlangen, kann die Geschwindigkeit des anderen Moleküls nach dem Stoß beliebig sein; wir haben also alle diejenigen Stöße in Betracht zu ziehen, nach denen eines der Moleküle zur Gruppe A gehört, d. h. wir haben über alle möglichen Geschwindigkeiten des zweiten Moleküls zu integrieren und bekommen so die Zahl der Stöße, die einem Molekül die gewünschte Geschwindigkeit erteilen,

$$d^3 \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta \Delta V N_0^2 \int f^* f_1^* d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

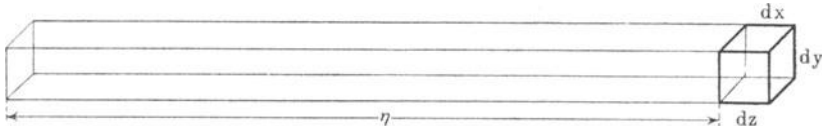
wobei die Argumente $\xi^* \dots$ von f^* und $\xi_1^* \dots$ von f_1^* als durch $\xi \dots$ und $\xi_1 \dots$ ausgedrückt aufzufassen sind und $\xi \dots$ festgehalten ist, während über $\xi_1 \dots$ integriert wird.

Durch Stöße ändert sich also im ganzen pro Sekunde die Zahl der Moleküle der Gruppe A um

$$-d^2 N_0^2 \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta \Delta V \int (ff_1 - f^* f_1^*) d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (67)$$

Außerdem ändert sich die Zahl der Moleküle noch auf folgende zwei Weisen: Erstens verlassen einige Moleküle der Gruppe A einfach das Volumenelement ΔV im Laufe ihrer (von Zusammenstößen freien) Bewegung und scheiden

Fig. 21.



darum aus der Gruppe aus, ohne ihre Geschwindigkeit zu ändern. Die Zahl der Moleküle, die durch die rechte Fläche des Würfels pro Zeiteinheit austritt (Fig. 21), ist

$$\frac{\Delta N}{\Delta V} \xi \Delta y \Delta z = N_0 f \Delta \omega \xi \Delta y \Delta z.$$

Das folgt aus der Überlegung, daß ein Molekül in der Zeit dt in der x -Richtung den Weg ξdt zurücklegt, also am Ende dieser Zeit die Moleküle, die zu Beginn noch die Entfernung ξdt von der rechten Wand hatten, gerade noch zu der Wand hinkommen, alle, die der Wand näher lagen, aber schon ausgetreten sind, das sind aber alle Moleküle der gegebenen Geschwindigkeit im Parallelepiped vom Querschnitt $\Delta y \Delta z$ und der Höhe ξdt , also dem Inhalt $\xi dt \Delta y \Delta z$.

Gleichzeitig treten von der anderen Seite alle diejenigen Moleküle der richtigen Geschwindigkeit ein, die nicht weiter als ξdt von der linken Seitenwand entfernt sind, also $\frac{\Delta N'}{\Delta V} \xi dt \Delta y \Delta z$; hierbei ist aber zu beachten, daß deren Zahl von der Zahl der austretenden verschieden ist, wenn die

Dichte nicht überall gleichmäßig ist, also an der linken Seitenwand nicht f , sondern $f - \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x$ beträgt.

Die Gesamtzahl der im Überschuß austretenden beträgt also für zwei gegenüberliegende Würfelseiten

$$N_0 \left[f - \left(f - \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x \right) \right] \Delta \omega \xi \Delta y \Delta z = N_0 \frac{\partial f}{\partial x} \Delta \omega \xi \Delta x \Delta y \Delta z$$

und entsprechend für Ober- und Unterseite (z) und Vorder- und Rückseite (y), im ganzen also

$$N_0 \left(\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} \right) \Delta \omega \Delta V.$$

Zweitens können noch äußere Kräfte auf das Gas wirken, welche eine Veränderung der Molekülgeschwindigkeit auch ohne Stoß verursachen. Wenn die äußere Kraft, die auf ein Molekül wirkt, die Komponenten $\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z$ hat, so gelten die Bewegungsgleichungen

$$m \frac{d\xi}{dt} = \mathfrak{R}_x, \quad m \frac{d\eta}{dt} = \mathfrak{R}_y, \quad m \frac{d\zeta}{dt} = \mathfrak{R}_z,$$

in der Zeit dt ändert sich also die Geschwindigkeit um

$$d\xi = \frac{\mathfrak{R}_x}{m} dt$$

und in der Zeit $\Delta t = \frac{m \Delta \xi}{\mathfrak{R}_x}$ ist die Geschwindigkeit der Moleküle, die am Anfang die untere Grenze ξ des erlaubten Geschwindigkeitsbereiches hatten, so groß geworden, daß sie die obere Grenze $\xi + \Delta \xi$ erreichen und im nächsten Moment die Gruppe A verlassen; alle Moleküle, deren Geschwindigkeit anfangs zwischen ξ und $\xi + \Delta \xi$ lag, haben diese obere Grenze schon früher erreicht; dafür kommen neu zur Gruppe alle die Moleküle, deren Geschwindigkeit zu Anfang des Zeitraumes Δt zwischen $\xi - \Delta \xi$ und ξ lag, das sind

$$N_0 \left(f - \frac{\partial f}{\partial \xi} \Delta \xi \right) \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta \Delta V$$

Moleküle, denn ihre Geschwindigkeit ist um $\Delta \xi$ gewachsen. In der Zeiteinheit ändert sich daher die Molekülzahl um ¹⁾

$$\begin{aligned} N_0 \frac{1}{\Delta t} \left[f - \left(f - \frac{\partial f}{\partial \xi} \Delta \xi \right) \right] \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta \Delta V \\ = N_0 \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\Delta \xi}{\Delta t} \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta \Delta V = N_0 \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\mathfrak{R}_x}{m} \Delta \omega \Delta V. \end{aligned}$$

Entsprechendes gilt für die anderen Koordinatenrichtungen.

All diese Änderungen zusammen ergeben die Gesamtänderung in der Zeiteinheit

$$N_0 \frac{\partial f}{\partial t} \Delta \omega \Delta V.$$

¹⁾ Man hätte das formal auch ganz gleich wie bei der im vorigen betrachteten Ein- und Ausströmung aus dem Volumenelement ΔV durch Berechnung der Strömung der „Bildpunkte“ im Geschwindigkeitsraum und ihren Ein- und Austritt in die Zelle $\Delta \omega$ ableiten können. Die Strömungsgeschwindigkeit der Bildpunkte im Geschwindigkeitsraum ist eben $\frac{d\xi}{dt}, \frac{d\eta}{dt}, \frac{d\zeta}{dt}$.

Schreibt man dies hin und kürzt beide Seiten durch $N_0 \Delta \omega \Delta V$, so erhält man die „Grundgleichung der Gastheorie“ ¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathfrak{R}_x}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \frac{\mathfrak{R}_y}{m} \frac{\partial f}{\partial \eta} + \frac{\mathfrak{R}_z}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \xi \frac{\partial f}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

$$= -d^2 N_0 \int (f f_1 - f^* f_1^*) d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1 \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Handelt es sich um ein Gemisch zweier Gase (es seien die Größen für das zweite Gas durch Striche gekennzeichnet), so kommt noch ein Ausdruck für die gegenseitigen Zusammenstöße zwischen Molekülen verschiedener Art dazu:

$$-d_{12}^2 N_0 \int (f f'_1 - f^* f_1^*) d\xi'_1 d\eta'_1 d\xi'_1 \int |\tilde{w}_{12}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \dots \quad (69)$$

Eine ganz entsprechende Gleichung gilt für das zweite Gas.

Auch wenn man annimmt, daß die Moleküle nicht wie elastische Kugeln, sondern nach irgendwelchen Kraftgesetzen aufeinanderwirken, bleibt die Art der Gleichungen ungeändert, nur ist der feste Querschnitt πd^2 durch einen von der Geschwindigkeit abhängigen zu ersetzen und auch der formelmäßige Zusammenhang der Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoß wird anders.

Im einfachsten Falle des Gleichgewichtes ohne Kräfte und gleichmäßiger Dichte im ganzen Raum ist die linke Seite der Gleichung Null, also f von x, y, z unabhängig. Das Nullwerden der rechten Seite bedingt

$$f f_1 = f^* f_1^* \dots \dots \dots (70)$$

Da in diesem Falle keine Richtung ausgezeichnet ist, kann f nur vom Betrag der Geschwindigkeit abhängen, also von $w = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \xi^2}$, nicht von den Komponenten ξ, η, ξ einzeln. Daher gilt

$$f(w) \cdot f(w_1) = f(w^*) f(w_1^*) \dots \dots \dots (70')$$

Nun sind w und w_1 ganz willkürlich; auch w^* , die eine der resultierenden Geschwindigkeiten, kann noch in einem kontinuierlichen Intervall willkürlich durch Regulierung des Auftreffwinkels ϑ geändert werden. Durch den Energiesatz ist dann w_1^* bestimmt

$$w_1^{*2} = w^2 + w_1^2 - w^{*2}.$$

Mit diesem Werte von w_1^* kann die Gleichung (70') nur dann für beliebige w, w_1, w^* erfüllt sein, wenn ²⁾

$$f = A e^{-B w^2} = A e^{-\beta m w^2}$$

¹⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **66**, 213, 1872; **72**, 427, 1875; Berücksichtigung der Relativitätstheorie bei F. Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 856, 1911; E. Kretschmann, Phys. Zeitschr. **21**, 484, 1920; **25**, 162, 1924.

²⁾ Man definiert eine Funktion $\varphi(w^2) = \ln f(w)$, also

$$\varphi(w^2) + \varphi(w_1^2) = \varphi(w^{*2}) + \varphi(w_1^{*2} + w_1^2 - w^{*2}) \dots \dots \dots (70'')$$

Differenziert man nach w unter Festhaltung der davon unabhängigen Größen w^* und w_1 und bezeichnet die Differentiation nach dem Argument der Funktion durch einen Punkt, also $\varphi(x) = \frac{d\varphi}{dx}$, so wird

$$2w \dot{\varphi}(w^2) = 2w \dot{\varphi}(w^2 + w_1^2 - w^{*2}).$$

Da die linke Seite von w_1 und w^* nicht abhängt, darf es auch die rechte nicht, folglich ist $\dot{\varphi}(x) = -B$, also

$$\varphi(w^2) = -B w^2 + const.$$

ist, womit das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für den Gleichgewichtszustand bewiesen ist. Für ein Gemisch mehrerer Gase folgt die analoge Formel

$$f(w) f'(w'_1) = f(w^*) f'(w'_1)^* \quad \text{und} \quad m' w_1^{*2} = m w^2 + m' w_1'^2 - m w^{*2} \quad (70''')$$

daraus

$$f' = A' e^{-\beta m' w_1'^2}.$$

Die Größe β ist also für alle in einer Gasmischung erhaltenen Gase gleich, $1/\beta$ ergibt sich weiter als $2/3$ der mittleren kinetischen Energie, die somit bei allen Gasen eines Gemisches dieselbe ist. Überlegungen, wie die des § 4, lehren dann die Gleichheit dieser Größe für wärmeleitend verbundene Gase und damit ihre Bedeutung als Temperaturmaß. Falls kein Gleichgewicht herrscht, muß man die vollständigen Gleichungen lösen; hierbei kann man im allgemeinen annehmen, daß die Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung nicht sehr groß sind. Man setzt dann als Lösung eine Reihe an, deren erstes Glied die Maxwell'sche Verteilung darstellt und die nach Potenzen eines kleinen Parameters fortschreitet:

$$f = f^{(0)} + A f^{(1)} + A^2 f^{(2)},$$

wo $f^{(0)}$, wie erwähnt, die Maxwell'sche Verteilung bedeutet. Man hat dann zu verlangen, daß für jede Potenz von A für sich die Gleichung erfüllt ist. Es ist also z. B. für die erste Potenz in die linke Seite $f^{(1)}$ einzusetzen, während die rechte lautet:

$$-d^3 N_0 \int [f^{(0)} f_1^{(1)} + f^{(1)} f_1^{(0)} - f^{*(0)} f_1^{*(1)} - f^{*(1)} f_1^{*(0)}] d\omega_1 \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Auf diese Art wird die Gleichung linear in den Unbekannten $f^{(1)}$.

Diese Methode ist von Boltzmann¹⁾ eingeführt, von H. A. Lorentz²⁾ viel benutzt und von Hilbert³⁾ auf systematische, mathematische Form gebracht worden.

Für den Fall elastischer Kugeln, sowie für die abstoßenden Kräfte der Form $\frac{K}{r^n}$ (n beliebig), sowie für elastische Kugeln mit Anziehungskräften hat Enskog⁴⁾ die Rechnungen durchgeführt.

Maxwell⁵⁾ hat nach einer anderen Methode die im folgenden Abschnitt β annähernd behandelten Erscheinungen streng für den Fall berechnet, daß die Moleküle nicht elastische Kugeln sind, sondern sich nach dem Kraftgesetz $\frac{K}{r^5}$ abstoßen.

Wenn man die Gleichung über alle Geschwindigkeiten integriert, so erhält man die Änderung der gesamten im Volumenelement enthaltenen Molekülnzahl. Das Resultat ist die sogenannte Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik, die die Erhaltung der Materie ausdrückt. Ebenso wie wir in

¹⁾ L. Boltzmann, l. c., ferner Ges. Abh. II, S. 388 f.; III, S. 3; Gastheorie I, S. 184.

²⁾ H. A. Lorentz, Arch. neerl. 16, 1, 1881.

³⁾ D. Hilbert, Vorlesungen über Integralgleichungen. Leipzig 1912.

⁴⁾ D. Enskog, Diss., Upsala 1917; Phys. Zeitschr. 12, 56, 533, 1911; Ark. för Mat. Astr. och Fysik 16, Nr. 16, 1921.

⁵⁾ Cl. Maxwell, Phil. Trans. 157, 49, 1867; Phil. Mag. (IV) 35, 129, 185, 1868.

Gleichung (68) die Veränderung der Zahl der Moleküle eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches durch die verschiedenen Einflüsse berechnet haben, kann man ganz entsprechend die Änderung irgend einer Größe berechnen, die von den Molekülen übertragen wird, z. B. die kinetische Energie oder die Bewegungsgröße, und kann eine Gleichung aufstellen für die Änderung desjenigen Teils, für den die Moleküle der Gruppe A verantwortlich sind. Integriert man wieder über alle Geschwindigkeiten, so erhält man die Änderung der betrachteten Größe im gegebenen Volumenelement durch die äußeren Kräfte, den Transport von seiten der Moleküle und durch die Zusammenstöße.

Führt man die angedeuteten Überlegungen für die drei Komponenten der Bewegungsgröße durch, so erhält man die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen in allgemeiner Form¹⁾, d. h. mit Druckkräften, die von der Richtung usw. abhängen. Um die Abhängigkeit der Kräfte vom Zustand des Gases zu berechnen (also das, was in Analogie zum Hookeschen Gesetz fester Körper zu setzen wäre), muß man wieder die Verteilungsfunktion f kennen. Setzt man hierfür in erster Näherung die Maxwell'sche Verteilung f^0 , so findet man die Beziehung für eine reibungslose Flüssigkeit ohne Wärmeleitung mit der Zustandsgleichung $pV = RT$, durch Hinzunahme immer weiterer Glieder der Reihenentwicklung von f (wobei sich A als eine Größe vom Charakter und der Größenordnung der freien Weglänge erweist) erhält man eine immer weitergehende Verfeinerung.

Diese Art der Betrachtung hat Maxwell zuerst durchgeführt, Lorentz hat sie dann auf die Schallfortpflanzung in Gasen angewandt, die also insofern kinetisch erklärt ist, als sie aus den hydrodynamischen Bewegungsgleichungen folgt und diese sich sowohl ihrer Form nach kinetisch ableiten lassen als auch nur Konstanten enthalten, die gaskinetisch berechenbar, d. h. auf Molekülkonstanten zurückgeführt sind. Dagegen ist eine direkte gaskinetische Betrachtung des Vorganges nicht durchgeführt, wäre wohl auch sehr kompliziert.

Bei diesem Verfahren ist bemerkenswert, daß man bei ihm den Wert von f nicht vorher bestimmen muß. Für den speziellen Fall des Maxwell'schen Kraftgesetzes kommt man überhaupt ohne explizite Berechnung bei der Aufstellung der Gleichung für Reibung, Wärmeleitung und Diffusion aus. Durch systematische Anwendung der Transportgleichung auf Größen von der Form ξv^{2n} und $\xi^2 v^{2n}$ ist es andererseits Chapman²⁾ gelungen, f zu bestimmen und für dieselben Kraftgesetze diese Erscheinungen (Reibung usw.) zu berechnen wie Enskog.

Die Überlegung, die mittels Gleichung (68) die Änderung irgend einer Größe in einem Volumenelement durch die gegenseitigen Stöße der Moleküle zu berechnen gestattet, hat Boltzmann³⁾ zu einem für die Gastheorie sehr

¹⁾ Bei Anwendung auf die kinetische Energie erhält man die Gleichung der Wärmeleitung.

²⁾ S. Chapman, Phil. Trans. **211**, 433, 1912; **216**, 279, 1916; **217**, 115, 1917.

³⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **66**, 275, 1872; Gastheorie I, S. 32, 124.

wichtigen Schluß geführt. Er untersucht nämlich die Änderung der Größe $\ln f$ selbst, summiert über alle Moleküle. Er definiert eine Funktion

$$H = N_0 \int \ln f \cdot f d\xi d\eta d\zeta dV,$$

die also erhalten wird, indem man in $\ln f$ die Koordinaten und Geschwindigkeiten jedes Moleküls einsetzt und über alle Moleküle des Volumens summiert, d. h. über $N_0 f d\xi d\eta d\zeta dV$ integriert. Multipliziert man nun die Gleichung (68) mit $\ln f N_0 d\xi d\eta d\zeta dV$ und integriert, so erhält man links

$\frac{dH}{dt}$, die Gesamtänderung der Größe H im betrachteten Volumen ¹⁾:

$$\frac{dH}{dt} = -d^2 N_0^2 \int \int \ln f (f f_1 - f^* f_1^*) d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 dV \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Da in diesem Ausdruck die Moleküle, die mit dem Index 1 und ohne ihn geschrieben sind, vollständig gleichberechtigt sind, kann man statt $\ln f$ auch $\frac{\ln f + \ln f_1}{2}$ unter dem Integralzeichen schreiben. Aber auch jetzt ist der Aus-

druck noch nicht genügend symmetrisch; wir fassen noch zu den „direkten“ Stößen die „entgegengesetzten“ Stöße hinzu, und haben nur zu berücksichtigen, daß wir hierbei ϑ mit $\pi - \vartheta$ zu vertauschen haben, also das Vorzeichen umzukehren, das gibt dann statt $\frac{\ln f + \ln f_1}{2}$ folgenden Ausdruck:

$$\frac{\ln f + \ln f_1 - \ln f^* - \ln f_1^*}{4} = \frac{\ln f f_1 - \ln f^* f_1^*}{4}$$

oder

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{d^2 N_0^2}{4} \int \int (\ln f f_1 - \ln f^* f_1^*) (f f_1 - f^* f_1^*) d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 dV \int |\tilde{w}| \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Der rechte Ausdruck hat aber stets dasselbe Vorzeichen, da die beiden Klammern gleichzeitig ihr Zeichen wechseln. Der Ausdruck H ist also eine Größe, die bei jeder Änderung nur abnehmen kann, und verhält sich daher analog der negativen Entropie.

Tatsächlich zeigt direkte Ausrechnung, daß $H = -S/k + \text{const}$ ist. Damit ist mechanisch erklärt, warum unter den benutzten Voraussetzungen die Entropie zunimmt (Boltzmanns H-Theorem) (siehe aber auch § 12, Kap. VII).

β) Strömungs- und Leitungserscheinungen.

§ 17. Vorbemerkungen. Die hier zu besprechenden Gesetze (Reibung, Wärmeleitung) haben seinerzeit wichtige Argumente zugunsten der kinetischen Theorie gebildet. Ihre Grundzüge lassen sich sehr einfach und anschaulich ableiten. Es ist aber zu bemerken, daß die Ableitungen, wie wir sie im Abschnitt β) bringen, nicht korrekt sind, insofern sie die Abweichung

¹⁾ Genauer ist $\frac{dH}{dt} = N_0 \int \left(\ln f \cdot \frac{df}{dt} + \frac{1}{f} \cdot f \frac{df}{dt} \right) d\xi d\eta d\zeta dV$, der letzte Summand verschwindet aber bei der Integration, wenn die Gesamtzahl der Atome konstant ist.

nicht berücksichtigen, die die betrachtete Strömung usw. in der Verteilung der Molekülgeschwindigkeit hervorruft. Berücksichtigt man diese, was im allgemeinen nach den Methoden des vorigen Paragraphen durchzuführen wäre, aber meist sehr schwierig ist, so wird gewöhnlich das qualitative Resultat der primitiven Überlegung nicht geändert, wohl aber der Zahlenkoeffizient, und es kann vorkommen, daß dieser dann Null wird, d. h. daß ein von der ungenauen Ableitung vorausgesagter Effekt nicht auftritt (siehe z. B. § 25 Anm.).

§ 18. Innere Reibung der Gase. Wir denken uns eine unendlich groß ausgedehnte Schicht eines Gases von der Dicke d , begrenzt von zwei Platten parallel der xy -Ebene; die untere ($z = 0$) möge ruhen, die obere ($z = d$) in der x -Richtung mit der Geschwindigkeit \mathfrak{W}_0 bewegt werden. Phänomenologisch haben wir dann im stationären Zustand folgende Verhältnisse. Das Gas haftet an den Platten, wenn seine Dichte nicht allzu klein ist, d. h. es hat an der unteren Platte die Geschwindigkeit 0, an der oberen Platte die (absolute) Geschwindigkeit \mathfrak{W}_0 in der x -Richtung, in der Höhe z die Geschwindigkeit $\frac{z}{d} \mathfrak{W}_0$, jede unendliche dünne Schicht schiebt sich in ihrer eigenen Ebene parallel der x -Achse fort, und zwar desto schneller, je höher die Schicht liegt¹⁾. Zu dieser Bewegung wird das Gas durch die Reibung gezwungen, indem jede Schicht die unter ihr liegende mitzuziehen, die über ihr liegende zurückzuhalten versucht. Diese Reibungskräfte werden auch auf die Begrenzungsplatten ausgeübt. Die Kraft, die man anwenden muß, um die untere Platte in Ruhe zu halten, bzw. die Geschwindigkeit der oberen Platte konstant zu halten, ist pro Quadratcentimeter

$$\eta \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} = \eta \frac{\mathfrak{W}_0}{d} \dots \dots \dots (71)$$

wo η der Koeffizient der inneren Reibung ist und die Dimension $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ hat. Wir haben nun zu untersuchen, wie diese Kraft, die eine jede Schicht von ihren Nachbarn erfährt, kinetisch zu erklären ist.

Die Strömungsgeschwindigkeit \mathfrak{W} bedeutet dabei folgendes. Wenn man von der Geschwindigkeitskomponente in der x -Richtung bei jedem Molekül die Größe \mathfrak{W} abzieht, so sind die übrigbleibenden Geschwindigkeiten die eigentlichen, die Temperatur bestimmenden Molekulargeschwindigkeiten und im wesentlichen nach dem Maxwellschen Gesetz²⁾ verteilt³⁾.

Nun betrachten wir eine beliebige Schicht in der Höhe z , in der die Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{W} = \mathfrak{W}_0 \frac{z}{d}$ ist, und untersuchen, wie groß die x -Komponente der Bewegungsgröße ist, die durch 1 cm^3 hindurchgetragen wird. Wir können nun wieder angenähert so rechnen wie in § 1, wonach $\frac{1}{3}$ aller Moleküle in vertikaler Richtung fliegen; von ihnen fliegt wieder die Hälfte von oben nach unten, die andere in umgekehrter Richtung. Bezeichnen wir wie

¹⁾ Näheres siehe im Band „Mechanik“.

²⁾ J. C. Maxwell, Phil. Mag. 19, 31, 1860.

³⁾ Das ist nicht genau richtig. Vgl. § 16, 17.

immer die Zahl der Moleküle in 1 cm³ mit $\frac{N_L}{V}$, so fliegen also $\frac{N_L}{6V} |\bar{w}|$ Moleküle ¹⁾ pro Sekunde von oben her [durch die betrachtete Fläche. Diese Moleküle haben nun außer ihrer thermischen Energie noch eine gemeinsame Zusatzgeschwindigkeit \mathfrak{B}_+ in der x -Richtung, die höher ist, als sie die Moleküle in der betrachteten Schicht z_0 im allgemeinen haben. Die von oben kommenden Moleküle hatten nämlich die letzte Gelegenheit, ihre Geschwindigkeit zu regulieren, bei ihrem letzten Zusammenstoß, und dieser lag im Durchschnitt um die freie Weglänge \mathcal{A} oberhalb der betrachteten Schicht. Sie haben also bei dem letzten Zusammenstoß im Mittel diejenige Strömungsgeschwindigkeit angenommen, die in der Schicht ihres letzten Zusammenstoßes herrschte, d. h. in der Schicht $z + \mathcal{A}$; das ist die Geschwindigkeit

$$\mathfrak{B}_+ = \mathfrak{B} + \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z} \mathcal{A} \dots \dots \dots (72)$$

wobei höhere Glieder dieser Taylorschen Reihe unterdrückt sind. Die Moleküle, die von oben kommen, tragen daher in der Sekunde folgende x -Komponente der Bewegungsgröße von oben nach unten:

$$\frac{N_L}{6V} |\bar{w}| \cdot m \mathfrak{B}_+ \dots \dots \dots (73)$$

da jedes die Bewegungsgröße in der x -Richtung $m \mathfrak{B}_+$ trägt.

Entsprechend haben die von unten kommenden Moleküle eine Strömungsgeschwindigkeit

$$\mathfrak{B}_- = \mathfrak{B} - \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z} \mathcal{A} \dots \dots \dots (72')$$

weil sie aus einer um \mathcal{A} tieferen Schicht kommen, und tragen die x -Komponente der Bewegungsgröße

$$\frac{N_L}{6V} |\bar{w}| m \mathfrak{B}_- \dots \dots \dots (73')$$

von unten nach oben. Im Endresultat strömt daher eine x -Komponente der Bewegungsgröße im Betrag

$$\frac{N_L}{6V} |\bar{w}| m (\mathfrak{B}_+ - \mathfrak{B}_-) = \frac{N_L}{3V} |\bar{w}| m \mathcal{A} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z} \dots \dots \dots (74)$$

von oben nach unten, weil jedes einzelne von oben kommende Molekül mehr durchträgt als jedes von unten kommende.

Dieser von oben nach unten strömenden x -Komponente der Bewegungsgröße entspricht eine Kraft in der x -Richtung auf die Begrenzungsfläche vom Betrag pro Quadratcentimeter

$$\frac{N_L}{3V} |\bar{w}| m \mathcal{A} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z} \dots \dots \dots (75)$$

so daß der Vergleich mit (71)

$$\eta = \frac{N_L}{3V} |\bar{w}| m \mathcal{A} = \frac{1}{3} M |\bar{w}| c \mathcal{A} \dots \dots \dots (76)$$

¹⁾ $|\bar{w}|$ ist der Betrag der mittleren Geschwindigkeit.

(M Molekulargewicht = $m N_L$, c Molzahl im Kubikzentimeter) ergibt. Bevor wir dies näher diskutieren, sei nochmals zusammengefaßt: Der Einfluß, den eine Schicht durch die darüberliegende erfährt, kommt so zustande, daß die darüberliegende Schicht Moleküle herabschickt, die in der x -Richtung schneller laufen als die Moleküle der betrachteten Schicht und daher beim Zusammenstoß mit solchen an sie Bewegungsgröße in der x -Richtung übertragen, sie in dieser Richtung zu beschleunigen suchen. Umgekehrt kommen aus der darunterliegenden Schicht langsamere Moleküle, die den Molekülen der betrachteten Schicht Geschwindigkeit wegnehmen, die Schicht also aufhalten. Im stationären Zustand kompensieren sich beide Einflüsse. Die einseitig gerichteten Überschußkomponenten in der x -Richtung werden bei den Zusammenstößen nach allen möglichen Richtungen geworfen, die Strömungsgeschwindigkeit wird teilweise in ungeordnete thermische Bewegung verwandelt, das Gas erwärmt sich durch innere Reibung¹⁾. Die Kraftübermittlung an der unteren Platte erfolgt so, daß die ankommenden Moleküle noch eine Bewegung nach der x -Richtung haben, die sie beim Stoß abgeben und nach der Reflexion nur mehr die thermische Bewegung übrigbehalten. Dieser durch den Stoß an die Platte (in der x -Richtung, also parallel zu ihrer Ebene) abgegebenen Bewegungsgröße muß durch die äußere Kraft das Gleichgewicht gehalten werden. Doch ist hierbei noch ein Punkt zu beachten, der später ausgeführt wird.

Gehen wir zu Formel (76) zurück, so sehen wir, daß die innere Reibung unabhängig von der Dichte wird, da A umgekehrt proportional c ist. Dieses von Maxwell aus der Theorie zuerst abgeleitete Resultat erregte anfangs Überraschung, seine experimentelle Bestätigung durch Kundt und Warburg wurde dann aber eine der stärksten Stützen der Theorie²⁾ (Tabelle 2). Die Unabhängigkeit von der Dichte kommt so zustande, daß zwar mit steigender Dichte die Zahl der als Träger der Bewegungsgröße fungierenden Moleküle zunimmt, daß aber jedes einzelne Molekül einen kleineren Überschuß (bzw. Fehlbetrag) an Bewegungsgröße transportiert, weil es aus weniger weit entfernten Schichten stammt.

Von der Temperatur sollte η nach (76) nur durch $|\bar{w}|$ abhängen, also proportional \sqrt{T} sein (weil die Transportgeschwindigkeit wächst). Tatsächlich hat sich eine stärkere Zunahme mit der Temperatur ergeben, die darauf schließen läßt, daß A mit der Temperatur zunimmt. Die in § 13 dargestellte Abhängigkeit gibt die Versuche gut wieder, wie die folgende Tabelle 1 lehrt³⁾, doch scheinen bei tiefen Temperaturen Abweichungen vorzukommen⁴⁾, so, als ob die Sutherlandsche Konstante C (§ 13) mit fallender Temperatur kleiner würde.

¹⁾ G. Jäger, Winkelmanns Handb. d. Physik, Bd. II.

²⁾ O. E. Meyer, Pogg. Ann. **125**, 177, 1865; **127**, 253 u. 353, 1866; **148**, 1, 1873. O. E. Meyer und Springmühl, Pogg. Ann. **148**, 526, 1873. Cl. Maxwell, Phil. Trans. **156**, 249, 1866. W. Crookes, Phil. Trans. **172**, 387, 1881.

³⁾ P. Breitenbach, Ann. d. Phys. **5**, 166, 1901.

⁴⁾ H. Vogel, ebenda **43**, 1235, 1914.

Tabelle 1.

Innere Reibung der Luft
in Abhängigkeit von der
Temperatur.

$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^7$ gef.	$\eta \cdot 10^7$ ber.
— 21,4	1639	1623
15,0	1807	1810
99,1	2203	2204
182,4	2559	2552
302,0	2993	2997

Die Rubrik ber. nach der Sutherlandschen Formel (59) mit $C = 119,4$.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der scheinbaren¹⁾
inneren Reibung der Luft vom
Druck $t = 15^{\circ}\text{C}$.

p mm Hg	$\eta/\eta_{750\text{ mm}}$	A mm
750	1	$6,0 \cdot 10^{-5}$
380	1,01	$1,2 \cdot 10^{-4}$
20,5	1,004	$2,2 \cdot 10^{-3}$
2,4	0,978	$1,9 \cdot 10^{-2}$
1,53	0,956	0,030
0,63	0,908	0,073

Plattenabstand 1,967 mm.

In Gleichung (76) kennt man alle Größen bis auf A (der Zahlenfaktor $1/3$ ist nicht ganz korrekt, vgl. das Folgende). Man kann also aus Messungen der inneren Reibung die freie Weglänge ihrem Zahlwert nach berechnen.

Nach Enskog (l. c.) lauten die strengen Formeln folgendermaßen: Für elastische Kugeln:

$$\eta = \frac{5}{16} \cdot 1,016 \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} \frac{1}{N_L d^2} \dots \dots \dots (76')$$

oder mit

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi c N_L d^2}}, \quad |\bar{w}| = 2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}},$$

$$\eta = 0,499 c M |\bar{w}| A.$$

Ziehen sich die elastischen Kugeln nach dem Gesetz $R = \frac{A}{r^n}$ an, so hat die Konstante C der Sutherlandschen Formel (59) den Wert

$$C = \frac{217}{615} \frac{A}{k(n-1)d^{n-1}} \beta$$

mit folgenden Werten des Zahlenkoeffizienten β

$n = 3$	4	5	7	9
$\beta = 0,701$	0,636	0,587	0,517	0,467.

Sind endlich die Moleküle nicht als elastische Kugeln, sondern als Kraftzentra aufzufassen, die sich mit einer Kraft $\sim \frac{A}{r^n}$ abstoßen (III. Kap., § 5), so ist die Formel (76') mit $3 \left(\frac{2kT}{A}\right)^{\frac{2}{n-1}}$ und einem von n abhängigen Zahlenfaktor zu multiplizieren.

In Gasmischen findet man ein kompliziertes Gesetz für die innere Reibung. Überträgt man die Überlegungen, die für ein einfaches Gas gelten, so kann man in Annäherung so rechnen: Der Transport der Bewegungsgröße erfolgt teilweise durch $N_L c_1$ Moleküle der Art 1, teilweise durch $N_L c_2$ Moleküle der Art 2 usw. Die Moleküle 1 haben eine freie Weglänge A_1 , kommen also im Mittel aus Schichten der Entfernung A_1 usw.; man erhält dann

$$\eta = \frac{1}{3} [c_1 |\bar{w}_1| m_1 A_1 + c_2 m_2 |\bar{w}_2| A_2 + \dots] N_L.$$

¹⁾ „Scheinbar“ deshalb, weil die Abnahme bei kleinen Drucken in Wirklichkeit durch Gleitung vorgetäuscht wird.

Wenn nur zwei Gase vorhanden sind, ergibt das Einsetzen der Werte A_1, A_2 nach Formel (55) mit $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$,

$$\eta = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{R T}{2 \pi N_L}} \frac{1}{\left(\frac{c_1 \sqrt{M_1}}{\pi \sqrt{2} c_1 d_1^2 + \pi c_2 d^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1}}} + \frac{c_2 \sqrt{M_2}}{\pi \sqrt{2} c_2 d_2^2 + \pi c_1 d^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_2}}} \right)}$$

$$= \frac{\eta_1}{1 + \frac{c_2}{c_1} \left(\frac{d}{d_1}\right)^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{2 M_1}}} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{c_1}{c_2} \left(\frac{d}{d_2}\right)^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_2}}}$$

Eine Formel von diesem Charakter:

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \frac{c_2}{c_1} \beta_1} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{c_1}{c_2} \beta_2} \dots \dots \dots (77)$$

hat auch Sutherland¹⁾ unter Zuhilfenahme einer Hilfsannahme abgeleitet, und zwar unter Berücksichtigung der von ihm gefundenen Temperaturabhängigkeit, aber mit anderer Bedeutung der β , ähnlich und unabhängig Thiesen²⁾. Sie stimmt nach Beobachtungen aus dem Physikalischen Institut in Halle³⁾ gut mit der Erfahrung überein, dagegen scheint die nach unserer Formel zu ziehende Folgerung

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\eta_1 M_2}{M_1 \eta_2}$$

nicht oder nur qualitativ erfüllt.

Ist das Gas 1 nur mit wenig Gas 2 verunreinigt, so wird

$$\eta = \eta_1 + \frac{c_2}{c_1} \left(\frac{\eta_2}{\beta_2} - \eta_1 \beta_1 \right)$$

und es kann vorkommen, daß auch dann, wenn die Verunreinigung einen kleineren Reibungskoeffizienten hat ($\eta_2 < \eta_1$), sie die innere Reibung erhöht ($\frac{\eta_2}{\beta_2} > \eta_1 \beta_1$)⁴⁾.

Eine von Puluj [l. c.] angegebene Formel, die so gewonnen ist, daß in die einfache Formel Mittelwerte des Molekulargewichts, der Geschwindigkeit und des Querschnitts eingesetzt sind, stimmt nicht so gut mit der Erfahrung.

Endlich hat Maxwell⁵⁾ eine strenge Formel für den Fall seines speziellen Kraftgesetzes $\frac{k}{r^5}$ abgeleitet, die sich auf folgende Form bringen läßt:

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \frac{c_2}{c_1} \beta_1} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{c_1}{c_2} \beta_2} + \frac{A}{\left(1 + \frac{c_2}{c_1} \beta_1\right) \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \beta_2\right)}$$

A verschwindet nur, wenn die Größe, die in dieser Theorie die Rolle der freien Weglänge spielt, im Falle der gegenseitigen Einwirkung verschiedener Moleküle sich in ganz bestimmter Weise aus den entsprechenden Größen der reinen Gase berechnet. Auch haben die Größen β eine andere Bedeutung als in (77). Enskog gibt als strenge Formel

$$\eta = \frac{\eta_1 \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \beta_2\right) + \eta_2 \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \beta_1\right) + A}{\left(1 + \frac{c_1}{c_2} \beta_2\right) \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \beta_1\right) - \frac{A^2}{4 \eta_1 \eta_2}}$$

die sich von der Maxwellschen durch den Subtrahenden $\frac{A}{4 \eta_1 \eta_2}$ im Nenner unter-

1) W. Sutherland, Phil. Mag. (V) 40, 421, 1895.

2) M. Thiesen, Verh. d. D. Phys. Ges. 4, 348, 1902.

3) K. Schmitt, Ann. d. Phys. 30, 393, 1909.

4) Th. Graham, Phil. Trans. 136, 622, 1846. J. Puluj, Wien. Ber. 79, 97, 745, 1879. P. Breitenbach, Wied. Ann. 67, 803, 1899. P. Tänzler, Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 222, 1906.

5) Cl. Maxwell, Phil. Mag. (IV) 35, 212, 1868; Scient. Pap. 2, 72.

scheidet. Bei elastischen Kugeln ohne Anziehungskräfte haben die Konstanten folgende Werte:

$$\beta_1 = \frac{1}{12} \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1} \right)^2 \sqrt{\frac{2 m_2}{m_1 + m_2}} \frac{5 m_1 + 3 m_2}{m_1 + m_2},$$

$$\beta_2 = \frac{1}{12} \left(\frac{d_1 + d_2}{d_2} \right)^2 \sqrt{\frac{2 m_1}{m_1 + m_2}} \frac{3 m_1 + 5 m_2}{m_1 + m_2},$$

$$A^2 = 16 \eta_1 \eta_2 \beta_1 \beta_2 \frac{m_1 m_2}{15 m_1^2 + 34 m_1 m_2 + 15 m_2^2}.$$

§ 19. Reibung bei kleiner Dichte; Gleitung. Kundt und Warburg¹⁾ fanden, daß bei ganz kleinen Drucken die innere Reibung mit sinkendem Druck abnimmt, und haben dies darauf zurückgeführt, daß dann das Gas nicht mehr an der Wand haftet, sondern dort ein Geschwindigkeitssprung, eine Gleitung stattfindet. Besonders einfach werden die Verhältnisse, wenn die Dichte so klein ist, daß zwischen den bewegten begrenzenden Platten praktisch keine Zusammenstöße der Moleküle untereinander stattfinden, d. h. die freie Weglänge λ groß gegen den Plattenabstand d ist. Dann fahren die $\frac{N_L}{3V}$ Moleküle, die wir uns in 1 cm^3 allein in vertikaler Richtung bewegt denken, einfach zwischen den Platten hin und her, und zwar haben die $\frac{N_L}{6V}$ Moleküle, die von oben nach unten fliegen, außer ihrer vertikalen thermischen Geschwindigkeit $|\bar{w}|$ noch die Geschwindigkeit \mathfrak{W}_0 in der x -Richtung, die sie bei der Reflexion an der oberen Platte bekommen haben, während die von unten kommenden Moleküle keine Geschwindigkeit in der x -Richtung haben, ebenso wie die untere Platte. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der x -Richtung nimmt daher nicht wie früher von oben nach unten linear ab, sondern ist überall gleich, und zwar $\frac{\mathfrak{W}_0}{2}$, da die Hälfte der Moleküle, nämlich die herabfliegenden, die Geschwindigkeit \mathfrak{W}_0 , die andere Hälfte die Geschwindigkeit 0 haben; an der oberen Platte findet ein Geschwindigkeitssprung

$$\mathfrak{W}_0 - \frac{\mathfrak{W}_0}{2} = \frac{\mathfrak{W}_0}{2}$$

statt, an der unteren Platte ein solcher von der Größe

$$0 - \frac{\mathfrak{W}_0}{2} = -\frac{\mathfrak{W}_0}{2} \dots \dots \dots (78)$$

Die Bewegungsgröße, die die untere Platte in der Sekunde in der x -Richtung dadurch aufnimmt, daß die ankommenden Moleküle vor der Reflexion in dieser Richtung die Geschwindigkeit \mathfrak{W}_0 , nachher aber 0 haben, beträgt für 1 cm^2

$$\frac{N_L}{6V} M |\bar{w}| \mathfrak{W}_0 = \frac{M |\bar{w}| c}{6} \mathfrak{W}_0 = \sqrt[2/3]{\frac{M}{2\pi RT}} p \mathfrak{W}_0 \dots \dots (79)$$

¹⁾ A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. 155, 337, 525, 1875. E. Warburg, ebenda 159, 399, 1876.

Genauere Rechnung¹⁾ lehrt, daß der Faktor $\frac{2}{3}$ durch 1 zu ersetzen ist. Jetzt ist die Kraft proportional der Dichte, weil der Einfluß der mit dieser proportionalen Trägerzahl nicht wie früher durch abnehmende Entfernung der Schicht, aus der das Molekül kommt, kompensiert wird, sondern diese konstant gleich dem Plattenabstand ist²⁾. Im allgemeinen Fall mittleren Druckes wird man erwarten, daß an der Wand in einem Bereich von der Größenordnung von etwa einer Weglänge ganz ähnliche Verhältnisse herrschen, wie hier im ganzen Raume zwischen den Platten; denn etwa an der unteren Platte kommen alle Moleküle in diesem Raume, die nach oben fliegen, von der unteren Platte, haben also die Strömungsgeschwindigkeit 0, die Moleküle, die nach unten fliegen, kommen aus einer um \mathcal{A} höheren Schicht (das ist wegen der Streuung der freien Weglänge nicht genau) und haben demnach die dort herrschende Strömungsgeschwindigkeit \mathfrak{W}' . Diese Strömungsgeschwindigkeit \mathfrak{W}' ist aber nicht, wie man im ersten Augenblick glauben sollte, $\mathcal{A} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z}$, sondern größer.

Das ergibt sich folgendermaßen: Es stoßen in der Zeiteinheit $\frac{N_L |\bar{w}|}{6V}$ Moleküle von oben auf 1 cm² der Platte³⁾ und bringen jedes die Bewegungsgröße $m \mathfrak{W}'$ mit, die die Platte verlassenden Moleküle haben im Mittel keine Bewegungsgröße in der x -Richtung. Es wird also in der Sekunde auf die Flächeneinheit $\frac{N_L |\bar{w}|}{6V} m \mathfrak{W}'$ Bewegungsgröße übertragen, und diese muß gleich sein dem Strom der Bewegungsgröße im Innern des Gases

$$\frac{N_L |\bar{w}|}{6V} m \mathfrak{W}' = \frac{N_L |\bar{w}|}{3V} \mathcal{A} m \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} \right)_{\text{Innernes}} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{W}' = 2 \mathcal{A} \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} \right)_{\text{Innernes}} \quad (80)$$

Es ist also an der Platte der Geschwindigkeitsabfall steiler. Entsprechend herrscht natürlich im Abstand \mathcal{A} von der oberen Platte die Geschwindigkeit

$$\mathfrak{W}_0 - \mathfrak{W}' = \mathfrak{W}_0 - 2 \mathcal{A} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z}.$$

Der Geschwindigkeitssprung, d. h. die mittlere Gasgeschwindigkeit an der unteren Platte, ist also

$$\frac{1}{2} (\mathfrak{W}' + 0) = \frac{\mathfrak{W}'}{2} = \mathcal{A} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z},$$

worin der erste Summand von den abwärts-, der zweite von den aufwärtsfahrenden Molekülen herrührt. Durch diese Gleitung wird auch die Steilheit des Geschwindigkeitsabfalles im Innern und damit die Kraft auf die Platten ver-

¹⁾ A. Timiriazeff, Ann. d. Phys. **40**, 971, 1913 (Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung).

²⁾ Knudsen (Ann. d. Phys. **44**, 525, 1914) hat diese Formel zur Molekulargewichtsbestimmung sehr kleiner Gasmengen benutzt. Er läßt eine Glaskugel von 3,4 cm Durchmesser, aufgehängt an einem Quarzfaden von 18 cm Länge und 25,2 μ Dicke, in einer sie eng umschließenden anderen Kugel Torsionsschwingungen ausführen und bestimmt ihre Dämpfung einmal im Vakuum, dann bei so niedrigem Druck des untersuchten Gases, daß die freie Weglänge groß ist gegen den Zwischenraum zwischen den Kugeln.

³⁾ Die genauere Rechnung von Timiriazeff ergibt $\frac{2}{3}$ dieses Wertes.

mindert. Es findet im Innern des Gases ein Geschwindigkeitsabfall von $\mathfrak{W}_0 - \mathfrak{W}'$ auf \mathfrak{W}' statt, verteilt auf die Strecke $d - 2A$. Also ist

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} = \frac{\mathfrak{W}_0 - 2\mathfrak{W}'}{d - 2A} = \frac{\mathfrak{W}_0 - 4A \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z}}{d - 2A} \dots \dots \dots (81)$$

Das gibt¹⁾

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} = \frac{\mathfrak{W}_0}{d + 2A} \dots \dots \dots (82)$$

Die Wirkung der Gleitung ist also einer Vergrößerung des Plattenabstandes um $2A$ gleichwertig, die Kraft beträgt nach (76)

$$\frac{c |\bar{w}| MA}{3} \frac{\mathfrak{W}_0}{d + 2A} \dots \dots \dots (83)$$

statt

$$\frac{c |\bar{w}| MA}{3} \frac{\mathfrak{W}_0}{d} \dots \dots \dots (83')$$

§ 20. Gleitungskoeffizient. Maxwell²⁾ (ebenso im Anschluß daran Knudsen und Smoluchowski) hat die Voraussetzungen noch insofern verallgemeinert, als er annahm, daß der Bruchteil $1 - f$ der auf die Platte auftreffenden Moleküle elastisch reflektiert wird, wobei sie also die Geschwindigkeitskomponente in der Plattenebene unverändert beibehalten, und daß nur der Bruchteil f bei der Reflexion die Geschwindigkeit der Platte (0 bzw. \mathfrak{W}_0) annimmt („emittiert wird“). Nur dieser Bruchteil f überträgt dann an die Platte seine Bewegungsgröße, wir erhalten zur Bestimmung von \mathfrak{W}'

$$f \frac{c |\bar{w}|}{6} M \mathfrak{W}' = \frac{c |\bar{w}| AM}{3} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z}$$

\mathfrak{W}' , die Geschwindigkeit im Abstand A von der unteren Platte, wird somit

$$\mathfrak{W}' = 2 \frac{1}{f} A \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} \dots \dots \dots (80')$$

Das Gefälle im Innern der Gasschicht ist gegeben durch

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} = \frac{\mathfrak{W}_0 - 2\mathfrak{W}'}{d - 2A} = \frac{\mathfrak{W}_0}{d + \frac{2-f}{f} 2A} \dots \dots \dots (82')$$

die Kraft durch

$$\mathfrak{R} = \frac{c |\bar{w}| MA}{3} \frac{\mathfrak{W}_0}{d + \frac{2-f}{f} 2A} \dots \dots \dots (83'')$$

$\frac{2-f}{f} 2A$ heißt der Gleifungskoeffizient, er ist umgekehrt proportional Dichte³⁾. Der Geschwindigkeitssprung beträgt

$$\frac{1}{2} [\mathfrak{W}' + (1 - f) \mathfrak{W}' + f \cdot 0] = \frac{2-f}{2} \mathfrak{W}' = \frac{2-f}{f} A \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} \dots \dots (78')$$

¹⁾ Bei Timiriazeff steht $\frac{4}{3} A$ statt $2A$.

²⁾ Cl. Maxwell, Phil. Trans. 170, 231, 1880.

³⁾ Man definiert den Koeffizienten der äußeren Reibung formal hydrodynamisch durch den Ansatz, daß die auf die Platte durch die äußere Reibung übertragene Kraft gleich ist dem Strom an Bewegungsgröße im Innern: Koeffizient der äußeren Reibung $\eta_a \times$ Geschwindigkeitssprung $= \eta \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z}$; den Gleitungskoeffizienten definiert man η/η_a .

Smoluchowski hat gezeigt, daß man dieselben Formeln erhält, wenn man annimmt, daß alle Moleküle nach der Reflexion eine Geschwindigkeit \mathfrak{B}'' behalten, die zwischen der der Platte (0) und ihrer Geschwindigkeit vor dem Auftreffen liegt.

$$\mathfrak{B}'' = (1 - f) \mathfrak{B}' + f \cdot 0.$$

Baule ¹⁾ hat dann versucht, einen näheren Einblick in den Mechanismus des Zusammenwirkens von Platte und Gasmolekül durch die Annahme zu erhalten, die Platte sei ein aus Molekülen, die elastisch aneinander gebunden sind, aufgebautes reguläres Gitter. Die Wechselwirkung idealisiert er durch den Ansatz, daß ein Gasmolekül, das auf ein festes trifft, entweder in den Gasraum zurückgeworfen wird und dabei im Mittel den Bruchteil α seiner ursprünglichen Strömungsgeschwindigkeit behält, oder ins Innere des Gitters geworfen wird und, bis es wieder herauskommt, die Geschwindigkeit der Platte (0 bei der unteren) angenommen hat. Es ist dann die übertragene Bewegungsgröße

$$(1 - f)(1 - \alpha) \frac{c |\bar{w}|}{6} M \mathfrak{B}' + f \frac{c |\bar{w}|}{6} M \mathfrak{B}' = \frac{c |\bar{w}| A}{3} M \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z},$$

oder es tritt an Stelle der Größe f die Größe $f + (1 - f)(1 - \alpha)$, und zwar in den Formeln (80'), (82'), (83''), (78''). Der Koeffizient f wird:

$$1 - f = \frac{\pi}{2} (r + r^*)^2 \frac{1}{a^2} \left(\frac{m^* - m}{2m^*} + \lg \frac{4a}{d + d^*} \right),$$

wo sich die Größen mit dem Stern auf den festen Körper beziehen, dessen Gitterkonstante a (siehe S. 217) sei. r und r^* sind die Molekülradien des Gases und des festen Körpers. Ferner ist

$$\alpha = \frac{m}{m + m^*}.$$

Es liegt α desto näher an 1, je kleiner m^* , die Masse der Wandmoleküle, gegenüber der der Gasmoleküle ist. Für kleine m ist α klein, d. h.

$$f + (1 - f)(1 - \alpha) = 1 - \alpha(1 - f)$$

nahe 1. Baule kommt beim Vergleich mit den Messungen von Timiriazeff zu guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Übrigens hatte schon Maxwell ²⁾ eine der obigen verwandte Vorstellung angedeutet.

§ 21. Strömung von Gasen durch kleine Öffnungen. Auch hier verhalten sich wieder die Fälle sehr tiefer und normaler Drucke verschieden, wir wollen aber hier ausnahmsweise die tiefen Drucke zuerst behandeln, da bei tiefen Drucken alles sehr viel einfacher wird.

Wir wollen ein Gefäß betrachten, das durch eine feine Öffnung in einer dünnen Wand mit einem leeren Raume in Verbindung steht. Wir haben nun

¹⁾ B. Baule, Ann. d. Phys. **44**, 145, 1914.

²⁾ Cl. Maxwell, Phil. Trans. **170**, 231, 1880; Scient. Papers **2**, 681, 705, Cambridge 1890.

zu unterscheiden, ob die Öffnung klein oder groß gegen die freie Weglänge des Gases im Innern ist, was davon abhängt, ob der Druck im Innern sehr klein ist oder nicht.

a) Druck sehr klein. Ist die Öffnung klein gegen die freie Weglänge, dann stößt im allgemeinen ein Molekül, das auf die Öffnung trifft, in dieser nicht auf ein anderes Molekül, sondern fliegt ohne Störung in seiner ursprünglichen Richtung weiter. Andererseits weicht die Verteilung des Gases an der Innenseite in der Umgebung der Öffnung nur sehr wenig von der an den unverletzten Stellen der Wand herrschenden ab. Denken wir uns nämlich einen Moment die Öffnung geschlossen, so stammen die meisten Moleküle, die irgendwo in einer Entfernung von der Größe der mittleren Weglänge von der (verstopften) Öffnung durcheinanderfliegen, von den unverletzten Wandpartien, der Teil, der vom Stopfen kommt und daher bei der Entfernung des Stopfens wegfällt, ist sehr klein $\left(\sim \frac{\text{Fläche der Öffnung}}{2\pi A^2} \right)$.

In dieser Entfernung beeinflußt daher die Anwesenheit der Öffnung die Verteilung nicht merklich. Da aber die auf die Öffnung treffenden Moleküle aus der Entfernung A kommen (wenn es sich, wie vorausgesetzt, um eine Öffnung in einer ebenen, großen Wand handelt), kann man ihre Zahl gleich derjenigen setzen, die auf die von der Öffnung eingenommene Fläche O fallen würde, wenn die Wand unverletzt wäre. Diese Zahl ist gleich ¹⁾

$$N = \frac{1}{4} O N_L c |\bar{w}| \quad (\text{S. 10}).$$

Es ist also die austretende Menge proportional der Fläche, der Gasdichte, der Wurzel aus der Temperatur und umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht. Wenn ein Gemisch mehrerer Gase vorhanden ist, tritt aus der Öffnung jedes so aus, als ob das andere nicht vorhanden wäre.

Die Richtung der austretenden Moleküle ist dieselbe, die die Moleküle beim Auftreffen auf die Öffnung hatten, d. h. die Verteilung ist vollständig gleichmäßig nach allen Richtungen. Die Öffnung verhält sich so, als gingen von ihr die Moleküle so aus wie Lichtbündel von einer glühenden Fläche (Lambertsches Kosinusetz). Es gibt also keine Strahlbildung. Haben wir außerhalb des betrachteten Gefäßes nicht Vakuum, sondern (ein anderes oder dasselbe) Gas, so ist die Gasmenge, die von links nach rechts durchtritt, ganz unabhängig von derjenigen, die in umgekehrter Richtung geht, da Zusammenstöße in der Umgebung der Öffnung nicht in Betracht kommen. Haben wir z. B. innen Sauerstoff, außen Wasserstoff von gleichem Druck, so wird anfangs der Gesamtdruck im Innern über den Wert außen und den Anfangsdruck steigen, weil der Wasserstoff infolge seines 16 mal kleineren Molekulargewichts viermal so schnell eindringt als der Sauerstoff austritt. Der Partialdruck von Sauerstoff dagegen nimmt dauernd innen ab und außen zu, bis er außen und innen den gleichen Wert hat, der Partialdruck von Wasserstoff nimmt innen zu und außen ab, bis die Partialdrucke innen

¹⁾ W. Thomson, Cl. Maxwell, Phil. Trans. **170**, 231, 1880; Scient. Pap. **2**, 681, bes. 711. Cambridge 1890.

und außen gleich sind. Sogar wenn innen der Anfangsdruck des Sauerstoffs doppelt so groß ist als der des Wasserstoffs außen, wird im Anfang mehr einwie ausströmen, also die Druckdifferenz noch zunehmen. Natürlich kann man dadurch nicht gegen den II. Hauptsatz Arbeit gewinnen, diese würde aus der Abnahme der freien Energie infolge der irreversiblen Ausdehnung bei der Diffusion stammen. Wir werden weiterhin ganz analoge Verhältnisse bei anderen kapillaren Verbindungen finden und auf sie sowie auf ihre Anwendungen zu sprechen kommen.

b) Mittlere und höhere Drucke. In dem Falle, daß die Dimension der Öffnung groß gegen die freie Weglänge ist, liegen die Verhältnisse ganz anders. Es macht sich die Störung durch die Öffnung im Innern des Gefäßes schon in einem größeren Teile des Gases vor der Öffnung bemerkbar, die Geschwindigkeitsverteilung wird geändert, so daß im Innern des Gases eine Strömung des ganzen Gases in der Nähe der Mündung auf diese zu auftritt. Die kinetische Energie, welche das ganze austretende Gas dadurch einseitig bekommt, bewirkt, daß ein ausgesprochener Strahl aus der Öffnung austritt. Die Strömung ist hier durch die Differenz der Gesamtdrucke innen und außen bedingt. In dem vorher besprochenen Falle gleichen Sauerstoffdruckes innen wie Wasserstoffdruckes außen würden daher überhaupt keine Strömungen auftreten, da keine Gesamtdruckdifferenz vorhanden ist, die verschiedenen Partialdrucke werden durch Diffusion ausgeglichen (§ 30). Im Falle der Sauerstoffdruck innen größer ist als der Wasserstoffdruck außen, strömt jetzt gemäß der Druckdifferenz Sauerstoff nach außen, und erst wenn die Gesamtdrucke (wenigstens annähernd) gleich geworden sind, beginnt die Diffusion des Wasserstoffs nach innen. (Über die Verhältnisse bei Temperaturdifferenzen siehe § 27.)

Im übrigen sind die hier auftretenden Erscheinungen gastheoretisch im einzelnen (z. B. im Hinblick auf die Geschwindigkeitsverteilung) nicht weitgehend untersucht, sondern müssen vielfach nach den Methoden der Hydrodynamik behandelt werden. Die Gastheorie ist nur insofern anwendbar, als es gelingt, die hydro- bzw. hier aerodynamischen Gleichungen nebst ihren Ergänzungsgliedern kinetisch abzuleiten¹⁾.

Auch die Methode von Bunsen²⁾, bei der Gase aus einer Öffnung von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ mm in einer dünnen Wand strömen und die ausströmenden Volumina $\sim \frac{1}{\sqrt{M}}$ gesetzt werden, bestimmt nur die Gasdichte, da die kinetische Energie eines bestimmten Gasvolumens $= \frac{\rho w^2}{2}$ ist und die Dichte bei gegebenem Druck und Volumen $\sim M$. Die kinetische Energie aber ist durch die Druckdifferenz bestimmt, wenn auch nicht ganz eindeutig (sie hängt

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, 75, 1909; **35**, 389, 1911. M. v. Smoluchowski, ebenda **33**, 1559, 1910. Siehe jedoch auch O. Reynolds, Phil. Trans. **170**, 727, 1880; Papers I, S. 257. Cambridge 1900.

²⁾ R. Bunsen, Gasometr. Methoden, Braunschweig 1857, siehe auch Bd. I.

noch von $\frac{C_p}{C_v}$ ab, auch ist noch eine Korrektur wegen der Reibung nötig). —

Nähere Angaben über die Ausführung derartiger Messungen und die erhaltenen Resultate finden sich im hydrodynamischen Teile des ersten Bandes dieses Lehrbuches.

§ 22. Strömung durch Röhren. Es sei nun die Verbindung der beiden Gefäße nicht durch eine bloße Öffnung, sondern durch eine gerade Röhre von kreisförmigem Querschnitt und dem Durchmesser d hergestellt.

a) Weglänge groß gegen die Öffnung [Molekularströmung nach Knudsen]. Würden die Gasmoleküle an der als glatt gedachten Röhrenwand vollkommen elastisch reflektiert, so würde die Röhrenmündung genau so wirken wie die vorher besprochene Öffnung in der ebenen, dünnen Wand, alle Moleküle, die auf die innere Mündung der Röhre treffen, würden durch die Röhre durchgehen, d. h. die Menge des pro Zeiteinheit durch die Röhre fließenden Gases wäre, unabhängig von der Länge derselben, die gleiche wie diejenige, die durch eine freie Öffnung von der Größe der Rohrmündung tritt. Auch die Richtungsverteilung wäre die gleiche. Die Austrittsmenge wird aber als von der Röhrenlänge abhängig gefunden, die Annahme elastischer Reflexionen kann daher nicht zutreffen, und Knudsen setzt an ihre Stelle die Annahme der „Emission“, d. h. die Annahme, daß die von einer Fläche kommenden Moleküle gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt sind, wie auch die Verteilung der auftreffenden Moleküle sein mag. Infolgedessen fliegen einige der eingetretenen Moleküle wieder zurück, und zwar ein desto größerer Bruchteil, je länger die Röhre ist, und hierdurch wird die durchströmende Menge verkleinert. Die Anzahl der Moleküle, die auf die innere Mündung des Rohres auftreffen, aber nicht durch das Rohr hindurch in das andere Gefäß gelangen, sondern, im Innern des Rohres zurückgeworfen, wieder in das ursprüngliche Gefäß treten, sind unter diesen Voraussetzungen ein fester Bruchteil der auftreffenden Moleküle. Die Größe dieses Bruchteils ist nur durch Zusammenstöße mit der Rohrwand, nicht durch solche von Molekülen untereinander bestimmt und daher unabhängig von der Konzentration des Gases, dem Durchmesser seiner Moleküle und dem Vorhandensein fremder Gase (wenn deren Weglänge auch groß gegen die Rohrabmessungen ist).

Wenn die Zahl der pro Sekunde auf 1 cm^2 treffenden Moleküle N ist, so ist die Zahl derjenigen, die mehr von links nach rechts (positive x -Richtung) als umgekehrt strömen, gleich

$$\frac{1}{2} A \frac{dN}{dx},$$

wo A für kreisförmige Röhren $\frac{2d^3\pi}{3}$ ist¹⁾. Da die Größe N linear mit x

¹⁾ Ein Stück dO' der Röhrenwand schiebt in einen Kegel (Fig. 22) vom Öffnungswinkel $d\omega' = \sin\varphi' d\varphi' d\varepsilon'$, wo φ' der Winkel zwischen Kegelachse und Flächennormale ist, $N' \frac{d\omega'}{\pi} \cdot \cos\varphi' dO'$ Moleküle. Die Größe $\cos\varphi' dO'$ ist nämlich die Projektion der Fläche dO' auf eine Ebene senkrecht zur Kegelachse (von dem

abnimmt, ihr Wert an der inneren Rohrmündung

$$\frac{N_L c_2 |\bar{w}_2|}{4} = N_L \frac{p_2}{\sqrt{2 \pi M R T_2}},$$

an der äußeren Mündung

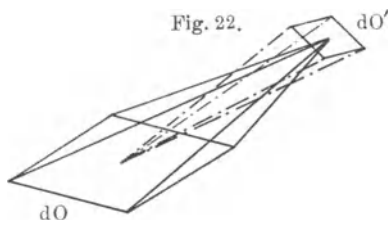
$$N_L \frac{c_1 |\bar{w}_1|}{4} = N_L \frac{p_1}{\sqrt{2 \pi M R T_1}}$$

beträgt, so ist die pro Sekunde durch die Röhre strömende Menge in Mol durch

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{2} A \frac{1}{\sqrt{2 \pi M R}} \left(\frac{p_2}{\sqrt{T_2}} - \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right) \frac{1}{\text{Länge}} \dots \dots \dots (84)$$

gegeben.

Faktor $\cos \varphi'$ rührt der Name Kosinusgesetz her). Dieser Kegelwinkel $d\omega'$ wird von einer anderen Fläche dO , deren Normale mit seiner Achse den Winkel φ einschließt und welche von dO' den Abstand r hat, dann ganz ausgefüllt, wenn



$$d\omega' = \frac{dO \cdot \cos \varphi}{r^2}.$$

(Der Zähler ist wieder die Projektion von dO senkrecht auf die Achse.) Durch die Fläche dO fliegen also, aus der Richtung von dO' kommend,

$$\frac{N' \cos \varphi' \cos \varphi}{\pi r^2} dO dO' \text{ Moleküle.}$$

Aber es kommen von allen möglichen Richtungen, d. h. Flächenstücken, Moleküle, die Gesamtzahl der Moleküle, die auf ein Flächenstück dO auftritt, ist

$$\frac{dO}{\pi} \int \frac{N' \cos \varphi \cos \varphi'}{r^2} dO'$$

oder

$$\frac{dO}{\pi} \int N' \cos \varphi \sin \varphi d\varphi d\varepsilon,$$

da ganz entsprechend

$$d\omega = \sin \varphi d\varphi d\varepsilon = \frac{dO' \cos \varphi'}{r^2}$$

der Öffnungswinkel des Kegels ist, der in dO seinen Ursprung hat und von dO' ausgefüllt wird. Wir haben nun die Abhängigkeit der Größe N' von der Röhrenstelle zu bestimmen und wählen dazu als Fläche dO ein Stück der Röhrenwand selbst an der Stelle x_0 . Die Zahl der dort weggehenden Moleküle $N(x_0) dO$ muß gleich sein der Zahl der auftreffenden

$$N(x_0) dO = \frac{dO}{\pi} \int N(x') \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\varepsilon.$$

Man entwickelt

$$N(x') = N(x_0) + (x' - x_0) \frac{dN}{dx} + \frac{(x' - x_0)^2}{2} \frac{d^2 N}{dx^2} + \dots$$

und erhält

$$N(x_0) = \frac{N(x_0)}{\pi} \int \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \left(\frac{dN}{dx} \right)_{x=x_0} \int (x' - x_0) \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \frac{d^2 N}{dx^2} \int \frac{(x' - x_0)^2}{2} \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\varepsilon + \dots$$

Das erste Integral rechts gibt π , das zweite verschwindet, weil $x' - x_0$ ebenso oft positiv wie negativ ist. Man erhält also

$$N(x_0) = N(x_0) + \frac{1}{\pi} \left(\frac{d^2 N}{dx^2} \right)_{x=x_0} \int \frac{(x' - x_0)^2}{2} \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\varepsilon + \dots$$

Im Falle konstanter Temperatur haben wir also in Mol¹⁾

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{2} \frac{A}{\sqrt{2\pi MRT}} \frac{1}{\text{Länge}} (p_2 - p_1) = \frac{1}{2} \frac{A}{\sqrt{2\pi M}} \frac{\sqrt{RT}}{\text{Länge}} (c_2 - c_1). \quad (85)$$

Daraus folgt, daß der zweite und alle höheren Differentialquotienten verschwinden müssen, N also eine lineare Funktion von x ist, wie behauptet wurde. Um nun die Zahl der die Röhre passierenden Moleküle zu berechnen, hat man als Fläche dO ein Flächenstück des Querschnitts zu wählen. Wenn wir eine Röhre von kreisförmigem Querschnitt (Durchmesser d) haben, so ist der Überschuß an Molekülen, der ein Flächenstück dO , das den Abstand r von der Achse hat und an der Stelle x_0 liegt, von links nach rechts passiert,

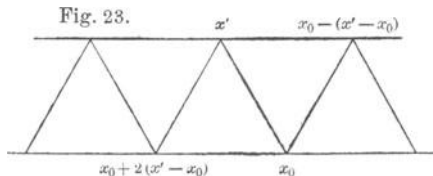
$$\begin{aligned} dO \left\{ \left[N(x_0) + \frac{1}{\pi} \frac{dN}{dx} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} (x - x_0) \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi \, d\varepsilon \right] \right. \\ \left. - \left[N(x_0) - \frac{1}{\pi} \frac{dN}{dx} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} (x - x_0) \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi \, d\varepsilon \right] \right\} \\ = 2 \frac{dO}{\pi} \frac{dN}{dx} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} (x - x_0) \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi \, d\varepsilon; \end{aligned}$$

setzt man den Abstand von dO zur Peripherie des Querschnitts ϱ , also $x - x_0 = \varrho \operatorname{ctg} \vartheta$, führt ferner den Zentriwinkel ϑ ein, so erhält man

$$\frac{1}{2} \frac{dN}{dx} \cdot dO \frac{d}{2} \int_0^{2\pi} \frac{\frac{d}{2} + r \cos\vartheta}{\sqrt{\frac{d^2}{4} + r^2 + r d \cos\vartheta}} \, d\vartheta.$$

Die stärkste Strömung herrscht in der Mitte ($r = 0$). Bei Integration über $dO = 2\pi r dr$ erhält man dann den oben angeführten Wert von A . Für quadratischen Querschnitt ergibt sich 2,973 l^3 , für rechteckigen siehe bei Smoluchowski.

¹⁾ Wird nur der Bruchteil f emittiert, der Bruchteil $1 - f$ reflektiert, so ergeben die Nf emittierten Moleküle zu (85) den Faktor f . Die von links her kommenden $(1 - f)$ Moleküle sind (Fig. 23) an der Stelle $x_0 + (x' - x_0)$ reflektiert worden, und sind dorthin von der Stelle $x_0 + 2(x' - x_0)$ gekommen, und zwar ist von ihnen der Bruchteil f an der Stelle $x_0 + 2(x' - x_0)$ emittiert worden, während der Bruchteil $(1 - f)$ von noch weiter her reflektiert wird. Die $f(1 - f)N(x_0)$ Moleküle also, die an der Stelle $x_0 + 2(x' - x_0)$ emittiert und am Orte $x_0 + (x' - x_0)$ unverändert reflektiert wurden, tragen zur Strömung doppelt so viel bei als die gleiche Menge Moleküle, die am Orte x' emittiert wäre, weil sie doppelt so weit herkommen. Ferner fehlen unter den Molekülen, die die Stelle x_0 von rechts her kommend passieren, diejenigen, die an der Stelle $x_0 - (x' - x_0)$ nicht nach links emittiert, sondern nach rechts reflektiert werden. Auch dieser an der Rückströmung fehlende Anteil $f(1 - f) \frac{\partial N}{\partial x} dOA$ vermehrt die Überschußströmung nach rechts, so daß die-



jenigen Moleküle, die einmal reflektiert werden, zur Strömung $3f(1 - f) \frac{\partial N}{\partial x} A$ beitragen. Entsprechend tragen diejenigen, die hintereinander zweimal reflektiert werden, $(3 + 2)f(1 - f)^2 \frac{\partial N}{\partial x} A$ bei. In Summe kommt zu (85) der Faktor

$$f [1 + 3(1 - f) + 5(1 - f)^2 + \dots] = \frac{2 - f}{f}.$$

Diese Formel ist nur so lange gültig, als f genügend groß bzw. das Rohr genügend lang ist, so daß wenigstens bei jedem eingetretenen Molekül eine „Emission“ stattfindet.

Das Gesetz ist formal gleich wie bei den kleinen Öffnungen, nur daß an Stelle der Größe $O \sqrt{\frac{RT}{2M\pi}} (c_2 - c_1)$ der obige Ausdruck, d. h. an Stelle von O die Größe $\frac{A}{2 \text{ Länge}} = \text{Querschnitt} \cdot \frac{4d}{3 \text{ Länge}}$ tritt.

Auch bei nicht zylindrischen Röhren werden wir, wenn nur die Dimensionen so klein sind, daß Zusammenstöße bloß mit der Wand, nicht mit anderen Molekülen vorkommen, ein Gesetz von der Form zu erwarten haben

$$\frac{A'}{\sqrt{MRT}} (p_2 - p_1) \dots \dots \dots (84')$$

wo A' nur von den geometrischen Bedingungen der Röhre, nicht vom Gase abhängt und von der Dimension einer Fläche ist. Es wird also in all diesen Fällen die pro Zeiteinheit durchgehende Menge in Mol proportional der Druckdifferenz, umgekehrt proportional der Wurzel aus der Temperatur (oder proportional der Konzentrationsdifferenz und der Wurzel aus der Temperatur) und umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht sein. Tatsächlich hat Graham¹⁾ diese Resultate beim Durchgang von Gasen durch poröse Platten (Gips, Meerscham), deren Poren ja solche Kanäle von gegen die Weglänge kleinen Dimensionen sind, schon lange vor Aufstellung der kinetischen Theorie entdeckt (Transfusion oder Effusion von Gasen) und seine Resultate sind von anderen Forschern bestätigt worden. Hervorzuheben ist hierbei noch, daß die Bewegung mehrerer Gase vollständig unabhängig voneinander erfolgt, da ja in den Röhren die Moleküle einander nicht beeinflussen, sondern in ihrer Bewegung allein durch die Wand bestimmt werden, wie bei kleinen Öffnungen. Denken wir uns etwa zwei Gefäße A und B , das erste gefüllt mit Wasserstoff vom Druck 1 Atm., das zweite mit Sauerstoff vom Druck 2 Atm., getrennt durch eine poröse Platte. Dann ist also anfangs der Partialdruck des Wasserstoffs links 1, rechts 0, der des Sauerstoffs rechts 2, links 0. Der Wasserstoff wird nach rechts, der Sauerstoff nach links effundieren, ohne einander in der porösen Platte zu stören. (Sind die Partialdrucke in den Gefäßen selbst so klein, daß die freie Weglänge sogar groß ist gegen die Gefäßdimensionen, so verteilt sich das eintretende fremde Gas von selbst gleichmäßig im ganzen Gefäß, sonst muß man rühren, damit nicht der Partialdruck an der porösen Platte infolge zu langsamer Diffusion im Gefäß größer bzw. kleiner ist als der mittlere Partialdruck des betreffenden Gases im ganzen Gefäß.) Nun effundiert der Wasserstoff infolge seines 16mal kleineren Molekulargewichtes bei gleichem Partialdruckgefälle viermal schneller als Sauerstoff, also hier trotz des anfangs nur halb so großen Partialdruckgefälles noch immer doppelt so schnell wie der Sauerstoff, so daß anfangs rechts doppelt so viel Wasserstoff eintritt wie Sauerstoff austritt und der

¹⁾ Th. Graham, Quart. Journ. of Science 2, 74, 1829; Phil. Mag. (3) 2, 175, 269, 351, 1833; Pogg. Ann. 17, 341, 1829; 28, 331, 1833; 120, 415, 1863; Phil. Trans. 1863, S. 385. G. Hüfner, Wied. Ann. 16, 260, 1882. E. Reusch, Pogg. Ann. 124, 434, 1865. R. Bunsens abweichende Resultate sind nach Graham auf zu große Öffnungen zurückzuführen (R. Bunsen, Gasometr. Methoden. Braunschweig 1857).

Gesamtdruck des Gases im Gefäße *B* steigt, trotzdem der Wert schon vor Beginn des Versuches doppelt so groß war als in *A*. Der Wasserstoff hört auf zu effundieren, wenn sein Partialdruck links gleich ist dem rechts. Wesentlich langsamer geht nebenher der Ausgleich der Partialdrucke des Sauerstoffs.

Man vergleiche damit den Fall, daß die Verbindung durch Röhren von verhältnismäßig großem Durchmesser hergestellt wird. Hier wird die Strömung nicht durch die Partialdrucke, sondern durch den Gesamtdruck bestimmt, geht daher im ersten Moment in unserem Falle von rechts nach links und drückt im wesentlichen Sauerstoff in das Wasserstoffgefäß, bis der Gesamtdruck in beiden gleich ist. Erst dann macht sich die (natürlich schon im ersten Augenblick einsetzende) viel langsamere, durch das Partialdruckgefälle bestimmte Diffusion (§ 30) bemerkbar, die auch die Partialdrucke ausgleicht. Im Falle ursprünglich gleicher Drucke gibt es bei weiten Röhren überhaupt keine Strömung, sondern nur Diffusion.

Die Abhängigkeit der Effusionsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht kann man zur Anzeige schlagender Wetter in Gruben benutzen, indem man ein mit einem Druckmesser und einer Alarmvorrichtung versehenes, mit Luft gefülltes Gefäß durch eine poröse Platte (z. B. Gips) abschließt. Die beim Vorhandensein von Grubengas (CH_4 , $M = 16$) in der Außenluft ($M \sim 29$) auftretende Drucksteigerung setzt die Alarmeinrichtung in Tätigkeit. Man kann auch die Effusionsgeschwindigkeit direkt zur Messung der Molekulargewichte von Gasen verwenden (Atmolyse).

Um wieder zum Fall der einfachen Röhre von kreisförmigem Querschnitt zurückzukehren und Zahlenbeispiele zu geben, sei daran erinnert, daß bei etwa 0,1 mm Hg-Druck die freie Weglänge von Wasserstoff etwa 1 mm ist. Wenn wir z. B. einen Raum, in dem ein konstanter Wasserstoffdruck von $\frac{1}{10}$ mm herrscht, durch eine Röhre von 1 mm Durchmesser und 5 cm Länge mit einem vollständig evakuierten Raume verbinden, so strömen nach (84) in der Sekunde 40 cm^3 des Gases von $\frac{1}{10}$ mm Druck herüber ($24 \cdot 10^{-8}$ Mol), eine Menge, die man mit guten Pumpen noch wegschaffen kann. Das ist für die Untersuchung von Kanalstrahlen, die man nur in gasgefüllten Räumen erzeugen kann, aber im Vakuum oder in anderer Gasfüllung untersuchen möchte, fundamental wichtig. W. Wien¹⁾, der diese Methode ausgebildet hat, verbindet den Raum, in welchem die Kanalstrahlen entstehen, mit dem eigentlichen Untersuchungsgefäß durch ein solches Rohr von 2 mm Durchmesser, durch welches die Kanalstrahlen parallel der Achse glatt hindurchgehen. — M. Knudsen hat die Strömung durch noch wesentlich dünnere Rohre untersucht. Er hat z. B. zwei Gefäße von $2\frac{3}{4}$ Liter Inhalt durch eine Röhre von 30 cm Länge und 0,1 mm Radius verbunden und das eine mit Wasserstoff von $\sim \frac{1}{100}$ mm gefüllt, das andere hoch evakuiert; es vergehen etwa 15 Stunden, bis $\frac{1}{3}$ der Gasmenge übergetreten ist. Die Übereinstimmung mit der Formel ist befriedigend. Übrigens ist diese Zeit nach Formel (84') unabhängig vom Druck, wenn dieser nur genügend klein ist.

¹⁾ W. Wien, Ann. d. Phys. **30**, 349, 1909.

b) Poiseuillesche Strömung. In Röhren, deren Durchmesser groß gegen die freie Weglänge ist, die aber noch als Kapillarröhren bezeichnet werden, d. h. in welchen die Reibung noch eine große Rolle spielt, ist die Bewegung durch das hydrodynamisch ¹⁾ für langsame Strömung abgeleitete Poiseuillesche Gesetz bestimmt, nach welchem das in der Zeiteinheit durchtretende Flüssigkeitsvolumen gegeben ist durch (L Röhrenlänge)

$$\frac{d^4 \pi}{128 \eta} \frac{p_2 - p_1}{L} \dots \dots \dots (86)$$

Bei der Anwendung dieser Formel auf Gase besteht allerdings eine prinzipielle Schwierigkeit; sie ist ohne weiteres für inkompressible Flüssigkeiten gültig, hier aber ändert sich mit dem Druck längs der Röhre auch das Volumen. Mit einer Volumenänderung ist auch eine Temperaturänderung verknüpft und es hängt von den Bedingungen (Wandeigenschaften) ab, ob man z. B. isotherm oder adiabatisch arbeitet.

Für ein kurzes Stück der Röhre kann man die durchtretende Menge in Mol schreiben

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d^4 \pi}{128 L} \int \frac{1}{\eta R T} p dp.$$

Das gibt für einen isothermen Vorgang unter Berücksichtigung von $\eta = const$ ²⁾

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d^4 \pi}{128 L \eta} \frac{1}{R T} \frac{p_2^2 - p_1^2}{2} \dots \dots \dots (87)$$

Den Fall einer polytropen, d. h. zwischen adiabatischer und isothermer liegenden (s. Kap. VIII der 1. Bandhälfte) Ausdehnung haben Fisher und Holm behandelt ³⁾. Für eine gegebene Druckdifferenz und Temperatur und dasselbe Gas ist, wie es auch Graham und Bunsen ⁴⁾ experimentell gefunden haben, die durchtretende Menge proportional $\left(\frac{p_1 + p_2}{R T}\right) M$, d. h. der Dichte des Gases. Steigende Temperatur vermindert den Durchtritt. Man kann die durchströmende Menge zur Bestimmung von η benutzen, wie dies unter anderem O. E. Meyer, neuerdings besonders Rankine getan hat. Die experimentellen Einzelheiten findet man bei Brillouin. Allerdings müssen an der Formel noch zwei Korrekturen angebracht werden, über die weiter unten gesprochen wird.

Man kann die Formel für die durchtretende Molmenge auch so schreiben:

$$\frac{d^2 \pi}{12} \frac{3 d^2}{32 A} \left| \bar{w} \right| \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Wäre keine einseitige Strömungsgeschwindigkeit (Abweichung vom Maxwell-

¹⁾ Siehe M. Brillouin, Lecons sur la viscosité. Paris 1907.

²⁾ O. E. Meyer, Pogg. Ann. **127**, 253, 353, 1866.

³⁾ J. Fisher, Phys. Rev. **29**, 149, 1909; R. Holm, Ann. d. Phys. **44**, 81, 1914; **45**, 1165, 1914.

⁴⁾ Th. Graham, Phil. Trans. **139**, 339, 1849; R. Bunsen, l. c.

schen Gesetz) da, so wäre man versucht, eine Ableitung nach Art der in § 18 benutzten zu verwenden und würde dann

$$\frac{d^2 \pi}{12} |w| A \frac{\partial c}{\partial x}$$

erhalten. Die in Wirklichkeit strömende Menge ist im Verhältnis $\frac{3 d^2}{32 A^2}$ größer.

Bei der Aufstellung der vollständigen Formeln ist nun zu beachten, daß ein Teil der Druckdifferenz nicht zur Überwindung der Reibung, sondern zur Erzeugung von kinetischer Energie verbraucht wird. Dieser Anteil, der zuerst von Hagenbach¹⁾ und später von Brillouin (l. c.) und Smoluchowski²⁾ abgeleitet wurde, ist von der Druckdifferenz zu subtrahieren (siehe Gl. 88).

Zweitens haftet in Wirklichkeit, wie wir in § 19 gesehen und wie experimentell zuerst Warburg³⁾ für diesen Fall gezeigt hat, das Gas nicht an den Röhrenwandungen. Eine endliche Gleitung mit dem Gleitungskoeffizienten

$$\frac{\eta}{\eta_a} \left(\frac{\eta}{\eta_a} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial r} = \text{Geschwindigkeitssprung} \right)$$

ergibt hydrodynamisch den Faktor $1 + \frac{8 \eta}{\eta_a d}$ vor (87). Wir wissen, daß $\frac{\eta}{\eta_a}$ der freien Weglänge direkt, also dem Druck umgekehrt proportional ist. Die definitive Formel für den Durchtritt einer Molmenge $\frac{dn}{dt}$ pro Sekunde ist dann⁴⁾

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{8 \eta L} \left(1 + \frac{8 \eta}{\eta_a d} \right) \left[\frac{\pi d^4}{16 R T} \frac{(p_2^2 - p_1^2)}{2} - \frac{M}{\pi} \left(\frac{dn}{dt} \right)^2 \right] \quad (88)$$

wobei das kinetische (letzte) Glied nur eine Korrekturgröße bedeutet. Für sehr kleine p überwiegt der von der Gleitung herrührende Summand $\frac{8 \eta}{\eta_a d}$ und es resultiert das Gesetz (85), allerdings mit einem anderen Zahlenfaktor; das bedeutet, daß der Zahlenfaktor von η_a in noch unbekannter Weise vom Druck abhängt.

Hält man die Druckdifferenz fest und vernachlässigt die Korrektur für die kinetische Energie, so sinkt mit abnehmendem p anfangs die durchgehende Gasmenge infolge der steigenden freien Weglänge proportional $\frac{\alpha}{A} + \beta$, sobald aber die Bewegung nicht mehr durch Zusammenstöße der Moleküle untereinander, sondern durch solche mit der Wand bestimmt wird, bleibt sie konstant⁵⁾. Bezieht man sich auf Volumina oder Bruchteile einer in einem Gefäß vorhandenen

1) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **109**, 835, 1860.

2) M. v. Smoluchowski, Bull. Ac. Krakau **143**, 1903.

3) E. Warburg, Pogg. Ann. **59**, 399, 1876.

4) Diese Formel (ohne die Korrektur wegen der kinetischen Energie) hat Maxwell aus der Gastheorie abgeleitet (l. c. S. 709); auch Reynolds, l. c. S. 351, kommt zu einem Ausdruck von ähnlichem Charakter.

5) Diesen Übergang von der Poiseuilleschen Strömung zur Transfusion hat auch C. Christiansen, Ann. d. Phys. **5**, 436, 1901, untersucht. Wie schon erwähnt, hat schon Graham die abweichenden Resultate Bunsens mit der weiteren Öffnung erklärt.

Gasmenge, dann steigt mit fallendem Druck die durchgehende Menge proportional $\alpha + \beta A$, bis sie ebenfalls konstant wird. Die Tatsache, daß beim Auspumpen die durchgehenden Volumina bei tiefen Drucken doch kleiner werden, ist darauf zurückzuführen, daß die absolute Druckdifferenz, auf die es ankommt, hierbei dauernd abnimmt.

Knudsen hat Formel (88) in einem Druckbereich von etwa 15 bis 10^{-4} mm Quecksilber an Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure geprüft. Er kann seine Resultate gut darstellen, wenn er den Zahlenfaktor, der für den Durchtritt durch Röhren bei niedrigem Druck gilt, mit $\frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p}$ multipliziert¹⁾. Dies äußert sich in den experimentellen Ergebnissen darin, daß die durchtretende Molmenge bei abnehmendem Druck durch ein Minimum geht, bevor sie konstant wird. Knudsen hat nicht berücksichtigt, daß der Zahlenfaktor der Gleitung, wie oben erwähnt, vom Druck abhängt, weil er die angenäherte auch von uns benutzte Rechnung für exakt hält, und sucht das Minimum anders zu erklären. Gaede²⁾ hat seine Resultate nachgeprüft, indem er Wasserstoff zwischen sehr nahen Platten bei extrem tiefen Drucken strömen ließ. Unterhalb 0,001 mm Druck fand er die Formel (85) genau bestätigt, bei höheren Drucken erschien wieder das Minimum. Gaede zeigt, daß es nicht durch fremde Dämpfe hervorgerufen ist und versucht es durch eine Gashaut zu erklären, die bei ganz tiefen Drucken verschwindet, bei höheren aber ein Überwiegen der Auftreffrichtung bei der Reflexion bedingt.

c) Weite Röhren. Die Strömung durch weite Röhren gehört der Hydrodynamik, genauer der Hydraulik an. Hier leistet das Druckgefälle im wesentlichen Arbeit gegen die Trägheitskräfte³⁾.

d) Andere Formen. Die Strömung zwischen nahe befindlichen ebenen Platten vom Abstand d wird durch das Gesetz bestimmt:

$$\text{Pro Sekunde auf 1 cm Breite} = \frac{d^3}{12\eta} \frac{1}{RT} \frac{p_2^2 - p_1^2}{2} \dots \dots (89)$$

durchfließende Molmenge

Reynolds hat eine ähnliche Formel gastheoretisch abgeleitet. Für sehr kleine Plattenabstände, etwa 10^{-4} cm, ergibt sich für Luft von Atmosphärendruck die durch 1 cm Breite strömende Menge bei einem Druckgefälle von 1 mm Hg/cm zu $0,6 \cdot 10^{-6}$ cm³/sec. Stefan⁴⁾ hat darauf hingewiesen, daß die Schwierigkeit, zwei sich berührende Platten zu trennen, weniger auf einer Anziehungskraft (Adhäsion) beruht, sondern hauptsächlich darauf, daß in den anfangs dünnen Spalt die Luft langsam eindringt. Auf der entsprechenden Erscheinung des langsamen Entweichens der Luft zwischen sich nähernden Platten beruht die Methode von Fabry und Perot⁵⁾, die innere Reibung der Luft zu bestimmen. Es nähern sich zwei entgegengesetzt elektrisch ge-

¹⁾ c_1 und c_2 sind Konstanten.

²⁾ W. Gaede, Ann. d. Phys. **41**, 289, 1913.

³⁾ An neueren Messungen siehe z. B. K. W. F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. **44**, 297, 1914.

⁴⁾ J. Stefan, Wien. Ber. **69**, 713, 1874.

⁵⁾ Ch. Fabry und Perot, Ann. Chim. **13**, 275, 1898.

ladene Platten unter dem Einfluß ihrer Anziehung, deren Größe bekannt ist, die Änderung des Abstandes wird optisch nach einer Interferenzmethode bestimmt und daraus die Ausflußgeschwindigkeit der Luft berechnet.

Präzisionsmessungen für extrem niedrigen Druck hat, wie oben erwähnt, neuerdings Gaede¹⁾ durchgeführt.

§ 23. Theorie der Molekularluftpumpe. Die Tatsache, daß bei sehr großer Verdünnung die Strömung durch sehr feine Öffnungen zu vernachlässigen ist, hat noch eine andere wichtige technische Anwendung außer bei den Kanalstrahlenuntersuchungen gewonnen, nämlich bei der Molekularluftpumpe, für die es wesentlich ist, daß man gar keine eigenen Dichtungen zwischen rotierenden Flächen braucht, wenn nur das Vakuum genügend hoch ist. Die Gaedesche Molekularluftpumpe²⁾ beruht auf der Anwendung der Überlegungen des § 19. Man denke sich einen horizontalen Kanal, dessen Höhe klein gegen die freie Weglänge sei, und bewege die untere Abschlußplatte in horizontaler Richtung mit der Geschwindigkeit \mathfrak{W}_0 nach rechts; dann bekommen alle auf die untere Platte auftreffenden Moleküle die Zusatzgeschwindigkeit \mathfrak{W}_0 in horizontaler Richtung. Schließt man den Kanal links und rechts ab, so bekommt man zwischen dem linken und rechten Ende einen Druckunterschied, der im stationären Zustand gegeben ist durch die Gleichung

$$\frac{A}{2} \frac{dp}{dx} \frac{1}{\sqrt{2\pi MRT}} = N_L c O \frac{\mathfrak{W}_0}{2}.$$

Hier bedeutet die linke Seite die durch das Druckgefälle nach links strömende Gasmenge, A die von den Dimensionen abhängige Konstante des § 22, die rechte Seite der Gleichung bedeutet die durch den Kanalquerschnitt O nach rechts durch die von der bewegten Platte übernommene mittlere Geschwindigkeit $\frac{\mathfrak{W}_0}{2}$ beförderte Gasmenge. Schließt man den Kanal links und rechts nicht vollkommen ab, sondern bringt links ein weites Gaszuleitungsrohr, rechts ein weites Ableitungsrohr an, so wird links gesaugt und rechts gedrückt, aber erst dann, wenn durch Vorevakuieren der Druck so weit gefallen ist, daß die freie Weglänge groß ist gegen den Kanaldurchmesser. In der praktischen Ausführung wird der Kanal als Kreisring ausgebildet. Wie zu Beginn des Paragraphen erwähnt, braucht man die bewegte Platte nicht eigens zu dichten, wenn nur der Spalt zwischen ihr und den ruhenden Apparateilen eng ist gegen den Kanalquerschnitt.

§ 24. Bewegung fremder Teilchen unter dem Einfluß einer konstanten Kraft³⁾. a) Kleine Teilchen⁴⁾. In vielen Gebieten der Physik

¹⁾ W. Gaede, Ann. d. Phys. 41, 337, 1913.

²⁾ W. Gaede, ebenda S. 337, 1913. Eine Beschreibung der Pumpe findet sich in dem Bande „Mechanik“.

³⁾ In den § 24, 25, 26, 27, 29 ist für den Betrag der Geschwindigkeit $|w|$ bequemeinheitshalber w geschrieben.

⁴⁾ Nach dem zusammenfassenden Bericht von H. F. Mayer, Jahrb. d. Rad. und El. 18, 201, 1921.

spielt die Bewegung kleiner fremder Teilchen, auf die eine konstante Kraft wirkt, durch ein Gas eine Rolle. Dieser Fall liegt zum Beispiel bei der elektrischen Leitung in Gasen vor, in denen Ionen durch elektrische Felder angetrieben werden. Wären diese Ionen im Vakuum und würde auf sie eine konstante Kraft \mathfrak{R} wirken, so bekämen sie eine konstante Beschleunigung $b_x = \frac{\mathfrak{R}_x}{m}$ und ihre Geschwindigkeit würde dauernd wachsen, $\mathfrak{B}_x = b_x t = \sqrt{2 b_x x}$. Im Gas aber stoßen sie an Gasmoleküle und wir wissen, daß solche Zusammenstöße im Sinne eines Ausgleichs der kinetischen Energien wirken. Sie geben also wenigstens einen Teil der Geschwindigkeit, die sie im Kraftfeld über die ihnen zukommende thermische Geschwindigkeit hinaus gewonnen haben, im Durchschnitt bei jedem Stoß an die Gasmoleküle ab; der stationäre Zustand ist erreicht, wenn dieser Geschwindigkeitsverlust den Teilchen im Mittel gerade so viel wieder nimmt, wie sie seit dem letzten Stoß gewonnen haben. Die von den Gasmolekülen übernommene kinetische Energie steigert natürlich deren eigene kinetische Energie und damit Temperatur und bildet so die Reibungswärme, die man ableiten muß, wenn man den Vorgang isotherm halten will. Wir wollen im folgenden die auf die Gasmoleküle bezüglichen Größen durch einen Strich, die auf die fremden Teilchen, im obigen Beispiel die Ionen, bezüglichen ohne Strich bezeichnen, ferner mit w_φ die mittlere thermische Geschwindigkeit

$$w_\varphi = 2 \sqrt{\frac{2 k T}{m \pi}}.$$

Die Formeln, die hier maßgebend sind, hat zuerst Riecke, dann Drude¹⁾ unter der Annahme abgeleitet, daß ein Teilchen bei jedem Zusammenstoß vollständig seinen Geschwindigkeitszuwachs wieder verliert (unelastische Stöße). Dann ist nach Drude die mittlere Geschwindigkeit, die in der Krafrichtung hinzukommt, $\frac{1}{2} b \bar{t}$ (am Anfang der freien Weglänge 0, am Ende $b t$). Die hinzutretende thermische Geschwindigkeit spielt hier keine Rolle, da sie ebenso oft nach links wie nach rechts gerichtet ist. \bar{t} , die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, ist gleich der freien Weglänge dividiert durch die mittlere Geschwindigkeit, annähernd

$$\bar{t} = \frac{\lambda}{\sqrt{\left(\xi + \frac{b \bar{t}}{2}\right)^2 + \eta^2 + \zeta^2}}.$$

Für die praktisch vorkommenden Fälle ist nun die Zusatzgeschwindigkeit klein gegen die thermische, daher

$$\bar{t} = \frac{\lambda}{w_\varphi} \quad \text{und} \quad \mathfrak{B}_x = \frac{1}{2 m} \frac{\mathfrak{R}_x \lambda}{w_\varphi} = \frac{1}{2 m} \frac{1}{d^2 \pi N_L c} \frac{1}{2 \sqrt{\frac{2 k T}{m \pi}}} \mathfrak{R}_x \dots \quad (90)$$

also proportional \mathfrak{R} , der Kraft. Hier bedeutet d die Summe der Radien des Teilchens und eines Gasmoleküls. So wird durch die infolge der Molekül-

¹⁾ E. Riecke, Wied. Ann. **66**, 376, 1898; P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 575, 1900

stöße eintretende Reibung die im einzelnen gleichförmig beschleunigte Bewegung zu einer mit im Mittel konstanten Geschwindigkeit $\sim \mathfrak{R}$.

Wäre dagegen die freie Weglänge so groß bzw. die Kraft so stark, daß die Zusatzgeschwindigkeit groß wäre gegen die thermische, so wäre

$$1/2 b \bar{t}^2 = A, \quad \mathfrak{W}_x = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{R}}{m}} A,$$

die Geschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Kraft.

Die Überlegungen sind dann besonders von Lenard ¹⁾ verfeinert worden, der auf folgende Punkte hingewiesen hat:

Es ist bei elastischem Stoß im Mittel nach einem Stoß noch ein Teil der früheren Geschwindigkeit der Partikel verblieben, worauf ja bei Gasmolekülen auch schon Jäger und Jeans hingewiesen haben. Es ergibt sich, daß im Mittel der Bruchteil $\frac{m}{m+m'}$ der Geschwindigkeit vor dem Stoß \mathfrak{W}_E nachher bestehen bleibt (\mathfrak{W}_a); also ist

$$\mathfrak{W}_a = \frac{m}{m+m'} \mathfrak{W}_E \dots \dots \dots (91)$$

andererseits

$$\mathfrak{W}_E = \mathfrak{W}_a + b \bar{t},$$

daraus

$$\mathfrak{W}_E = \frac{m+m'}{m'} b \bar{t}, \quad \bar{\mathfrak{W}} = \frac{\mathfrak{W}_a + \mathfrak{W}_E}{2} = \frac{2m+m'}{2m'} b \bar{t}.$$

\bar{t} ist bestimmt durch die Gleichung

$$\bar{t} = \frac{A}{w_g} \sqrt{\frac{m}{m+m'}},$$

wo der letztere Faktor dadurch hinzukommt, daß die relative Geschwindigkeit von Partikel und Gasmolekülen für die Stoßzeiten maßgebend ist.

Eine weitere Korrektur erfolgt dadurch, daß das Teilchen häufiger mit solchen Molekülen zusammenstößt, die ihm entgegenfliegen, als mit solchen, die in seiner Richtung fliegen; dadurch gibt es mehr Energie im Durchschnitt ab, als (91) entspricht, und w ist noch mit dem Faktor $\frac{3(m+m')}{3m'+4m}$ zu multiplizieren.

Endlich hat noch eine angenäherte Berücksichtigung der Streuung der Stoßzeiten zu erfolgen, die den weiteren Faktor

$$\frac{2m}{2m+m'} + \frac{8}{\pi} \frac{m'}{2m+m'}$$

ergibt, als Schlußformel also

$$\bar{\mathfrak{W}} = \frac{\mathfrak{R} A}{w_g} \cdot \frac{1}{m'} \sqrt{\frac{m+m'}{m}} \frac{m + \frac{4}{\pi} m'}{\frac{4}{3} m + m'} \dots \dots \dots (92)$$

¹⁾ P. Lenard, Ann. d. Phys. 3, 312, 1900; 60, 329, 1919.

Für die Geschwindigkeit ist charakteristisch: Die Proportionalität zur Kraft, die umgekehrte Proportionalität zur Gasdichte $\left(\mathcal{A} = \frac{1}{c N_L \pi d^2}\right)$, ferner, wenn die Teilchen groß gegen die Gasmoleküle sind, $r \gg r'$, die umgekehrte Proportionalität zum Teilchenquerschnitt

$$\left(\frac{1}{\pi d^2} = \frac{1}{\pi (r + r')^2} \sim \frac{1}{\pi r^2}\right).$$

Nimmt man nicht Gültigkeit der Reflexionsgesetze bei den Zusammenstößen an, sondern diffuse Reflexion oder Adsorption der Gasmoleküle mit nachfolgendem Wiederabdampfen (etwa „Akkommodation“, § 20), so treten nur etwas andere Zahl faktoren auf. Epstein¹⁾ hat die Lenardschen Rechnungen bestätigt.

b) Große Kugeln. Stokes-Cunninghamsches Gesetz. In Falle der Bewegung großer (d. h. gegen die freie Weglänge der Gasmoleküle großer) Kugeln erhält man für ihre Geschwindigkeit aus den dann geltenden hydrodynamischen Gleichungen die Stokessche Formel²⁾

$$\mathfrak{W} = \frac{\mathfrak{K}}{6 \pi r \eta} \dots \dots \dots (93)$$

Auch hier ist die Geschwindigkeit proportional der Kraft und umgekehrt proportional der Gasdichte, aber nicht umgekehrt proportional dem Querschnitt wie bei kleinen Teilchen, sondern umgekehrt proportional der ersten Potenz des Radius. Der physikalische Unterschied zwischen beiden Fällen besteht in folgendem: Im eben besprochenen Falle kleiner Teilchen wird angenommen, daß die Bewegung der Gasmoleküle durch die Bewegung des Teilchens vor dem direkten Zusammenstoß nicht beeinflusst worden ist. Es liegen dann die Verhältnisse so, wie wir es z. B. beim Ausströmen eines Gases durch eine Öffnung dargestellt haben, die klein gegen \mathcal{A} ist, dort treten alle Teilchen durch die Öffnung aus, die ohne das Vorhandensein derselben auf die betreffende Wandstelle getroffen wären, da ihre vorherige Bewegung durch das Anbringen der Öffnung nicht beeinflusst ist. Ebenso treffen auf unsere Partikel, solange sie klein ist gegen \mathcal{A} , ebensoviel Gasmoleküle wie auf eine nicht materielle gedachte Fläche der Größe $\pi (r + r')^2$, und zwar mit der gleichen Geschwindigkeit; dementsprechend ist auch die übertragene Bewegungsgröße proportional $\pi (r + r')^2$. Im Stokesschen Falle hingegen wird durch die Bewegung der Kugel die Gasbewegung in der ganzen Umgebung verändert, d. h. die von der Kugel reflektierten Gasmoleküle sind so zahlreich, daß sie selbst durch ihre Zusammenstöße schon die auf die Kugel zufliegenden Gasmoleküle sozusagen auf die Bewegung der Kugel vorbereiten, indem sie eine andere Geschwindigkeitsverteilung hervorrufen. Das ganze Gas vor der Kugel hat schon eine Geschwindigkeitskomponente parallel der Kugelgeschwindigkeit (und zwar erstreckt sich diese Wirkung desto weiter, je größer die Kugel ist), so daß die von der Kugel auf das Gas zu übertragende Bewegungsgröße langsamer wächst als der Querschnitt.

¹⁾ P. Epstein, Phys. Rev. **23**, 710, 1924.

²⁾ G. Stokes, Cambr. Phil. Soc. Trans. **9**, 5—8, 1856; siehe auch J. Weissenhoff, Ann. d. Phys. **62**, 1, 1920.

Natürlich muß zwischen den beiden Gebieten (proportional $1/r$ und $1/r^2$) ein Übergang bestehen und diesen hat Cunningham¹⁾ durch Berücksichtigen der Gleitung herzustellen versucht. Mit einem endlichen Gleitungskoeffizienten $\frac{\eta}{\eta_a}$ ergibt sich hydrodynamisch²⁾

$$\mathfrak{B} = \frac{\mathfrak{R}}{6 \pi \eta} \frac{1}{r} \frac{1 + 3 \frac{\eta}{\eta_a r}}{1 + 2 \frac{\eta}{\eta_a r}} \dots \dots \dots (94)$$

Ist die Gleitung klein ($\frac{\eta}{\eta_a r} < 1$), so wird angenähert³⁾

$$\mathfrak{B} = \frac{\mathfrak{R}}{6 \pi \eta r} \left(1 + \frac{\eta}{\eta_a r} \right) \dots \dots \dots (95)$$

wobei

$$\frac{\eta}{\eta_a} = 0,7004 \frac{2-f}{f} A.$$

Epstein (l. c.) hat Formel (95) gastheoretisch abgeleitet, indem er die Verteilungsfunktion bei vorgeschriebenen Normal- und Tangentialkräften an der Kugeloberfläche in sehr bemerkenswerter Weise bestimmt.

(Der Zahlenkoeffizient ergibt sich bei genauerer Rechnung, in der $\eta = 0,3502 \varrho \bar{w}_p A$ gesetzt ist.) Diese Formel scheint einen Übergang zum gastheoretischen Wert für kleine Kugeln zu vermitteln, insofern für sehr kleine r der Quotient $\frac{\eta}{\eta_a r} \gg 1$ und daher der Widerstand, wie es sein müßte, proportional r^2 würde. Tatsächlich ist aber dann die Reihenentwicklung nicht mehr gestattet, und die genaue Formel führt für sehr kleine r zu $\mathfrak{B} = \frac{\mathfrak{R}}{4 \pi \eta r}$ im Widerspruch zur direkten Ableitung unter a) und zur Erfahrung. Den Grund³⁾ hierfür haben wir darin zu sehen, daß in der hydrodynamischen Überlegung die Impulsübertragung nur durch die zur Oberfläche parallelen Geschwindigkeitskomponenten zustande kommt (Reibung), also am vorderen und rückwärtigen Pol verschwindet, während gastheoretisch gerade die Zusammenstöße an diesen Polen der Kugel maßgebend sind. In der Art, wie in der Hydrodynamik gerechnet wird, fällt dieser letztere Effekt heraus, da dort die Druckfortpflanzung durch die ganze Flüssigkeit diese Unterschiede ausgleicht.

Cunningham ist, um den Anschluß für die kleinen Kugeln zu erhalten, nicht von der formalen hydrodynamischen Formel ausgegangen, sondern überlegt folgendermaßen: Durch die Gleitung ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Kugel und Gas nicht \mathfrak{B} , sondern $\alpha \mathfrak{B}$, d. h. an der Oberfläche der Kugel haftet das Gas nicht, sondern hat eine Relativgeschwindigkeit $(1 - \alpha) \mathfrak{B}$. Er

¹⁾ E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. 83, 357, 1910.

²⁾ Siehe z. B. W. Lamb, Hydrodynamics, 4. Aufl., S. 593. Cambridge 1916.

³⁾ Siehe R. A. Millikan, Phys. Rev. (I), 32, 382, 1911; (II), 21, 217, 1923.

verlangt nun die Gleichheit von hydrodynamischer Formel $\mathfrak{R} = 6 \pi \eta r \alpha \mathfrak{B}$ und gaskinetischer¹⁾ $\mathfrak{R} = \frac{4}{3} m' \frac{w'_g}{A_t} (1 - \alpha) \mathfrak{B}$ und erhält so

$$\mathfrak{B} = \frac{\mathfrak{R}}{6 \pi \eta r} \left(1 + 0,63 \frac{A}{r} \right) \quad \text{bzw.} \quad \left(1 + \frac{0,63}{2-f} \frac{A}{r} \right) \dots (96)$$

Das würde ein Gesetz der verlangten Form geben, doch ist die Überlegung wohl nicht streng, bei anderer Rechnung erhält man andere Ergebnisse²⁾.

Wenn man nun auch weiß, daß für große r annähernd (95), für kleine (90) gilt, so muß doch nicht die eine Formel mit demselben Zahlenkoeffizienten in die andere übergehen³⁾.

Es scheint durchaus möglich, daß ein großer Teil der Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Ladungen sehr kleiner suspendierter Teilchen, auf Grund von Geschwindigkeitsmessungen nach (96), auf eine unzulässige Extrapolation zurückzuführen ist.

Tatsächlich hat eine Messung der Dämpfung schwingender Kugeln in weitem Druckbereich Knudsen und Weber⁴⁾ zu der Formel geführt

$$w = \frac{\mathfrak{R}}{6 \pi \eta r} \left(1 + 0,68 \frac{A}{r} + 0,35 \frac{A}{r} e^{-1,85 \frac{r}{A}} \right) \dots (97)$$

und bald darauf gelangte Millikan⁵⁾ bei der Untersuchung der Fallbewegung von Kugeln zu einem ähnlichen Resultat; weitere Ausarbeitung gab ihm als vorzügliche Darstellung seiner Versuche⁶⁾ über den Fall von Öltröpfen in Luft, in denen $\frac{A}{r}$ von 0,1 bis 134 variiert,

$$w = \frac{\mathfrak{R}}{6 \pi \eta r} \left[1 + \frac{A}{r} \left(0,864 + 0,29 e^{-1,25 \frac{r}{A}} \right) \right] \dots (97')$$

Das geht für große Kugeln in

$$\frac{\mathfrak{R}}{6 \pi \eta r} \left(1 + 0,864 \frac{A}{r} \right) \dots (97'')$$

für sehr kleine in

$$\frac{\mathfrak{R}}{6 \pi \eta r} 1,15 \frac{A}{r} \dots (97''')$$

über. Vergleicht man dies nun, wie es Millikan tut, erstens für große Kugeln mit der strengen Formel (95), zweitens für kleine Kugeln mit der gastheoretischen Formel, so ergibt der erste Vergleich

$$0,864 = 0,7004 \frac{2-f}{f}.$$

Daraus folgt f , der Bruchteil der „emittierten“ Moleküle, zu 0,895, während etwa 10 Proz. reflektiert werden; das gilt für Öltröpfen in Luft. Statt 0,864

1) Für große Teilchenmasse $m > m'$. A_t ist die freie Weglänge des Teilchens!

2) L. W. McKeehan, Phys. Zeitschr. **12**, 707, 1911.

3) Siehe auch M. v. Smoluchowski, Int. Math. Congr. 1912, Cambridge.

4) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 982, 1911.

5) R. A. Millikan, Brit. Ass. Rep. S. 410. Dundee 1912.

6) R. A. Millikan, Phys. Rev. (II) **21**, 217, 1923; **22**, 1, 1923; siehe auch J. Mattauch, Phys. Zeitschr. **25**, 620, 1924.

ist der Koeffizient an Quecksilber 0,708 (d. h. $f = 1$), an Schellack 1,078 ($f = 0,79$). An Öltröpfen wurde in Wasserstoff der Zahlwert 0,815 ($f = 0,925$), in Kohlensäure 0,82 gefunden.

Während die Messungen an großen Kugeln den Prozentsatz f zu berechnen gestatten, geben sie nichts darüber an, ob die Moleküle „reemittiert“ werden (d. h. erst nach einiger Zeit, wenn die Kugel sich wieder gedreht hat) oder (sofort) diffus reflektiert (d. h. isotrop mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung an der Auftreffstelle). Denn in diesem Gebiet $r > \lambda$ kommen nur Tangentialkräfte in Betracht und da in beiden eben erwähnten Fällen die wegfliegenden Moleküle symmetrisch um die Flächennormale verteilt sind, treten solche Tangentialkräfte, die von wegfliegenden Molekülen herrühren, in keinem der beiden Fälle auf, die ganze Kraft rührt von den zufliedenden Molekülen und dem Teile der wegfliegenden her, der elastisch reflektiert wird. Dagegen kommt bei kleinen Teilchen (gaskinetische Formel) gerade die Normalkraft in Betracht. Hier vergleicht Millikan seinen Koeffizienten 1,154 mit den von Lenard für diesen Fall berechneten Größen. Diese sind für spiegelnde Reflexion und „Reemission“ gleich 1,575, für diffuse Reflexion an der Auftreffstelle 1,131. Da 10 Proz. reflektiert werden ($1 - f = 0,1$), müssen die anderen 90 Proz. dem letzterwähnten Gesetz gehorchen, was 1,164 (gegen 1,154 gemessen) ergibt.

Wir geben im folgenden eine Tabelle, in welcher der Koeffizient der äußeren Reibung in CGS-Einheiten für Gase von 1 Atm. und etwa Zimmertemperatur, sowie das Maxwell'sche f enthalten ist.

Gas	Oberfläche	Gleitungskoeffizient $\eta/\eta_a \cdot 10^7$	f
H ₂	Nickel ¹⁾	110—140	—
Luft	„	80—100	—
C O ₂	„	50—60	—
C O ₂	alter Schellack ²⁾	44	1
Luft	„	66	1
„	frischer „	97	0,79
„	glattes Messing	75,4	—
„	Quecksilber	66	1
„	Öl	81,8	0,895
C O ₂	„	50	0,92
H ₂	„	—	0,925
He	„	—	0,875

§ 25. Wärmeleitung bei mittleren Drucken. Ganz analog wie bei der inneren Reibung sind die Rechnungen bei der Wärmeleitung zu führen. Während aber dort die transportierte Größe, nämlich die Bewegungsgröße in der x -Richtung $m\mathfrak{B}$ nichts mit der Transportgeschwindigkeit w in der x -Richtung zu tun hatte, und infolgedessen die in den Vorbemerkungen erwähnten Abweichungen vom Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz verhältnis-

¹⁾ A. Timiriazeff, Ann. d. Phys. **40**, 971, 1913.

²⁾ L. J. Stacy, Phys. Rev. (II) **21**, 239, 1923; K. S. van Dyke, ebenda, S. 250; R. A. Millikan, ebenda, S. 217.

mäßig gering waren, hängt hier die transportierte Größe, nämlich die kinetische Energie $\frac{m}{2} w^2$, mit der Transportgeschwindigkeit direkt zusammen, und wenn erstere in einem Temperaturgefälle von Ort zu Ort variiert, so variiert damit hier auch die Transportgeschwindigkeit. Diese Komplikation bewirkt, daß wir bei dem vereinfachten Verfahren der Vernachlässigung der Modifikation¹⁾ im Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, das wir auch hier beibehalten, an einer Stelle der Ableitung zu einer direkt falschen Formel kommen. Das Endresultat ist allerdings wieder im selben Maße, d. h. bis auf den Zahlenfaktor, richtig wie bei der inneren Reibung, dagegen werden sich in § 28, bei den Kräften, größere Schwierigkeiten zeigen.

Wir denken uns zwei unendlich ausgedehnte Platten, die obere mit der Temperatur T_2 , die untere mit der Temperatur T_1 in der x - y -Ebene, zwischen beiden Gas von solcher Dichte, daß die freie Weglänge klein ist gegen den Plattenabstand d . Im Gas wird dann ein lineares Temperaturgefälle herrschen. In der Schicht, die von der unteren Platte den Abstand z_0 hat, ist die Temperatur (angenähert, siehe später)

$$T_0 = T_1 + \frac{\partial T}{\partial z} z_0 = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d} z_0.$$

Die Moleküldichte in der Volumeneinheit sei dort $N_L c$, die zur Temperatur T_0 gehörige mittlere Geschwindigkeit w_0 . Durch 1 cm^2 dieser Schicht fliegen nun pro Sekunde von oben nach unten im Mittel

$$N_L \frac{c_+ w_+}{6}$$

Moleküle, die aus einer um die freie Weglänge λ höheren Schicht stammen; w_+ , $N_L c_+$ sind die Geschwindigkeiten und Dichten, die in dieser höheren Schicht herrschen. Von unten kommen entsprechend in der gleichen Zeit

$$\bar{N}_L \frac{c_- w_-}{6}$$

Moleküle aus einer um die freie Weglänge tieferen Schicht.

Da aber im stationären Zustand keine Gasströmung vorhanden ist (von Konvektionsströmen infolge Einwirkung der Schwere sehen wir ab, sie treten auch bei der Anordnung der kalten Platte unten nicht auf), so muß die Zahl der von oben nach unten gehenden Moleküle gleich sein der Zahl der in der gleichen Zeit von unten nach oben gehenden, d. h.

$$N_L \frac{c_+ w_+}{6} = \bar{N}_L \frac{c_- w_-}{6} \dots \dots \dots (98)$$

oder es muß $c w$ im ganzen Gas konstant sein. Das ist jene falsche Formel, auf die schon früher hingewiesen wurde, denn aus ihr würde folgen, daß $c w^2$ proportional w wäre, d. h. daß der Druck p ($= c \frac{M w^2}{3}$, § 3) proportional w oder proportional \sqrt{T} sich im Temperaturgefälle ändern würde, was

¹⁾ Auf diese Inkonsequenz weist besonders nachdrucksvoll M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **35**, 997, 1911, hin.

durchaus nicht der Fall ist. In Wahrheit ist die oben abgeleitete Formel nur für den Fall sehr niedriger Drucke wirklich richtig, wo die Zusammenstöße keine Rolle spielen. Dagegen ist bei höherem Druck dieser (nahezu, § 27) konstant, d. h. es ist $c \sim \frac{1}{T}$. Die Abweichung ist, wie schon erwähnt, dadurch verursacht, daß die Geschwindigkeiten nicht mehr nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt sind, sondern eine Überschußkomponente nach der (abnehmenden) z -Richtung haben, so daß die gleiche Zahl von oben nach unten fliegender Moleküle bereits bei geringere Dichte c_+ erreicht wird, weil ein größerer Bruchteil von ihnen nach unten fliegt. Dem entsprechend nimmt c stärker nach oben ab als Formel (98) entspricht, so daß sich der Druck als konstant ergibt, wie eben auseinandergesetzt.

Jedenfalls transportiert jedes von oben kommende Molekül die Energie

$$\frac{1}{N_L} U_+ = \frac{1}{N_L} \left(U_0 + A \frac{\partial U}{\partial z} \right) = \frac{1}{N_L} \left(U_0 + A C_v \frac{\partial T}{\partial z} \right) \dots (99)$$

(C_v spezifische Wärme pro Mol) von oben nach unten, jedes von unten kommende

$$\frac{1}{N_L} U_- = \frac{1}{N_L} \left(U_0 - A \frac{\partial U}{\partial z} \right) = \frac{1}{N_L} \left(U_0 - A C_v \frac{\partial T}{\partial z} \right) \dots (99')$$

von unten nach oben.

Der Gesamtärmestrom pro Quadratcentimeter ist daher, wenn λ die Wärmeleitfähigkeit, d. i. die beim Temperaturgefälle $1^\circ/\text{cm}$ in der Sekunde durch 1 cm^2 fließende Wärmemenge, bedeutet,

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{c w}{6} \cdot 2 A C_v \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{3} w c A C_v \frac{\partial T}{\partial z}$$

oder

$$\lambda = \frac{1}{3} w c A C_v = \eta \frac{C_v}{M} \text{ (s. S. 65)} \dots \dots \dots (100)$$

Die Gleichung (100) ist sehr wichtig. Diese Beziehung von Wärmeleitungs- und Reibungskoeffizient $\lambda : \eta = C_v : M$ kommt so zustande, daß der erstere den Strom $\lambda \frac{\partial T}{\partial z}$ der Energie $C_v T$ mißt, der letztere den Strom $\eta \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z}$ der Bewegungsgröße $M \mathfrak{B}$ und der Transportmechanismus in beiden als gleich betrachtet ist.

Die Formel gilt, solange zu C_v nur die kinetische Energie der Translation beiträgt, also $C_v = \frac{3}{2} R$ ist (einatomige Gase). Sobald sich aber auch noch andere „Freiheitsgrade“, z. B. Rotation oder innermolekulare Schwingung beteiligen, wird die Überlegung zweifelhaft, da dieselben zwar im Gleichgewichtszustand einen der Energie der fortschreitenden Bewegung im Mittel proportionalen Energiebetrag haben, es hier aber nicht sicher ist, ob sie bei einem Zusammenstoß in der betrachteten Schicht, der die Energie der Translation herabsetzt, sofort entsprechend herabgesetzt werden. Hierüber hat Eucken¹⁾ Überlegungen angestellt. Die strengere Rechnung von Chapman

¹⁾ A. Eucken, Phys. Zeitschr. 14, 324, 1913.

(§ 16) ergibt für einatomige, kugelförmige Moleküle bei einer beliebigen Zentralkraft zwischen denselben

$$\lambda = 2,5 \frac{C_v}{M} \eta \dots \dots \dots (101)$$

Nach Enskog (l. c.) ist für starre Kugeln

$$\lambda = 2,522 \frac{C_v}{M} \eta \dots \dots \dots (101')$$

wo η durch (76') gegeben ist. Für starre Kugeln mit Anziehungskräften ist die Sutherlandsche Korrektur [vgl. (59)] für λ etwas größer als für η , so daß in (101') noch der Nenner $1 + 0,036 \frac{C}{T}$ hinzutritt.

Die Vergrößerung um den Faktor 2,5 kommt nach Eucken dadurch zustande, daß diejenigen Moleküle, die einen besonders großen Energiebetrag haben, ihn auch besonders schnell transportieren. In dem analogen Falle der mittleren Strömungsgeschwindigkeit ist das aus den jetzt wiederholt erörterten Gründen nicht der Fall und auch bei unserer primitiven Ableitung, die mit einem mittleren w rechnet, kommt es nicht zum Ausdruck, hat aber zur Folge, daß der mittlere Energietransport vergrößert wird. Nun kann man wohl annehmen, daß die Rotationsenergie beim einzelnen Molekül unabhängig von der momentan zufällig vorhandenen Translationsgeschwindigkeit ist, so daß ein Molekül ohne weiteres eine besonders große Rotation haben kann, ohne eine besonders große Geschwindigkeit als Ganzes zu haben. Für die Rotationsenergie würden also die großen Beträge im Transport nicht bevorzugt sein und damit der Grund für den Faktor 2,5 wegfallen, so daß für zweiatomige Moleküle, die $C_{vt} = \frac{3}{2} R$ an spezifischer Wärme der Translation und $C_{vr} = R$ an Rotation haben, gilt:

$$\lambda = (2,5 \cdot \frac{3}{2} + 1 \cdot 1) \frac{R}{M} \eta = \frac{19}{4} \frac{R}{M} \eta = \frac{19}{10} \frac{C_v}{M} \eta = 1,9 \frac{C_v}{M} \eta.$$

Tatsächlich ergibt eine Zusammenstellung für die zweiatomigen Gase H_2, N_2, O_2, NO Werte zwischen 1,97 und 1,87. Hierbei ist also vorausgesetzt, daß sich die Rotationsenergie ebenso schnell beim Eindringen der Moleküle in die kälteren Schichten mit diesen ins Gleichgewicht setzt wie die Translationsenergie¹⁾. Für den Anteil der Schwingungsenergie C_s an der spezifischen Wärme nimmt Eucken an, daß durch den Stoß diejenige Komponente, die in die Bewegungsrichtung fällt, in gewissem Sinne mit der Fluggeschwindigkeit gekoppelt ist, so daß auch für sie der Faktor 2,5 gilt, für die anderen Richtungen aber nicht. Es gilt also z. B. bei Cl_2

$$\frac{\lambda M}{\eta C_v} = \frac{\left(2,5 \cdot \frac{3}{2} + 1 \cdot 1\right) R + \left(\frac{2,5}{3} + \frac{2}{3}\right) C_s}{\left(\frac{3}{2} + 1\right) R + C_s} = 1,8 \text{ gegen experimentell } 1,803.$$

¹⁾ Nach einer mündlichen Bemerkung von Herrn Prof. Eucken würde die Verlangsamung durch eine eventuelle „Quantenhemmung“ (Kap. VIII) kompensiert bzw. überkompensiert werden können, da dann hierfür eine größere „freie Weglänge“ einzusetzen wäre.

Einzelne Gase aber (CO , CO_2 , SO_2 , H_2S , H_2O) verhalten sich so, als ob Rotation und Schwingung am Wärmeaustausch nicht schnell genug teilnehmen würden, ja bei He gilt dies sogar für die Translation.

Pidduck ¹⁾ hat versucht, den Wärmeaustausch rotierender Molekeln nach den strengen Chapman'schen Methoden (§ 16) zu berechnen; um die Rechnungs-erleichterung, die bei kugelförmigen Gebilden eintritt, zu behalten und doch eine Übermittlung der Drehbewegung zu gestatten, behandelt er die Moleküle als vollkommen rauhe, harte Kugeln. Die Rauhigkeit bewirkt, daß die relative Geschwindigkeit der Berührungspunkte durch den Stoß umgekehrt wird. Außer dem Moleküldurchmesser, der die Stoßzahl regelt, und den Massen geht dann als individuelle Konstante noch der Trägheitsradius bzw. sein Verhältnis zum Molekülradius ein (s. Bd. I). Wäre die ganze Masse im Molekülmittelpunkt konzentriert, wäre dieses Verhältnis 0, für eine homogene Vollkugel $\sqrt{2/5}$, für eine Konzentration der Masse in der äußersten Kugelschale $\sqrt{2/3}$. Die zugehörige Zahl, die an Stelle des Faktors 2,5 von Formel (101) tritt, ist für diese drei Fälle 1,85, \sim 1,85, 1,71 in naher Übereinstimmung mit Euckens Resultaten.

Chapman ²⁾ hat das Modell weiter verallgemeinert mit Rücksicht auf die nicht kugelförmige Form zweiatomiger Moleküle, indem er annimmt, daß der Stoßradius von der Geschwindigkeit und der Richtung des Stoßes abhängt, der Trägheitsradius wird allerdings konstant gelassen. Praktisch wird die Rechnung nur für eine bestimmte Abhängigkeit des Radius von der Geschwindigkeit durchgeführt, nämlich für

$$\frac{\text{Trägheitsradius}}{\text{Stoßradius}} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1}{1 + \frac{b}{|\tilde{w}|^{2s}}}}$$

Die Rechnung ist sehr kompliziert, die in Frage stehende Konstante, die von den Konstanten b und s obiger Formel abhängt, wird numerisch ausgewertet. Die Annahme eines bei steigender Relativgeschwindigkeit abnehmenden Stoßradius (d. h. größerer Annäherung der beiden Moleküle) ergibt natürlich mit steigender Temperatur abnehmende Stoßzahl, also zunehmende freie Weglänge (§ 13, Kap. I) und gestattet somit die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung (§ 18, Kap. I), ohne die Sutherland'schen Anziehungskräfte zu erklären.

Die Wärmeleitfähigkeit von Gemischen setzt ebensowenig wie ihre Reibung additiv aus den entsprechenden Größen der reinen Bestandteile zusammen, da Wärmeleitung und Reibung der freien Weglänge proportional sind und diese Größe für die eine Molekülart durch die Anwesenheit der anderen beeinflusst ist (§ 11 des I. Kap.).

¹⁾ F. B. Pidduck, Proc. Roy. Soc. **101**, 101, 1922; nach einem Vorschlag von G. H. Bryan, Brit. Assoc. Rep. 83, 1894.

²⁾ S. Chapman und W. Hainsworth, Phil. Mag. **48**, 593, 1924.

Die genauere Rechnung von Enskog ergibt für elastische Kugeln in Analogie zu (76'), wenn keine Diffusionsvorgänge auftreten,

$$\lambda = \frac{\lambda' \left(1 + \beta_I' \frac{c}{c'}\right) + \lambda'' \left(1 + \beta_I \frac{c'}{c}\right) + A_I}{\left(1 + \beta_I \frac{c'}{c}\right) \left(1 + \beta_I' \frac{c}{c'}\right) - \frac{A_I^2}{4 \lambda \lambda'}}$$

mit

$$\beta_I = \left(\frac{d + d'}{2d}\right)^2 \sqrt{\frac{2m'}{m+m'}} \frac{30m^2 + 16mm' + 13m'^2}{8(m+m')^2},$$

$$\beta_I' = \left(\frac{d + d'}{2d'}\right)^2 \sqrt{\frac{2m}{m+m'}} \frac{13m^2 + 16mm' + 30m'^2}{2(m+m')^2},$$

$$A_I = 27 \sqrt{2 \lambda \lambda'} \frac{(d + d')^2}{16 d d'} \frac{(m m')^{5/4}}{(m + m')^{5/2}}.$$

§ 26. Wärmeleitung bei niedrigen Drucken. Schon Warburg¹⁾ hatte geschlossen, daß bei kleinen Drucken in Analogie zur Gleitung ein Temperatursprung an den Wänden stattfinden müßte. Smoluchowski²⁾ hat dann die Erscheinung auch experimentell aufgefunden und theoretisch erklärt; neuerdings hat sich Knudsen³⁾ eingehend mit ihr beschäftigt, nachdem auch andere Forscher reicheres experimentelles Material beigebracht hatten⁴⁾. Formal ist die Behandlung ganz analog wie bei der inneren Reibung. Wir wollen zuerst einatomige Gase voraussetzen.

Bei ganz niedrigen Drucken, bei denen zwischen den Platten keine Zusammenstöße mehr stattfinden, gilt jetzt die früher zu unrecht abgeleitete Formel für die Zahl der einerseits von oben nach unten, andererseits von unten nach oben fliegenden Moleküle

$$N_L \frac{c_+ w_+}{6} = N_L \frac{c_- w_-}{6} \dots \dots \dots (98')$$

wo die $N_L c$ die Zahlen dieser Moleküle in 1 cm³ sind. Unter der Annahme des vollständigen Wärmeaustausches der Moleküle mit der getroffenen Platte trägt jedes von oben kommende Molekül die Energie

$$\frac{1}{N_L} C_v T_2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{N_L} \int_0^{T_2} C_v dt,$$

und eine entsprechende Formel gilt für die von unten kommenden, so daß der Wärmestrom pro Quadratcentimeter gegeben ist durch

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{c w}{6} C_v (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (102)$$

1) A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **156**, 177, 1875.
 2) M. v. Smoluchowski, Wied. Ann. **64**, 101, 1898; Wien. Ber. **107**, 304, 1898; **108**, 5, 1899; siehe auch Ann. d. Phys. **35**, 983, 1911.
 3) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 593, 1911.
 4) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. **2**, 102, 1900; F. Soddy und A. J. Berry, Proc. Roy. Soc. **83**, 254, 1910; **84**, 576, 1911.

Die genauere Rechnung nach § 3 ergibt bei Einsetzen von w

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = c C \sqrt{\frac{R}{2 \pi M}} \sqrt{\frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2}} (T_2 - T_1) \dots \dots (102')$$

Im allgemeinen Falle haben wir wieder an den Platten einen Temperatursprung. Unter der Annahme, daß von den auf eine Platte treffenden Molekülen der Bruchteil f' die Temperatur der Platte annimmt (absorbiert und reemittiert wird), der Bruchteil $1 - f'$ mit unveränderter Energie reflektiert wird, wird an die Flächeneinheit der Platte von dem Bruchteil f' die Energie übertragen:

$$f' \frac{c w}{6} \Delta U' \dots \dots \dots (103)$$

wo $\Delta U' = C_v \Delta T'$ die Differenz zwischen der Energie ist, die im Abstand Δ von der Platte herrscht, und der Energie, die der Plattentemperatur entspricht.

Auf diese Formel hat M. Knudsen ¹⁾ die Konstruktion eines Hitzdrahtmanometers für tiefe Drücke gegründet, in welchem die von einem Draht abgeleitete Wärme durch die elektrisch zugeführte Energie gemessen wird. Bei ganz niedrigen Temperaturen ist diese Methode fast allein brauchbar ²⁾.

Die übertragene Energie muß gleich dem Wärmestrom im Innern sein, also nach (100)

$$f' \frac{c w}{6} C_v \Delta T' = \frac{c w}{3} \Delta C_v \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \dots \dots \dots (104)$$

Da $\frac{\partial T}{\partial z}$ wieder dadurch gegeben ist, daß die Temperaturdifferenz

$$(T_2 - \Delta T') - (T_1 + \Delta T') = T_2 - T_1 - 2 \Delta T'$$

auf die Strecke $d - 2 \Delta$ verteilt ist, ergibt sich

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_2 - T_1}{d + 2 \frac{2 - f'}{f'} \Delta} \dots \dots \dots (105)$$

und die Wärmeleitung zu

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda \frac{T_2 - T_1}{d + 2 \frac{2 - f'}{f'} \Delta} \dots \dots \dots (106)$$

Der Temperatursprung des Gases an der unteren Platte ist also

$$\Delta T'' = \frac{1}{2} [\Delta T' + (1 - f') \Delta T' + f' \cdot 0] = \frac{2 - f'}{2} \Delta T' \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \dots \dots \dots (107)$$

$$= \frac{2 - f'}{f'} \Delta \frac{\partial T}{\partial z}$$

Den Faktor, der mit $\frac{\partial T}{\partial z}$ multipliziert den Temperatursprung $\Delta T''$ ergibt,

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. **35**, 389, 1911.

²⁾ H. Kamerlingh Onnes, Leid. Comm. Nr. 159, 1922.

³⁾ Die Verminderung der Wärmeleitung durch den Temperatursprung ist die Ursache für die gute Wärmeisolation poröser Körper, die große praktische Bedeutung hat (Füllung der Zwischenräume von Wänden), weil in ihnen infolge der Unterteilung der Luftschichten d nicht groß ist gegen Δ . M. v. Smoluchowski, Bull. Ac. Krak. S. 129, 1910.

nennt man den Temperatursprungkoeffizienten. Er ist hier $\frac{2-f'}{f'} A$, genauere Rechnung läßt dieses Resultat ungeändert. Für den Fall zweier Platten ist mit der obigen Maxwell'schen Annahme der Ansatz identisch, daß alle wegfliegenden Moleküle an der Platte die mittlere Temperatur

$$T - T_1 = (1 - f') (T_0 - T_1)$$

haben, wenn T_0 ihre Auftrefftemperatur ist. Dagegen ergibt sich ein Unterschied im Falle der Wärmeleitung zwischen konzentrischen Zylindern, worauf Smoluchowski ¹⁾ hingewiesen hat. Die Versuche scheinen gegen diese Annahme einer für alle reflektierten Moleküle gleichen Temperatur zu sprechen.

Baule hat seine Rechnungen, die wir beim Gleitungskoeffizienten besprochen (§ 20), auch auf den Temperatursprungkoeffizienten ausgedehnt. Der Bruchteil der in der ersten Molekülschicht des festen Körpers reflektierten Gasmoleküle $1 - f$, ist natürlich hier der gleiche wie dort, dagegen ist der Bruchteil α' , den sie von ihrer Temperaturdifferenz behalten, ein anderer als der Bruchteil α , den sie dort von der fortschreitenden Geschwindigkeit behielten. Baule findet für einatomige Moleküle

$$\alpha' = \frac{m^2 + m^{*2}}{(m + m^*)^2}.$$

Die Größe α' wird für kleine Masse m des Gasmoleküls 1, so daß die Größe

$$f + (1 - f) (1 - \alpha') = 1 - \alpha' (1 - f),$$

die in den Formeln (103 bis 107) an Stelle von f' tritt, in diesem Falle f wird. Das bedeutet, daß etwa für Wasserstoff der Wärmeaustausch an der Wand weniger vollkommen ist als der Austausch von Geschwindigkeit, während für $m = m^*$ beide Größen α und $\alpha' = 1/2$ sind.

§ 27. Thermische Effusion. Angeregt durch theoretische Überlegungen von C. Neumann ²⁾ fand Feddersen ³⁾, daß man eine Druckdifferenz erhält, wenn man zwei Gefäße durch eine Röhre verbindet, in der ein poröser Pfropfen sitzt, und das eine Ende des Pfropfens erwärmt, und zwar findet man den höheren Druck am warmen Ende. Violle ⁴⁾ erhob gegen die Versuche den Einwand, daß sie durch Wasserdampf gefälscht seien.

Reynolds ⁵⁾ hat unabhängig von Feddersen die Erscheinung entdeckt, experimentell genau untersucht und auch gastheoretisch erklärt. Auch Maxwell ⁶⁾ hat sich mit ihr befaßt, und seine allgemeine Formel der Strömung durch eine Röhre enthält auch ein von Temperaturdifferenzen herrührendes Glied.

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **35**, 983, 1911. Ebenda findet sich, wie bei Knudsen, eine Diskussion der Wärmeleitung in verschiedenen Gefäßformen.

²⁾ C. Neumann, Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. **24**, 49, 1872.

³⁾ W. Feddersen, Pogg. Ann. **148**, 308, 1873.

⁴⁾ T. Violle, Journ. de Phys. **4**, 97, 1875.

⁵⁾ O. Reynolds, l. c.

⁶⁾ Cl. Maxwell, l. c.

Ganz einfach ist die Theorie für eine Röhre, deren Durchmesser klein ist gegen die freie Weglänge. Dann gilt die allgemeine Formel (84), und für den stationären Fall, wo keine Strömung herrscht, ist die linke Seite Null, also

$$\frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \dots \dots \dots (108)$$

Hier haben wir wirklich die Verhältnisse, die die primitive Rechnung allgemein auch für weite Gefäße liefern würde (§ 25). Aus unserer Gleichung ist alles auf die Form der Verbindungskanäle bezügliche herausgefallen, sie müssen nur klein sein gegen die freie Weglänge. In neuerer Zeit hat Knudsen ¹⁾ die Experimente wieder aufgenommen und gute Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. In zwei Gefäßen, die durch eine genügend dünne Röhre oder eine poröse Platte verbunden sind, wird sich daher bei einseitigem Erhitzen auf der heißeren Seite erhöhter Druck einstellen, für die Art der Einstellung sind je nach den sekundären Umständen zwei Fälle möglich. Erhitzt man das eine Gefäß ganz bis zur Mündung der Kapillaren, so tritt Gas aus, die Dichte im Gefäß wird kleiner, weil der Druck weniger steigt als die Temperatur

$$c_2 = \frac{p_2}{RT_2} = c_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \dots \dots \dots (109)$$

Erhitzt man dagegen die Mündung auf der Seite des Gefäßes 2 allein, so tritt in dieses Gas ein, weil sich dann im ganzen Gefäß 2 ohne Erhöhung der allgemeinen Temperatur der gleiche Druck p_2 wie an der erhitzten Mündung einstellen muß.

In Röhren, deren Durchmesser groß gegen die freie Weglänge ist, können wir für den Fall, daß kein Druckgefälle auftritt, mit einfachen Rechnungen die durchtretende Molmenge bestimmen, wie Maxwell gezeigt hat.

Durch einen Querschnitt $\pi \frac{d^2}{4}$ treten von links her

$$\frac{\pi d^2}{4} N_L \frac{c_1 w_1}{4} = \frac{\pi d^2}{4} \frac{N_L}{4} \left(c w - A \frac{\partial c w}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (110)$$

Moleküle, die aus der Entfernung A kommen, von rechts her entsprechend

$$\frac{\pi d^2}{4} \frac{N_L}{4} \left(c w + A \frac{\partial c w}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (110')$$

Der Überschußstrom von rechts nach links beträgt daher

$$\frac{\pi d^2}{4} \frac{N_L}{4} \cdot 2 A \frac{\partial c w}{\partial x} \dots \dots \dots (111)$$

Da kein Druckgefälle herrschen soll, also der Druck überall gleich ist, ist überall $c w^2$ konstant, also

$$c w = \frac{1}{w} c w^2 = \frac{1}{w} \frac{3}{M} p.$$

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. 31, 205, 633, 1910.
Müller-Pouillet III. 11. Aufl.

Der von rechts nach links gehende Strom von Molekülen beträgt daher

$$\begin{aligned} \frac{\pi d^2}{4} \frac{A}{2} \frac{3}{m} p \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{w} &= - \frac{\pi d^2}{4} \frac{A}{2} \frac{3}{m} \frac{p}{w^2} \frac{\partial w}{\partial x} = - \frac{\pi d^2}{4} \frac{A}{4} \frac{3}{m} \frac{p}{w} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ &= - \frac{\pi d^2}{4} \frac{A}{4} N_L \frac{c w^2}{w} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} = - \frac{\pi d^2}{4} \frac{3}{4 m} \frac{M c w A}{3} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ &= - \frac{\pi d^2}{4} \frac{3}{4 m} \eta \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x}, \end{aligned}$$

oder in Mol gerechnet

$$- \frac{\pi d^2}{4} \frac{3}{4 M} \eta \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \dots \dots \dots (112)$$

Das Temperaturgefälle erzeugt demnach eine Strömung, die ihm entgegengesetzt gerichtet ist.

Addiert man dies auf der rechten Seite der Strömungsgleichung (88), so erhält man die Strömung im allgemeinen Falle (Druck und Temperatur veränderlich). Dann kann man unmittelbar das Druckgefälle im stationären Falle hinschreiben, indem man die linke Seite Null setzt (Temperaturgefälle ohne Strömung). Man erhält so

$$\text{für } d > A \quad \frac{d p}{d T} = \frac{6 \eta^2 R}{M p} \frac{1}{\frac{d^2}{4} + 4 \frac{\eta_a}{\eta} \frac{d}{2}} \dots \dots \dots (113)$$

Knudsen leitet eine etwas kompliziertere Formel ab, in welcher vor dem Gleitungskoeffizienten statt 4 der Faktor 6,1, vor der ganzen Formel ein etwas kleinerer Zahlenkoeffizient¹⁾ steht und weiter die Änderung des Reibungskoeffizienten η mit der Temperatur nach Sutherland (§ 13, 18) berücksichtigt ist.

Wenn die durch das Druckgefälle erzeugte Gasströmung die durch das Temperaturgefälle erzeugte im Mittel kompensieren soll, so kann das nicht an jeder einzelnen Stelle des Rohrquerschnitts der Fall sein, denn bei der Poiseuilleschen Strömung ist die Geschwindigkeit in der Rohrmitte wesentlich größer als an der Wand. Es überwiegt daher in der Mitte die Wirkung des Druckgefälles, an der Wand die des Temperaturgefälles, wenn keine Strömung im ganzen stattfinden soll, d. h. an der Wand geht die Strömung in der Richtung zur höheren Temperatur, in der Mitte zur niederen.

Für hohe Drucke kann man die Gleichung (113) integrieren und schreiben (unter Vernachlässigung von $\frac{\eta_a}{\eta}$)

$$p_2^2 - p_1^2 = \frac{6 \eta_0^2 R}{d^2 T_0} \frac{R}{M} (T_2^2 - T_1^2) \dots \dots \dots (113')$$

Knudsen¹⁾ hat auch diese Formel (mit Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von A) geprüft und mit dem Faktor 7,4 statt 6 gut bestätigt gefunden. Bei zehn Röhren von je 5 cm Länge und 0,374 mm

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **33**, 1435, 1910.

Weite, die durch weite Röhren hintereinander geschaltet waren und bei denen jeweils das linke Ende elektrisch auf etwa 380° C geheizt wurde, während das rechte etwa 50° C hatte (bei dieser Schaltung addieren sich die einzelnen Druckdifferenzen wie die Spannungsdifferenzen hintereinander geschalteter galvanischer Elemente), ergab sich bei Wasserstoff von Atmosphärendruck eine Gesamtdruckdifferenz von 0,039 mm Hg (ber. 0,034), bei einem mittleren Druck von 6,69 mm Hg eine Druckdifferenz von 1,93 mm (ber. 2,04).

Wenn man die Enden der Kapillare durch ein weites Glasrohr verbindet, kann man durch die Erhitzung des einen kapillaren Endes einen ständigen Strom erhalten.

Auch einen inversen Effekt gibt es. Dufour¹⁾ hat gefunden, daß bei Diffusion durch eine poröse Platte (etwa von Wasserstoff in ein Luft enthaltendes Gefäß) auf der Eintrittsseite Temperaturerhöhung stattfindet.

Knudsen²⁾ hat auch diese Versuche wieder aufgenommen. Beim Durchströmen von Luft durch ein Glasrohr, in das ein Glaswollpfropfen als poröser Körper gestopft ist, findet an der Eintrittsseite eine Temperaturerhöhung statt, die bei H₂ und einem Anfangsdruck von 2,6 mm und einer Druckdifferenz von 2,54 mm etwa 0,06°, bei einem Anfangsdruck von 171 mm und einer Druckdifferenz von 11 mm Hg etwa 0,62° beträgt. Nach dem Austritt hat das Gas die Anfangstemperatur, so daß Knudsen darauf schließt, daß kein Joule-Thomson-Effekt beteiligt ist. Im Gegensatz dazu hatte Dufour in dem Raume, in den Wasserstoff austrat, eine Temperaturerniedrigung gefunden.

Die Theorie dieser letzt beschriebenen Erscheinung ist nicht durchgeführt.

§ 28. Radiometerkräfte bei nicht zu niedrigen Drucken. Fresnel³⁾ hat als erster bemerkt, daß ein in verdünnten Gasen aufgehängter Körper bei Bestrahlung zurückweicht.

Crookes⁴⁾ hat diese Erscheinung dann näher untersucht und das Radiometer konstruiert, das als physikalisches Spielzeug häufig zu sehen ist und auch in der durch Nichols⁵⁾ verfeinerten Form zur Messung von Strahlungsenergie dienen kann. In einer evakuierten Glaskugel ist leicht drehbar ein Flügelrädchen mit Glimmerflügeln angebracht, deren eine Seite geschwärzt ist. Fällt Strahlung auf dieselben, so kommen sie in Drehung. Schon Crookes hat als Erklärung dafür gefunden, daß sich die geschwärzte Seite infolge der erhöhten Strahlungsabsorption stärker erwärmt und daher dort die Moleküle einen stärkeren Druck ausüben. Die quantitative Untersuchung der Erscheinung hat ihm gezeigt, daß die Kraft proportional der Strahlungs-

¹⁾ L. Dufour, Arch. de sc. phys. et nat. Genf 45, 9, 1872; Pogg. Ann. 148, 490, 1873.

²⁾ M. Knudsen, Kongress Solvay 1911, Deutsche Ausgabe als Abh. d. D. Bunsen-Ges. 3, 116. Halle 1913.

³⁾ A. Fresnel, Ann. d. chim. et phys. 29, 57, 107, 1825.

⁴⁾ W. Crookes, Phil. Trans. 164, 501, 1874; 166, 340, 1876; 170, 132, 1880.

⁵⁾ E. F. Nichols, Wied. Ann. 60, 401, 1897; E. Pringsheim, ebenda 18, 32, 1883; s. auch W. Donle, ebenda 68, 306, 1899.

intensität ist und vom Gasdruck abhängt. Schuster¹⁾ fand, daß die Hülle des Gases den entgegengesetzten Impuls wie die Flügel erhält, so daß auf den Schwerpunkt des Ganzen keine Kraft wirkt, es sich also nicht um Strahlungsdruck handeln kann. Auch O. Reynolds²⁾ hat schon früh Messungen angestellt und hervorgehoben, daß es ein Optimum des Druckes gibt, für das das Verhältnis Flügelgröße zu freier Weglänge maßgebend ist.

Die Frage hat erneutes Interesse durch die Beobachtung von Ehrenhaft³⁾ gewonnen, daß kleine Teilchen (Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-4} cm), die im Gas schweben, bei intensiver Beleuchtung sich bewegen, sei es in der Richtung der Lichtstrahlung (positive Photophorese, bei Au, Ag, Hg), sei es in entgegengesetzter (negative Photophorese, bei S, Se, J, Bi).

Da eine direkte Lichtwirkung (Lichtdruck) stets nur positive Photophorese zur Folge haben kann⁴⁾, mußte für den Effekt das Gas verantwortlich gemacht werden, obgleich sich in dem Druckbereich von 760 bis 55 mm Hg Unabhängigkeit vom Gasdruck⁵⁾ und für Ar, N₂, H₂ auch Unabhängigkeit von der Natur der Gase ergab.

Gerlach und Westphal⁶⁾ haben genauere Messungen angestellt, indem sie Licht auf einfach geformte Flügel aus dünnen Metallfolien fallen ließen. Es ergab sich folgende Abhängigkeit der Kraft vom Gasdruck. Bei Drucken von 0,0002 mm ist sie sehr klein, dann steigt sie zu einem Maximum bei etwa 0,02 mm an und ist bei 2 mm auf $1/100$ ihres Maximalwertes gesunken. Die Lage des Maximums hängt nicht von den Gefäßdimensionen (~ 4 cm Durchmesser) und nur wenig von der Natur und Größe der Flügel ab. Bei Luft, Stickstoff und Argon hat die Kraft bei demselben Gasdruck ihren größten Wert, für Kohlensäure verschiebt sich das Maximum nach kleineren Drucken. (Nach Reynolds Resultaten sollte der Druck, bei dem der Effekt am größten ist, in der Reihenfolge Ar, N₂, CO₂ abnehmen.) Was die Theorie betrifft, so ist sie noch nicht ganz zweifelsfrei entwickelt; gerade hier haben wir wieder einen Fall, wo die einfache von uns benutzte Art der Überlegung durchaus irreführend ist. Maxwell hat selbst das Problem quantitativ angegriffen, und zwar indem er die in § 16 angedeutete Methode der Bestimmung der Verteilungsfunktion auf Moleküle anwandte, die sich mit einer Kraft $1/r^6$ abstoßen, in welchem Falle die Rechnung hier wie bei anderen Problemen besonders einfach wird⁷⁾. Bei der Entwicklung der Verteilungsfunktion

$$f = f_0(1 + \alpha \xi + \dots)$$

1) A. Schuster, Phil. Trans. **166**, 715, 1880.

2) O. Reynolds, ebenda **727**, 1880.

3) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 81, 1918; J. Parankiewicz, ebenda **57**, 489, 1918.

4) P. Epstein, Mitt. Phys. Ges. Zürich **19**, 30, 1919.

5) Am selben Teilchen ist die Druckvariation nur im Verhältnis 2:1 erfolgt.

6) W. Gerlach und W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919; W. Westphal, Zeitschr. f. Phys. **1**, 92, 431, 1920; **4**, 221, 1920; W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **2**, 207, 1920.

7) Cl. Maxwell, Phil. Trans. **170**, 231, 1880; Scient. Papers **2**, 681. Cambridge 1890.

geht er bis zu Gliedern dritter Ordnung in den Geschwindigkeiten. Es ergibt sich, daß Normaldrucke auftreten, die von den zweiten Differentialquotienten der Temperatur nach dem Orte abhängen und wohl eine Radiometerbewegung erklären würden. Aber sie werden, wenn man das Gas in Ruhe annimmt, gerade durch Tangentialkräfte parallel der Oberfläche kompensiert, so daß auf den Körper als ganzes keine Kraft wirkt. Daß doch Radiometerkräfte auftreten, erklärt Maxwell qualitativ damit, daß an den Oberflächen fester Körper bei Anwesenheit von Tangentialkräften das Gas nicht in Ruhe ist (haftet), sondern eine endliche Gleitungsgeschwindigkeit hat, so daß die Tangentialkräfte vermindert werden und die Kompensation nicht mehr statthat. Für diese Erklärung spricht, daß bei tiefen Drucken, wo die Gleitung abnorm hoch ist und sich streng berücksichtigen läßt, die Rechnung richtige Resultate liefert (absolutes Manometer, siehe den folgenden Paragraphen).

Reynolds¹⁾ hat beinahe gleichzeitig mit Maxwell die Theorie der Radiometerkräfte zu geben versucht. Der bemerkenswerte Gedanke, den er ausspricht, besteht darin, daß es sich bei der thermischen Transpiration und den Radiometerkräften um dasselbe Phänomen handelt. Ist der feste Körper (Röhre) unbeweglich, so wird durch das Temperaturgefälle nur das Gas bewegt. Im Falle des Radiometers wird auch der Körper mit bewegt. Er betont zuerst, daß für unendlich große Platten ein Temperaturunterschied keine resultierenden Kräfte ergäbe, sondern daß es sich um eine Randwirkung handle, bei der die Divergenz der Wärmeströmungslinien maßgebend ist, also wie bei Maxwell der zweite Differentialquotient. Er hat aber in seinen Formeln von vornherein die Gleitung berücksichtigt, indem er für die Nähe des festen Körpers und im Innern verschiedene „Länge der Transportstrecken“ annimmt und kommt so zu einer von Null verschiedenen Gesamtkraft. Doch sind seine Formeln nicht gemäß der jetzt üblichen Auffassung der Gleitung ausgewertet, und eine strenge Prüfung, ob die Schlüsse konsequent sind, ist nicht erfolgt. Der Einfluß des Druckes und das S. 100 erwähnte Maximum folgen aus seinen Formeln in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

G. Hettner²⁾ hat Überlegungen angestellt, die denen von Reynolds insofern ähneln, als sie auf dem engen Zusammenhang zwischen der Bewegung des Gases längs eines Temperaturgefälles an einem ruhenden festen Körper und dem Radiometereffekt beruhen. Allerdings sind die von ihm betrachteten Kräfte dem ersten Differentialquotienten der Temperatur proportional und entsprechen den Strömungen eines Gases an einer Wand dem Temperaturgefälle entgegen, die wir auf S. 98 besprochen haben. Hettner meint, daß diese Strömungen wirklich eintreten, und erklärt dann die Radiometerbewegung als durch sie bedingt. Daß sich in Radiometern häufig Spitzen oder Kanten (bei gekrümmten Flügeln) auf das Licht zu bewegen, begründet

¹⁾ O. Reynolds, Phil. Trans. 170, 727, 1880; Phil. Mag. 11, 335, 1881; Scient. Papers 1, 257, 384. Cambridge 1900.

²⁾ G. Hettner, Zeitschr. f. Phys. 27, 12, 1924; siehe auch A. Einstein, ebenda 27, 1, 1924.

er damit, daß diese Teile meist infolge besserer Wärmeableitung kälter sind, die Gasströmung daher von ihnen weg zum Innern des Radiometerflügels hin gerichtet ist, und die Reaktion dieser Strömung daher die Kante zum Lichte hin bewegt.

Er rechnet so, daß er durch Reihenentwicklung nach der Maxwellschen Methode die Teilungsfunktion bestimmt.

Rubinowicz¹⁾ hat die Rechnung nur für den Fall durchgeführt, daß die Kugel klein gegen die freie Weglänge ist, was eigentlich den Verhältnissen bei niedrigem Druck entspricht. Es ist dann so zu rechnen, als ob die Moleküle, die auf die Kugel treffen, dieselbe Geschwindigkeitsverteilung hätten, wie wenn die Kugel nicht da wäre. Denn die überwiegende Zahl der Moleküle kommt von Orten, wo keine Störung herrscht. An der von der Kugel um λ entfernten Stelle, wo sie ihren letzten Zusammenstoß mit anderen Molekülen vor dem Auftreffen auf die Kugel erleiden, ist nämlich nur ein verschwindender Bruchteil von Molekülen vorhanden, der von der Kugel kommt und daher durch sie beeinflusst ist (§ 24 a). Im Abstand λ von der Kugel herrscht daher annähernd der Zustand, der ohne Anwesenheit der Kugel herrschen würde (Temperatur T_0 , Dichte c_0), und eine Stelle von der Temperatur T erleidet daher einen Druck

$$c_0 \frac{R T_0}{2} \left(\sqrt{\frac{T}{T_0}} - 1 \right) \quad [\text{siehe § 29, Gl. (115)}],$$

während eine größere Kugel die Temperatur ihrer Umgebung beeinflussen würde.

E. Einstein²⁾ hat die Geschwindigkeitsverteilung in einem Gas mit Temperaturgefälle nach einer Methode abgeleitet, die wir erst später besprechen werden; diese hat den Vorteil, eine geschlossene Formel zu liefern. Es ergibt sich bei einem Temperaturgefälle in der x -Richtung

$$f = f_0 e^{-\alpha \xi + \beta \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

mit

$$\alpha = -\frac{\lambda}{R^2 T^2} M, \quad \beta = -\frac{1}{5} \frac{M}{R T} \alpha.$$

Dann findet man im Gegensatz zu Maxwell tatsächlich Kräfte, aber diese sind proportional dem Quadrat des Temperaturgefälles. Nach den oben angeführten Versuchen von Crookes und Donle scheint die Erfahrung aber Proportionalität zur ersten Potenz der Lichtintensität zu geben, und man wird wohl vermuten dürfen, daß dies auch Proportionalität zum Temperaturgefälle bedeutet, so daß die errechneten Kräfte vielleicht doch nicht für die Erklärung der Radiometerwirkung genügen. Das negative Resultat Maxwells erklärt Einstein damit, daß er seine Entwicklung nicht bis zu genügend hohen Gliedern getrieben hat (die von ihm untersuchten mit $\frac{\partial T}{\partial x}$ proportionalen Glieder verschwinden ja tatsächlich), doch scheint es dem Bearbeiter nicht sicher, ob überhaupt die beiden Methoden identische Resultate liefern, falls kein Gleichgewicht herrscht.

Eigens zur Prüfung der Theorie angestellten Versuche Gerlachs³⁾ haben die Proportionalität mit der Strahlung bestätigt.

Um das Bisherige zusammenzufassen, ergibt sich also ohne Berücksichtigung der Gleitung eine Radiometerkraft proportional dem Quadrat des Temperaturgefälles, die jedenfalls vorhanden ist, aber da sie den experimentellen Ergebnissen widerspricht, offenbar so klein ist, daß sie neben dem eigentlichen Hauptanteil verschwindet. Dieser letztere tritt nur auf, wenn auf die Gleitung Rücksicht genommen wird, ist nicht durchgerechnet und in erster Näherung jedenfalls der ersten Potenz der Temperaturdifferenzen proportional.

Laski und Zerner⁴⁾ haben zur Ableitung der Photophorese eine Theorie der Radiometerwirkung auf Kugeln zu geben versucht. Ihre Ableitung betrachtet

¹⁾ A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **62**, 691, 1920.

²⁾ E. Einstein, Ann. d. Phys. **69**, 241, 1922.

³⁾ W. Gerlach und H. Albach, Zeitschr. f. Phys. **14**, 285, 1923; W. Gerlach und A. Golsen, ebenda **15**, 1, 1923; W. Gerlach und E. Madelung, ebenda **21**, 254, 1924.

⁴⁾ G. Laski und F. Zerner, Zeitschr. f. Phys. **3**, 224, 1920.

im wesentlichen den Transport von Impuls, der mit dem Transport von Wärmeenergie bei der Leitung verbunden ist und schließt sich der einfachen, auch hier sonst benutzten Art der Überlegung an. (Es handelt sich dabei also im wesentlichen um die Normaldrucke allein, abgesehen davon, daß hier der Temperaturgradient selbst statt seines Differentialquotienten auftritt.) Das Resultat ist

$$\frac{\text{Impulsstrom}}{\text{Wärmestrom}} = \frac{9}{2 C_v} \sqrt{\frac{M}{2 R T}} \times \text{numerischer Faktor.}$$

Die Einwände gegen die Ableitung sind nach dem Vorhergehenden klar und auch von den Autoren nicht unberücksichtigt.

§ 29. Sehr niedrige Drucke, absolutes Manometer. Im Falle sehr niedriger Drucke werden die Verhältnisse wieder besonders einfach, wie Knudsen ¹⁾ gezeigt hat. In einem Gefäß, dessen Wände die Temperatur T_1 haben, mögen sich zwei parallele ebene Platten gegenüberstehen, die eine ebenfalls von der Temperatur T_1 , die andere von der Temperatur T_2 . Wenn die freie Weglänge groß ist gegenüber allen auftretenden Abständen (Platte-Wand und Platten voneinander), so kommen nur Zusammenstöße der Moleküle mit festen Wänden in Betracht und die Geschwindigkeit jedes Moleküls ist durch die Wand bestimmt, von der es herkommt. Da der Zustand stationär sein soll, so müssen überall in entgegengesetzter Richtung gleich viel Moleküle passieren, d. h. die Zahl der Stöße, die pro Sekunde auf die Flächeneinheit erfolgen, muß überall die gleiche sein. Bezeichne $N_L c$ die Dichte der Moleküle im ungestörten Gas, also z. B. zwischen der Platte von der Temperatur T_1 und der gleich temperierten äußeren Wand. Die Zahl der Stöße auf die Platte von außen her, d. h. von der Seite der Gefäßwand her, ist $\frac{N_L c w_1}{6}$, der Druck gleich dem Gasdruck $p = \frac{M c w_1^2}{3}$. Bezeichne $N_L c_1$ in dem Teil zwischen den Platten die Dichte der Moleküle, die von der Platte 1 zur Platte 2 mit der Geschwindigkeit w_1 fliegen, $N_L c_2$ die Zahl derer, die von 2 nach 1 mit der Geschwindigkeit w_2 fliegen, so daß die Gesamtdichte zwischen den Platten $N_L (c_1 + c_2)$ ist, so gilt wegen der Gleichheit der Stoßzahl

$$\frac{c_1 w_1}{3} = \frac{c_2 w_2}{3} = \frac{c w_1}{6} \dots \dots \dots (114)$$

Der Druck, den die Platte 1 auf der der Platte 2 zugekehrten Seite erfährt, ist

$$\begin{aligned} \frac{c_1 M w_1^2}{3} + \frac{c_2 M w_2^2}{3} &= \frac{c_1 M w_1}{3} (w_1 + w_2) = \frac{c M w_1}{6} (w_1 + w_2) \\ &= \frac{c M w_1^2}{6} \left(1 + \frac{w_2}{w_1}\right) = \frac{p}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\right). \end{aligned}$$

Der Drucküberschuß, der auf die Platte 1 wirkt und sie von der Platte 2 zu entfernen sucht, ist daher ²⁾

$$P = \frac{p}{2} \left(\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} + 1\right) - p = \frac{p}{2} \left(\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} - 1\right) \dots \dots \dots (115)$$

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910; **34**, 823, 1911; M. v. Smoluchowski, ebenda **34**, 182, 1911; **35**, 983, 1911.

²⁾ Diese Formel findet sich schon bei Reynolds.

Macht man die Platte 1 beweglich, so kann man P und damit den gesuchten Gasdruck p messen, unabhängig davon, aus welchen Gasen sich der Gefäßinhalt zusammensetzt; auch Dämpfe, wie Quecksilber- oder Fettdämpfe, werden mitgemessen, im Gegensatz zum Manometer von McLeod. Man kann die Kraft P durch Steigerung der Temperaturdifferenz steigern (absolutes Manometer von Knudsen, zu unterscheiden von dem § 26 erwähnten Hitzdrahtmanometer). Die Platte 2 erfährt keine einseitige Kraft, die Reaktionskraft wird vom Gefäß aufgenommen.

Wir haben bisher angenommen, daß die Moleküle beim Anprall gegen eine Platte sofort deren Temperatur annehmen. Wir wollen jetzt zeigen, daß (115) von dieser Annahme unabhängig ist.

Die Maxwellsche Annahme einer Reflexion des Bruchteils $(1 - f)$ der Moleküle ohne Energieänderung und der Emission des Bruchteils f mit der Temperatur der Platte ergibt folgende Gleichungen: Es gibt sowohl unter den nach unten fahrenden wie unter den nach oben fahrenden Molekülen solche mit der Temperatur der oberen Platte 2 wie solche mit der Temperatur der unteren 1. Die Gesamtzahl der in einer Sekunde durch einen Querschnitt nach unten fliegenden muß gleich sein der Gesamtzahl der in umgekehrter Richtung passierenden. Das gibt

$$c_2^\downarrow w_2 + c_1^\uparrow w_1 = c_2^\uparrow w_2 + c_1^\downarrow w_1 \dots \dots \dots (114')$$

Die $N_L c_2^\uparrow w_2$ Moleküle, die pro Sekunde 1 cm^2 der unteren Platte mit der zur anderen gehörenden Geschwindigkeit w_2 verlassen, sind der Bruchteil $(1 - f)$ von den mit dieser Geschwindigkeit ankommenden Molekülen $N_L c_2^\downarrow w_2$, der reflektiert wird, denn die Moleküle $N_L c_1^\downarrow w_1$, die ohnedies die zur Platte 1 gehörige Geschwindigkeit w_1 haben, ändern sie natürlich beim Zurückprallen von dieser Platte nicht. Also gilt

$$c_2^\uparrow w_2 = (1 - f) c_2^\downarrow w_2 \dots \dots \dots (114'')$$

und entsprechend an der oberen Platte:

$$(1 - f) c_1^\uparrow w_1 = c_1^\downarrow w_1 \dots \dots \dots (114''')$$

Einsetzen in (114') ergibt

$$c_2^\uparrow w_2 = c_1^\downarrow w_1 \quad \text{und} \quad c_2^\downarrow w_2 = c_1^\uparrow w_1 \dots \dots \dots (114''''')$$

Ferner gilt für die Gesamtstoßzahl auf die Platte 1 wie früher

$$c_1^\downarrow w_1 + c_2^\downarrow w_2 = \frac{c w_1}{6}.$$

Der Gesamtdrucküberschuß auf die Platte 1 hat nach Einsetzen aller Größen denselben Wert wie früher,

$$M \left(c_2^\downarrow w_2^2 + c_1^\downarrow w_1^2 + c_2^\uparrow w_2^2 + c_1^\uparrow w_1^2 - \frac{2 c w_1^2}{6} \right) = \frac{p}{2} \left(\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} - 1 \right). \quad (115')$$

Dagegen ergibt sich ein komplizierteres Resultat, falls alle Moleküle ihre Energie gleichmäßig, aber nicht vollständig ausgleichen, ebenso, wenn f von der Temperatur abhängt¹⁾.

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **34**, 182, 383, 1911.

Knudsen hat mehrere Formen seines Manometers beschrieben. Eine für Absolutmessung geeignete zeigt Fig. 24 von oben. In einer evakuierbaren Glasglocke, die innen zum Temperatúrausgleich eine geschwärzte Metallröhre *C* trägt, liegt ein Kupferzylinder *A'* vom Durchmesser 1,63 cm, der elektrisch geheizt wird und dessen polierte Grundfläche als heiße Platte dient. Er ist mit Thermometer *T''* versehen und zur scharfen Abgrenzung des Wärmestromes in 0,174 mm Abstand von einem Kupferblock *B* umgeben, der die Temperatur der Umgebung hat (Thermometer *T'''*); *B* wirkt wie der Schutzring eines Kondensators. Gegenüber der Grundfläche des erhitzten Zylinders hängt eine Kupferplatte *A''* mit einem Thermometer *T'''* an einem Platindraht von 0,1 mm Durchmesser. Ihr Abstand von *A'* beträgt 0,12 mm, die wirksame Fläche 2,1 cm², der Abstand von Aufhängedraht und Mittelpunkt der heißen Platte 1,2 cm. Man mißt den Ausschlag der Platte bei bekannter Temperaturdifferenz. Bei einer Temperaturdifferenz von 46° ergibt ein Druck von 0,002 mm Hg Wasserstoff mit Spiegelablesung 4 mm Ausschlag. Bei Drucken über 0,006 mm treten Abweichungen auf. Eine für Relativmessungen geeignete Form des Apparates zeigt Fig. 25 ¹⁾.

Fig. 24.

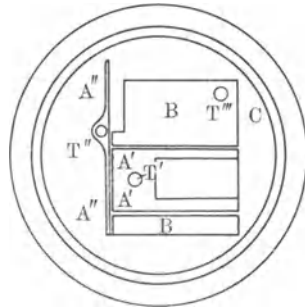
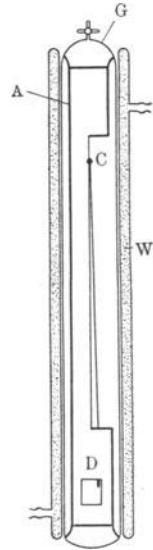


Fig. 25.



Gegenüber der Grundfläche des erhitzten Zylinders hängt eine Kupferplatte *A''* mit einem Thermometer *T'''* an einem Platindraht von 0,1 mm Durchmesser. Ihr Abstand von *A'* beträgt 0,12 mm, die wirksame Fläche 2,1 cm², der Abstand von Aufhängedraht und Mittelpunkt der heißen Platte 1,2 cm. Man mißt den Ausschlag der Platte bei bekannter Temperaturdifferenz. Bei einer Temperaturdifferenz von 46° ergibt ein Druck von 0,002 mm Hg Wasserstoff mit Spiegelablesung 4 mm Ausschlag. Bei Drucken über 0,006 mm treten Abweichungen auf. Eine für Relativmessungen geeignete Form des Apparates zeigt Fig. 25 ¹⁾. Von einer Metallröhre *A* wurde auf einem Stück die Hälfte der Röhrenwand entfernt und vor diesen Ausschnitt ein Aluminiumblatt von etwa 0,5 μ Dicke und 10 cm Länge bei *C* aufgehängt, das als Platte 1 diente. Als erwärmte Platte 2 dient die innen versilberte, äußere Glasröhre *G* die durch einen Mantel *W* für heißes Wasser geheizt wird. Die Metallröhre *A* schützt die eine Seite des Aluminiumblattes vor den Stößen der heißen Moleküle und spielt daher die Rolle der „Gefäßwände“ der allgemeinen Theorie. Der Ausschlag wird durch ein Fenster *D* mittels Mikroskops betrachtet und beträgt bei 50° Temperaturdifferenz $\frac{1}{200}$ mm für $1,5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg. Natürlich darf der Versuch nicht so lange dauern, daß sich auch *A* erwärmt.

§ 30. Diffusion. Den Begründern der kinetischen Gastheorie wurde der Einwand entgegengehalten, daß sich die Gase, wenn ihre Moleküle Geschwindigkeiten von Hunderten von Metern hätten, fast momentan verbreiten müßten, während es doch eine merkbare Zeit dauert, bis man es in einer Zimmerecke merkt, wenn in einer anderen eine Schwefelwasserstoffwasserflasche geöffnet wird. Auf diesen Einwand hat schon Clausius geantwortet, daß die Moleküle des fremden Gases nicht geradlinig aus einer Zimmerecke in die andere fliegen, sondern infolge ihrer Zusammenstöße mit

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. 44, 525, 1914.

den Luftmolekülen des Zimmers einen Zickzackweg beschreiben, um von einem Punkte zum andern zu kommen, der in Wirklichkeit unvergleichlich länger ist als die direkte Entfernung der beiden Punkte, wenn diese Entfernung nur genügend groß ist gegen die freie Weglänge. Würde man hingegen den Raum so weit auspumpen, daß die freie Weglänge groß gegen den Abstand der beiden Punkte wäre, dann würde tatsächlich eine sehr schnelle Ausbreitung erfolgen, nämlich mit der thermischen Molekulargeschwindigkeit.

Dieses langsame Aneinandervorbeiwinden der Moleküle verschiedener Gase nennt man Diffusion. Ihre Theorie hatte lange Zeit widersprechende Darstellungen gefunden. Der einfachste, streng durchrechenbare Fall liegt dann vor, wenn wir uns in einem Gas bestimmte Moleküle irgendwie gekennzeichnet denken (Einstein sagt in seinen Vorlesungen „rot angestrichen“), ohne daß ihre Masse und ihr Durchmesser sich von den anderen unterscheidet, und wir ihre Bewegung verfolgen (Maxwells Diffusion „in sich“). Dieser Fall ist z. B. bei Isotopen beinahe verwirklicht. Es gehen dann durch einen Querschnitt von der hervorgehobenen Gasart (durch Striche gekennzeichnet) von links nach rechts

$$\frac{|\bar{w}|}{6} N_L c'_- \dots \dots \dots (116)$$

Moleküle, wo $N_L c'_-$ die Zahl der hervorgehobenen Moleküle pro Kubikzentimeter im Abstand der freien Weglänge links von dem betrachteten Querschnitt ist, also

$$N_L c'_- = \left(c' - A \frac{\partial c'}{\partial x} \right) N_L.$$

Entsprechend gehen von rechts nach links

$$N_L \frac{|\bar{w}|}{6} \left(c' + A \frac{\partial c'}{\partial x} \right).$$

Also ist der Strom durch die Querschnittseinheit von rechts nach links

$$N_L \frac{|\bar{w}|}{3} A \frac{\partial c'}{\partial x}.$$

Ebensoviel Moleküle der nicht hervorgehobenen Art gehen umgekehrt von links nach rechts, nämlich

$$- \frac{|\bar{w}|}{3} A \frac{\partial c}{\partial x} N_L,$$

da aber infolge des Druckausgleichs die Gesamtdichte überall dieselbe ist,

$$c + c' = konst.,$$

so ist

$$\frac{\partial c}{\partial x} = - \frac{\partial c'}{\partial x}.$$

Die Diffusionskonstante D ist dadurch definiert, daß die durch die Querschnittseinheit pro Zeiteinheit gehende Zahl der Moleküle durch die Formel

$$= D \frac{\partial c}{\partial x} N_L$$

gegeben ist, sie ergibt sich dann zu

$$D = \frac{|\bar{w}|}{3} A = \frac{|\bar{w}|}{3 N_L (c + c') \pi d^2 \sqrt{2}} \dots \dots \dots (117)$$

also

$$D = \frac{\eta}{M (c + c')} \dots \dots \dots (118)$$

wobei bei genauerer Rechnung noch ein Zahlenfaktor hinzukommt. D ist demnach umgekehrt proportional der Konzentration.

Ist nun die hervorgehobene Gasart von der anderen verschieden, so hat man auch w und A mit Strichen zu versehen und erhält für die nach links wandernde Molekülzahl der ersten Art

$$\frac{|\bar{w}'|}{3} A' \frac{\partial c'}{\partial x} N_L \dots \dots \dots (119)$$

für die nach rechts wandernde der zweiten Art

$$- \frac{|\bar{w}|}{3} A \frac{\partial c}{\partial x} \dots \dots \dots (120)$$

wobei für die freien Weglängen nach § 12, Formel (55), gilt

$$A' = \frac{1}{\pi N_L \left[d'^2 \sqrt{2} c' + \left(\frac{d+d'}{2} \right)^2 c' \sqrt{\frac{m+m'}{m'}} \right]}$$

$$A = \frac{1}{\pi N_L \left[d^2 \sqrt{2} c + \left(\frac{d+d'}{2} \right)^2 c' \sqrt{\frac{m+m'}{m}} \right]}$$

Die beiden Strömungen sind also im allgemeinen verschieden stark, so daß eine einseitige Strömung von rechts nach links resultieren würde von der Stärke

$$N_L \left(\frac{|\bar{w}'| A'}{3} - \frac{|\bar{w}| A}{3} \right) \frac{\partial c'}{\partial x} \dots \dots \dots (121)$$

(worin gesetzt ist:

$$\frac{\partial c'}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial x},$$

die in einer geschlossenen Röhre die anfangs vorhandene Gleichheit des Gesamtdruckes bald stören würde. O. E. Meyer¹⁾ nahm daher an, daß zur Aufrechterhaltung dieses gleichen Druckes sich über den berechneten Vorgang eine Strömung des Gases als Ganzes von links nach rechts lagert, die die Strömung nach (121) gerade kompensiert. Da sich an der betrachteten Stelle das Gas zum Bruchteil $\frac{c'}{c+c'}$ aus Molekülen der ersten Art, zum Bruchteil $\frac{c}{c+c'}$ aus solchen der zweiten Art zusammensetzt, bewegen sich hierdurch

$$N_L \left(\frac{|\bar{w}'| A'}{3} - \frac{|\bar{w}| A}{3} \right) \frac{c'}{c+c'} \frac{\partial c'}{\partial x}$$

Moleküle der ersten und

$$N_L \left(\frac{|\bar{w}'| A'}{3} - \frac{|\bar{w}| A}{3} \right) \frac{c}{c+c'} \frac{\partial c'}{\partial x}$$

¹⁾ O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 1. Aufl. Breslau 1877.

Moleküle der zweiten Art von links nach rechts. Im ganzen bewegen sich daher pro Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit von rechts nach links

$$\begin{aligned}
 & N_L \left\{ \frac{|\bar{w}'|A'}{3} \frac{\partial c'}{\partial x} - N_L \left(\frac{|\bar{w}'|A'}{3} - \frac{|\bar{w}|A}{3} \right) \frac{c'}{c+c'} \frac{\partial c'}{\partial x} \right\} \dots (122) \\
 & = N_L \left[\frac{|\bar{w}'|A'}{3} \frac{c}{c+c'} + \frac{|\bar{w}|A}{3} \frac{c'}{c+c'} \right] \frac{\partial c'}{\partial x}
 \end{aligned}$$

Moleküle der ersten Art und von links nach rechts

$$\begin{aligned}
 & \left. \frac{|\bar{w}|A}{3} \frac{\partial c'}{\partial x} + N_L \left(\frac{|\bar{w}'|A'}{3} - \frac{|\bar{w}|A}{3} \right) \frac{c}{c+c'} \frac{\partial c'}{\partial x} \right\} \dots (122') \\
 & = N_L \left[\frac{|\bar{w}'|A'}{3} \frac{c}{c+c'} + \frac{|\bar{w}|A}{3} \frac{c'}{c+c'} \right] \frac{\partial c'}{\partial x}
 \end{aligned}$$

Moleküle der zweiten Art. Die Diffusionskoeffizienten der beiden Arten sind also jetzt gleich geworden, wie es sein muß, wenn kein einseitiger Strom resultieren soll,

$$D' = D = \frac{|\bar{w}'|A'}{3} \frac{c}{c+c'} + \frac{|\bar{w}|A}{3} \frac{c'}{c+c'} \dots (123)$$

aber sie hängen vom Mischungsverhältnis $\frac{c'}{c}$ ab und ändern sich daher in der Diffusionssäule von Ort zu Ort.

Gross¹⁾ glaubte, man könnte bei offenen Röhren die Rückströmung unberücksichtigt lassen; dann bleibt man bei den Formeln (119), (120); man erhält auch eine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, aber weniger stark als nach O. E. Meyer und vom entgegengesetzten Vorzeichen (d. h. wenn bei steigender Konzentration c' nach der einen Formel D zunehmen sollte, nimmt es nach der anderen ab, aber weniger stark). Die experimentelle Seite der Frage war lange ungeklärt, man wußte nur, daß die Abhängigkeit nicht so stark war, wie sie nach (123) sein sollte, aber ob überhaupt eine vorhanden war, war nicht entschieden. Eine Reihe sorgfältiger, unter Leitung Dorns in Halle angestellter Untersuchungen hat gezeigt (bei Gemischen H_2-O_2 , N_2-H_2 , O_2-N_2 ,[†] H_2-CO_2 , $Ar-He$), daß eine geringfügige Abhängigkeit vorhanden ist, deren Richtung von der O. E. Meyerschen Formel richtig bestimmt, wenn auch weitaus zu groß angegeben wird (z. B. für gleiche Mengen $Ar-He$ D gefunden 0,25405, berechnet 0,2537; für $\frac{Ar}{He} = 0,377$ gefunden 0,25040, berechnet 0,208). Die Größenordnung gibt die Grosssche Formel etwa richtig²⁾.

Im Gegensatz dazu hat Stefan³⁾ Formeln abgeleitet, nach denen D nicht vom Mischungsverhältnis abhängt. Doch sind diese Formeln nicht rein molekulartheoretisch. Es wird angesetzt, daß sich das eine Gas mit der

¹⁾ G. Gross, Wied. Ann. 40, 424, 1890.

²⁾ Zusammengefaßt bei A. Lonius, Ann. d. Phys. 29, 664, 1909.

³⁾ J. Stefan, Wien. Ber. 65, 323, 1872; Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) 35, 129, 1868.

Geschwindigkeit \mathfrak{W}' nach rechts, das andere mit der Geschwindigkeit \mathfrak{W} nach links bewegt. Die beiden sich gegeneinander bewegenden Gasmassen üben aufeinander Kräfte (Widerstände) aus, die proportional dem Produkt der Dichten und der Relativgeschwindigkeit gesetzt werden.

$$A_{12} c' c (\mathfrak{W}' - \mathfrak{W}).$$

Diese müssen durch das Druckgefälle überwunden werden.

$$-\frac{\partial p'}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x} = A_{12} c c' (\mathfrak{W}' - \mathfrak{W}).$$

Die Kontinuitätsgleichung, die im stationären Zustand aussagt, daß in jedes Volumenelement ebensoviel Gas ein- wie austritt, lautet hier

$$c' \mathfrak{W}' = konst, \quad c \mathfrak{W} = konst$$

und da das Gas im ganzen nicht strömt,

$$c' \mathfrak{W}' + c \mathfrak{W} = 0.$$

Ferner folgt aus der Druckgleichheit

$$p + p' = RT(c + c') = RTc_0.$$

Das gibt

$$-RT \frac{\partial c'}{\partial x} = RT \frac{\partial c}{\partial x} = A_{12} [c' \mathfrak{W}' c - c \mathfrak{W} c']$$

$$= A_{12} [(c' \mathfrak{W}') (c_0 - c') - (c \mathfrak{W}) c']$$

oder

$$-\frac{\partial c'}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{A_{12}}{RT} [c' \mathfrak{W}' c_0 - (c' \mathfrak{W}' + c \mathfrak{W}) c'] = \frac{A_{12}}{RT} c' \mathfrak{W}' c_0.$$

Die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit tretende Menge ist daher

$$\text{gleich} \left. \begin{aligned} c' \mathfrak{W}' &= -\frac{RT}{A_{12} c_0} \frac{\partial c'}{\partial x} \\ -c \mathfrak{W} &= \frac{RT}{A_{12} c_0} \frac{\partial c}{\partial x} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (124)$$

Der gemeinsame Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{RT}{c_0 A_{12}} \dots \dots \dots (125)$$

hängt also nicht vom Mischungsverhältnis ab.

Maxwell¹⁾ hat dann auf Grund seiner Methode die Formel (125) für Moleküle, die sich nach dem Gesetz $\frac{1}{r^5}$ abstoßen, abgeleitet, und Boltzmann²⁾ hat in langwierigen Rechnungen für elastische Kugeln ebenfalls einen vom Mischungsverhältnis unabhängigen Diffusionskoeffizienten gefunden. In neuerer Zeit hat für diesen Fall Langevin³⁾ ebenfalls die Unabhängigkeit

1) Cl. Maxwell, Phil. Mag. 85, 185, 1868; Scient. Papers 2, 61, 501.
 2) L. Boltzmann, Wien. Ber. 86, 63, 1882; 88, 835, 1883; Ges. Abh. 3, 3, 63.
 3) P. Langevin, Ann. d. chim. et phys. 5, 245, 1905.

bestätigt. Endlich hat mit der in § 16 angedeuteten strengen Methode Enskog¹⁾ für den Diffusionskoeffizienten den Wert gefunden:

$$D = \frac{3\sqrt{RT}}{32\sqrt{2}\pi N_L \Psi} \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}} \frac{1}{c+c'} \dots \dots \dots (126)$$

wo Ψ von dem Kraftgesetz zwischen den Molekülen abhängt und für elastische Kugeln in $\left(\frac{d+d'}{4}\right)^2$ übergeht.

Diese Formel, welche die Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis ergibt, ist aber nur die erste Annäherung. Die zweite Näherung ergibt zur rechten Seite noch einen Faktor

$$1 + \frac{A_{11}\left(1 + \beta_{11}\frac{c}{c'}\right) + A'_{11}\left(1 + \beta'_{11}\frac{c'}{c}\right) - 52 A_{11} A'_{11}}{\left(1 + \beta_{11}\frac{c}{c'}\right)\left(1 + \beta'_{11}\frac{c'}{c}\right) - 676 A_{11} A'_{11}}$$

mit

$$\beta_{11} = \left(\frac{2d}{d+d'}\right)^2 \sqrt{\frac{m+m'}{2m'}} \frac{4(m+m')^2}{15m^2 + 8mm' + 6m'^2}$$

$$\beta'_{11} = \left(\frac{2d'}{d+d'}\right)^2 \sqrt{\frac{m+m'}{2m}} \frac{4(m+m')^2}{6m^2 + 8mm' + 15m'^2}$$

$$A_{11} = \frac{m'^2}{12m^2 + 16mm' + 30m'^2}, \quad A'_{11} = \frac{m^2}{30m^2 + 16mm' + 12m'^2}$$

Die Formel stellt die experimentellen Werte ganz gut dar. Enskog gibt folgende Zahlen:

Man vergleiche die Diffusionskonstante in einer Mischung, in der das Verhältnis der Gase 1 und 2 drei zu eins ist, ($D_{3/1}$) mit der Diffusionskonstante in einer Mischung, wo dieses Verhältnis 1:3 ist ($D_{1/3}$). Dann findet man

Gas 1	Ar	O ₂	CO ₂
Gas 2	He	H ₂	H ₂
$\frac{D_{(3/1)}}{D_{(1/3)}}$ exp.	1,11	1,048	1,067
$\frac{D_{(3/1)}}{D_{(1/3)}}$ theor.	1,072	1,076	1,078

Ferner haben Enskog und Chapman (l. c.) gefunden, daß in einem ursprünglich homogenen Gasgemisch bei schneller Herstellung eines Temperaturgefälles eine Diffusion eintritt. Bei elastischen Molekülen (allgemeiner bei Molekülen, die sich nach einem Potenzgesetz abstoßen, dessen Exponent größer als 5 ist) wandert das schwerere Gas in der Richtung des Gefälles. Im stationären Zustand ist das Gefälle der Partialdrücke gegeben durch

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{dp'}{dx} = \tilde{D} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{mit}$$

$$\tilde{D} = k \frac{c\beta_{11} - c'\beta'_{11}}{\left(1 + \beta_{11}\frac{c}{c'}\right)\left(1 + \beta'_{11}\frac{c'}{c}\right) - \frac{A_1^2}{4\lambda\lambda'}} \quad \text{(für die Größen } \beta_{11}, \beta'_{11}, A_1, \text{ siehe S. 94).}$$

$$\beta_{11} = \frac{5}{8} \frac{(d+d')^4}{(4dd')^2} \frac{\sqrt{mm'}}{m+m'} \left[\frac{4d^2}{(d+d')^2} \frac{m\sqrt{2}}{\sqrt{(m+m')m'}} - \frac{m'(15m'-7m)}{2(m+m')^2} \right];$$

die Gleichung für β'_{11} folgt daraus durch Vertauschung der ungestrichenen und gestrichenen Größen. Dootson²⁾ hat diesen Effekt („thermische Diffusion“) experimentell nachgewiesen.

1) D. Enskog, Phys. Zeitschr. 12, 533, 1911.
 2) S. Chapman und F. W. Dootson, Phil. Mag. 33, 248, 1917.

§ 31. Theorie der Diffusionsluftpumpe¹⁾. Es sei eine Röhre gegeben, die mit einem Gas, das wir durch einen Strich bezeichnen, gefüllt sei. Durch sie diffundiere von rechts nach links ein zweites Gas (mit zwei Strichen bezeichnet), und zwar durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit die Molzahl

$$- D \frac{d c''}{d x}.$$

Nun bewege sich das erste Gas mit der Geschwindigkeit \mathfrak{W} nach rechts. Dann würde, wenn keine Diffusion statthätte und beide Gase sich gemeinsam bewegen würden, die Menge des zweiten Gases $c'' \mathfrak{W}$ nach rechts strömen. Es strömt also in Summe vom zweiten Gas

$$c'' \mathfrak{W} + D \frac{d c''}{d x},$$

vom ersten

$$c' \mathfrak{W} + D \frac{d c'}{d x}$$

nach rechts, mit

$$c' + c'' = konst = c_0,$$

der zweite Ausdruck lautet also

$$c_0 \mathfrak{W} - \left(c'' \mathfrak{W} + D \frac{d c''}{d x} \right).$$

Wenn der Zustand stationär sein soll, dann muß durch jeden Querschnitt gleich viel strömen, also

$$c'' \mathfrak{W} + D \frac{d c''}{d x} = konst = B \dots \dots \dots (127)$$

oder

$$c'' = \frac{B}{\mathfrak{W}} + \left(c''_{x=0} - \frac{B}{\mathfrak{W}} \right) e^{-\frac{\mathfrak{W}}{D} x},$$

und wenn an der Stelle x_1 die Konzentration c''_1 herrschen soll,

$$\frac{c''_1 - c''_0 e^{-\frac{\mathfrak{W}}{D} x_1}}{1 - e^{-\frac{\mathfrak{W}}{D} x_1}} \mathfrak{W} = B \dots \dots \dots (128)$$

Soll gar kein Gas nach links strömen, so muß man es mit der Geschwindigkeit

$$\mathfrak{W} = \frac{D}{x_1} \ln \frac{c''_0}{c''_1} \dots \dots \dots (129)$$

nach rechts zurückblasen.

Die Diffusionsluftpumpe beruht auf dem Gedanken, daß die Diffusion eines Gases, seinem eigenen Partialdruckgefälle folgend, auch gegen die Strömung eines anderen Gases erfolgt, wenn diese nicht zu schnell ist. Man denke sich zwei Räume A und B durch eine dünne Röhre verbunden.

¹⁾ W. Gaede, Ann. d. Phys. 46, 357, 1915; Zeitschr. f. techn. Physik 4, 337, 1923. In diesem Paragraphen ist für den Betrag $|\mathfrak{W}|$ der Geschwindigkeit bequemlichkeitshalber \mathfrak{W} geschrieben.

B steht mit dem auszupumpenden Rezipienten in Verbindung, ist also mit dem wegzupumpenden Gas (durch zwei Striche bezeichnet) gefüllt. In *A* sei siedendes Quecksilber; der Partialdruck des wegzupumpenden Gases in *A* wird nun dadurch niedrig gehalten, daß der schnell an der Mündung der Röhre in *A* vorbeiströmende Quecksilberdampf alles durch die Röhre herüberdiffundierende Gas wegpült. Außerdem strömt natürlich durch die Röhre Quecksilberdampf nach *B*, aber infolge der Enge nicht so schnell, daß er das Herüberdiffundieren des zu entfernenden Gases verhindern würde. In *B* wird der Quecksilberdampfpartialdruck durch starke Wasserkühlung niedrig gehalten.

Die Drucke bei den ausgeführten Formen liegen in einem Übergangsbereich zwischen dem Bereich der eigentlichen Diffusion und der Knudsen'schen Effusion (§ 25). Auch für den letzteren Extremfall hat Gaede (l. c.) Berechnungen durchgeführt.

Eine ausführlichere Beschreibung der Gaedeschen Diffusionspumpe befindet sich in der ersten Hälfte dieses Bandes Kap. XV.

Zweites Kapitel.

Allgemeine statistische Mechanik.

a) Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit im einfachsten Falle.

§ 1. Entropievermehrung beim idealen Gas. Wir haben bisher versucht, die Eigenschaften eines speziellen Systems, des idealen Gases, möglichst ins Einzelne gehend, zu erfassen. Eine Gruppe von Erscheinungen aber haben wir noch nicht behandelt, abgesehen von gelegentlichen Bemerkungen, nämlich die Erscheinungen, die sich im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ausdrücken. Um diesen, der eine Gemeinsamkeit im Verhalten aller Körper feststellt, kinetisch zu verstehen, müssen wir die Überlegungen auf alle Körper ausdehnen. Um aber zu erkennen, welches die wesentlichen Punkte sind, wollen wir zuerst den einfachsten Fall der irreversiblen Entropievermehrung eines idealen Gases betrachten, wo wir alles genau übersehen. Dieser einfachste Fall ist die irreversible Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung oder Wärmezufuhr, wobei also Energie und Temperatur ungeändert bleiben (§ 6, Kap. I).

Es sei also ein Gefäß vom Volumen v_1 gegeben, das durch eine Scheidewand in zwei Teile v_2 und $v_1 - v_2$ geteilt sei. Anfangs befinde sich das Gas (N Moleküle) ganz im Teil 1. Nun zieht man plötzlich die Scheidewand weg, im allerersten Moment ändert sich natürlich nichts, erst wenn ein Molekül an die Stelle kommt, wo früher die Wand war, fliegt es weiter, statt reflektiert zu werden; nach längerer Zeit ist die unkontrollierbare Bewegung vorbei und gleichmäßige Verteilung des Gases auf das ganze Volumen v_1 eingetreten, ohne daß sich die mittlere kinetische Energie einer Molekel geändert hätte. Wohl aber hat die Entropie, die früher S_1 war, jetzt einen neuen Wert S angenommen,

$$S - S_1 = kN(\ln v_1 - \ln v_2).$$

Wenn wir uns überlegen, was für die Entropieänderung maßgebend war, dann ist es natürlich nicht das Vorhandensein der Scheidewand; auch nach dem Wegziehen wird sich im ersten Moment, solange die Lage der Moleküle sich noch nicht merklich geändert hat, die Entropie nicht merklich verändert haben, trotzdem den Molekülen dann schon das ganze Volumen v_1 zur Verfügung steht. Es kommt also offenbar nicht auf das Gesamtvolumen an, sondern auf die Anordnung darin. Man kann z. B. von vornherein so

beginnen, daß ein Teil der Moleküle in v_2 , ein anderer in $v_1 - v_2$ ist, aber mit verschiedener Dichte. Auch dann wird beim Wegziehen der Wand allmählich ein Dichtenausgleich und damit eine Entropievermehrung erfolgen, trotzdem schon im ersten Moment des Wegziehens das ganze Volumen mit Molekülen ausgefüllt war, nur nicht in gleichmäßiger Dichte. Hiernach ist also die Gleichmäßigkeit der Anordnung maßgebend. Unsere nächste Aufgabe ist es, ein quantitatives Maß für diese Gleichmäßigkeit der Anordnung zu geben. Denn je größer der Unterschied in dieser Gleichmäßigkeit vor und nach dem Versuch ist, desto größer ist die Entropiedifferenz.

Die Verhältnisse werden übersichtlich, wenn man nur wenige Moleküle hat. Wenn wir zuerst nur ein einziges Molekül haben, das eine ebene (zweidimensionale) Bewegung ausführt, so hat seine Bahnkurve folgende Eigenschaft: Stellen wir uns vor, daß die Bahnkurve des Moleküls durch einen schwarzen Strich aufgezeichnet wird; wenn man genügend lange wartet, dann erscheint

Fig. 26.



aus größerer Entfernung die Zeichnung überall gleichmäßig grau. Das gilt natürlich nicht, wenn man ganz genau hinsieht, denn dann gibt es nur schwarze Stellen, wo der Strich läuft, und ganz unberührte. Aber wenn man verhältnismäßig große Gebiete vergleicht (sie dürfen desto kleiner sein, je länger man die Aufzeichnung vor sich gehen läßt), so ist die Dichtigkeit der Bahnkurven überall gleich, d. h. das Molekül hält sich im Mittel in gleich großen Gebieten gleich lange auf (nicht jedes einzelne Mal, wenn es ein bestimmtes Gebiet betritt, sondern wenn man alle Zeiten zusammenrechnet) oder, was dasselbe bedeutet, für verschieden große Gebiete ist die Aufenthaltszeit proportional der Gebietsgröße (weil man das größere Gebiet in untereinander gleich große kleinere zerlegen kann).

Daß tatsächlich die gleichmäßige Erfüllung des Raumes durch die Bahnkurve statthat, macht man sich leicht klar, wenn man die Reflexionen der Bahnen an den Wänden wirklich verfolgt. Es ist das durch den Typus der Bahngleichungen bedingt; wenn nicht die gewöhnliche Mechanik gelten würde, sondern z. B. die in Fig. 26 stark ausgezogene Linie als Bahnkurve des auftretenden Moleküls die gestrichelte Linie als Bahn des reflektierten Moleküls bedingen würde, so würde die Bahn in der betreffenden Ecke bleiben. Auch bei Gültigkeit der gewöhnlichen Mechanik müssen wir, um gleichmäßige Raumerfüllung zu haben, gewisse spezielle Bahnen ausschließen, z. B. solche, die genau senkrecht auf die vollständig glatten Wände eines genau rechtwinkligen Parallelepipeds stehen (Hypothese der molekularen Unordnung). Aber schon eine beliebig kleine Abweichung genügt, damit allmählich der ganze Raum bestrichen wird, wenn es auch desto länger dauert, je kleiner die Abweichung ist.

Wir sehen so, daß (bei Ausschluß dieser speziellen Bahnen) die im Mittel gleichmäßige Raumerfüllung eine Eigenschaft der gewöhnlichen mechanischen Bewegung ist. Aber natürlich nur im Mittel. Wir können sagen, daß das Molekül sich im ganzen ebensolange in der linken wie in der rechten Hälfte des Gasraumes aufhält, wobei es je nach seiner momentanen

Bewegung die linke Hälfte z. B. einmal nach dem Betreten sofort wieder verlassen oder auch längere Zeit darin bleiben kann, was sich aber im Mittel ausgleicht, oder wir können auch sagen, daß wir das Molekül bei wiederholter kurzdauernder Beobachtung ebenso oft in der linken wie in der rechten Hälfte treffen, nur ist dabei Voraussetzung, daß wir die Beobachtungsmomente nicht nach dem Resultat auswählen, d. h. absichtlich dann beobachten, wenn das Molekül links ist; im Übrigen können die Intervalle gleich oder nach irgend einem Gesetz unregelmäßig verteilt sein. Das drückt man gemeinsam so aus, daß man sagt, „gleich große Volumenelemente seien gleich wahrscheinlich“.

Wenn wir auch bei einem einzelnen Molekül sagen, daß die Verteilung gleichmäßig ist, so meinen wir damit, daß es sich links und rechts gleich lange aufhält. In einem gegebenen Augenblick aber ist es natürlich entweder rechts oder links. Bei einem Molekül sind daher die momentanen Abweichungen von der mittleren Verteilung sehr groß.

Haben wir nun zwei Moleküle, so bewegen diese sich unabhängig voneinander, abgesehen von den seltenen Zusammenstößen. Denken wir uns die Moleküle mit I und II numeriert, so wird sich während der Hälfte der gesamten Zeit z. B. Molekül I links befinden. Die Lage des Moleküls II ist aber vollständig unabhängig davon, ob Molekül I rechts oder links ist, d. h. wenn Molekül I sich links befindet, wird II ebenso oft auch links wie rechts sein, oder II wird die Hälfte der Zeit, die I sich links aufhält, ebenfalls links, die andere Hälfte rechts sein. Stellen wir nun alles zusammen, so sehen wir vier mögliche Anordnungen der individuellen Moleküle, die als solche gleich wahrscheinlich sind, d. h. je ein Viertel der Gesamtzeit vorhanden sind, nämlich die eben besprochenen und die entsprechenden spiegelbildlichen anderen:

	links	rechts
Nr. 1	I II	—
„ 2	I	II
„ 3	II	I
„ 4	—	II I

Wir sehen also, diejenigen Anordnungen der individuellen Moleküle, die der gleichmäßigen Verteilung entsprechen, nämlich Nr. 2 und 3, sind einzeln genommen um nichts häufiger als etwa die Anordnung, wo beide Moleküle links sitzen. Fragen wir aber nicht nach der Individualität der Moleküle, sondern begnügen uns mit der Aussage, daß (irgend) ein Molekül links und eines rechts sitzt, so ist diese Anordnung tatsächlich häufiger als diejenige, wo beide links sitzen, weil der letzteren nur Fall 1, der ersteren 2 und 3 entspricht. Man unterscheidet die beiden Fragestellungen als die nach der Komplexion und die nach dem mikroskopischen Zustand. Hiernach erfordert die Kenntnis der Komplexion also Angaben über die Lage jedes einzelnen individuellen Moleküls, die Kenntnis des mikroskopischen Zustandes dagegen nur Angaben darüber, wieviel Moleküle in jeder Abteilung sitzen. Beim Würfelspiel, an welchem sich historisch die Wahrscheinlichkeitsrechnung entwickelt hat, liegt die Sache ebenso. Nehmen wir an, man hätte eben

dreimal hintereinander VI geworfen und fragt nach dem nächsten Wurf. Da die Würfe voneinander unabhängig sind (was dem Umstand entspricht, daß die Moleküle voneinander als unabhängig vorausgesetzt werden), ist es nicht unwahrscheinlicher, daß im nächsten Wurf VI kommt, als daß etwa II kommt. Aber allerdings ist es unwahrscheinlicher, daß VI kommt, als daß irgend etwas anderes kommt, denn „irgend etwas anderes“ bedeutet eben fünf verschiedene Möglichkeiten.

Wir wollen noch provisorisch untersuchen, wie die Entropieänderung zahlenmäßig mit der Anordnungsänderung zusammenhängt. Wenn zwei Moleküle, die anfangs auf den halben Raum beschränkt waren, ihre Bewegung auf den ganzen ausdehnen, so beträgt die Entropieänderung

$$\Delta S = 2 \cdot k \ln 2 = k \ln 2^2 = k \ln 4.$$

Andererseits gibt es nach der vorhergehenden Tabelle vier verschiedene Anordnungen, wenn den beiden Molekülen das ganze Volumen zur Verfügung steht, gegenüber nur einer, die beide in die linke Hälfte führt.

Dieses einfache Zahlenbeispiel läßt also einen Zusammenhang zwischen der Entropie einerseits, der möglichen Anzahl der Anordnungen andererseits ahnen, den wir später noch näher besprechen werden. Jedenfalls werden wir im nächsten Paragraphen kurz die mathematischen Hilfsmittel zusammenstellen, die zur Berechnung der Anzahl der Anordnungen nötig sind, wollen aber vorher noch Bedenken zerstreuen, die sich vielleicht eingestellt haben. Zuerst müssen wir uns klar werden, daß die Verteilung der Moleküle, d. h. die Angabe, wieviel Moleküle in einem bestimmten Raumelement und Geschwindigkeitsbereich — diesen letzteren müssen wir bei der vollständigen Beschreibung mit heranziehen — enthalten sind, für den Zustand überhaupt von Bedeutung ist. Daß die Verteilung der Moleküle über den Raum von Wichtigkeit ist, folgt z. B. einfach daraus, daß sie auch die Druckverteilung bestimmt; welche Rolle die Verteilung über die Geschwindigkeiten spielt, haben wir am Beispiel des Gases im Schwerfeld gesehen. Zur Kenntnis des Verhaltens ist also jedenfalls die Kenntnis der Verteilung im obenerwähnten Sinn notwendig, während eine Kenntnis davon, welche individuellen Moleküle in einem bestimmten Raumteil sich aufhalten, für die Beschreibung des Zustands gleichgültig ist, weil sich keine meßbare Größe ändert, wenn man ein bestimmtes Molekül mit irgend einem anderen vertauscht. Daß die Kenntnis der Verteilung für die Kenntnis des Zustandes auch hinreichend ist, insofern, als damit auch das weitere Verhalten des Körpers vollständig bestimmt ist, ist damit noch nicht gesagt; es wäre auch im allgemeinen nicht richtig. Damit kommen wir gleich auf das nächste Bedenken zu sprechen.

Wir haben am Beispiel der zwei Moleküle gesehen, daß das System auch von selbst, und zwar gar nicht so selten (nämlich hier während eines Viertels aller Beobachtungen), in den Zustand zurückkehrt, in welchem sich beide Moleküle in der linken Hälfte des Gefäßes befinden. Dies scheint dem zweiten Hauptsatz zu widersprechen. Hierzu ist zu sagen, daß die relativen (prozentualen) Abweichungen von der gleichmäßigen Verteilung desto seltener

werden, je mehr Moleküle vorhanden sind. Das sahen wir schon an den bisherigen Überlegungen, wo bei einem Molekül die Schwankungen unendlich groß, die gleichmäßige Verteilung während keiner endlichen Zeitdauer erreicht ist, während bei zwei Molekülen diese gleichmäßige Verteilung schon ebenso häufig ist wie alle (d. h. hier die beiden) anderen zusammengenommen; bei steigender Molekülzahl wird das immer mehr der Fall¹⁾, wie wir in § 4 an Beispielen, in Kapitel VII bei der Berechnung eben der Abweichungen allgemein zeigen werden, und wie dies ja auch in dem Gebiet der Bevölkerungsstatistik der Fall ist. In einem kleinen Dorfe wird an manchen Tagen kein Kind geboren, an anderen eins oder zwei, es treten also Schwankungen um den vollen Betrag der mittleren Größe auf. In einer großen Stadt kommen im Durchschnitt z. B. täglich 50 Kinder zur Welt, aber es kommt nicht vor, daß an einem Tage gar keine oder 100 geboren werden²⁾.

So können wir bei den enormen Zahlen der Moleküle (bei 1 Atm. und $0^{\circ}\text{C} \sim 2 \cdot 10^{19}$ in 1 cm^3) ohne weiteres so rechnen, als ob praktisch stets die häufigste Verteilung herrschen würde, weil dieselbe „erdrückend häufig“ ist gegenüber allen anderen zusammengenommen, und dadurch auch der Ablauf des Verhaltens des Körpers bestimmt ist. Auf die Frage, wie mit diesem Verhalten derjenige Teil des zweiten Hauptsatzes zu vereinbaren ist, der sich mit den irreversiblen Änderungen befaßt, also der scheinbar einseitige Verlauf des Vorganges, kommen wir im Kap. VII zurück und befassen uns nun vorderhand mit der kinetischen Begründung desjenigen Teiles des zweiten Hauptsatzes, der die reversiblen Änderungen betrifft.

β) Grundformeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

§ 2. Der Begriff der Wahrscheinlichkeit. Wir wollen, wenn wir nicht ausdrücklich etwas anderes sagen, unter der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes den Bruchteil der Beobachtungszeit verstehen, während dessen der Zustand realisiert ist. Dabei setzen wir implizite voraus, daß mit steigender Gesamtzeit dieser Bruchteil sich einem bestimmten Grenzwert nähert, und nur wenn das der Fall ist, können wir unsere Rechnungen überhaupt anwenden. Wenn ein Molekül sich in einem unbegrenzt gedachten Raume frei bewegen würde, so hätten wir keinen endlichen Bruchteil der Zeit das Molekül in einem endlichen Volumenteil. Ist aber das gesamte zur Verfügung stehende Volumen begrenzt, so ist im allgemeinen ein solcher Grenzwert wohl angebar³⁾. Mit diesem Grenzwert identisch ist, wie schon erwähnt, der Bruchteil der Einzelbeobachtungen, bei denen wir das System im gewünschten Zustand antreffen, wenn wir nur bei den Einzelbeobachtungen nicht absichtlich das Resultat abpassen.

¹⁾ Dagegen nimmt die absolute Größe der Schwankungen zu, aber langsamer als N selbst.

²⁾ Natürlich ist es aber nicht so, daß die an dem Tage geborenen 50 Kinder deshalb an diesem Tage zur Welt kommen, weil keine anderen an demselben Tage geboren werden.

³⁾ Man zeichne im Phasenraum (§ 8) die Bahn eines Moleküls und nehme das Verhältnis der Zeiten.

Die Betrachtung aller aufeinanderfolgenden Zustände mit ihrer Zeitdauer nennt man nach P. Hertz ¹⁾ „Zeitgesamtheit“. Besteht der betrachtete Körper aus lauter gleichberechtigten und gleichbeschaffenen Teilen (Molekülen), die voneinander ziemlich unabhängig sind, so kann man annehmen, daß zwar jedes Molekül die verschiedenen Zustände mit der gleichen Häufigkeit durchläuft wie jedes andere, aber nicht alle Moleküle in demselben Moment im selben Zustand sind. Es wird daher im allgemeinen, d. h. während des größten Teils der Zeit, bei sehr zahlreichen Molekülen die Verteilung der Zustände über die Moleküle in einem gegebenen Moment dieselbe sein wie die zeitliche Verteilung der Zustände für ein Molekül ²⁾ ³⁾. Die gleichzeitig vorhandene Verteilung der Moleküle nennt man die Raumesamtheit.

§ 3. Die Wahrscheinlichkeit des Elementarvorganges. Wenn man die Wahrscheinlichkeit eines komplizierten Ereignisses berechnen will, muß man zuerst die Wahrscheinlichkeit der Einzeltatsachen kennen, aus denen sich die Gesamterscheinung zusammensetzt. Wenn ich z. B. wissen will, wie oft es vorkommt, daß drei Moleküle gleichzeitig im linken Teile des Gefäßes sind, muß ich zuerst wissen, wie oft ein bestimmtes Molekül dort zu finden ist. Oder wenn ich wissen will, wie oft ich beim Würfeln mit zwei Würfeln gleichzeitig V und IV werfe, muß ich wissen, wie oft ich mit einem Würfel V, wie oft ich IV werfe. Für die Festsetzung dieser Größe gibt es mehrere Methoden: Man sagt entweder, es liege kein Grund vor, daß bei einem symmetrisch gebauten Würfel eine Seite bevorzugt werde, folglich seien alle gleich wahrscheinlich, und damit entfalle auf jede die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{6}$. Entsprechend sagt man, wenn man das Gesamtvolumen in s gleiche Teile teilt, es sei keines von ihnen bevorzugt, folglich sei die Wahrscheinlichkeit, das Molekül in einem bestimmten dieser s Teile vom Volumen v' anzutreffen,

$$\frac{1}{s} = \frac{v'}{v}.$$

Oder man schließt aus dem Charakter der Bewegungsgleichungen, wie wir es oben getan haben, daß sich das Molekül in gleich großen Raumelementen gleich lange aufhält; dann ist die Aufenthaltsdauer proportional der Raumgröße und es folgt derselbe Ansatz. Im Grunde ist natürlich die Gleichberechtigung der Würfelseiten auf dieselbe Ursache zurückzuführen, denn die Bewegung des Würfels im Becher, die Zusammenstöße mit der Wand sind von derselben Natur wie beim Molekül, und die Gleichberechtigung der Seiten

¹⁾ P. Hertz, z. B. Repertorium der Physik, 2, 4. Leipzig 1916.

²⁾ Hiermit behaupten wir z. B., daß aus dem Charakter der Zusammenstöße, allgemeiner der gegenseitigen Einwirkung, folgendes sich ergibt: Eine Gruppe von Molekülen, von denen zwar jedes für sich infolge der Bewegungsgleichungen des einzelnen Moleküls in gleich großen Raumteilen gleich oft enthalten ist, denen aber in einem gegebenen Moment künstlich eine besondere Verteilung gegeben wird, so daß sie z. B. alle in einem engen Raumteil gleichzeitig sind, wird bald so verteilt sein, daß fast in jedem Augenblick die gleichmäßige Verteilung vorhanden ist.

³⁾ Zur Ableitung dieser Gleichheit benutzt man im allgemeinen Falle eine Hypothese über den Charakter der Bewegung, genauer über das Verhalten der Bahn im Phasenraum, die sogenannte „Quasiergodenhypothese“, s. P. u. T. Ehrenfest, Math. Enz. IV, 32, siehe ferner S. 407.

bedeutet also das gleich häufige Vorkommen gleich großer Orientierungs- (Raumwinkel-)gebiete.

Oder endlich, man untersucht durch Beobachtung die Verteilung der einzelnen Ereignisse, sei es an den Elementarereignissen selbst, sei es an zusammengesetzten Tatsachen, aus denen man auf die Wahrscheinlichkeit der Einzeltatsache zurückschließt („a posteriori“ in der Wahrscheinlichkeitstheorie, im Gegensatz zu den zwei ersten „a priori“-Methoden).

§ 4. Die Berechnung der Häufigkeit zusammengesetzter Ereignisse.

Hat man nun die Häufigkeit des Einzelereignisses festgestellt, so braucht man weiter zwei Fundamentalsätze:

I. Die Wahrscheinlichkeit, daß irgend ein Ereignis von mehreren einander ausschließenden eintritt, ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten der Elementarereignisse. Z. B. ist die Wahrscheinlichkeit dafür, mit einem Würfel einen Wurf über IV zu tun, $\frac{1}{3}$, da hierfür entweder V oder VI geworfen werden kann, die jedes für sich die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{6}$ haben, also $\frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$. Oder die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein bestimmtes Molekül in einer der beiden Endkammern eines in drei gleiche Kammern geteilten Raumes befindet, ist $\frac{2}{3}$, denn es kann entweder in der linken oder in der rechten sein, je mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{3}$. Die Wahrscheinlichkeit aller möglichen Fälle zusammengenommen ist 1.

II. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß mehrere voneinander unabhängige (natürlich darum auch einander nicht ausschließende) Fälle sämtlich eintreten, ist gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten jedes Einzelfalles für sich ohne Rücksicht auf die anderen. So ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß beim gleichzeitigen Würfeln mit zwei Bechern der linke V, der rechte VI zeigt, $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$, denn der Bruchteil aller Fälle, in welchem der linke Becher V gibt, ist $\frac{1}{6}$, und in dieser Untergruppe gibt es wieder für den rechten Becher sechs verschiedene gleich häufige Möglichkeiten; daß er V gibt, ist eine davon, kommt also in $\frac{1}{6}$ aller Würfe der betrachteten Untergruppe vor, und da diese $\frac{1}{6}$ aller Würfe bildet, in $\frac{1}{36}$ aller Würfe überhaupt. Ebenso häufig kommt es natürlich vor, daß (statt mit zwei Bechern gleichzeitig V und VI zu werfen) mit einem Becher zuerst V, dann VI geworfen wird, vorausgesetzt, daß der nachfolgende Wurf durch den eben erfolgten wirklich nicht beeinflusst wird.

Es ist nicht etwa unwahrscheinlicher, daß nach V das nächste Mal wieder V geworfen wird als VI, denn der vorige Wurf wirkt ja auf den nächstfolgenden nicht, wohl aber ist es unwahrscheinlicher, daß V geworfen wird als „irgend etwas anderes“, denn „irgend etwas anderes“ bedeutet fünf Möglichkeiten, I bis IV und VI, während eine bestimmte von diesen nicht häufiger kommt als V selbst, wie wir schon auf S. 116 gesagt haben.

Fragen wir nicht, wie oft links V, rechts VI kommt, sondern wie oft V und VI überhaupt gleichzeitig kommen, so findet dies in $\frac{1}{18}$ der Fälle statt, nämlich in $\frac{1}{36}$ der Fälle links V, rechts VI, in weiteren $\frac{1}{36}$ der Fälle umgekehrt.

Haben wir dementsprechend in einem Raume vom Volumen v_1 ein Teilvolumen v_2 , so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Molekül in dem Teilvolumen liegt, $\frac{v_2}{v_1}$; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes zweites auch darin liegt, ist $\frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{v_2}{v_1}$ usw.; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß alle N Moleküle gleichzeitig in v_2 sind (auf Grund ihrer natürlichen Bewegung), ist ¹⁾

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^N \dots \dots \dots (130)$$

Wenn N genügend groß und v_2 nicht sehr nahe an v_1 ist, ist das verschwindend klein, z. B. $\sim \frac{1}{4} \cdot 10^{-10^{19}}$, für

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{2} \text{ und } N = 2 \cdot 10^{19} \text{ (1 cm}^3 \text{ bei 1 Atm. und 0}^\circ \text{C),}$$

so daß wir praktisch mit diesem Falle nicht zu rechnen haben. Das kommt aber nicht etwa daher, daß die Moleküle einander beeinflussen würden, also nicht mehr in die eine Hälfte des Gefäßes gehen, weil schon zu viele andere darin sind (das haben wir gerade ausgeschlossen), sondern umgekehrt gerade daher, daß zum Zusammentreffen aller Moleküle in derselben Gefäßhälfte so viele unabhängige Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein müssen, daß es nur ungeheuer selten vorkommt.

Auf einen Punkt sei noch aufmerksam gemacht. Wir sagten, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich zwei bestimmte Moleküle in v_2 befinden, sei $\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2$. Damit ist gemeint, daß man sich dabei um die Lage der anderen Moleküle gar nicht kümmert, sondern alle Fälle zählt, in welchen die zwei bestimmten Moleküle in v_2 sind, gleichgültig, ob noch andere Moleküle darin sind oder nicht. Würde man verlangen, daß nur die zwei bestimmten Moleküle in v_2 sind, so wäre die Wahrscheinlichkeit dafür

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 \left(\frac{v_1 - v_2}{v_1}\right)^{N-2} \dots \dots \dots (131)$$

denn dann verlangt man, daß gleichzeitig die $N - 2$ anderen Moleküle in dem Raume $v_1 - v_2$ sind.

§ 5. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Zustandsverteilung.

Wenn die Wahrscheinlichkeit der einzelnen „Komplexion“, die jedem bestimmten Molekül seinen Platz zuweist, bekannt ist, hat man zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Zustandsverteilung, die die einzelnen Moleküle nicht als Individuen unterscheidet, sondern nur angibt, wieviel von ihnen in einem bestimmten Raumteil vorhanden sind, überzugehen. Das ist Aufgabe

¹⁾ Wir machen darauf aufmerksam, daß sich analog wie in dem in § 2 behandelten Spezialfall $k \ln W = k \ln \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^N = k N \ln \frac{v_2}{v_1}$ wieder gleich der negativen Entropieänderung bei der irreversiblen Ausdehnung des Gases von N Molekülen vom Volumen v_2 zum Volumen v_1 ergibt.

der „Kombinatorik“. Seien etwa vier Moleküle (1, 2, 3, 4) in einem Raume, der in drei gleiche Teile (I, II, III) geteilt ist. Wir fragen, wieviel verschiedene Kombinationen möglich sind, um eine bestimmte Zustandsverteilung zu geben, z. B. zwei Moleküle in I, je eins in II und III. Dazu denken wir uns provisorisch I in zwei Teile I' und I'' geteilt, so daß jetzt je ein Molekül in einen Teil kommen soll. Nun setzen wir Molekül 1 nach I', Molekül 2 nach I'', 3 nach II, 4 nach III. Wir können dann, von rückwärts anfangend, 3 mit 4 vertauschen, das gibt zwei Fälle. Ferner, weiter nach links gehend, können wir Molekül 2 in I'' der Reihe nach durch 3 oder 4 ersetzen und haben jedesmal bei der Anwesenheit eines bestimmten der drei Moleküle 2, 3 oder 4 in I'' noch zwei Möglichkeiten, die beiden anderen in II und III umzustellen, im ganzen also 2mal 3 Fälle. Endlich können wir noch in I' der Reihe nach statt 1 die Moleküle 2, 3, 4 setzen. Zu jeder dieser Festsetzungen gibt es wieder 3mal 2 Anordnungen der anderen 3 Moleküle, im ganzen also 4mal 3mal 2 Möglichkeiten, die in nachstehender Tabelle gegeben sind.

I' . . .	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4								
I'' . . .	2	3	4	1	3	4	1	2	4	1	2	3	4	2	3	1	2							
II . . .	3	4	2	3	3	4	1	4	1	3	2	4	1	4	1	2	2	3	1	3	1	2		
III . . .	4	3	4	2	3	2	4	3	4	1	3	1	4	2	4	1	2	1	3	2	3	1	2	1

Man schreibt bekanntlich das Produkt $1 \times 2 \times 3 \times 4 = 4!$ und spricht 4 Fakultät, allgemein das Produkt aller ganzen Zahlen bis n einschließlich $n!$ (n Fakultät). Den Wert von $0!$ definieren wir als 1.

Nun haben wir noch zu berücksichtigen, daß wir eigentlich I' und I'' nicht zu trennen haben; das bedeutet, daß wir nur die halbe Anzahl von Fällen zu nehmen haben, denn wir können je zwei Fälle herausuchen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß in ihnen zwei bestimmte Moleküle in I' und I'' ihre Lage gegenseitig vertauschen, und diese Fälle haben wir als identisch anzusehen, so daß unsere Verteilung in Wirklichkeit aus $\frac{4!}{2!} = \frac{4!}{2!1!1!}$ verschiedenen Komplexionen besteht.

Wenn wir allgemein N Moleküle in s Abteilungen unterzubringen haben, so daß in der ersten Abteilung N_I , in der zweiten N_{II} ..., endlich in der s -ten Abteilung N_s -Moleküle sind, so ist die Zahl der Komplexionen

$$\frac{N!}{N_I! N_{II}! \dots N_s!} \dots \dots \dots (132)$$

Denn es lassen sich im ganzen $N!$ Umstellungen der Moleküle vornehmen, von denen aber je $N_I!$ miteinander identisch sind, weil sie nur die N_I Moleküle der ersten Abteilung untereinander vertauschen, die Platzverteilung innerhalb einer Abteilung aber nicht näher untersucht werden soll; denn es gilt auch hier, was wir auch in der Gastheorie schon besprochen haben, daß die Verteilung nur mit einer gewissen Genauigkeit festgelegt werden kann, die man zwar (mit steigender Molekülzahl bzw. bei zeitlicher Beobachtung mit steigender Zeitdauer) beliebig groß wählen kann, aber jedenfalls festlegen muß.

Sind die einzelnen Moleküle, wie bisher angenommen, voneinander unabhängig, und ist die Raumeinteilung so vorgenommen, daß die einzelnen Raumeile für ein bestimmtes Molekül gleich wahrscheinlich sind (d. h. sind dieselben gleich groß), so ist die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Komplexion, bei welcher man genau weiß, in welcher Abteilung jedes Molekül sitzt,

$$\left(\frac{1}{s}\right)^N \dots \dots \dots (133)$$

und daher die Wahrscheinlichkeit der vorher besprochenen Verteilung

$$W = \left(\frac{1}{s}\right)^N \frac{N!}{N_I! N_{II}! \dots N_s!} \dots \dots \dots (134)$$

Das ist natürlich ein echter Bruch. An seiner Stelle benutzt man auch die sogenannte „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ W_{th} nach Planck, die gleich der Komplexionszahl ist und physikalisch angibt, um wie viele Mal die gegebene Zustandsverteilung wahrscheinlicher ist als eine solche, bei welcher alle Moleküle in derselben Abteilung sitzen [eine einzige Komplexion, das folgt auch aus $N_I = N, N_{II} = \dots N_s = 0$, also $W_I = \left(\frac{1}{s}\right)^N$]. W_{th} ist natürlich eine ganze Zahl, aber kleiner als die Gesamtzahl aller Fälle s^N .

Man benutzt nun besser die Logarithmen, weil man bequemer summiert als multipliziert, also

$$\ln W = \ln N! - \sum_{r=1}^{r=s} \ln^2 N_r! - N \ln s \dots \dots \dots (135)$$

$$\ln W_{th} = \ln N! - \sum_{r=1}^{r=s} \ln N_r! \dots \dots \dots (136)$$

Diese beiden Ausdrücke unterscheiden sich nur durch den von der untersuchten Zustandsverteilung unabhängigen, bloß von der Molekülzahl N und der einmal gewählten Feinheit der Einteilung s abhängigen Ausdruck $N \ln s$.

Nun führen wir noch für $\ln N!$ nach Stirling eine für große N erlaubte Näherung ein, indem wir

$$\ln x! = x \ln x - x \dots \dots \dots (137)$$

setzen ¹⁾, wobei der prozentische Fehler für $x = 30$ gleich 0,64 Proz. ist.

¹⁾ Der mathematische Apparat, der zu den Formeln führt, ist recht angreifbar; K. Lichtenecker (Phys. Zeitschr. **20**, 12, 1919) hat gezeigt, welchen physikalischen Sinn die Näherung hat. Eine Rechnung, die sich nicht auf die Stirlingsche Formel stützt, die aber viel weniger durchsichtig ist, führt zum gleichen Resultat. Vgl. C. G. S. Darwin und R. H. Fowler, Phil. Mag. **44**, 450, 823, 1922. Man leitet (137) am schnellsten so ab: Man bildet den „Differenzenquotienten“ für $\Delta x = 1$

$$\frac{\Delta(\ln x!)}{\Delta x} = \frac{\ln x! - \ln(x-1)!}{1} = \ln x;$$

setzt man nun diesen gleich dem Differentialquotienten

$$\frac{d \ln x!}{d x} \sim \ln x$$

und integriert, so findet man (137).

Dann erhalten wir

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_{r=1}^{r=s} (N_r \ln N_r - N_r) - N \ln s \quad \dots \quad (138)$$

und mit Rücksicht auf

$$N = \sum N_r \quad \dots \quad (139)$$

$$\ln W = N \ln N - \sum_{r=1}^{r=s} N_r \ln N_r - N \ln s = - \sum_{r=1}^{r=s} N_r \ln \left(\frac{N_r}{N} s \right) \quad (140)$$

Die Stirlingsche^a Approximation vergrößert das Resultat gegenüber dem genauen Wert.

Wenn wir die Größe eines Raumgebietes mit Δv bezeichnen, so können wir eine Größe

$$q_r = \frac{N_r}{\Delta v} \quad \dots \quad (141)$$

definieren und sie die Dichte der Moleküle im r -ten Volumenelement nennen. Dann ist also

$$\ln W = - \sum N_r \ln \left(\frac{q_r}{N} \Delta v \cdot s \right) \quad \dots \quad (142)$$

bzw.

$$\ln W_{th} = - \sum N_r \ln \left(\frac{q_r}{N} \Delta v \right) \quad \dots \quad (143)$$

§ 6. Die wahrscheinlichste Verteilung. Wir haben nun angegeben, wie häufig die verschiedenen Zustandsverteilungen sind, nachdem wir den Charakter der Bewegung eines Moleküls untersucht und eine Annahme über die Unabhängigkeit bzw. die Art des Zusammenwirkens vieler Moleküle gemacht haben.

Wir müssen nun untersuchen, welcher Zustand der häufigste ist, und tun das mit dem Nebengedanken, daß dieser häufigste Zustand praktisch allein vorkommt und daher das ganze Verhalten des Körpers bestimmt. Die Suche nach dem häufigsten Zustand ist eine Aufgabe der „Variationsrechnung“. Man denke sich, man habe an Stelle der gegebenen Verteilung $N_I, N_{II} \dots N_s$ eine etwas geänderte

$$N_I + \delta N_I, \quad N_{II} + \delta N_{II} \dots N_s + \delta N_s.$$

Die Wahrscheinlichkeit dieser neuen Verteilung ist

$$\begin{aligned} \ln W + \delta \ln W &= \ln W + \sum_{r=1}^{r=s} \frac{\partial \ln W}{\partial N_r} \delta N_r = - \sum_{r=1}^{r=s} N_r \ln \left(\frac{N_r}{N} \right) \\ &\quad - N \ln s - \sum_{r=1}^{r=s} \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 \right). \end{aligned}$$

Genau so wie das Maximum einer Kurve durch das Verschwinden des Differentialquotienten bedingt ist, ist hier das Maximum der Wahrscheinlichkeit durch das Verschwinden der Variation

$$\delta \ln W = - \sum_{r=1}^{r=s} \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 \right) \quad \dots \quad (144)$$

bedingt.

Wäre nun jede beliebige Abänderung der Zustandsverteilung erlaubt, d. h. könnte man den Größen δN_r alle beliebigen Werte geben, so würde $\delta W = 0$ für jede beliebige Änderung nur dann bestehen können, wenn der Faktor jedes einzelnen δN_r verschwände¹⁾. Aber es ist nicht jede beliebige Abänderung der N möglich, sondern nur eine solche, bei welcher die Gesamtzahl der Moleküle erhalten bleibt. Es besteht eine Bedingungsgleichung zwischen den N_r , nämlich

$$\text{oder} \quad \left. \begin{aligned} N_{\text{I}} + N_{\text{II}} + \cdots + N_s &= N \\ \delta N_{\text{I}} + \delta N_{\text{II}} + \cdots + \delta N_s &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (145)$$

Man kann die Bedingungsgleichung (145) in der Weise berücksichtigen, daß man sie nach einem der N_r , z. B. dem letzten auflöst, d. h. die Moleküle in der letzten Abteilung ausrechnet nach der Zahl der schon für die anderen Abteilungen verbrauchten Moleküle

$$N_s = N - \sum_{r=1}^{r=s-1} N_r,$$

$$\delta N_s = - \sum_{r=1}^{r=s-1} \delta N_r,$$

und N_s , bzw. δN_s , aus Gleichung (144) eliminiert. Jetzt sind die noch übrigen δN_r wirklich voneinander unabhängig, d. h. man kann (innerhalb gewisser Grenzen) die Verteilungszahlen der ersten $s-1$ Raumteile willkürlich ändern und hat dann nur die aus diesen $s-1$ Raumteilen übrigbleibenden Moleküle in das s -te Abteil hineinzustecken bzw. die in den $s-1$ ersten Teilen fehlenden Moleküle aus dem s -ten Abteil zu ergänzen.

Führt man die Rechnung durch, so wird also

$$\ln W = -N \ln s - \sum_{r=1}^{r=s-1} N_r \left[\ln \frac{N_r}{N} - \ln \left(1 - \frac{N_r + N_{\text{II}} + \cdots + N_{s-1}}{N} \right) \right]$$

$$- N \ln \left(1 - \frac{N_{\text{I}} + N_{\text{II}} + \cdots + N_{s-1}}{N} \right),$$

$$\delta \ln W = - \sum_{r=1}^{r=s-1} \delta N_r \left[\ln \frac{N_r}{N} - \ln \left(1 - \frac{N_{\text{I}} + N_{\text{II}} + \cdots + N_{s-1}}{N} \right) \right]$$

$$+ 1 + \sum_{r=1}^{r=s-1} \left[\frac{N_r}{N_s} - \frac{N}{N_s} \right].$$

1) Denn man könnte z. B. als erste Änderung $\delta N_{\text{I}} = 1$, $\delta N_{\text{II}} = \cdots = \delta N_s = 0$ ansetzen. Dann wäre

$$\delta W = -1 \left(\ln \frac{N_{\text{I}}}{N} + 1 \right) = 0, \text{ also } \ln \frac{N_{\text{I}}}{N} + 1 = 0.$$

Eine andere abgeänderte Verteilung wäre

$$\delta N_{\text{I}} = 0, \quad \delta N_{\text{II}} = 1, \quad \delta N_{\text{III}} = \cdots = \delta N_s = 0.$$

Auch für sie müßte $\delta W = 0$ sein, das wäre aber jetzt

$$- \delta N_{\text{II}} \left(\ln \frac{N_{\text{II}}}{N} + 1 \right) = -1 \left(\ln \frac{N_{\text{II}}}{N} + 1 \right) = 0$$

und so fort.

Da jetzt die noch übrig gebliebenen $s - 1$ Größen δN_r wirklich frei wählbar und unabhängig voneinander sind, müssen die Faktoren aller δN_r verschwinden, d. h.

$$\ln \frac{N_r}{N} = \ln \frac{N_s}{N} + \frac{N - \sum_{r=1}^{r=s-1} N_r - N_s}{N_s} = \ln \frac{N_s}{N}.$$

Es sind daher alle $\frac{N_r}{N}$ einander gleich oder der wahrscheinlichste (häufigste) Zustand ist derjenige der Gleichverteilung

$$\frac{N_r}{N} = \frac{1}{s}$$

Beim Einsetzen in Formel (140) erhält man $\ln W = 0, W = 1$; danach würde überhaupt nur dieser Zustand in Betracht kommen, aber wir haben schon erwähnt, daß die Stirlingsche Formel für $x!$ zu kleine, also für W , in dessen Nenner mehr Faktoren als, im Zähler stehen, zu große Werte gibt. Für 10 Moleküle in zwei Abteilungen zu je 5 ergibt sich in Wirklichkeit für W statt des Wertes 1

$$W = \frac{10!}{5! 5! 2^{10}} = \frac{3\,628\,800}{120 \cdot 120 \cdot 1024} = 0,2461,$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß alle Moleküle in der linken Abteilung sind,

$$\text{ist } \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1024}.$$

Ein Beispiel, wie sich die Komplexionen in einem einfachen Falle anordnen, gibt die Tabelle, die die Verteilung von 4 Molekülen (1, 2, 3, 4) auf drei gleiche Teile I, II, III des Raumes angibt.

Komplexion			Mikroskop. Zustand		Komplexion			Mikroskop. Zustand			
I	II	III	Verteilungszahlen	W	I	II	III	Verteilungszahlen	W		
1234			4 0 0	$\frac{1}{81}$	12	3	4	} 2 1 1	$\frac{12}{81}$		
	1234		0 4 0	$\frac{1}{81}$	12	4	3				
		1234	0 0 4	$\frac{1}{81}$	13	2	4				
123	4		} 3 1 0	$\frac{4}{81}$	13	4	2				
124	3				14	2	3				
134	2				14	3	2				
234	1				23	1	4				
und entsprechend			3 0 1	$\frac{4}{81}$	23	4	1				
			0 3 1	$\frac{4}{81}$	24	1	3				
			1 3 0	$\frac{4}{81}$	24	3	1				
			0 1 3	$\frac{4}{81}$	34	1	2				
			1 0 3	$\frac{4}{81}$	34	2	1				
12	34		} 2 2 0	$\frac{6}{81}$	und entsprechend					1 2 1	$\frac{12}{81}$
13	24				1 1 2	$\frac{12}{81}$					
14	23										
23	14										
24	13										
34	12										
und entsprechend			2 0 2	$\frac{6}{81}$							
			0 2 2	$\frac{6}{81}$							

Also im ganzen 3 Verteilungen mit den Besetzungszahlen 4, 0, 0 und je der Wahrscheinlichkeit $1/81$, 6 Verteilungen mit den Zahlen 3, 1, 0 und je $4/81$ Wahrscheinlichkeit, 3 Verteilungen 2, 2, 0 und je $6/81$, endlich 3 Zustände mit der Verteilung 2, 1, 1 und je der Wahrscheinlichkeit $12/81$.

Die einfache Methode der direkten Elimination ist in komplizierteren Fällen nicht anwendbar, an ihre Stelle hat die Lagrangesche Methode des unbestimmten Multiplikators zu treten, die in folgendem besteht:

Wenn wir das Maximum des Ausdrucks (140) suchen wollen, wobei die „Nebenbedingung“ (139) als Einschränkung für die sonst frei wählbaren Variationen δN_r (r von 1 bis s) besteht, so schreiben wir die beiden Gleichungen hin:

$$\delta \ln W = - \sum_{r=1}^{r=s} \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 \right) = 0 \dots \dots (144')$$

$$\delta N = \sum_{r=1}^{r=s} \delta N_r = 0 \dots \dots (145')$$

multiplizieren die zweite mit einer vorderhand unbestimmten Konstanten, die wir z. B. $(\ln B + 1)$ nennen können (konstant bedeutet, daß sie nicht von den N_r abhängt, dagegen kann sie wohl von N abhängen), addieren sie dann zur ersten:

$$\delta \ln W + (\ln B + 1) \delta N = - \sum_{r=1}^{r=s} \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 - \ln B - 1 \right) = 0 \quad (146)$$

und behandeln jetzt diese letztere Gleichung so, als ob alle δN_r wirklich unabhängig wären, d. h. wir setzen

$$\ln \frac{N_r}{N} - \ln B = 0, \quad \ln \frac{N_r}{N} = \ln B, \quad r = 1 \dots s \dots (147)$$

und genügen der Nebenbedingung, deren Erfüllung uns bei willkürlicher Wahl der δN_r ohne Einführung der Konstanten nicht möglich gewesen wäre, dadurch, daß wir nachträglich die Konstante so bestimmen, daß die als häufigste Verteilung erhaltenen N_r die Nebenbedingung erfüllen, also

$$N_1 + N_2 + \dots + N_s = NB + NB + \dots + NB = sNB = N \dots (148)$$

$$B = \frac{1}{s}.$$

Das Resultat ist dasselbe wie bei der vorher durchgeführten direkten Elimination. Wir gehen jetzt zu Fällen, wo nur die zuletzt besprochene Methode zum Ziele führt.

γ) Einfluß der Energiebedingung.

§ 7. Einführung äußerer Kräfte. Wir wollen nun annehmen, daß in unserem Volumen auf die Moleküle Kräfte wirken, von denen wir voraussetzen wollen, daß sie nur von der Lage des Moleküls, nicht von der Geschwindigkeit abhängen. Mit anderen Worten bedeutet das,

daß wir eine Arbeit ε_p zu leisten haben ¹⁾, um ein Molekül aus dem Unendlichen an den Ort $x y z$ zu bringen, oder daß an jeder Stelle ein vorgegebenes „Potential“ $\varepsilon_p(x, y, z)$ herrscht, so daß die Kräfte

$$\mathfrak{R}_x = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial x}, \quad \mathfrak{R}_y = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial y}, \quad \mathfrak{R}_z = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial z}$$

sind. Im Falle des Schwerfeldes ist z. B. $\varepsilon_p = m g z$ (z nach oben).

Wir denken uns nun ein Gas in einem wärmeundurchlässigen Gefäß in diesem Kraftfeld und fragen jetzt nach den möglichen Verteilungen. Die Moleküle dieses Gases werden im ganzen eine gewisse potentielle Energie haben. Nicht alle von den im vorigen Paragraphen besprochenen Anordnungen werden aber mit dieser potentiellen Energie verträglich sein. Denn es kommt ja jeder Anordnung eine bestimmte potentielle Energie zu. Denken wir uns etwa eine vertikale Säule in drei Abteilungen geteilt, jede von der Höhe z' , so kommt den N_1 Molekülen in der untersten, die die mittlere Höhe $\frac{z'}{2}$ haben, die Energie $N_1 m g \frac{z'}{2}$, denen in der zweiten die Energie $N_2 m g \left(\frac{z'}{2} + z'\right)$ denen in der dritten $N_3 m g \left(\frac{z'}{2} + 2z'\right)$ zu, die Gesamtenergie ist also ²⁾

$$m g z' \left(N_1 \frac{1}{2} + N_2 \cdot \frac{3}{2} + N_3 \frac{5}{2} \right)$$

und ein bestimmter Wert der Gesamtenergie, z. B.

$$m g z' (N_1 + N_2 + N_3) \frac{3}{2},$$

ist zwar vereinbar mit

$$N_1 = N_2 = N_3 = \frac{N_1 + N_2 + N_3}{3}$$

oder mit

$$N_1 - N' = N_3 - N' = N_2 + 2N',$$

wo N' beliebig ist, aber wenn alle Moleküle in der unteren Abteilung wären, bliebe Energie überschüssig, nämlich

$$m g z' (N_1 + N_2 + N_3) \frac{3}{2} - m g z' (N_1 + N_2 + N_3) \frac{1}{2},$$

andererseits reicht die Energie nicht aus, um den Aufenthalt aller Moleküle im obersten, energiereichsten Drittel zu ermöglichen.

¹⁾ Die Größe ε soll sich stets auf ein Molekül, die Größe E auf ein Mol beziehen, $E = N_L \varepsilon$.

²⁾ Das ist nicht genau, denn es sitzen ja, wenn wir nur wissen, daß N_1 Moleküle in der untersten Abteilung sind, nicht alle Moleküle genau in der Mitte ($\frac{z'}{2} = z$) dieser Abteilung und wenn sie das nicht tun, braucht ihre Energie im Mittel nicht gerade $m g \frac{z'}{2}$ zu sein, sie muß aber zwischen $m g \cdot 0$ und $m g z'$ liegen. Die Energie ist daher nicht genau, sondern nur bis auf einen gewissen Spielraum zu definieren; man muß die Einteilung so fein machen, daß die genaue Lage der Moleküle innerhalb eines Raumelements bei der verlangten Genauigkeit gleichgültig ist.

Es ist also von all den von vornherein möglichen Anordnungen (Komplexionen) nur eine beschränkte Zahl mit der angegebenen Energie verträglich.

Wir rechnen nun im folgenden so, daß wir aus der Gesamtmenge¹⁾ der von vornherein möglichen und gleichwahrscheinlichen Anordnungen einfach diejenige Teilmenge herausuchen, die der Energiebedingung genügt, und alle einzelnen Komplexionen aus dieser Teilmenge als untereinander gleichwahrscheinlich ansehen, ohne Rücksicht auf die neueingeführten Kräfte; wir rechnen demnach mit dieser Teilmenge so wie früher mit der ganzen Menge und sehen als für das mittlere Verhalten des Körpers maßgebend die wahrscheinlichste (d. h. häufigste) Verteilung dieser Teilmenge an, die natürlich nicht zugleich die häufigste in der Gesamtmenge ist (so wie der höchste Berg unter der Gesamtmenge der Berge der Gaurisankar ist, der höchste unter der Teilmenge der europäischen Berge aber der Montblanc). Das wesentliche an unserer Rechnung ist, daß wir die a priori-Gleichwahrscheinlichkeit der einzelnen Komplexion als nicht beeinflußt durch die äußeren Kräfte ansehen, sondern deren Wirkung allein in der Einschränkung durch die Energiebedingung ausdrücken. Tatsächlich tritt ja die der uneingeschränkten a priori-Wahrscheinlichkeit zukommende häufigste Verteilung, nämlich die gleichmäßige, bei beliebigen Kräften auch ein, wenn die Energiebeschränkung fortfällt (unendlich hohe Temperatur).

Es liegt hier genau so, wie wenn wir mit mehreren, z. B. 20 Würfeln gleichzeitig würfeln und dabei festsetzen, daß nur diejenigen Würfe gerechnet werden sollen, deren Augensumme etwa 50 ergibt. Durch diese Festsetzung wird die Tatsache der Gleichwahrscheinlichkeit aller Komplexionen nicht berührt, sondern nur aus allen Komplexionen eine Teilmenge untereinander gleichwahrscheinlicher ausgesondert (natürlich ist die Häufigkeit einer solchen Komplexion nicht mehr dieselbe wie ohne die Beschränkung, weil die Zahl der erlaubten Komplexionen abgenommen hat).

Die Berechnung verläuft nun folgendermaßen.

Wir haben wieder die Zahl der Komplexionen, die möglichst groß werden soll

$$\ln W_{th} = N \ln N - \sum_{r=1}^{r=s} N_r \ln N_r \dots \dots \dots (149)$$

mit der Nebenbedingung konstanter Molekülzahl

$$N = \sum_{r=1}^{r=s} N_r \dots \dots \dots (150)$$

und konstanter potentieller Energie E_p für ein Mol

$$\frac{N}{N_L} \bar{E}_p = \sum N_r \varepsilon_p^{(r)} \dots \dots \dots (151)$$

wo $\varepsilon_p^{(r)}$ die (mittlere) potentielle Energie eines Moleküls der r^{ten} Abteilung ist.

¹⁾ Im Anschluß an die mathematische Terminologie bezeichnet man auch in der Statistik eine Gesamtheit als Menge.

Variiert gibt das die drei Gleichungen

$$\begin{cases} 0 = \delta \ln W = - \sum_{r=1}^{r=s} \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 \right) \dots \dots \dots (152 a) \\ 0 = \delta N = \sum \delta N_r \dots \dots \dots (152 b) \\ 0 = \frac{N}{N_L} \delta \bar{E}_p = \sum \delta N_r \varepsilon_p^{(r)} \dots \dots \dots (152 c) \end{cases}$$

Damit wir in der ersten Gleichung alle δN_r als voneinander unabhängig behandeln und ihre Faktoren daher einzeln Null setzen können, müssen wir wieder die zwei Nebenbedingungen mit noch zu bestimmenden Konstanten (die wir für die erste wieder $\ln B + 1$, für die zweite $-\frac{1}{\Theta}$ nennen wollen) multiplizieren und zur Maximumbedingung addieren, dann können wir die Faktoren von δN_r einzeln Null setzen:

$$-\ln \frac{N_r}{N} + \ln B - \frac{1}{\Theta} \varepsilon_p^{(r)} = 0 \dots \dots \dots (153)$$

$$\frac{N_r}{N} = B e^{-\frac{\varepsilon_p^{(r)}}{\Theta}} \dots \dots \dots (153 a)$$

Die Konstanten bestimmen sich jetzt aus den beiden Gleichungen, die aus (150) und (151) durch Einsetzen von (153 a) entstehen

$$N = NB \sum_{r=1}^{r=s} e^{-\frac{\varepsilon_p^{(r)}}{\Theta}} \dots \dots \dots (154)$$

$$\frac{N}{N_L} \bar{E}_p = B N \sum_{r=1}^{r=s} \varepsilon_p^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon_p^{(r)}}{\Theta}} \dots \dots \dots (155)$$

Wenn die Einteilung genügend fein ist, können wir die Summen durch Integrale ersetzen. Bei hinreichend weit getriebener Unterteilung wird eine nochmalige Halbierung aller Gebiete bewirken, daß in jedem neuen Gebiet nur mehr halb so viel Moleküle enthalten sind wie in dem früheren doppelt so großen Gebiet an derselben Stelle, d. h. wir können die Zahl der Moleküle der Gebietsgröße proportional setzen, wie wir das auch schon in § 16, Kap. I getan haben, und schreiben statt N_r nun dN , statt B eine neue Größe

$$b dx dy dz = b dV.$$

Also wird

$$\frac{dN}{N} = b e^{-\frac{\varepsilon_p(x,y,z)}{\Theta}} dV \dots \dots \dots (153')$$

$$N = Nb \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV \dots \dots \dots (154')$$

$$\frac{N}{N_L} \bar{E}_p = Nb \int \varepsilon_p e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV \dots \dots \dots (155')$$

Im speziellen Falle des Schwerfeldes $\varepsilon_p = mgz$ stimmen unsere Formeln mit der Barometerformel (Kap. I, §. 7) überein, wenn, was wir später beweisen werden, $\Theta = kT$ ist. Haben wir etwa ein zylindrisches Gefäß von der Höhe l und der Fläche O , so wird (154') und (155')

$$1 = b \int_0^l e^{-\frac{mgz}{\Theta}} O dz = b O \frac{\Theta}{mg} (1 - e^{-\frac{mgl}{\Theta}}) \text{ oder } b = \frac{mg}{\Theta O} \frac{1}{1 - e^{-\frac{mgl}{\Theta}}} \quad (156)$$

$$\frac{\bar{E}_p}{N_L} = b \int_0^l mgz e^{-\frac{mgz}{\Theta}} O dz = \Theta + mgl \frac{e^{-\frac{mgl}{\Theta}}}{1 - e^{-\frac{mgl}{\Theta}}},$$

d. h. der mittlere Schwerpunkt des Gases liegt in der Höhe

$$\frac{\Theta}{mg} + l \frac{e^{-\frac{mgl}{\Theta}}}{1 - e^{-\frac{mgl}{\Theta}}}.$$

Dieser Wert konvergiert für niedrige Temperaturen gegen $\frac{\Theta}{mg}$, für hohe gegen $\frac{l}{2}$, denn hier ist die Verteilung nahe gleichmäßig. Für eine unendliche hohe Säule ist die mittlere potentielle Energie pro Molekül Θ , d. h. für $\Theta = kT$ die mittlere spezifische Wärme pro Mol $R = kN_L$.

Ein anderes Beispiel diene als vereinfachtes Modell eines (eindimensionalen) festen Körpers. Es sei ein Brett gegeben, an welchem die Moleküle mit (untereinander gleichen) Federn befestigt seien, so daß sie um die Ruhelage elastische Schwingungen ausführen können, und zwar Einfachheit halber nur in einer Richtung. Die Idealisierung besteht (abgesehen von der Eindimensionalität, d. h. der Beschränkung der Bewegung auf eine Richtung) darin, daß die Moleküle an feste Punkte statt gegenseitig aneinander durch quasielastische Kräfte gebunden sind. Sie sollen aber doch, eventuell durch Zusammenstöße, die Möglichkeit des Energieaustausches haben. Wären keine Kräfte da oder wäre die Energie der Moleküle unbeschränkt, so daß sie von den Kräften nicht merklich beeinflusst werden, so würde jedes wieder an alle Orte gleich häufig hinkommen, wir hätten gleichförmige Verteilung der Moleküle im ganzen Raume, d. h. wir hätten eben ein Gas. So aber ist die Verteilung durch

$$\frac{dN}{N} = b e^{-\frac{\varepsilon_p(x)}{\Theta}} dx$$

gegeben, wenn x für jedes Molekül seine Abweichung aus der Ruhelage bedeutet. Bei Federn, die dem Hookeschen Gesetz gehorchen, ist die rück-

1) Solange der Zusammenhang von Θ und T nicht bewiesen ist, ist das keine neue physikalische Aussage, sondern dient nur zur Berechnung des in (156) vorkommenden Θ aus \bar{E} .

treibende Kraft proportional der Elongation, $\mathfrak{E}_x = -4\pi^2 m v_0^2 x$, wo v_0 die Eigenschwingungszahl ist. Daraus folgt

$$\varepsilon_p(x) = 2\pi^2 m v_0^2 x^2,$$

also

$$\frac{dN}{N} = b e^{-\frac{2\pi^2 m v_0^2 x^2}{\Theta}} dx \dots \dots \dots (157)$$

$$1 = b \int e^{-\frac{2\pi^2 m v_0^2 x^2}{\Theta}} dx = b \sqrt{\frac{\Theta}{2\pi m v_0^2}}, \quad b = \sqrt{\frac{2\pi m v_0^2}{\Theta}},$$

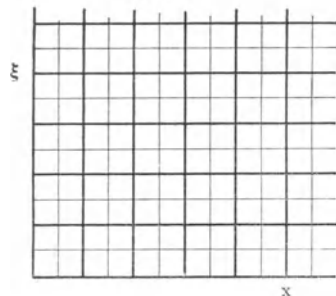
$$\frac{\bar{E}_p}{N_L} = b \int 2\pi^2 m v_0^2 x^2 e^{-\frac{2\pi^2 m v_0^2 x^2}{\Theta}} dx = \frac{\Theta}{2} \dots \dots \dots (158)$$

Hier ist von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert. Zwar gilt natürlich das Hookesche Gesetz nur bis zu einer gewissen Grenze der Elongation x , aber bei nicht zu hohem Θ (Θ wird sich wieder gleich kT ergeben) ist oberhalb dieser Grenze $\frac{2\pi^2 m v_0^2 x^2}{\Theta}$ so groß, $e^{-\frac{2\pi^2 m v_0^2 x^2}{\Theta}}$ schon so klein, daß die betreffenden Gebiete zum Integral nicht merkliches beitragen und es gleichgültig ist, welchen genauen Wert dort $\varepsilon_p(x)$ hat.

Wenn $\Theta = kT$ ist, ist der Zuwachs von E_p mit T , d. h. der Anteil der potentiellen Energie an der Molwärme, $\frac{R}{2}$.

§ 8. Verteilung der Geschwindigkeiten. a) Ideales Gas. Bisher haben wir nur die Verteilung der Moleküle im Raume betrachtet. Zur genauen Beschreibung des Zustandes brauchen wir aber auch die Verteilung der Geschwindigkeiten. Als einfachsten Fall nehmen wir nun wieder ein ideales, einatomiges, eindimensionales Gas. Der Zustand jedes Moleküls ist bekannt, wenn in jedem Moment seine Lage und seine Geschwindigkeit ξ bekannt ist. Zur Darstellung benutzen wir die sogenannte Phasenebene, d. h. wir zeichnen uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem und tragen als Abszisse die Lagenkoordinate x , als Ordinate die Geschwindigkeit ξ auf. (Da die beiden verschiedene Dimension haben, ist der relative Maßstab natürlich willkürlich.) Wenn ein bestimmtes Molekül in einem gegebenen Moment die Koordinate x und die Geschwindigkeit ξ besitzt, zeichnen wir in der Phasenebene einen Punkt mit den Koordinaten x und ξ , den Bildpunkt, ein, dessen Lage den Zustand des Moleküls eindeutig charakterisiert. Man nennt die x - y -Ebene die „Phasenebene“ oder nach Ehrenfest¹⁾ auch die „ μ - (Molekül-) Ebene“. Wenn man für alle Moleküle die Bildpunkte einzeichnet, gibt die Verteilung

Fig. 27.



¹⁾ P. und T. Ehrenfest, *Enz. d. math. Wiss.* IV, 32, 1911.

der Bildpunkte in der Phasenebene die Verteilung der Moleküle im wirklichen Raum und über die Geschwindigkeiten wieder. Natürlich ändert sich entsprechend der Bewegung des Moleküls auch die Lage seines Bildpunktes, aber die Geschwindigkeit, mit der sich der Bildpunkt in der Phasenebene bewegt, hat im allgemeinen keinen einfachen Zusammenhang mit der Geschwindigkeit, mit der sich das Molekül im wirklichen Raum bewegt. Die letztere ist ja durch die eine Koordinate in der Phasenebene gegeben. Zwar im einfachsten Fall ist ein Zusammenhang da; der Bildpunkt eines Moleküls, das sich kräftefrei bewegt, bewegt sich mit derselben Geschwindigkeit horizontal ($\xi = \text{const}$) wie dieses selbst, bei einem Zusammenstoß aber, bei dem sich zwar die Geschwindigkeit, nicht aber der Ort des Moleküls im wirklichen Raum sprunghaft ändert, springt infolge der un stetigen Änderung von ξ der Bildpunkt un stetig an einen anderen Punkt der Phasenebene (gleiches x , anderes ξ) und läuft hier dann mit dem neuen ξ horizontal weiter. Bei der Bewegung eines Moleküls im Schwerfeld $\xi = \xi_0 - gt$, $x = -\frac{g}{2}t^2 + \xi_0 t + x_0$ oder $x = x_0 + \frac{\xi_0^2 - \xi^2}{2g}$ beschreibt der Bildpunkt eine Parabel mit der „Geschwindigkeit“ $\sqrt{g^2 + \xi^2}$ (NB. diese letzte Formel ist dimensionsunrichtig und zeigt, daß die Geschwindigkeit der Bewegung des Bildpunktes keinen physikalischen Sinn hat).

Wenn wir nun zur Übertragung der Wahrscheinlichkeits-, genauer Häufigkeitsüberlegungen auf diesen Fall die Ebene in Gebiete teilen, erhebt sich die Frage, wie wir diese Gebiete zu wählen haben, um sie als gleichwahrscheinlich ansehen zu können. Als wir nach der Raumverteilung fragten, hatten wir aus dem Charakter der Bewegungsgleichungen geschlossen, daß gleich große Raumteile von jedem einzelnen Molekül gleich lange aufgesucht werden, solange keine Energiebeschränkung vorliegt. Als nächstliegende Verallgemeinerung ist hier anzusetzen, daß der Bildpunkt eines Moleküls sich in gleich großen Gebieten der Phasenebene gleich lange aufhält, d. h. daß gleich große Gebiete der Phasenebene gleichwahrscheinlich sind, solange keine Energiebeschränkung vorliegt.

Auch hier kann man dies aus der Betrachtung der Bewegungsgleichungen schließen, allerdings nicht so einfach wie bei der Verfolgung der gewöhnlichen Bahn im dreidimensionalen Raume; man braucht dazu den sogenannten Liouvilleschen Satz, ferner aber noch eine noch nicht bewiesene mathematische Behauptung über das allgemeine Verhalten der Lösungen der Bewegungsgleichungen, die sogenannte Quasiergodenhypothese¹⁾ (siehe S. 407).

Wenn man diesen Ansatz ablehnt, so muß man so vorgehen, daß man den verschiedenen gleich großen Teilgebieten der Phasenebene verschiedene, unbekannte Wahrscheinlichkeiten („Gewichte“) beilegt und diese nachträglich aus Messungen erschließt. Wesentlich bleibt, daß diese Gewichte ein für allemal gegeben sind, unabhängig vom Werte der Energie, vom Drucke usw.

¹⁾ P. und T. Ehrenfest, Enz. d. math. Wiss. IV, 32. A. Rosenthal, Ann. d. Phys. 43, 894, 1914.

Auch unter dieser allgemeineren Voraussetzung bleiben die allgemeinen Resultate der Paragraphen 9, 11, 12, 13, 14, 16 ($\Theta = kT$, Bedeutung der freien Energie usw.) richtig, dagegen nicht mehr die speziellen Formeln für bestimmte Körper (Gase, feste Stoffe, Gleichverteilungssatz). Wir wollen aber im folgenden alle Formeln für den angenommenen Ansatz ableiten. Wir teilen also die ganze Phasenebene in kleine Rechtecke ein und numerieren diese fortlaufend von 1 bis ∞ . Wäre keine Energiebeschränkung da, so wäre die wahrscheinlichste Verteilung wieder eine gleichmäßige Verteilung der Bildpunkte über die Phasenebene, genau so wie in diesem Falle die wahrscheinlichste Verteilung der Moleküle im wirklichen Raume gleichmäßig ist.

Hier spielt aber die Energiebedingung auch bei Abwesenheit äußerer Kräfte eine Rolle, denn einem Bildpunkt, der sich im Phasenraum an einer Stelle mit den Koordinaten x und ξ befindet, entspricht ein Molekül, das auch in Abwesenheit äußerer Kräfte in jedem Falle, eine kinetische Energie $\frac{m}{2} \xi^2$ hat. Darum sind auch nur bestimmte Verteilungen im Phasenraum zulässig, die der Bedingung für die kinetische Energie (E_k für ein Mol)

$$\frac{N}{N_L} \bar{E}_k = \sum N_r \varepsilon_k^{(r)} = \sum N_r \frac{m}{2} \xi_r^2 \dots \dots \dots (159)$$

entsprechen, wo ξ_r der Wert der Geschwindigkeit ist, der dem r -ten Rechteck zukommt.

Es lauten die Maximumbedingungen dann

$$0 = \delta \ln W = - \sum \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 \right) \dots \dots \dots (160 a)$$

$$0 = \delta N = \sum \delta N_r \dots \dots \dots (160 b)$$

$$0 = \frac{N}{N_L} \delta \bar{E}_k = \sum \delta N_r \frac{m}{2} \xi_r^2 \dots \dots \dots (160 c)$$

Die zweite Gleichung wird wieder mit der Konstanten $\ln B + 1$, die dritte mit der Konstanten $-\frac{1}{\Theta}$ multipliziert, zur ersten addiert und in der Summe die Faktoren von δN_r jeder für sich Null gesetzt. Dann ergibt sich für den häufigsten Zustand

$$- \ln \frac{N_r}{N} - 1 + \ln B + 1 - \frac{1}{\Theta} \frac{m}{2} \xi_r^2 = 0$$

oder

$$\frac{N_r}{N} = B e^{-\frac{m \xi_r^2}{2 \Theta}} \dots \dots \dots (161)$$

Aus ganz ähnlichen Gründen wie im vorigen Paragraphen können wir wieder die Zahl der Moleküle proportional der Gebietsgröße der Phasenebene $d\xi \cdot dx$ setzen; sodann schreiben wir für N_r wieder dN , für B setzen wir $b m d\xi dx$ (m , das ja konstant ist, wird aus der Konstante B herausgehoben, weil dies für allgemeinere Fälle zweckmäßig ist, hier ist es gleichgültig) und erhalten

schließlich als die Zahl der Moleküle, die im häufigsten Zustand eine Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + d\xi$, eine Lage zwischen x und $x + dx$ haben,

$$\frac{dN}{N} = b e^{-\frac{m\xi^2}{2\Theta}} m d\xi dx \dots \dots \dots (161 a)$$

Dabei sind b und Θ folgendermaßen zu bestimmen ¹⁾:

$$N = Nb \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\xi^2}{2\Theta}} m d\xi \int_0^l dx = Nb \sqrt{2\pi m \Theta} l, \quad b = \frac{1}{l \sqrt{2\pi m \Theta}} \quad (161 b)$$

$$\frac{E_k}{N_L} = b \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \xi^2 e^{-\frac{m\xi^2}{2\Theta}} m d\xi \int_0^l dx = \frac{\Theta}{2} \dots \dots \dots (161 c)$$

Hierbei gilt für die Integration bis Unendlich das zu Formel (158) Gesagte.

Die bisherigen Rechnungen haben wir nun nach zwei Richtungen zu erweitern, erstens, indem wir vom eindimensionalen Gas zum wirklichen dreidimensionalen übergehen, zweitens, indem wir neben der kinetischen Energie noch potentielle, also äußere Kräfte, einführen.

Wir beginnen mit dem dreidimensionalen, kräftefreien idealen Gas. Zur Festlegung des Zustandes eines Moleküls sind sechs Größen erforderlich, die drei Geschwindigkeiten ξ, η, ζ und die drei Koordinaten x, y, z . Zur Veranschaulichung können wir entweder zwei Räume wählen, den „Geschwindigkeitsraum“ mit den Koordinaten ξ, η, ζ , in welchem ein „Geschwindigkeitspunkt“ durch seine Koordinaten die momentane Geschwindigkeit des betrachteten Moleküls festlegt, und außerdem den „Konfigurationsraum“, in welchem ein „Konfigurationspunkt“ die momentane Lage des Moleküls abbildet, oder man kann sich diese beiden Räume zu einem einzigen, sechsdimensionalen Phasenraum vereinigt denken, was zwar anschaulich nicht vorstellbar ist, aber eine kurze Ausdrucksweise erlaubt.

Die Gleichungen für den häufigsten Zustand lauten dann bei Festhaltung der Energiebedingung

$$\frac{N}{N_L} \bar{E}_k = \sum N_r \frac{m}{2} (\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2) \dots \dots \dots (162)$$

$$0 = \delta \ln W = - \sum \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 \right) \dots \dots \dots (163 a)$$

$$0 = \delta N = \sum \delta N_r \dots \dots \dots (163 b)$$

$$0 = \frac{N}{N_L} \delta \bar{E}_k = \sum \delta N_r \frac{m}{2} (\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2) \dots \dots \dots (163 c)$$

und ergeben nach demselben Verfahren wie bisher die Verteilung im häufigsten Zustand zu

$$\frac{N_r}{N} = B e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2}{\Theta}} \dots \dots \dots (164)$$

¹⁾ Hier bedeutet l die verfügbare Strecke, spielt also im eindimensionalen Gas die Rolle des Volumens.

Auch jetzt wieder kann man die Zahl der Moleküle als proportional der Gebietsgröße setzen $B = b^3 m d\xi m d\eta m d\zeta dx dy dz$, wobei das Produkt m^3 aus denselben formalen Gründen eingeführt ist wie beim eindimensionalen Gas und die Konstante zweckmäßig b^3 statt b geschrieben ist.

Das Produkt $d\xi d\eta d\zeta dx dy dz$ stellt die Größe des Volumenelements im sechsdimensionalen Phasenraum dar. Bei Verwendung der beiden getrennten (Geschwindigkeits- und Konfigurations-) Räume tritt das Produkt deshalb auf, weil die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül gleichzeitig in dem bestimmten Volumenelement $d\xi d\eta d\zeta$ des Geschwindigkeitsraums und dem bestimmten Volumenelement $dx dy dz$ des Konfigurationsraums liegt, gleich dem Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten dafür ist, daß es in diesem Volumenelement des Geschwindigkeitsraums liegt, ohne Rücksicht auf seine Raumkoordinaten (also $\sim d\xi d\eta d\zeta$), multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in dem bestimmten Raumelement des Konfigurationsraums liegt, ohne Rücksicht auf seine Geschwindigkeit (also $\sim dx dy dz$). Es ist also die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen und deren Koordinaten gleichzeitig zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen,

$$\frac{dN}{N} = b^3 m^3 e^{-\frac{m\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2\Theta}} d\xi d\eta d\zeta dx dy dz \dots \dots (165 a)$$

Hierin ist b so zu bestimmen, daß die Gesamtzahl der Moleküle N wird

$$N = N b^3 m^3 \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2\Theta}} d\xi d\eta d\zeta \int\int\int dx dy dz \dots (165 b)$$

An der Formel ist bemerkenswert, daß erstens das sechsfache Integral in zwei Faktoren zerfällt, deren erster [nur die Geschwindigkeiten, deren zweiter nur die Koordinaten enthält und integriert einfach das Gesamtvolumen V ergibt. Der erste Faktor ist selbst ein Produkt aus drei unabhängigen Faktoren, jeder für eine Koordinate und jeder (eventuell bis auf die anderen Zeichen) identisch mit dem entsprechenden Faktor beim eindimensionalen Gas.

$$m^3 \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2\Theta}} d\xi d\eta d\zeta = m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\xi^2}{2\Theta}} d\xi m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\eta^2}{2\Theta}} d\eta m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\zeta^2}{2\Theta}} d\zeta = \sqrt{2\pi m \Theta^3}.$$

Also wird

$$b^3 = \frac{1}{V} \frac{1}{\sqrt{2\pi m \Theta^3}} \dots \dots \dots (166)$$

Endlich ist Θ so zu bestimmen, daß die vorgegebene Energie herauskommt.

$$\frac{E}{NL} = b^3 m^3 \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) e^{-\frac{m\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2\Theta}} d\xi d\eta d\zeta \int\int\int dx dy dz (165 c)$$

Unter Benutzung der bei der Berechnung von (31) gebrauchten Kunstgriffe liefert die Umformung:

$$\begin{aligned}
 \frac{\overline{E}}{N_L} &= m b V \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \xi^2 e^{-\frac{m \xi^2}{2 \Theta}} d \xi \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 \Theta}} d \eta \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 \Theta}} d \zeta \\
 &+ m b V \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \eta^2 e^{-\frac{m \eta^2}{2 \Theta}} d \eta \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 \Theta}} d \xi \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 \Theta}} d \zeta \\
 &+ m b V \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \zeta^2 e^{-\frac{m \zeta^2}{2 \Theta}} d \zeta \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 \Theta}} d \xi \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 \Theta}} d \eta \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2 \pi m \Theta}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \xi^2 e^{-\frac{m \xi^2}{2 \Theta}} d \xi + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \eta^2 e^{-\frac{m \eta^2}{2 \Theta}} d \eta \right. \\
 &\left. + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \zeta^2 e^{-\frac{m \zeta^2}{2 \Theta}} d \zeta \right\} = 3 \frac{\Theta}{2}
 \end{aligned} \tag{167}$$

Also genau dreimal so viel als beim eindimensionalen Gas, auf jede Bewegungs-komponente entfällt gleichviel an Energie. Da sich $\Theta = k T$ ergeben wird, stimmt (165 a) mit dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz (S. 33) überein.

b) Moleküle im Kraftfeld. Wir führen nun noch äußere Kräfte ein, d. h. wir fügen zur kinetischen, nur von der Geschwindigkeit ξ, η, ζ abhängigen Energie des Moleküls, dessen Bildpunkt die Koordinaten $\xi, \eta, \zeta, x, y, z$ im Phasenraum hat, noch eine nur von x, y, z abhängige potentielle Energie. Je nach dem Charakter dieser potentiellen Energie handelt es sich um ein Gas im äußeren Kraftfeld oder um einen festen Körper.

Prinzipiell ändert die Zufügung der potentiellen Energie an der Rechnung nichts Wesentliches, denn es kommt nur darauf an, einem Molekül, das seinen Bildpunkt an einer bestimmten Stelle des Phasenraumes hat, einen bestimmten Energiewert zuzuschreiben; ob dieser Energiewert nur von den Geschwindigkeiten oder auch von den räumlichen Koordinaten abhängt, hat keinen Einfluß auf die allgemeine Rechnungsart, sondern nur auf das spezielle Resultat. Es sei also im allgemeinen neben der kinetischen noch eine potentielle Energie vorhanden

$$\varepsilon^{(r)} = \frac{m}{2} (\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2) + \varepsilon_p(x_r, y_r, z_r) \dots \dots \dots \tag{168}$$

Die Energiebedingung lautet dann

$$\frac{N}{N_L} \overline{E} = \sum N_r \left[\frac{m}{2} (\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2) + \varepsilon_p(x_r, y_r, z_r) \right] \dots \dots \tag{169}$$

und wir bekommen in der gewöhnlichen Art als die häufigste Verteilung

$$\frac{N_r}{N} = B e^{-\frac{m/2(\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2) + \varepsilon_p^{(r)}}{\Theta}} \dots \dots \dots \tag{170}$$

Setzen wir wieder $B = m^3 b^3 d\xi d\eta d\zeta dx dy dz$, so können wir den Ausdruck in einzelne Faktoren spalten und erhalten

$$\frac{dN}{N} = m b e^{-\frac{m \xi^2}{2 \Theta}} d\xi m b e^{-\frac{m \eta^2}{2 \Theta}} d\eta m b e^{-\frac{m \zeta^2}{2 \Theta}} d\zeta e^{-\frac{\varepsilon_p(x, y, z)}{\Theta}} dx dy dz \quad (171 a)$$

mit

$$N = N m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \xi^2}{2 \Theta}} d\xi \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \eta^2}{2 \Theta}} d\eta \cdot m b \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m \zeta^2}{2 \Theta}} d\zeta \int e^{-\frac{\varepsilon_p(x, y, z)}{\Theta}} dV \quad (171 b)$$

$$b^3 = \frac{1}{\sqrt{2 \pi m \Theta^3} \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV}$$

Die Faktoren, die von der kinetischen Energie herrühren, sind die gleichen geblieben wie ohne Kraftfeld. Für die Gesamtenergie erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{N_L} &= m^3 b^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi d\eta d\zeta \\ &\quad \int \int \int \left(\frac{m}{2} \xi^2 + \frac{m}{2} \eta^2 + \frac{m}{2} \zeta^2 + \varepsilon_p \right) e^{-\frac{m/2 \xi^2 + m/2 \eta^2 + m/2 \zeta^2 + \varepsilon_p}{\Theta}} dx dy dz \\ &= m^3 b^3 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \xi^2 e^{-\frac{m \xi^2}{2 \Theta}} d\xi \int \int e^{-\frac{m \eta^2 + \zeta^2}{2 \Theta}} d\eta d\zeta \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV \right. \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \eta^2 e^{-\frac{m \eta^2}{2 \Theta}} d\eta \int \int e^{-\frac{m \xi^2 + \zeta^2}{2 \Theta}} d\xi d\zeta \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} \zeta^2 e^{-\frac{m \zeta^2}{2 \Theta}} d\zeta \int \int e^{-\frac{m \xi^2 + \eta^2}{2 \Theta}} d\xi d\eta \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV \\ &\quad \left. + \int \int \int e^{-\frac{m \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2 \Theta}} d\xi d\eta d\zeta \int \varepsilon_p e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV \right\} \end{aligned}$$

oder nach Einsetzen von b^3

$$\frac{\bar{E}}{N_L} = \frac{\Theta}{2} + \frac{\Theta}{2} + \frac{\Theta}{2} + \frac{\int \varepsilon_p e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV}{\int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dV} \dots \dots \dots (171 c)$$

Man sieht, daß die ersten drei Summanden, die von den drei Teilen der kinetischen Energie $\left(\frac{m}{2} \xi^2, \frac{m}{2} \eta^2, \frac{m}{2} \zeta^2 \right)$ herrühren, dieselben geblieben sind wie im Falle a), in dem kein Kraftfeld vorhanden war; hierzu kommt nur noch ein Anteil an potentieller Energie, und diesen kann man wieder ganz für sich ohne Rücksicht auf die kinetische Energie berechnen. Ist z. B. das Kraftfeld das Schwerfeld, $\varepsilon_p = mgz$, so gibt der letzte Summand des Integrals genau so wie unter a) Θ als Beitrag der potentiellen Energie zu der Gesamtenergie.

Haben wir andererseits elastische Kräfte, so finden wir auch das in § 7 ohne Rücksicht auf die kinetische Energie gefundene Resultat wieder, nur werden wir jetzt im dreidimensionalen Falle als potentielle Energie anzusetzen haben

$$\varepsilon_p = 4 \pi^2 \frac{m}{2} (\nu_x^2 x^2 + \nu_y^2 y^2 + \nu_z^2 z^2).$$

Die ν tragen hier Indizes, weil die rücktreibenden Kräfte nach verschiedenen Richtungen verschieden sein können (anisotroper Kristall!). Dann können wir den Summanden!

$$\frac{\int \varepsilon_p e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}} dV}{\int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}} dV}$$

nach genau der gleichen Methode, wie wir es für die kinetische Energie gemacht haben, in drei gleiche Summanden spalten, und erhalten im Falle quasielastischer Kräfte als deren Beitrag zur Energie

$$\frac{\overline{E_p}}{N_L} = \frac{3}{2} \Theta,$$

und zwar $\frac{\Theta}{2}$ für jede der drei Schwingungsrichtungen unabhängig von der Schwingungszahl ν . Die Unabhängigkeit von ν kommt dadurch zustande, daß bei derjenigen Richtung, die das größte ν hat, z. B. der x -Richtung, einem bestimmten Ausschlag x zwar die größte Energie zukommt, dieser Ausschlag aber seltener vorkommt als in den anderen Richtungen, bei denen demselben Ausschlag ein kleinerer Energiewert entspricht, und zwar im Verhältnis

$$e^{-\frac{\varepsilon_p^{(x)}}{\theta}} = e^{-\frac{m^4 \pi^2 \nu_x^2 x^2}{2 \theta}}.$$

Die Rechnungen, die wir hier als Beispiele durchgeführt haben, werden wir später nochmals nach einer einfacheren Methode und von einem höheren Standpunkt aus wiederholen.

δ) Die thermodynamischen Größen.

§ 9. Der Begriff der Temperatur und seine statistische Bedeutung.

Phänomenologisch ist die Temperatur folgendermaßen definiert: Wir bringen zwei Körper, die unter ganz verschiedenen Bedingungen (z. B. verschiedenen Drucken) stehen können, miteinander so in Berührung, daß sie Energie, sonst aber nichts, z. B. keine Materie, austauschen können. Findet kein Energieaustausch statt, sondern behält jeder Körper seine Energie, so sagen wir, die beiden haben gleiche Temperatur. Gibt einer der Körper Wärme an den anderen ab, so sagen wir, der abgebende habe die höhere Temperatur (Definition). Sind ferner zwei Körper einem dritten temperaturgleich, so sind sie es auch untereinander (experimentelles Resultat) (vgl. den ersten Halbband, Einleitung, § 2).

Um nun zu einer statistischen Definition der Temperatur zu gelangen, gehen wir folgendermaßen vor:

Wir denken uns nun zwei beliebige, voneinander getrennte Körper, die wir mit einem bzw. zwei Strichen bezeichnen wollen. Dieselben sollen ihrer Natur nach beliebig verschieden sein. Das bedeutet, daß die Energie des einen ε' eine ganz andere Funktion von Koordinaten und Geschwindigkeiten (das letztere z. B. durch die verschiedene Masse) sein kann als die Energie des zweiten ε'' . Haben wir die beiden Körper zuerst getrennt, so gelten für den häufigsten Zustand die beiden getrennten Gleichungssysteme ¹⁾

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \delta \ln W' = - \sum \delta N'_r \left(\ln \frac{N'_r}{N'} + 1 \right) \\ 0 &= \delta \ln W'' = - \sum \delta N''_r \left(\ln \frac{N''_r}{N''} + 1 \right) \end{aligned} \right\} \dots \dots (172 \text{ a})$$

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \delta N' = \sum \delta N'_r \left| \ln B' + 1 \right. \\ 0 &= \delta N'' = \sum \delta N''_r \left| \ln B'' + 1 \right. \end{aligned} \right\} \dots \dots (172 \text{ b})$$

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \frac{N'}{N_L} \delta \bar{E}' = \sum \delta N'_r \varepsilon'^{(r)} \left| - \frac{1}{\Theta'} \right. \\ 0 &= \frac{N''}{N_L} \delta \bar{E}'' = \sum \delta N''_r \varepsilon''^{(r)} \left| - \frac{1}{\Theta''} \right. \end{aligned} \right\} \dots \dots (172 \text{ c})$$

Die Nebenbedingungen jeweils mit den danebenstehenden Konstanten multipliziert und zu den Gleichungen der ersten Zeile addiert, gestatten, alle $\delta N'_r$ bzw. $\delta N''_r$ als unabhängig zu behandeln und ihre Faktoren einzeln Null zu setzen; das gibt als Verteilung der Moleküle beider Körper im häufigsten Zustand

$$\frac{N'_r}{N'} = B' e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\Theta'}}, \quad \frac{N''_r}{N''} = B'' e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\Theta''}} \dots \dots (173 \text{ a})$$

Hier sind wie üblich die Werte von B und Θ zu berechnen aus

$$N' = N' B' \sum e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\Theta'}}, \quad N'' = N'' B'' \sum e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\Theta''}} \dots (173 \text{ b})$$

$$\frac{\bar{E}'}{N_L} = B' \sum \varepsilon'^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\Theta'}}, \quad \frac{\bar{E}''}{N_L} = B'' \sum \varepsilon''^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\Theta''}} \dots (173 \text{ c})$$

Nun gestatten wir den Übergang von Energie zwischen den beiden Körpern und fragen nach dem sich hierbei einstellenden häufigsten Zustand. Da wir nur den Übergang von Energie, nicht den von Materie gestatten (bloße Wärmeleitung, keine Kondensation oder chemische Reaktion oder Druckausgleich u. dgl.), bleiben die Molekelzahlen der beiden Körper für sich erhalten, die erste Nebenbedingung bleibt unverändert. Dagegen ist jetzt nicht mehr die Energie jedes einzelnen Körpers für sich vorgegeben, sondern nur mehr die Summe beider, da die beiden Körper ja Energie austauschen können. Es

¹⁾ An Stelle der Summen werden natürlich zur bequemeren Ausrechnung unter den im vorigen Paragraphen erwähnten Bedingungen Integrale treten, indem man $B = m^3 l^3 d\xi d\eta d\zeta dx dy dz$ setzt.

lauten jetzt die Gleichungen für den wahrscheinlichsten Zustand (die nach der Vereinigung auftretenden Größen sollen das Zeichen \sim bekommen)

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \delta \ln \widetilde{W}' = - \sum \delta \widetilde{N}'_r \left(\ln \frac{\widetilde{N}'_r}{N'} + 1 \right) \\ 0 &= \delta \ln \widetilde{W}'' = - \sum \delta \widetilde{N}''_r \left(\ln \frac{\widetilde{N}''_r}{N''} + 1 \right) \end{aligned} \right\} \dots \dots (174 \text{ a})$$

$$0 = \delta N' = \sum \delta \widetilde{N}'_r | \ln \widetilde{B}' + 1 \quad 0 = \delta N'' = \sum \delta \widetilde{N}''_r | \ln \widetilde{B}'' + 1 \quad (174 \text{ b})$$

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \frac{N'}{N_L} \delta \widetilde{E}' + \frac{N''}{N_L} \delta \widetilde{E}'' = \frac{N'}{N_L} \delta \widetilde{E}' + \frac{N''}{N_L} \delta \widetilde{E}'' \\ &= \sum [\delta \widetilde{N}'_r \varepsilon'(r) + \delta \widetilde{N}''_r \varepsilon''(r)] \quad \left| - \frac{1}{\Theta} \right\} \dots (174 \text{ c}) \end{aligned}$$

Die Energiegleichung hat hier die Gestalt (174 c), weil sich die Gesamtenergie als die Summe aller Einzelenergien der Moleküle beider Körper darstellt¹⁾.

Die beiden Nebenbedingungen, die die Konstanz der Molekülzahl ausdrücken, sind mit den daneben geschriebenen jeweiligen Konstanten $\ln \widetilde{B}' + 1$ und $\ln \widetilde{B}'' + 1$ zu multiplizieren und jede zur entsprechenden Gleichung (174 a) zu addieren. Weil aber jetzt an Stelle der zwei getrennten Energiebedingungen eine für beide Körper gemeinsame getreten ist, gibt es nicht mehr für jeden Körper einen eigenen Faktor $\frac{1}{\Theta'}$ und $\frac{1}{\Theta''}$, sondern nur mehr einen gemeinsamen $\frac{1}{\Theta}$. Wir haben jetzt alle Gleichungen zu addieren und erhalten

$$0 = - \sum \delta \widetilde{N}'_r \left[\ln \frac{\widetilde{N}'_r}{N'} - \ln \widetilde{B}' + \frac{\varepsilon'(r)}{\Theta} \right] - \sum \delta \widetilde{N}''_r \left[\ln \frac{\widetilde{N}''_r}{N''} - \ln \widetilde{B}'' + \frac{\varepsilon''(r)}{\Theta} \right] \quad (175)$$

Nun sind sowohl alle $\delta \widetilde{N}'_r$ als auch alle $\delta \widetilde{N}''_r$ als unabhängig zu behandeln und man erhält die häufigste Molekülverteilung für beide Körper im Falle wärmeleitender Verbindung

$$\frac{\widetilde{N}'_r}{N'} = \widetilde{B}' e^{-\frac{\varepsilon'(r)}{\Theta}} \quad \frac{\widetilde{N}''_r}{N''} = \widetilde{B}'' e^{-\frac{\varepsilon''(r)}{\Theta}} \quad \dots \dots (176 \text{ a})$$

wobei die Werte von B definiert sind durch

$$N' = N' \widetilde{B}' \sum e^{-\frac{\varepsilon'(r)}{\Theta}} \quad N'' = N'' \widetilde{B}'' \sum e^{-\frac{\varepsilon''(r)}{\Theta}} \quad \dots \dots (176 \text{ b})$$

¹⁾ Die Größen $\varepsilon'(r)$ bzw. $\varepsilon''(r)$ haben sich durch die wärmeleitende Verbindung natürlich nicht geändert, denn sie sind in ihrer Form nur von der Natur des betreffenden Körpers abhängig, z. B. bei einem einatomigen isotropen festen Körper

$$\varepsilon(r) = \frac{m}{2} (\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2) + 4 \pi^2 \frac{m}{2} \nu^2 (x_r^2 + y_r^2 + z_r^2)$$

und die $\xi_r, \eta_r, \zeta_r, x_r, y_r, z_r$ sind ja feste Zahlenwerte, die einer bestimmten Geschwindigkeit, bzw. einem bestimmten Raumpunkt entsprechen.

$\tilde{\Theta}$ berechnet sich aus der Gleichung

$$\left. \begin{aligned} \frac{N'}{N_L} \tilde{E}' + \frac{N''}{N_L} \tilde{E}'' &= \frac{N'}{N_L} \bar{E}' + \frac{N''}{N_L} \bar{E}'' = N' \tilde{B}' \sum \varepsilon'^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\tilde{\Theta}}} \\ &\quad + N'' \tilde{B}'' \sum \varepsilon''^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\tilde{\Theta}}} \\ &= N' \frac{\sum \varepsilon'^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\tilde{\Theta}}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\tilde{\Theta}}}} + N'' \frac{\sum \varepsilon''^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\tilde{\Theta}}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\tilde{\Theta}}}} \end{aligned} \right\} (176 c)$$

Man sieht, daß sich infolge der wärmeleitenden Verbindung die Verteilung der Moleküle und damit der Zustand ändert, wenn nicht $\Theta' = \tilde{\Theta}$ und $\Theta'' = \tilde{\Theta}$, denn nur dann sind die beiden Gleichungen (173 c) mit der Gleichung (176 c) identisch. Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß sich nichts ändert, lautet also: Die Molekülverteilung in beiden Körpern ist schon vor der Vereinigung so, daß $\Theta' = \Theta''$ gilt, d. h. die Energien haben folgende Werte:

$$\frac{\bar{E}'}{N_L} = \frac{\sum \varepsilon'^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\Theta}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon'^{(r)}}{\Theta}}} \quad \frac{\bar{E}''}{N_L} = \frac{\sum \varepsilon''^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\Theta}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon''^{(r)}}{\Theta}}} \quad \dots \dots \dots (177)$$

Denn dann kann man diese beiden Gleichungen addieren und erhält so Gleichung (176 c), also das gemeinsame Θ vor der wärmeleitenden Verbindung identisch mit dem Θ nach der Herstellung dieser Verbindung.

Wir haben also als notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß sich am Zustand zweier Körper von ganz beliebiger Beschaffenheit nichts ändert, wenn man sie in wärmeleitende Verbindung bringt, erkannt, daß die Körper gleiches Θ besitzen müssen.

Damit ist Θ als von der Temperatur allein abhängig und als universelle Funktion derselben nachgewiesen, d. h. gleiches Θ bedeutet für zwei beliebige Körper gleiche Temperatur und umgekehrt. Ebenso ist gleichzeitig der im ersten Abschnitt dieses Paragraphen erwähnte Erfahrungssatz abgeleitet.

Zum Beweis waren folgende physikalische Voraussetzungen nötig: Erstens wird angenommen, daß die a priori-Häufigkeit eines Geschwindigkeits- oder Raumgebietes eine feste Größe ist und andere Umstände, wie vorgegebene Energie oder vorgegebenes Volumen, lediglich so wirken, daß aus der gesamten denkbaren Menge von Anordnungen nur die Teilmenge als allein erlaubt herausgehoben wird, die der vorgeschriebenen (Energie-) Bedingung genügt. Hierbei bleiben Komplexionen dieser Teilmenge gleich häufig, die ohne die Energiebeschränkung gleich häufig sind (S. 128). Dieser Ansatz ist die Grundlage der ganzen Rechnung. Zweitens ist benutzt, daß das Verhalten des Körpers praktisch durch den häufigsten Zustand bedingt ist, und diese Behauptung werden wir später noch beweisen.

Wenn wir nun weiter dazu übergehen wollen, die formelmäßige Beziehung zwischen Θ und der Temperatur aufzusuchen, so ist daran zu erinnern, daß die Temperaturskala rein konventionell ist. Während z. B. bei Längenmessungen (wie bei allen anderen Messungen) es nur auf die Definition der Einheit ankommt, es also hinreicht, $1 m$ zu definieren, und damit unzweifelhaft feststeht, was $10 m$ bedeuten, ist damit, daß der Temperaturabstand von Gefrier- und Siedepunkt des Wassers $= 100^\circ$ gesetzt wird, noch nicht angegeben, was 1° bedeutet, und wenn wir z. B. statt Helium Alkoholdampf als thermometrische Substanz nehmen würden, würde $1/100$ der Ausdehnung von 0 bis 100° verschiedene thermodynamische Temperaturen bedeuten¹⁾. Es ist also im Prinzip rein konventionell, aber natürlich zweckmäßig, daß man als Temperatur die Größe

$$T = \frac{pV}{R}$$

für ein Mol eines idealen Gases festgesetzt hat. Die Zweckmäßigkeit rührt in ihrem tiefsten Grunde daher, daß wir auf diese Art die möglichst einfache Beziehung zwischen der Temperatur und der Größe Θ , die das statistische Verhalten der Körper regelt, bekommen.

Wir haben nämlich in der kinetischen Gastheorie (§ 2, Kap. I) gesehen, daß für einatomige ideale Gase

$$pV = \frac{2}{3}E$$

ist. Andererseits haben wir in § 8, a) abgeleitet, daß in diesem Falle

$$\frac{\bar{E}}{N_L} = \frac{3}{2}\Theta.$$

Bei diesem Beweis war als physikalischer Satz die Annahme über die a priori-Gleichhäufigkeit gleich großer Geschwindigkeitsbereiche benutzt, der aus dem Charakter der Bewegungsgleichungen erschlossen war. Dann wird aber als konventionelle Definition der Temperatur (erschlossen aus der Annahme über die molekularen Eigenschaften der als Thermometer definierten Substanz)

$$T = \frac{pV}{R} = \frac{2}{3} \frac{N_L^{3/2}\Theta}{R} = \frac{\Theta}{k} \left(k = \frac{R}{N_L} \right)$$

oder

$$\Theta = kT \dots \dots \dots (178)$$

und bei dreidimensionalen, einatomigen idealen Gasen $\bar{E} = \frac{3}{2}RT$.

Wenn wir jetzt noch die Annahme dazu nehmen, daß die a priori-Gleichhäufigkeit durch äußere Kräfte nicht beeinflusst wird, sondern diese nur auf dem Wege über die Energiebedingung einzelne Anordnungen der Moleküle ganz ausschließen, sind die seinerzeit in der Gastheorie aus der Erfahrung entnommenen, nicht kinetisch abgeleiteten Tatsachen (Kap. I, § 4 und 7) statistisch bewiesen.

§ 10. Charakteristik der Verteilung. Betrachten wir, um eine Übersicht über die Verteilung der Moleküle, die für den häufigsten Zustand

¹⁾ Vgl. Kap. I, § 10, sowie Kap. VI, § 14 und 22 der ersten Hälfte dieses Bandes.

charakteristisch ist, zu bekommen, die Verteilung ihrer Bildpunkte im Phasenraum, so sehen wir folgendes: Gleichgültig, um was für Körper es sich handelt, ist der Bruchteil aller Moleküle $\frac{dN}{N}$, dessen Bildpunkte in einem bestimmten Gebiet des Phasenraums $d\Omega$ liegen, gegeben durch drei Faktoren, nämlich durch $e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}$, $d\Omega$ und b .

Hierbei ist der erste Faktor $e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}$ am wichtigsten, weil er innerhalb der weitesten Grenzen veränderlich ist und die Verteilung am stärksten beeinflusst. In ihm ist $\varepsilon(r)$ die Gesamtenergie, die einem Molekül zukommt, dessen Bildpunkt in dem betrachteten Gebiet liegt. Ihr Wert hängt von zwei Gruppen von Bestimmungsstücken ab: Erstens ist ihre Form gegeben durch die Natur des betrachteten Körpers (Masse der Moleküle, Bau, Zahl der Atome, Kräfte) und durch bestimmte äußere Bestimmungsstücke, z. B. Volumen (d. h. Lage eines Stempels), Stärke äußerer Kräfte. Zweitens ist der Zahlwert der unabhängigen Größen ($\xi, \eta, \zeta, \dots x, y, z \dots$), der in die gegebene Funktion $\varepsilon(\xi, \eta, \zeta, \dots x, y, z \dots)$ einzusetzen und durch den Index r angedeutet ist, durch das gewählte Phasenraumelement, d. h. durch die Geschwindigkeit bzw. die Raumstelle gegeben, nach deren Besetzung man fragt.

Dagegen hat die Größe $\varepsilon(r)$ nichts zu tun mit dem gewählten Werte der Gesamtenergie \bar{E} bzw. der Temperatur T (Ausnahmen, wo ein indirekter Einfluß statthat, kommen vor. Sie sind besonders vorsichtig zu behandeln).

Der jetzt besprochene Faktor bewirkt, daß die „Dichte“ der Bildpunkte im Phasenraum, d. h. ihre Zahl in einem bestimmten Gebiet dividiert durch die Größe dieses Gebietes $\frac{dN}{d\Omega}$, die ohne die Energiebeschränkung konstant wäre und es für $T = \infty$ auch wird, desto kleiner wird, je höhere Energie der betreffenden Stelle¹⁾ zukommt, und zwar für eine gegebene Stelle hoher Energie desto kleiner, je tiefer die Temperatur ist.

Wir sehen demnach, daß sich die Bildpunkte im Phasenraum genau so verteilen, wie sich die Gasmoleküle in einem wirklichen, wenn auch eventuell nur gedachten Raume mit den Koordinaten $m\xi, m\eta, m\zeta, x, y, z$ verteilen würden, wenn in diesem Raume ein Kraftfeld mit einer potentiellen Energie $\varepsilon(\xi, \eta, \zeta \dots x, y, z)$ herrschen würde (es ist also die kinetische und potentielle Energie des wirklichen Moleküls zusammenzurechnen, um die gedachte potentielle Energie zu bekommen). Z. B. ist bei einem einatomigen eindimensionalen Gas die Verteilung der Bildpunkte im Phasenraum ($m\xi, x$) dieselbe, wie sie bei einem zweidimensionalen Gase in einem wirklichen Raume mit den Koordinaten $y = m\xi x$ wäre, in dem eine potentielle Energie

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \xi^2 + m g x$$

¹⁾ „An einer Stelle sein“ ist einfach ein kurzer Ausdruck dafür, daß die Koordinaten des Moleküls zwischen den Grenzen x und $x + dx, y$ und $y + dy, z$ und $z + dz \dots$ und seine Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen $m\xi$ und $m(\xi + d\xi), m\eta$ und $m(\eta + d\eta), m\zeta$ und $m(\zeta + d\zeta)$ liegt. Bezüglich des Faktors m siehe S. 144.

wirken würde. In diesem gedachten Raume würden also auf die Moleküle folgende Kräfte wirken: in der x -Richtung eine konstante Kraft $-mg$, in der $m\xi$ -Richtung eine quasielastische Kraft $-\xi/m$.

Wie sich solche Moleküle in einem Kraftfeld verteilen¹⁾, haben wir ja im Falle des wirklichen Gases (Barometerformel Kap. I, § 7, 10) ausführlich besprochen. Für tiefe Temperaturen ziehen sich die Moleküle in die Gegend kleinster Energie zusammen (kleinste kinetische Energie, d. h. kleine Geschwindigkeiten, und kleinste potentielle Energie, d. h. diejenigen Stellen, nach denen sie die äußeren Kräfte hinzutreiben versuchen). Bei steigender Temperatur verbreiten sich die Moleküle auch über höhere Energiewerte, d. h. größere Geschwindigkeiten und solche Stellen im Raume, zu deren Erreichung sie die Wirkung der äußeren Kräfte überwinden müssen. Genau so wie wir beim Gas im Schwerfeld die Temperatur als Maß der „Breite“ der Verteilung ansehen konnten (S. 130), so können wir dies auch im allgemeinsten Fall beliebiger Körper für die Verteilung der Bildpunkte im Phasenraum tun.

Der zweite Faktor ist die gewählte Gebietsgröße $d\Omega$, der bei genügend kleinen Gebieten die darin enthaltenen Molekülzahlen proportional sein werden. Hierbei wollen wir die Festsetzung beibehalten, daß zu den Geschwindigkeitsdifferentialen $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ noch die Masse m als Faktor hinzugenommen wird. Wir gehen damit vom „Geschwindigkeitsraum“ mit den Koordinaten ξ , η , ζ zum „Impulsraum“ mit den Koordinaten $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$ über. $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$ sind die Komponenten der Bewegungsgröße oder des Impulses, $d\Omega$ wird gleich $m d\xi m d\eta m d\zeta dV$. Für rechtwinklige Koordinaten hat die Benutzung des Impulses keine Vorteile gegenüber der Benutzung der Geschwindigkeit, für andere Koordinaten, z. B. Polarkoordinaten, aber hat der Impuls die größere physikalische Bedeutung (Erhaltung des Drehimpulses, siehe Bd. I). Den eigentlichen Grund für diese Wahl des Impulses werden wir aber erst in Kap. VIII und X kennenlernen, wo auch die Berechnung dieser Größe in allgemeinen Koordinaten gegeben wird.

Endlich tritt noch ein dritter Faktor b auf, der dazu dient, den Absolutwert der Dichte im Phasenraum festzulegen (während der Faktor $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$ nur die relativen Werte für verschiedene Gebiete festlegt), indem er so bestimmt wird, daß die Gesamtzahl der Atome sich zu N ergibt. Er hängt dementsprechend zwar von den äußeren Umständen und \bar{E} bzw. T , nicht aber von r bzw. dem gerade betrachteten Wertesystem $\xi \dots x \dots$ ab, sondern ist in der ganzen Phasenebene zahlenmäßig gleich.

§ 11. Äußere Arbeit und zugeführte Wärme²⁾. Wir wissen aus der Thermodynamik, daß sich die Änderung der Gesamtenergie eines Körpers aus

¹⁾ Es sei nochmals hervorgehoben, daß die Geschwindigkeit, mit der die Bildpunkte im Phasenraum ihren Ort ändern, keine physikalische Bedeutung (S. 132) und daher auch keinen Zusammenhang mit der Geschwindigkeit hat, mit der sich wirkliche Moleküle im Kraftfeld $\varepsilon(\xi \dots x \dots)$ bewegen würden.

²⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **63**, 712, 1871; Ges. Werke I, S. 288; P. Ehrenfest, Phys. Zeitschr. **15**, 657, 1914; A. Smekal, ebenda **19**, 137, 200, 1918.

zwei Teilen zusammensetzt, der äußeren Arbeit und der zugeführten Wärme, die beide positiv gerechnet werden. Bei irgend einer unendlich kleinen Änderung ist (erste Bandhälfte, Kap. III, § 7)

$$+ \delta E = + \delta A + \delta Q \dots \dots \dots (179)$$

Diese grundsätzliche Trennung in Arbeit und Wärmezufuhr, die für den zweiten Hauptsatz charakteristisch ist, gilt es jetzt statistisch zu erklären. Nehmen wir an, wir hätten irgend einen Körper (der nicht einheitlich zu sein braucht) gegeben, dessen Zustand (abgesehen von der Natur des Körpers) durch die Temperatur und durch irgend eine äußere Größe („Parameter“) gegeben sei. Es liege z. B. ein Gas in einem Gefäß mit Stempel vor, dann ist das durch die Lage dieses Stempels bestimmte Volumen der Parameter. Oder es sei, das Gas in einem Gefäß im Schwerfeld, dann ist die Höhenlage des Gefäßes der Parameter. Oder es sei das Schwerfeld inhomogen, nicht gleichmäßig wie bei der Erde, sondern durch einen in der Nähe befindlichen Körper hervorgerufen, dann ist der Abstand dieses Körpers der Parameter. Oder es diene [als Modell eines festen Körpers eine Schar an Federn befestigter Moleküle, wobei man die Spannung der Federn ändern kann, dann läßt sich die Länge oder die Schwingungszahl der Federn als Parameter ansehen. Wir wollen, ohne zu spezialisieren, den Parameter allgemein a nennen. Bei einem bestimmten Wert des Parameters sei nun der normale, d. h. der häufigste Zustand vorhanden. Und nun verändern wir den Zustand durch eine kleine Änderung des Parameters δa . Diese Änderung bedingt eine Änderung der Energie jedes einzelnen Moleküls. Denn die Größe $\varepsilon(\xi \dots x \dots)$ hängt im allgemeinen auch noch von dem Wert des Parameters ab. In einem Gas im Schwerfeld z. B. hängt die Energie eines Moleküls in bestimmter Lage im Gefäß und mit bestimmter Geschwindigkeit noch von der Höhenlage des Gefäßes bzw. bei Änderung des Schwerfeldes von dessen Stärke ab. Dementsprechend ist die Kraft, mit der das Molekül die Änderung des Parameters zu erreichen sucht¹⁾:

$$\mathfrak{R}_a = - \left[\frac{\partial \varepsilon(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)}{\partial a} \right]_{\xi, \eta, \zeta, x, y, z} \dots \dots \dots (180)$$

Hier ist eine Bemerkung über die Rolle eines Stempels bzw. der Gefäßwände bei einem Gas einzuschalten. Die Grundlage unserer ganzen Rechnungen ist die Annahme, daß durch äußere Umstände nicht die a priori-Wahrscheinlichkeiten verändert werden, sondern nur die Energiebedingung. Die Gefäßwände bzw. genauer das Hereinschieben des Stempels in das Gefäß dürfen wir also nicht so behandeln, als ob dadurch die a priori-Wahrscheinlichkeit der jetzt außerhalb des Gefäßes liegenden Raunteile vermindert wäre, sondern wir müssen den Stempel als Kraftfeld ansehen, in das einzudringen unendlich große Arbeit erfordern würde, d. h. wir haben an der Stelle, wo die Gefäßwände und der Stempel sind, sowie außerhalb des Gefäßes $\varepsilon = \infty$ zu setzen, was nach Formel (170) bedeutet, daß dort keine Moleküle hindringen

¹⁾ Als verallgemeinerte Kraft ist nach dem in der Mechanik üblichen Brauch diejenige Größe bezeichnet, die, mit δa multipliziert, die geleistete Arbeit gibt. So ist der Druck p die verallgemeinerte Kraft, die eine Volumenvergrößerung erstrebt, da $p dv$ die entsprechende Arbeit darstellt.

können. Tatsächlich ist dieser Ansatz auch durchaus sachgemäß, denn der Stempel und die Gefäßwände wirken auch nur dadurch, daß das Eindringen der Moleküle in sie Arbeit erfordern würde. Daher können wir auch die Wirkung der Verschiebung eines Stempels, also die Volumenänderung eines Gases, genau so ansehen, wie die anderen Parameteränderungen, nämlich als Änderung der Energie, die einem Molekül zukommt, das an der betreffenden Stelle wäre.

Die Gesamtkraft, mit der alle Moleküle auf die Parameteränderung hinwirken, erhält man einfach durch Summation¹⁾ über die Kraftwirkung aller Moleküle

$$\bar{R}_a = - \sum_r N_r \frac{\partial \varepsilon^{(r)}}{\partial a} \dots \dots \dots (181)$$

Die bei der Parameteränderung geleistete Arbeit ist demnach

$$- \delta \bar{A} = - \sum_r N_r \frac{\partial \varepsilon^{(r)}}{\partial a} \delta a = - \sum_r N_r \delta \varepsilon^{(r)} \dots \dots (182)$$

Damit ist aber noch nicht die gesamte Energieänderung erschöpft. Denn in dem neuen Zustand kommt ja einem Molekül, das an der Stelle x, y, z sitzt und die Geschwindigkeiten ξ, η, ζ hat, nicht mehr die Energie

$$\varepsilon^{(r)} = \varepsilon(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, x_r, y_r, z_r)$$

zu, sondern die geänderte Energie

$$\varepsilon^{(r)} + \delta_a \varepsilon^{(r)} = \varepsilon(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, x_r, y_r, z_r) + \frac{\partial \varepsilon(\xi_r, \eta_r, \zeta_r, x_r, y_r, z_r)}{\partial a} \delta a. (183)$$

Dadurch hat eventuell die vorhandene Verteilung, die für die Energie $\varepsilon^{(r)}$ die wahrscheinlichste war, aufgehört, die wahrscheinlichste zu sein; zu den neuen Energiewerten gehört eine neue Verteilung als häufigste und damit mittlere, der die Verteilungszahlen $N_r + \delta N_r$ entsprechen. Demnach findet eine Umordnung der Moleküle statt; dieser Neuordnung der Moleküle kommt aber eine andere Energie zu als der Anordnung vorher, und diese Energieänderung ist durch die zu- bzw. abzuführende Wärme zu decken. Daher ist die zuzuführende Wärme

$$\delta Q = \sum \varepsilon^{(r)} \delta N_r \dots \dots \dots (184)$$

Wir können also so zusammenfassen: Die Gesamtenergie des Systems ist

$$\frac{N}{N_L} \bar{E} = \sum N_r \varepsilon^{(r)} \dots \dots \dots (185)$$

Ändern wir den Parameter, so erleidet sie eine Änderung

$$\frac{N}{N_L} \delta \bar{E} = \frac{\sum N_r \delta \varepsilon^{(r)}}{\delta A} + \frac{\sum \varepsilon^{(r)} \delta N_r}{\delta Q} \dots \dots \dots (186)$$

Der erste Summand stellt die zu leistende Arbeit δA dar, der zweite die zuzuführende Wärme.

Einige Beispiele mögen das deutlich machen. Zuerst sei ein ideales Gas im Feld eines anziehenden Körpers vorhanden, der nach dem Newtonschen Gesetz wirkt, und wir wollen den Körper dem Gas nähern. Dabei gehen wir

¹⁾ Bzw. Integration.

so vor: Wir denken uns alle Moleküle an dem Ort fixiert, den sie momentan haben. Jetzt nähern wir den Körper; dabei gewinnen wir Arbeit, die von den Anziehungskräften der (fixierten) Moleküle auf den Körper geleistet wird. Und nun, nachdem wir den anziehenden Körper in seine neue Lage gebracht haben, lösen wir die Fixierung der Moleküle; die neue wahrscheinlichste Verteilung wird so sein, daß sich die Moleküle näher dem Boden des Gefäßes anordnen werden, weil das Feld stärker und ungleichmäßiger geworden ist. Die Moleküle werden also im Mittel etwas herabsinken, und die dabei frei werdende Energie ist, wenn man die Temperatur konstant hält, als Wärme abzuführen; hält man das System adiabatisch abgeschlossen, so wird sie in kinetische umgewandelt, das Gas wird wärmer.

Senkt man dagegen ein Gas im abgeschlossenen Gefäß konstanten Volumens in einem homogenen, also örtlich unveränderlichen Schwerfeld, so gewinnt man zwar Arbeit — ganz so wie bei einem festen Körper — die abzuführende Wärme ist aber Null, denn es sind keine Umordnungen nötig. Die Dichte- (und natürlich auch die Geschwindigkeits-)verteilung ist vor und nach der Senkung die gleiche, in ihr kommt ja nur die Höhe über dem Gefäßboden, nicht die absolute Höhe vor.

Erhitzt man andererseits einen Körper bei konstantem Volumen, so wird die Energie eines Moleküls, das eine vorgegebene Geschwindigkeit und einen vorgegebenen Platz hat, dessen Bildpunkt also an einer gegebenen Stelle des Phasenraumes ist, überhaupt nicht geändert, $\delta \varepsilon^{(r)} = 0$, d. h. die äußere Arbeit ist Null, es verschieben sich nur die Molekülzahlen nach Gebieten größerer Energie, es finden Umordnungen statt. D. h. hier ist die gesamte Energieänderung durch zugeführte Wärme verursacht.

§ 12. Die freie Energie. Wir gehen nun dazu über, die geleistete Arbeit zu berechnen, wenn die Veränderung reversibel erfolgt. Dabei verstehen wir unter Reversibilität, daß in jedem Augenblick praktisch die Gleichgewichtsverteilung herrschen soll, d. h. diejenige Verteilung, die die häufigste wäre, wenn die momentanen Parameter und Energiewerte dauernd vorhanden wären. Das bedeutet, daß wir setzen

$$\frac{N_r}{N} = B e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \dots \dots \dots (187 a)$$

$$N_r = NB \sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \dots \dots \dots (187 b)$$

oder

$$N_r = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}}} \dots \dots \dots (188)$$

bzw. wenn man die Gebietsgröße genügend klein wählt, daß man die Summe im Nenner durch ein Integral und N_r durch dN ersetzen darf,

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\xi d\eta d\zeta dx dy dz}{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\xi d\eta d\zeta dx dy dz} \dots \dots \dots (189)$$

Dann wird die geleistete Arbeit

$$-\delta \bar{A} = -\sum N_r \delta \varepsilon^{(r)} = -N \frac{\sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \delta \varepsilon^{(r)}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}}} \dots \dots (190)$$

Wir wollen nun weiter voraussetzen, daß die Änderung bei konstanter Temperatur (isotherm) erfolgt. Dann sieht man leicht, daß der Ausdruck auf der rechten Seite sich umschreiben läßt

$$-\delta \bar{A} = NkT \delta \left[\ln \left\{ \mathcal{A} \Omega \sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \right\} \right],$$

bzw. als Integral geschrieben

$$-\delta \bar{A} = NkT \delta \left[\ln \left\{ \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\xi d\eta d\xi dx dy dz \right\} \right] \dots (191)$$

Nun ist die freie Energie dadurch definiert, daß ihre Änderung bei einem isothermen reversiblen Prozeß gleich der geleisteten Arbeit ist; ob es sich dabei um die freie Energie bei konstantem Volumen (eigentliche freie Energie) F_v , oder um die bei konstantem Druck (thermodynamisches Potential) F_p handelt, hängt von den Bedingungen ab, unter denen der Prozeß verläuft (vgl. erste Hälfte dieses Bandes, Kap. IV). Bezeichnen wir die freie Energie für 1 Mol mit F , also die für N Moleküle mit $F \frac{N}{N_L}$, so gilt

$$\left. \begin{aligned} -\delta F \frac{N}{N_L} &= -\delta \bar{A} = NkT \delta \left[\ln \left\{ \mathcal{A} \Omega \sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \right\} \right] \\ \text{bzw.} \\ -\delta F \frac{N}{N_L} &= NkT \delta \left[\ln \left\{ \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega \right\} \right] \end{aligned} \right\} \dots (192)$$

Daraus folgt als Formel für die freie Energie

$$\left. \begin{aligned} \frac{N}{N_L} F &= -NkT \ln \left\{ \mathcal{A} \Omega \sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \right\} \\ \text{bzw.} \\ \frac{N}{N_L} F &= -NkT \ln \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (193)$$

bei genügend kleinem $\mathcal{A} \Omega$.

Die Größe $\mathcal{A} \Omega \sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}}$ nennt man die Zustandssumme ²⁾, $\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega$ das Zustandsintegral.

Vorderhand ist die freie Energie nur bis auf Größen bestimmt, die bei einer Parameteränderung wegfallen, also bis auf Größen, die entweder nur von Temperatur und Teilchenzahl abhängen oder universell sind. Um diesbezüglich Festsetzungen zu treffen, betrachten wir die Dimensionen. F hat die Dimension einer Energie ebenso wie NkT . Nun kommt ein Logarithmus;

¹⁾ Der Faktor $\mathcal{A} \Omega$ ist willkürlich, denn er tritt bei Auflösung des Logarithmus in einen Summanden $\ln \mathcal{A} \Omega$, der bei der Änderung δ verschwindet.

²⁾ P. Debye, Vorträge über die kinetische Theorie, S. 27, Leipzig 1914; siehe auch P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **36**, 611, 1911; J. W. Gibbs, Statistische Mechanik. Leipzig 1905.

unter einem solchen müssen stets dimensionslose Größen stehen. Von den zwei Faktoren ist die e -Potenz dimensionslos. Das Volumenelement des Phasenraumes $d\Omega$ ist es aber nicht (wir haben es zur Zustandssumme hinzugefügt, um diese und das Zustandsintegral gleich behandeln zu können). Um das Integral dimensionslos zu machen, setzen wir willkürlich eine Größe $[h]$ von der Dimension Masse \times Geschwindigkeit \times Strecke fest. Das sind die Dimensionen von $d\Omega$ für ein eindimensionales Gebilde. Bei einem Molekül mit s Freiheitsgraden, zu dessen Charakterisierung also die Angabe von s Koordinaten und s Geschwindigkeiten nötig ist, hat $d\Omega$ entsprechend die Dimension $[h]^s$. Wir fügen nun der rechten Seite von (193) noch $+ NkT \ln [h]^s$ hinzu, dann tritt statt $d\Omega$ die dimensionslose Größe $\frac{d\Omega}{[h]^s}$ bzw. $\frac{\Delta\Omega}{[h]^s}$ auf; wir messen also den Phasenraum statt im CGS-System in (zwar willkürlich, aber ein für alle Mal festgesetzten) Einheiten $[h]^s$. Hiermit sind die Dimensionen richtig gestellt.

Für die weitere Rechnung ist es bequem, wenn man, wie üblich, die freie Energie eines Systems, das aus verschiedenen Teilen besteht, additiv aus den freien Energien der Teilsysteme zusammensetzen kann. Dazu muß die Größe, die in (193) unter dem Logarithmus steht, von der Gesamtzahl der Teilchen unabhängig sein, da sonst nicht die doppelte Teilchenzahl die doppelte freie Energie hat¹⁾. Nun ist aber das Zustandsintegral für die doppelte Teilchenzahl bei gleicher Raumdichte wegen des doppelten Volumens doppelt so groß, man muß also das Zustandsintegral durch die Teilchenzahl dividieren, d. h. noch $NkT \ln N$ subtrahieren. Daß keine weitere Temperaturfunktion zu addieren ist, werden wir später zeigen. Die Addition eines Ausdrucks von der Form $N \times$ universelle Konstante $+ NkT \times$ universelle Konstante bleibt möglich, ist aber bedeutungslos und soll daher im folgenden unterbleiben, bis auf einen Summanden NkT , den wir (aus konventionellen Gründen) addieren²⁾.

¹⁾ Die Addition von kT und einer Konstanten ist keine Änderung, die für das thermodynamische Verhalten irgend eine Bedeutung hat, denn bei Parameteränderung fällt dieser Summand ohnedies weg, während für Temperaturänderung nur $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$ eine Rolle spielt, siehe § 14, (208), wofür der Summand wieder keinen Beitrag gibt. Die hier getroffenen Festlegungen sind aber nötig, um dem Ausdruck „freie Energie“ seine konventionelle Bedeutung zu lassen. Man könnte ebensogut einfach mit dem Zustandsintegral weiter rechnen.

²⁾ Wir haben also jetzt $e^{-\frac{F}{kT}}$ mit $\left(\frac{e}{N}\right)^N$ multipliziert. Für große N ist das identisch mit $\frac{1}{N!}$; diesen letzteren Ausdruck wollen wir nun aber auch allgemein, d. h. auch bei kleinen N beibehalten, wo er kleiner ist als $\left(\frac{e}{N}\right)^N$; für kleine N wird demnach

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sqrt[N]{e^{-\frac{F}{NkT}}}$$

nicht mehr unabhängig von N , weil $\sqrt[N]{\frac{1}{N!}}$ dann nicht mehr proportional $\frac{1}{N}$

Wir schreiben also von jetzt an für die freie Energie eines Systems aus N gleichen Molekeln, wenn f die freie Energie, gerechnet auf ein Molekül, bedeutet

$$Nf = - NkT \ln \left\{ \sum e^{-\frac{\epsilon^{(r)}}{kT}} \frac{\mathcal{A}\Omega e}{N[h]^s} \right\} \dots \dots \dots (194)$$

bzw.

$$Nf = - NkT \ln \left\{ \frac{e}{[h]^s N} \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\Omega \right\} \dots \dots \dots (194')$$

oder

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sum e^{-\frac{\epsilon^{(r)}}{kT}} \frac{\mathcal{A}\Omega e}{N[h]^s} \dots \dots \dots (195)$$

bzw.

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{e}{N[h]^s} \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\Omega \dots \dots \dots (195')$$

Wir bemerken, daß $e^{-\frac{f}{kT}}$ bis auf den Faktor $\frac{e}{N[h]^s}$ mit der Größe $\frac{1}{B}$ unserer Gleichungen in § 8 identisch ist.

Wir wollen nun noch den niedersten vorkommenden Energiewert ϵ_0 nennen. Wenn wir mit dem betrachteten Körper allein zu tun haben, ist es gleichgültig, welchen Wert wir ϵ_0 zuteilen, weil die Absolutwerte der Energie (wie der freien Energie) ja keine Rolle spielen. Anders, wenn es sich um Gleichgewichte handelt. Dann ist zwar die Größe ϵ_0 für einen der beteiligten Körper willkürlich, für alle anderen aber festgelegt. Wenn wir z. B. vom Sublimationsgleichgewicht sprechen, so können wir ϵ_0 für den festen Stoff, d. h. die Energie eines Moleküls des festen Stoffes in der Ruhelage beim absoluten Nullpunkt, gleich Null setzen. Dann hat die entsprechende Größe beim Gas (ruhendes Gasmolekül) den Wert der Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, bezogen auf ein Molekül. Wir wollen im folgenden statt $\epsilon^{(r)} - \epsilon_0$ $u^{(r)}$ schreiben, bzw. $u(\xi_1 \dots x)$ statt $\epsilon(\xi \dots x \dots) - \epsilon_{\min}$. Dann heben wir den Faktor $e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$ heraus und erhalten

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{\mathcal{A}\Omega e}{N[h]^s} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \sum (1 + e^{-\frac{u^{(r)}}{kT}}) \dots \dots \dots (196)$$

bzw.

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{e}{N[h]^s} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \int e^{-\frac{u}{kT}} d\Omega \dots \dots \dots (196')$$

Bei der Summe ist zu beachten, daß mehrere Summanden 1 auftreten können, nämlich so viele, als Gebiete niederster Energie vorhanden sind.

ist (siehe hierzu noch § 13). Die Gründe, die uns zu dieser Wahl veranlassen, liegen in dem Wunsche, auch bei kleinen N einen bequemen Ausdruck für die freie Energie des festen Körpers § 4 des Kap. IV zu haben. Während wir die Division durch $(\frac{N}{e})^N$ bloß damit begründet haben, daß wir die Größe F so definieren müssen, damit sie die Eigenschaften der thermodynamischen freien Energie hat, begründet Planck (Ann. d. Phys. 66, 365, 1922) die Division durch $N!$ damit, daß dadurch der Vertauschbarkeit der zu einem System gehörigen gleichartigen Moleküle Rechnung getragen wird, während ohne diesen Nenner das System aus lauter Molekülen in getrennten Gefäßen bestehen würde.

Machen wir uns zuerst den Sinn unserer Formeln klar. $e^{-\frac{f}{kT}}$ gibt bis auf den Faktor $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ den mittleren Raum, der im Phasenraum einem Bildpunkt zur Verfügung steht, gemessen in den Einheiten $[h]^s$.

Damit ist folgendes gemeint. Wäre keine Energiebeschränkung da, so wäre der Bildpunkt gleich oft in allen Teilen des Phasenraums, der die Größe $\int d\Omega$ hat, also in den gewählten Einheiten die Größe $\frac{1}{[h]^s} \int d\Omega$; es entfällt also auf ein Molekül der Bruchteil $\frac{e}{N} \frac{1}{[h]^s} \int d\Omega$ des Phasenraums, wobei für die Einführung von $\frac{e}{N} = \frac{1}{\sqrt{N!}}$ auf S. 149 verwiesen sei. Infolge der Energiebeschränkung treten nun die Gebiete großer Energie verhältnismäßig seltener auf, und zwar im Verhältnis $e^{-\frac{u}{kT}}$ seltener. Dementsprechend ist tatsächlich

$$\frac{e}{N [h]^s} \int e^{-\frac{u}{kT}} d\Omega$$

das mittlere auf ein Molekül entfallende Phasenvolumen.

Wir machen das an einigen Beispielen deutlich.

a) Das eindimensionale Gas ohne Kraftfeld.

Die gesamte Energie u ist kinetisch,

$$u = \frac{m}{2} \xi^2, \quad d\Omega = m d\xi dx.$$

Die freie Energie ist bestimmt durch

$$e^{-\frac{f}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^l e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} m d\xi dx.$$

Das Integral zerfällt in zwei Faktoren, einer nur von ξ , der andere nur von x abhängig.

$$e^{-\frac{f}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \frac{1}{N[h]} \sqrt{2\pi m k T} l.$$

Das mittlere Volumen ist also gegeben als das Produkt der Größe $m \times$ mittlere Geschwindigkeit $\frac{\pi}{2} \left(= \sqrt{\frac{2\pi k T}{m}} \right) \times$ Länge der zur Verfügung stehenden Strecke.

b) Das eindimensionale Gas im Schwerfeld, unendlich lange Säule.

Die Gesamtenergie u besteht also aus der kinetischen $\frac{m}{2} \xi^2$ und der potentiellen $m g x$

$$e^{-\frac{f}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \frac{1}{N[h]} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} m d\xi \int_0^{\infty} e^{-\frac{m g x}{kT}} dx.$$

Wir haben wieder zwei Integrale, das eine nur von der Geschwindigkeit abhängig und identisch mit dem Integral bei a), das andere von den Koordinaten abhängig.

$$e^{-\frac{f}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \frac{1}{N[h]} \sqrt{2\pi m k T} \frac{k T}{m g}$$

Die beiden letzten Faktoren stellen wieder das mittlere Phasenvolumina dar, gegeben als Produkt von $\frac{\pi}{2} m \times$ mittlere Geschwindigkeit \times mittleres wirkliches Volumen, das jetzt nicht mehr konstant, sondern durch die Höhe des Schwerpunktes bestimmt ist.

c) Eine eindimensionale Feder als Modell des eindimensionalen festen Körpers für $N = 1$.

$$u = \frac{m}{2} \xi^2 + \frac{m}{2} 4\pi^2 \nu_0^2 x^2,$$

$$\begin{aligned} e^{-\frac{f}{kT}} &= \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{[h]} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} m d\xi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{4\pi^2 \nu_0^2 x^2}{kT}} dx \\ &= \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{[h]} \sqrt{2\pi m k T} \left(\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}} \frac{1}{2\pi \nu_0} \right). \end{aligned}$$

Der zweite Faktor ist (bis auf einen Faktor 2π) gleich dem mittleren einseitigen Ausschlag der Feder.

d) Dreidimensionales Gas ohne Schwerefeld.

Die Energie u ist rein kinetisch und setzt sich aus drei unabhängigen Summanden zusammen, für jede Geschwindigkeitskomponente einen;

$$u = \frac{m}{2} \xi^2 + \frac{m}{2} \eta^2 + \frac{m}{2} \zeta^2.$$

Entsprechend setzt sich das Integral als Produkt aus Einzelintegralen zusammen, je eines für jede Geschwindigkeitskomponente und eines (hier temperaturunabhängig, da keine vom Ort abhängige potentielle Energie vorhanden ist) für das gewöhnliche Volumen.

$$\begin{aligned} e^{-\frac{f}{kT}} &= e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \frac{1}{N[h]^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} m d\xi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\eta^2}{kT}} m d\eta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\zeta^2}{kT}} m d\zeta \int dx dy dz \\ &= e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \frac{1}{N[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 v \dots \dots \dots (197) \end{aligned}$$

Wir sehen an diesen Beispielen, daß jeder unabhängige Freiheitsgrad, d. h. jede Bewegungsart, die unabhängig von den anderen auftritt (hier ξ, η, ζ), für sich einen Faktor liefert. Für jeden Freiheitsgrad haben wir wieder ein

Produkt aus zwei Faktoren $\left(\sqrt{2\pi m k T} \cdot l, \sqrt{2\pi m k T} \cdot \frac{k T}{m g} \right)$,

einen für den kinetischen, einen für den Raumanteil, solange in der Energie die beiden Bestandteile vollkommen unabhängig sind.

Eine Bemerkung sei noch gemacht, um die Bedeutung von ε_0 und den Unterschied zwischen freier und Gesamtenergie hervorzuheben¹⁾. Denken wir uns einen idealisierten Stoff, der in seiner Phasenebene nur ein einziges Teilgebiet hat. Dann lautet die Formel für die freie Energie für $N = 1$

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{\mathcal{A}\Omega}{[h]} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}},$$

d. h.

$$f = \varepsilon_0 - kT \ln \frac{\mathcal{A}\Omega}{[h]}.$$

Die Gesamtenergie dieses Stoffes ist temperaturunabhängig; von ihr unterscheidet sich die freie Energie nur durch die Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Phasenvolumens $\frac{\mathcal{A}\Omega}{[h]}$, der Unterschied verschwindet aber für $T = 0$. Allgemein unterscheidet sich die freie Energie pro Molekül f von der Gesamtenergie beim absoluten Nullpunkt ε_0 durch das bei steigender Temperatur immer größer werdende, das mittlere Phasenvolumen ausdrückende Zustandsintegral

$$f = \varepsilon_0 - kT \ln \left\{ \frac{e}{N[h]^s} \int e^{-\frac{u}{kT}} d\Omega \right\} \dots \dots \dots (198)$$

Eine andere Formulierung läßt sich auf Grund der Formeln (187) geben, die sich mit Berücksichtigung von (195) schreiben lassen²⁾.

$$N_r = e \frac{\mathcal{A}\Omega}{[h]^s} e^{-\frac{f - \varepsilon^{(r)}}{kT}} \dots \dots \dots (199)$$

Daraus folgt, daß $N_r = 1$ für $\mathcal{A}\Omega = \frac{[h]^s}{e}$ und $f = \varepsilon^{(r)}$ wird. Das heißt in Worten: In einem System ist die freie Energie pro Molekül diejenige Energie, welche zu einem Phasengebiet von der Größe $\frac{[h]^s}{e}$ gehört, in welchem gerade ein Molekül liegt.

Um uns den Sinn dieser Überlegung klar zu machen und eine falsche Auffassung der Beziehung von f und $\varepsilon^{(r)}$ zu verhüten, untersuchen wir eine Gassäule im (eventuell ungleichmäßigen) Schwerfeld. Die freie Energie dieser Gassäule hängt von ihrer Dichte in einer bestimmten Höhe, z. B. am Boden, der potentiellen Energie des Schwerfeldes und ihrer Temperatur ab. Wir können ein Maß für die freie Energie dadurch bekommen, daß wir nachsehen, in welcher Höhe die Dichte des Gases auf einen bestimmten Wert z. B. 1 Molekül in 1 cm^3 , gesunken ist. Verdoppelt man die Dichte am Boden und erhöht damit die freie Energie des Gases, so muß man zu einer höheren Schicht der Säule gehen, um die Dichte 1 Molekül in 1 cm^3 wiederzufinden. Die Temperaturabhängigkeit der freien Energie bekommt man in diesem Beispiel nicht richtig, weil hierbei auch die Vergrößerung des Phasenraums mit steigender Temperatur maßgebend ist.

¹⁾ Zuerst deutlich bei W. Schottky, Ann. d. Phys. 62, 113, 1920.

²⁾ Ein Ausdruck derselben Gestalt, aber anderer Bedeutung findet sich bei W. Gibbs, Statistische Mechanik, Leipzig 1905, S. 31 als „kanonische Verteilung“.

Daraus sieht man schon ohne weiteres, daß die freie Energie mit der Dichte wächst (mit steigendem Phasenvolumen pro Molekül abnimmt), denn zu desto höheren Energiewerten muß man gehen, um nur mehr ein Molekül in dem Phasenvolumen $\frac{h^s}{e}$ zu haben. In einem gewöhnlichen Gas nimmt die Arbeitsfähigkeit, die freie Energie, wenn man nur ihre Abhängigkeit von der räumlichen Konzentration betrachtet, mit der Zahl der Moleküle in der Raumeinheit zu. Ebenso nimmt für beliebige Körper und in Abhängigkeit von räumlicher Dichte und Temperatur die freie Energie mit der Dichte im Phasenraum zu, abgesehen von der als Summand dazutretenden Größe ϵ_0 .

Endlich ist noch auf den Unterschied zwischen freier Energie bei konstantem Volumen f_v und freier Energie bei konstantem Druck f_p zu achten. Hält man, wie dies bei Gleichgewichtsüberlegungen üblich ist, den Druck konstant, so muß man noch die potentielle Energie des Stempels, der die Druckkonstanz besorgt, hinzurechnen. Diese beträgt pV [wenn man sich das Gefäß als vertikalen Zylinder von der Höhe l und dem Querschnitt O vorstellt, so ist das (konstante) Gewicht des Stempels pO , also die Arbeit, die nötig ist, ihn in die Höhe l zu heben, $pOl = pV$]. Diese Arbeit verteilt sich auf alle Moleküle; auf eines entfällt also der Anteil $p \frac{V}{N_L}$.

Man erhält so

$$e^{-\frac{f_p}{kT}} = e^{-\frac{f_v}{kT}} e^{-\frac{pV}{kT}} = e^{-\frac{f_v}{kT}} e^{-\frac{pV}{RT}}, \quad f_p = f_v + \frac{pV}{N_L} \dots (200)$$

wie es die Thermodynamik verlangt. V ist hierbei wieder das Molvolumen (d. h. das Volumen von N_L Molekülen). Bei idealen Gasen ist

$$e^{-\frac{pV}{RT}} = e^{-\frac{RT}{RT}} = \frac{1}{e},$$

so daß dieser Faktor hier das in dem Ausdruck für $e^{-\frac{f_v}{kT}}$ auftretende e gerade weghebt.

§ 13. Die Gleichgewichtsbedingungen¹⁾. Wir kommen nun dazu, statistisch die Bedingungen aufzustellen, unter denen zwei Systeme (bezeichnet durch ein und zwei Striche), welche Moleküle untereinander austauschen können, im Gleichgewicht sind; [wenn sie keine Moleküle, sondern nur Energie austauschen können, reicht nach § 9 die Bedingung gleicher Temperatur, die auch jetzt erfüllt sei]. Unter sich sind die Moleküle eines Körpers im Gleichgewicht, wenn die Verteilung über verschiedene gleich große Gebiete des Phasenraums nach der Formel erfolgt

$$N'_r : N'_t = e^{-\frac{\epsilon'_r(r)}{kT}} : e^{-\frac{\epsilon'_t(t)}{kT}} \dots \dots \dots (201)$$

$$N''_q : N''_\tau = e^{-\frac{\epsilon''_q(q)}{kT}} : e^{-\frac{\epsilon''_\tau(\tau)}{kT}} \dots \dots \dots (201')$$

¹⁾ K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. **95**, 139, 1920.

Wenn man nun den Molekülaustausch zwischen den beiden Körpern gestattet, also die beiden zu einem einzigen vereint, dann muß auch in diesem neuen Körper, als ganzes betrachtet, Gleichgewicht herrschen, d. h. es muß z. B. sein

$$N'_r : N''_q = e^{-\frac{\epsilon'(r)}{kT}} : e^{-\frac{\epsilon''(q)}{kT}} \dots \dots \dots (202)$$

Es müssen sich also die Moleküle zwischen bestimmten Gebieten des Phasenraums auch dann, wenn jedes dieser Gebiete einem anderen der betrachteten Körper angehört, so verteilen, wie in einem einheitlichen Körper 1). Nun ist aber

$$N'_r = \frac{e \mathcal{A} \Omega}{[h]^s} e^{-\frac{\epsilon'(r)}{kT}}, \quad N''_q = \frac{e \mathcal{A} \Omega}{[h]^s} e^{-\frac{\epsilon''(q)}{kT}} \dots \dots (203)$$

Das ist mit (202) nur vereinbar, wenn die Gleichgewichtsbedingung 2)

$$f' = f'' \dots \dots \dots (204)$$

1) Es sei hier darauf hingewiesen, daß von unserem allgemeinen statistischen Standpunkt aus es durchaus willkürlich und konventionell ist, was wir als verschiedene Körper ansehen. Wir können z. B. ohne weiteres ein System, bestehend aus Eis und Wasserdampf, als einen Körper ansehen, bei dem einem bestimmten Teil des Phasenvolumens eine potentielle Energie zukommt, die von der Art, wie bei quasielastischen Kräften ist (dem Eis), dem Rest (Wasserdampf) eine konstante potentielle Energie (die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt). Wir können andererseits erklären, daß wir die Moleküle eines Gases, deren Geschwindigkeit über einer bestimmten Grenze liegt, als anderen Körper ansehen. An den einheitlichen statistischen Gesetzen ändert das nichts.

2) Geht man zu sehr kleinen Räumen, d. h. sehr kleinen Molekülzahlen über, so ist das nicht mehr richtig, weil (S. 149) die f hier von der Teilchenzahl abhängen. Um zu sehen, wie dann vorzugehen ist, betrachten wir erst den Rechnungsvorgang in der Thermodynamik (siehe die erste Hälfte dieses Bandes, Kap. IV). Dort berechnet man zuerst die freie Energie \tilde{F} (dieselbe soll sich hier nicht auf 1 Mol beziehen) des Gesamtsystems und verlangt, daß diese ein Maximum sein soll, d. h. sich nicht ändert, wenn ein Molekül aus einem Teilsystem (z. B. einer Phase) in das andere übergeht. D. h.

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial N'} dN' + \frac{\partial \tilde{F}}{\partial N''} dN'' = 0,$$

oder, da $dN' = -dN''$ ist (ein der einen Phase entnommenes Molekül vermehrt die andere):

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial N'} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial N''} \dots \dots \dots (204')$$

Diese partiellen Differentialquotienten nennt man die Gibbsschen chemischen Potentiale (wenn man sie noch mit N_L multipliziert) und ihre Gleichheit ist stets, wie auch die Phasen beschaffen sein mögen, für das Gleichgewicht nötig. Im statistischen Falle haben wir nun ebenso vorzugehen, die freie Energie des Gesamtsystems (S. 170) und daraus allgemein die Bedingung (204') zu bilden. Dabei stellt sich heraus: Bestehen die Teilsysteme aus einheitlichen, reinen Phasen, dann ist

bei großen Teilchenzahlen $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial N'} = \frac{F'}{N'}$, d. h. gleich der (durch N_L dividierten) spezifischen freien Energie, und darum kann auch die Gleichgewichtsbedingung $\frac{F'}{N'} = \frac{F''}{N''}$ geschrieben werden. Bei kleinen Teilchenzahlen dagegen ist nicht mehr $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial N'} = \frac{F'}{N'}$, denn die linke Größe bleibt von der Teilchenzahl unabhängig, die rechte hängt von ihr ab; die Gleichgewichtsbedingung bleibt (204'), während $\frac{F'}{N'} \neq \frac{F''}{N''}$. Daß man zur Berechnung des charakteristischen thermodynamischen Potentials auch in der Statistik allgemein zu differenzieren, nicht zu dividieren habe, hat zuerst A. Wassmuth (Wien. Ber. 123, 511, 1914; Statistische Mechanik, 2. Aufl., Braunschweig 1923) betont. Siehe auch im Kap. VI, § 2.

lautet, d. h.: Im Gleichgewicht müssen die freien Energien der beiden Systeme einander gleich sein. Wir können das noch etwas deutlicher machen, wenn wir (204) in der Form

$$e^{-\frac{f'}{kT}} = e^{-\frac{f''}{kT}}$$

schreiben und nach (196') umformen, bis wir den folgenden Ausdruck erhalten

$$\frac{N'}{N''} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon'_0}{kT}} \int e^{-\frac{u'}{kT}} d\Omega'}{e^{-\frac{\varepsilon''_0}{kT}} \int e^{-\frac{u''}{kT}} d\Omega''} \dots \dots \dots (205)$$

Die Gleichheit der freien Energien bedeutet also, daß sich, abgesehen von den ersten e -Potenzen, die Molekülzahlen wie die mittleren zur Verfügung stehenden Phasenvolumina verhalten. Die e -Potenzen berücksichtigen noch nach Art der Barometerformel den Einfluß der Arbeit (Änderung der potentiellen Energie $\varepsilon'_0 - \varepsilon''_0$), die zum Übertritt von einem zum anderen Körper nötig ist. In der Tat ist das aber die Verteilung, die im Gleichgewicht eintreten muß, wenn sich die Bildpunkte im Phasenraum so verteilen, wie wirkliche Moleküle in einem wirklichen Raume.

Daß dies mit den thermodynamischen Formeln über die Abhängigkeit des Gleichgewichts (Braun-Le Chateliersches Prinzip) in Übereinstimmung ist, wird später ausführlich beim Gasgleichgewicht besprochen werden. Hier sei nur die Abhängigkeit von der Wärmetönung angedeutet. Die Wärmetönung, die man im Kalorimeter mißt, wenn ein irreversibler Übergang von einem Mol aus dem ersten zum zweiten Körper erfolgt, setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Erstens der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, die gleich ist der Differenz der Energieinhalte beim absoluten Nullpunkt, also $N_L(\varepsilon'_0 - \varepsilon''_0)$. Ist diese Wärmetönung positiv, d. h. ist der Energieinhalt des zweiten Körpers kleiner, so nimmt mit sinkender Temperatur, entsprechend der verallgemeinerten Barometerformel die Zahl der Moleküle dieses Körpers zu (z. B. durch chemischen Umsatz), das Gleichgewicht verschiebt sich also zugunsten des Körpers mit kleinerem Energieinhalt, der sich unter Wärmeentwicklung bildet, also exotherm ist, wie es das erwähnte Prinzip verlangt.

Den zweiten Teil der ganzen Wärmetönung bildet der Unterschied zwischen Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt und bei der Versuchstemperatur, der durch die Differenz der spezifischen Wärmen bedingt ist; er steckt, wie wir gleich sehen werden, in verschieden schnellen Wachsen der Phasenvolumina bei steigender Temperatur und ergibt sich auch richtig.

Wenn wir die Berechnung mit f_p statt f_v durchführen, müssen wir statt $\varepsilon^{(r)}$ den „Wärmeinhalt“ $\iota^{(r)} = \varepsilon^{(r)} + \frac{pV}{N_L}$ (p und V sind die beim momentanen Zustand geltenden Werte, nicht die beim absoluten Nullpunkt) benutzen; es ist aber $f_p - \iota^{(r)} = f_v - \varepsilon^{(r)}$, so daß sich nichts ändert.

§ 14. Gesamtenergie und spezifische Wärme. Wir haben schon in § 10 angedeutet, wie es kommt, daß überhaupt mit steigender Temperatur die

Gesamtenergie steigt. Während bei tiefer Temperatur die Moleküle sich in jenen Gebieten des Phasenraums anhäufen, wo die Energie klein ist, genau so wie in einem wirklichen kalten Gas im Schwerfeld die Moleküle sich an den Boden drängen, dringen bei steigender Temperatur die Bildpunkte in Gebiete immer höherer Energie vor, so wie sich ein Gas in diesem Falle in immer größere Höhen erhebt und sich gleichmäßiger der Höhe nach verteilt. Dadurch steigt die mittlere Energie des einzelnen Moleküls. Die spezifische Wärme ist also durch die Zunahme des mittleren Phasenvolumens mit der Temperatur bestimmt.

Ist das mittlere Phasenvolumen temperaturunabhängig, so ist die Energie konstant, die spezifische Wärme verschwindet, und diese Beziehung besteht auch einzeln zwischen dem wirklichen Volumen und der von der potentiellen Energie herrührenden spezifischen Wärme einerseits, dem mittleren Geschwindigkeitsraum und dem kinetischen Teil der spezifischen Wärme andererseits.

Man kann nun ohne weiteres einen qualitativen Schluß ziehen, wenn man z. B. eine Flüssigkeit betrachtet. Beim absoluten Nullpunkt liegen die Moleküle in Ruhelagen, die Flüssigkeit ist erstarrt, weil die Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen weitere Annäherung verbieten. Bei steigender Temperatur dringen die Moleküle entgegen dieser Abstoßung in vorher „verbotene“ Gebiete höherer Energie vor. Man sieht nun ohne weiteres, daß eine bestimmte Temperatursteigerung desto weniger Vordringen ermöglicht, je schneller die Abstoßungskräfte bei Annäherung ansteigen; desto kleiner ist in diesem Falle die Energiezunahme. Oder: Die spezifische Wärme, die von der potentiellen Energie herrührt, ist desto kleiner, je schneller veränderlich die Kräfte sind, die der Entfernungsänderung entgegenwirken. Wir werden dafür sogleich Formeln geben und wollen jetzt als Beispiel nur den Fall starrer Wände anführen, wo beim Eindringen in die Wand plötzlich einsetzende unendlich große Kräfte angenommen sind. Dadurch ist das Volumen des Gases als temperaturunabhängig festgelegt, dementsprechend gibt es hier keine spezifische Wärme, die von potentieller Energie herrührt¹⁾. Arbeiten wir dagegen bei konstantem Druck, d. h. denken wir uns das Gefäß durch einen Stempel verschlossen, auf den eine konstante Kraft wirkt, so nimmt das Volumen nach der Formel

$$V = \frac{RT}{p}$$

zu; dementsprechend kommt hier eine spezifische Wärme $C_p - C_v = R$ hinzu. Aus der Tatsache, daß die spezifische Wärme der Flüssigkeiten meist groß ist, wird man daher schließen, daß bei ihnen die im Mittel in Betracht kommenden Abstoßungskräfte nicht sehr stark mit der Entfernung variieren, oder daß der den Molekülen zur Verfügung stehende Raum bei steigender Temperatur recht stark zunimmt.

¹⁾ Infolge des Umstandes, daß die kinetische Energie stets auf dieselbe Art, nämlich quadratisch, von der Geschwindigkeit abhängt, gibt es bei der kinetischen Energie diese Unterschiede nicht.

Suchen wir nun den Zusammenhang zwischen freier und Gesamtenergie, Phasenintegral und spezifischer Wärme formelmäßig zu fassen.

Es ist die Gesamtenergie definiert nach (185), (188) als

$$\frac{\bar{E}}{N_L} = \frac{\sum \varepsilon^{(r)} e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}}} \dots \dots \dots (206)$$

Nun sieht man leicht, daß die rechte Seite sich auch

$$k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left\{ \sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \right\} \right] \dots \dots \dots (207)$$

schreiben läßt, oder wenn wir vom Logarithmus noch den temperaturunabhängigen Ausdruck $\ln \frac{N[h]^s}{\mathcal{A} \Omega e}$ subtrahieren,

$$E = N_L k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left\{ \sum e^{-\frac{\varepsilon^{(r)}}{kT}} \cdot \frac{\mathcal{A} \Omega e}{N[h]^s} \right\} \right] = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_v}{T} \right) \dots (208)$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_v}{T} \right) = - \frac{\bar{E}}{T^2}.$$

Das ist aber nichts anderes als die bekannte Gibbs-Helmholtzsche Gleichung¹⁾ (siehe erster Halbband, Kap. IV, § 21)

$$F_v - T \frac{\partial F_v}{\partial T} = \bar{E} \dots \dots \dots (209)$$

Analysieren wir nun die Gleichung (207) noch etwas weiter, indem wir die Energie in einen temperaturunabhängigen Bestandteil E_0 und ein Integral über die spezifischen Wärmen zerlegen, welch letzteres die Energie der Wärmebewegung ausdrückt (siehe erster Halbband, Kap. III, § 65 und 66),

$$\bar{E} = E_0 + \int_0^T C_v dT,$$

so wird die Formel (208), wenn man $\frac{E_0}{T^2}$ unter das Differentialzeichen nimmt,

mit $\frac{1}{R}$ multipliziert und nochmals differenziert²⁾

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_0 - F_v}{RT} \right) \right\} = \frac{C_v}{R} \dots \dots \dots (210)$$

in Übereinstimmung mit einer bekannten, bei Gleichgewichtsrechnungen oft auftretenden Formel, die durch Integration hieraus hervorgeht.

Der Ausdruck $\frac{E_0 - F_v}{RT}$ ist aber nach (196') nichts anderes als der Logarithmus des mittleren Phasenvolumens, so daß tatsächlich durch dessen Zu-

¹⁾ Wenn wir diese erhalten wollen, dürfen wir in (193) keine weitere (universelle) Temperaturfunktion addieren.

²⁾ Nimmt man F_p , so hat man statt E_0 den Wärmehalt $J_0 = E_0 + p V$ einzusetzen und man erhält dann C_p . Man beachte nur, daß E_0 hier eventuell eine andere Bedeutung hat als im Falle konstanten Volumens.

nahme die spezifische Wärme bestimmt ist. Da das mittlere Phasenvolumen mit steigender Temperatur stets zunimmt, ist die spezifische Wärme stets positiv.

Wir haben bei der Berechnung des mittleren Phasenvolumens (Zustandsintegrals) gesehen, daß unabhängige Freiheitsgrade unabhängige Faktoren zum Zustandsintegral liefern, das bedeutet aber für den Logarithmus Summanden, und entsprechend auch für die spezifische Wärme, die sich also additiv aus entsprechenden Bestandteilen für jeden Freiheitsgrad zusammensetzt. Ferner haben wir gesehen, daß der Geschwindigkeitsanteil (Geschwindigkeitsraum) für sich einen Faktor liefert, ebenso der wirkliche Raum (und die zugehörige potentielle Energie); dementsprechend zerfällt die spezifische Wärme in additive Anteile, die von der kinetischen, und solche, die von der potentiellen Energie herrühren.

Wir wollen nun noch untersuchen, was eine temperaturunabhängige spezifische Wärme bedeutet, $C_v = aR$. Gleichung (210) gibt nach einmaliger Integration

$$T^a \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon_0 - f_v}{kT} \right) = aT,$$

oder

$$\frac{\epsilon_0 - f_v}{kT} = a \ln T + const;$$

demnach bedeutet eine spezifische Wärme $C_v = aR$ eine Abhängigkeit des Zustandsintegrals von der Temperatur von der Form

$$const \text{ mal } T^a \dots \dots \dots (211)$$

So wie sich der Ausdruck T^a aus einzelnen Faktoren $T^{a_1}, T^{a_2} \dots$ zusammensetzen kann, so setzt sich die entsprechende spezifische Wärme aus Summanden $a_1 R + a_2 R \dots$ zusammen. Hierzu einige der in § 12 behandelten Beispiele:

a) Zum eindimensionalen Gas ohne Kraftfeld, dessen Phasenvolumen

$$e^{\frac{\epsilon_0 - f_v}{kT}} = \frac{e}{N_L [h]} \sqrt{2\pi m k T} l$$

war, gehört die spezifische Wärme $\frac{1}{2}R$ entsprechend der Potenz $T^{1/2}$; sie ist ganz kinetischer Natur, weil das (gewöhnliche) Volumen l temperaturunabhängig ist.

b) Das eindimensionale Gas im Schwerefeld hat ein Phasenvolumen $\sim T^{3/2}$

$$e^{\frac{\epsilon_0 - f}{kT}} = \frac{e}{N_L [h]} \sqrt{2\pi m k T} \frac{kT}{mg}$$

und entsprechend eine spezifische Wärme $\frac{3}{2}R$, von der $\frac{1}{2}R$ kinetisch ist ($\sqrt{2\pi m k T}$), R potentiell und von der proportional T ansteigenden mittleren Höhengausdehnung herrührt.

c) Dem an die Feder geketteten Molekül gehört ein Phasenvolumen

$$\frac{1}{[h]} \sqrt{2\pi m k T} \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{2\pi \nu_0 m}$$

zu und dazu die spezifische Wärme R , und zwar je $1/2 R$ kinetischen und potentiellen Ursprungs. Hier haben wir in Verbindung mit b) zugleich ein Beispiel für unseren allgemeinen Satz, daß die spezifische Wärme desto kleiner ist, je schneller die Kräfte mit der Entfernung aus der Ruhelage zunehmen, denn der konstanten Schwerkraft mg entspricht eine größere spezifische Wärme R als der stark ansteigenden quasielastischen Kraft $4\pi^2 m v_0^2 x$, die nur $1/2 R$ gibt.

d) Endlich hatten wir für das gewöhnliche dreidimensionale Gas als Phasenvolumen

$$\frac{1}{N_L [h]^3} \sqrt{2\pi m k T^3} V,$$

mit der spezifischen Wärme $3/2 R$, wo jeder Freiheitsgrad (unabhängige Bewegungsrichtung) den Faktor $\sqrt{2\pi m k T}$ und die spezifische Wärme $1/2 R$ liefert und das konstante Volumen V nichts zur spezifischen Wärme beiträgt (bei konstantem Druck ist dagegen $V \sim T$ und ergibt, wie schon erwähnt, den zur Potenz T^1 gehörigen Beitrag $C_p - C_v = R$).

Die konstanten Faktoren, die vor den Potenzen von T im Zustandsintegral stehen, haben auf die spezifische Wärme keinen Einfluß, weil diese durch den Differentialquotienten des Logarithmus bestimmt wird, und die konstanten Faktoren beim Logarithmieren konstante Summanden geben, die beim Differenzieren wegfallen, oder mit anderen Worten, weil es auf die relative Zunahme des Phasenvolumens mit der Temperatur ankommt.

Dadurch haben alle einatomigen Gase unabhängig von ihrem Atomgewicht dieselbe spezifische Wärme, denn die Masse des Moleküls tritt nur als Faktor im Phasenintegral auf. Ebenso muß für alle festen Körper mit ihren quasielastisch gebundenen Molekülen die spezifische Wärme konstant $= 3R$ (das Dulong-Petitsche Gesetz) sein, weil die Stärke der Kräfte, die in v_0 steckt, nur als Faktor ins Phasenintegral eingeht.

Wir haben bisher die spezifische Wärme aus dem Phasenintegral, das wir aus Annahmen über den Aufbau des betreffenden Körpers erschlossen hatten, berechnet; wir können aber auch umgekehrt vorgehen und aus der (z. B. experimentell gefundenen) spezifischen Wärme die Veränderung (Zunahme) des Zustandsintegrals und damit der freien Energie [die ihrerseits abnimmt!] ¹⁾ mit steigender Temperatur erschließen. Das ist der Sinn der thermodynamischen Formel (siehe erster Halbband, Kap. IV, § 22)

$$F_v = E_0 - RT \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \frac{C_v}{R} dT,$$

die mit (210) übereinstimmt.

Die hier besprochene Zunahme des mittleren Phasenvolumens mit steigender Temperatur enthält den am Ende von § 13 erwähnten Einfluß der spezifischen Wärmen auf das Gleichgewicht, indem in dem größeren Phasenraum bei gleicher Dichte mehr Bildpunkte Platz haben.

¹⁾ Diese Abnahme rührt im Sinne der allgemeinen Überlegungen am Schluß des § 12 daher, daß der mittlere dem Bildpunkt zur Verfügung stehende Phasenraum mit steigender Temperatur steigt, also die Konzentration und damit wie bei wirklichen Molekülen eines gewöhnlichen Gases auch die Arbeitsfähigkeit abnimmt.

§ 15. Der Gleichverteilungssatz. Wir wollen nun einen für die statistische Theorie sehr wichtigen Satz beweisen.

Im allgemeinen ist die kinetische Energie durch eine Summe von Geschwindigkeitsquadraten gegeben

$$\epsilon_k = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \dots$$

Es kann vorkommen, daß der Ausdruck nicht so einfach ist, sondern daß die Geschwindigkeitsquadrate, wenn es sich nicht um lineare Geschwindigkeiten handelt, noch mit Funktionen der Koordinaten multipliziert sind, wie bei der Beschreibung durch Polarkoordinaten,

$$\epsilon_k = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2),$$

wo die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ noch mit r multipliziert auftritt, oder daß Produkte von der Form $\xi \cdot \eta$ vorkommen. Alles das stört für das Folgende nicht, man kann jedenfalls die kinetische Energie auf die Form bringen

$$\epsilon_k = \alpha_1 \xi'^2 + \alpha_2 \eta'^2 + \dots \dots \dots (212)$$

wobei die ξ', η' sich linear durch die $\xi, \eta \dots$ ausdrücken¹⁾ und die α noch irgendwie von den Koordinaten abhängen können. Außerdem sei eine beliebige potentielle Energie

$$\epsilon_p = \epsilon_0 + u_p(x, y, z \dots)$$

vorhanden. Dann ist die freie Energie gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} e^{-\frac{f}{kT}} &= \frac{e^{-\epsilon_0}}{N[h]^s} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \int e^{-\frac{u}{kT}} d\Omega \\ &= \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{N[h]^s} \int e^{-\frac{u_p(x,y,z)}{kT}} dV \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_1 \xi'^2}{kT}} \beta_1 d\xi' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_2 \eta'^2}{kT}} \beta_2 d\eta' \int \dots \end{aligned} \right\} \cdot (212')$$

Dabei sind die Größen β_1 Funktionen der Koordinaten (nicht der Geschwindigkeiten), die so bestimmt sind, daß

$$m d\xi m d\eta m d\xi = \beta_1 d\xi' \beta_2 d\eta' \beta_3 d\xi'$$

ist; wenn die ξ', η', ξ' (wie gewöhnlich) einfach die Lineargeschwindigkeiten sind, wäre β einfach gleich m , bei Winkelgeschwindigkeiten gleich mr usw.

Nun ist im Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_1 \xi'^2}{kT}} \beta_1 d\xi' \dots \dots \dots (212'')$$

sowohl α_1 also auch β_1 von ξ' unabhängig, daher wird das Integral (212'')

$$\sqrt{\pi k T} \frac{\beta_1}{\sqrt{\alpha_1}};$$

¹⁾ Boltzmann nennt die Größen $\xi' \dots$, die so bestimmt sind, daß die kinetische Energie bloß aus einer Summe ihrer Quadrate besteht (er führt eine für uns überflüssige weitere Bestimmung ein), Momente. Bei gewöhnlichen Lineargeschwindigkeiten sind diese selbst zu benutzen.

es trägt also jedes Momentoid zur freien Energie einen zu \sqrt{T} proportionalen Faktor, d. h. zur spezifischen Wärme den Bestandteil $\frac{R}{2}$ bei, oder der kinetischen Energie jeden Freiheitsgrades kommt unabhängig von seiner Natur der Betrag $\frac{R}{2} T$ pro Mol zu. Dieses Resultat nennt man den Gleichverteilungssatz.

Das liegt, wie wir an der Rechnung sehen, daran, daß die kinetische Energie stets eine quadratische Funktion der Geschwindigkeit ist. Hierzu kommt (außer bei idealen Gasen) noch ein Beitrag der potentiellen Energie, der berechenbar ist aus dem von den Koordinaten abhängigen Bestandteil des Phasenintegrals

$$\frac{C_{v\text{pot}}}{R} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \int e^{-\frac{u_p}{kT}} \frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdots}{\sqrt{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdots}} dV \right\}.$$

Wir wollen noch für einen einfachen Fall den Beitrag der potentiellen Energie ausrechnen, und zwar wollen wir diese proportional der b -ten Potenz der Entfernung aus der Ruhelage ansetzen

$$u_p = Bx^b,$$

daher wird

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Bx^b}{kT}} dx = \left(\frac{kT}{B}\right)^{\frac{1}{b}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x'^b} dx',$$

wo

$$x' = x \sqrt[b]{\frac{B}{kT}}$$

gesetzt ist.

Das noch in der Formel vorkommende Integral gibt einen bloßen Zahlenfaktor $2 \Gamma\left(\frac{b+1}{b}\right)$, wo Γ die sogenannte Gammafunktion darstellt; jedenfalls ist die spezifische Wärme $\frac{R}{b}$, was wieder zu unserem in § 14 (211) angeführten allgemeinen Satz und zu den dort angeführten Beispielen $b = 1$ (Schwerefeld) und $b = 2$ (quasielastische Kraft) führt. Wir sehen, daß die Gleichheit der Anteile der kinetischen Energie einerseits, der quasielastischen potentiellen andererseits an der spezifischen Wärme darauf beruht, daß beide quadratische Funktionen der Bestimmungsstücke des Phasenraums sind. Die Resultate dieses Abschnittes beruhen im Gegensatz zu den allgemeinen Resultaten von § 10 bis 14 einschließlich auf der Annahme der a priori-Gleichhäufigkeit gleich großer Gebiete des Phasenraums.

Wie weit sich die Resultate bewähren, wird bei den einzelnen Körperklassen besprochen werden. Es werden sich neben genau stimmenden Fällen auch Abweichungen zeigen, die in Kapitel VIII zu ganz neuen Folgerungen führen werden.

§ 16. Die Entropie und einige thermodynamische Formeln. Wenn wir als Entropie S die Größe

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \dots \dots \dots (213)$$

definieren, so ist S mit der thermodynamisch so bezeichneten Größe (erste Hälfte dieses Bandes, Kap. IV) identisch. Daß z. B. die Gleichung besteht

$$F_v = \bar{E} - TS,$$

folgt daraus, daß dann $S = \frac{\bar{E} - F_v}{T}$ ist und die Übereinstimmung dieser Formel mit der Definition den Inhalt der auch statistisch abgeleiteten Gibbs-Helmholtzschen Gleichung (209) bildet. Daß auch die andere Definition, nach welcher bei reversiblen Änderungen

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

sein muß, erfüllt ist, folgt folgendermaßen: Mit Benutzung des ersten Hauptsatzes (179) $\delta Q = \delta \bar{E} - \delta \bar{A}$ ist

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta \bar{E} - \delta \bar{A}}{T} \dots \dots \dots (214)$$

Nun ist nach (182), (188) für ein Mol

$$-\delta \bar{A} = -N_L \frac{\sum e^{-\frac{\epsilon(r)}{kT}} \delta \epsilon(r)}{\sum e^{-\frac{\epsilon(r)}{kT}}} = N_L kT \delta \left[\ln \left\{ \frac{\mathcal{A} \Omega e}{[h]^s N_L} \sum e^{-\frac{\epsilon(r)}{kT}} \right\} \right] \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} (215)$$

$$- \frac{N_L}{T} \delta T \frac{\sum \epsilon(r) e^{-\frac{\epsilon(r)}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon(r)}{kT}}}$$

(da wir damals konstante Temperatur vorausgesetzt hatten, fiel der letzte Summand weg). Der erste Summand ist definitionsgemäß $-T \delta \left(\frac{F_v}{T} \right)$, was in § 12, wo die Änderung bei konstanter Temperatur vorgenommen wurde, durch δF ersetzt werden konnte, der zweite ist $-\bar{E} \frac{\delta T}{T}$. Wir haben also allgemein

$$\delta \bar{A} = T \delta \left(\frac{F_v}{T} \right) + \bar{E} \frac{\delta T}{T} \dots \dots \dots (216)$$

oder in (214) eingesetzt

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta \bar{E}}{T} - \frac{1}{T} \left[T \delta \left(\frac{F_v}{T} \right) + \bar{E} \frac{\delta T}{T} \right] = \delta \frac{\bar{E} - F_v}{T} \dots (217)$$

Damit ist aber bewiesen, daß man eine Funktion definieren kann (nämlich $\frac{\bar{E} - F_v}{T}$), deren Änderung bei allen reversiblen Vorgängen gleich $\frac{\delta Q}{T}$ ist. Diese Funktion $\frac{\bar{E} - F_v}{T}$ ist nach der Gibbs-Helmholtzschen

Gleichung $-\frac{\partial F_v}{\partial T}$, d. h. nach unserer Definition die Entropie S . Um ihren statistischen Ausdruck zu bekommen, geht man am schnellsten so vor: Man schreibt

$$F_v = N_L \sum_r f_v \frac{N_r}{N_L}, \quad \text{da} \quad \sum \frac{N_r}{N_L} = 1,$$

da außerdem

$$\bar{E} = N_L \Sigma \varepsilon^{(r)} \frac{N_r}{N_L},$$

wird $-S = \frac{F_v - \bar{E}}{T} = N_L \Sigma \frac{f_v - \varepsilon^{(r)}}{T} \frac{N_r}{N_L} = R \Sigma \frac{f_v - \varepsilon^{(r)}}{kT} \frac{N_r}{N_L} \dots (218)$

Nun ist nach (199)

$$\frac{f_v - \varepsilon^{(r)}}{kT} = \ln N_r \frac{[h]^s}{e \mathcal{A} \Omega}.$$

Also

$$S = -k \Sigma \ln N_r! - R \ln \frac{[h]^s}{\mathcal{A} \Omega} \dots (219)$$

Die rechte Seite stimmt aber nach § 5 mit $k \ln \frac{W_{th}}{N!} - R \ln \frac{[h]^s}{\mathcal{A} \Omega}$ überein, wie wir an Einzelbeispielen gezeigt haben. Nun ist hervorzuheben, daß wir diesen Beweis nur für die häufigste Verteilung geführt haben, denn nur für sie haben wir die freie Energie definiert. Wenn aber Abweichungen von dieser häufigsten (d. h. thermodynamisch Gleichgewichts-) Verteilung auftreten, dann kann man häufig so vorgehen, daß man sich die Körper in Teile zerlegt denkt, die einzeln in sich, aber nicht untereinander im Gleichgewicht sind. Die freie Energie des ganzen Körpers wird man dann thermodynamisch so definieren, daß man sich die erwähnte Zerlegung wirklich vorgenommen denkt und die bei dem dann möglichen reversiblen Prozeß gewinnbare Arbeit berechnet. Da definitionsgemäß die freie Energie, Entropie usw. eines Körpersystems additiv ist, so werden wir die Formel

$$S = k \ln W_{th} - k \ln N! \frac{[h]^s N}{\mathcal{A} \Omega^N} = -k \Sigma N_r \ln \left(\frac{N_r}{\mathcal{A} \Omega} [h]^s \right) \quad (219')$$

auch auf solche Fälle übertragen¹⁾. Hier ist nach § 5 W_{th} , die thermodynamische Wahrscheinlichkeit, eine sehr große Zahl²⁾ und gibt das Verhältnis der Häufigkeit des betrachteten Zustands zur Häufigkeit desjenigen Zustands an, in dem alle Moleküle in demselben Teilgebiet $[h]^s$ des Phasenraums liegen; sie hängt noch von der Größe dieses Gebietes ab. Die Umkehrung der Formel

$$\frac{W_{2th}}{W_{1th}} = e^{\frac{s_2 - s_1}{k}}$$

hat Einstein³⁾ benutzt, um aus thermodynamisch berechenbaren Entropieänderungen auf das Verhältnis der Häufigkeit zweier Zustände zu schließen, die gleiche Gesamtenergie haben. Näheres folgt später in Kap. VII.

Als weitere thermodynamische Gleichung werden wir im folgenden zur Ableitung der Zustandsgleichung oft

$$p = - \frac{\partial F_v}{\partial V} \dots (220)$$

brauchen. Die Bedeutung von p als verallgemeinerter Kraft ist statistisch durch (181) gegeben und F ist gerade so definiert worden, daß (220) erfüllt, d. h. die reversible Arbeit bei isothermer Volumenänderung $p dV$ ist.

¹⁾ Bezüglich prinzipieller Fragen s. W. Schottky, Ann. d. Phys. **68**, 481, 1922.

²⁾ M. Planck, Ann. d. Phys. **66**, 365, 1921.

³⁾ A. Einstein, Phys. Zeitschr. **10**, 185, 1909; Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910.

Drittes Kapitel.

G a s e.

α) Zustandsgleichung.

§ 1. Die idealen Gase und das Gibbssche Paradoxon. a) Gleichgewicht. Das Verhalten der einatomigen idealen Gase ergibt sich aus der allgemeinen statistischen Mechanik als identisch mit dem aus der Erfahrung und mit dem aus der kinetischen Gastheorie geforderten, wie die in den vorhergehenden Paragraphen als Beispiele durchgeführten Rechnungen beweisen, die das Maxwellsche Verteilungsgesetz und damit auch das Boyle-Mariottesche Gesetz und die Tatsache konstanter spezifischer Wärme $C_v = \frac{3}{2}R$, sowie die Barometerformel für das Gas im Schwerfeld ergaben. Die Übereinstimmung hat ihren inneren Grund darin, daß dieselbe grundlegende Voraussetzung¹⁾ über die gleiche a priori-Häufigkeit aller Raumstellen und Geschwindigkeitsrichtungen (siehe S. 7) bei beiden theoretischen Methoden gemacht ist. In der Gastheorie faßt man diese Annahmen als „Stoßzahlansatz“ zusammen. Inwieweit es sich bei der Maxwellschen Verteilung nur um die häufigste, nicht um die allein mögliche handelt, was in der Gastheorie nicht hervortritt, wird in Kap. VII behandelt werden.

b) Das Gibbssche Paradoxon²⁾, nach welchem zwei verschiedene Gase im selben Raume sich thermodynamisch so verhalten, als ob jedes allein da wäre, wie ähnlich sie auch sein mögen, erscheint vom Standpunkt der statistischen Theorie selbstverständlich, denn die maßgebende Größe ist die Konzentration; für zwei noch so wenig verschiedene Gase kommt für die Konzentration jedesmal nur die eigene Molekülzahl in Betracht $\frac{N_1}{v}$ bzw. $\frac{N_2}{v}$, sobald aber die beiden Molekülarten identisch werden, ist die Konzentration $\frac{N}{v}$, $N = N_1 + N_2$. Statistisch beruht das darauf, daß es einen Unterschied macht, ob die Vertauschung eines Moleküls 1 mit einem Molekül 2 eine neue Anordnung ist oder nicht. Solange die Moleküle noch unterscheidbar sind, ist es eine neue Anordnung, sobald sie nicht mehr unterscheidbar sind, ist es keine. Darum ändert sich die Zahl der möglichen Vertauschungen beim

¹⁾ Einige Sätze, wie den, daß im Gleichgewicht die mittlere kinetische Energie aller Moleküle gleich ist, haben wir im ersten Teil anfangs nicht bewiesen, sondern aus dem Folgenden vorausgenommen; bei der Durchführung des Beweises in der kinetischen Gastheorie wären zu viel Rechnungen erforderlich.

²⁾ Vgl. auch die erste Hälfte dieses Bandes, Kap. IV, § 11.

Übergang vom „wenig Verschiedenen“ zum „Identischen“ unstetig. Auch für die experimentelle Bestimmung kommt es genau auf das gleiche an; z. B. bei der Frage, welchen Partialdruck das Gas 1 allein ausübt, kommt es zur Messung und Definition dieses Druckes darauf an, ob eine halbdurchlässige Wand denkbar ist, die die Moleküle 1 aufhält, die Moleküle 2 glatt durchläßt. Diese Wand ist so lange denkbar, als sie die Moleküle 1 und 2 unterscheiden kann. Kann sie das nicht mehr, so mißt sie den Gesamtdruck ¹⁾).

c) Wärmeleitung. E. Einstein ²⁾ hat anläßlich ihrer Radiometertheorie zugleich eine Antwort auf eine wichtige Frage gegeben, die Ehrenfest ³⁾ schon vor längerer Zeit gestellt hatte, nämlich ob jene Molekül- und Geschwindigkeitsverteilung auch in irgend einem Sinne als wahrscheinlichste angesprochen werden könne, die sich in Fällen wie z. B. der stationären Wärmeleitung herstellt. Hier hat man ja kein thermodynamisches Gleichgewicht, wohl aber einen zeitlich unveränderlichen Zustand.

Sie sucht nämlich im Falle linearer stationärer Wärmeleitung den häufigsten Zustand, dessen Bedingungsgleichung

$$0 = \delta \ln W = - \sum \delta N_r \left(\ln \frac{N_r}{N} + 1 \right) \dots \dots \dots (221 a)$$

lautet unter folgenden Nebenbedingungen:

Es soll die Molekülzahl konstant sein:

$$0 = \delta N = \sum \delta N_r \dots \dots \dots (221 b)$$

Ferner soll die Energie einen vorgegebenen Wert haben:

$$0 = \delta \bar{E} = \sum \varepsilon^{(r)} \delta N_r \dots \dots \dots (221 c)$$

Diese beiden Bedingungen sind auch im Gleichgewichtsfall zu erfüllen.

Neu kommt hinzu, daß in der x -Richtung, in welcher der Wärmestrom läuft, kein Massentransport stattfinden soll (welche Bedingung im Gleichgewichtsfall durch die häufigste Verteilung von selbst erfüllt wird),

$$0 = \sum \xi_r \frac{N_r}{\Delta V} \dots \dots \dots (221 d)$$

und als für die Wärmeleitung charakteristisch, daß ein vorgegebener Wärmestrom \mathcal{S} vorhanden sei

$$\mathcal{S} = \sum \xi_r \frac{N_r}{\Delta V} \cdot \frac{m}{2} (\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2) \dots \dots \dots (221 e)$$

Bezüglich der letzten Gleichung sei daran erinnert, daß $\frac{N_r}{\Delta V}$ die Zahl der Moleküle von der Art r (Geschwindigkeit ξ_r und Lage im Volumenelement ΔV) ist, die auf ein Kubikzentimeter kommen, $\xi_r \frac{N_r}{\Delta V}$ also die Zahl derer, die pro Sekunde die Flächeneinheit in der x -Richtung passieren, und

¹⁾ Siehe auch W. Schottky, Ann. d. Phys. **68**, 528, 1922.

²⁾ E. Einstein, Ann. d. Phys. **69**, 241, 1922; siehe auch § 28, Kap. I.

³⁾ P. und T. Ehrenfest, Enz. d. math. Wiss. IV, **32**, 82, Anm. 231.

$\frac{m}{2} (\xi_r^2 + \eta_r^2 + \zeta_r^2)$ die Energie, die jedes mit sich trägt. Das Resultat ist

$$dN = N \sqrt{\frac{m^3}{2\pi kT}} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{kT}} e^{+\alpha \xi \left(1 - \frac{1}{5} m \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{kT}\right)} d\xi d\eta d\zeta dV \quad (222)$$

wo α eine Abkürzung für $-\frac{\mathfrak{S}m}{N_L c(kT)^2}$ ist. Diese Formel stimmt mit den nach anderen Methoden (§ 16, Kap. I) erhaltenen Näherungen befriedigend überein und zeigt so, daß die stationäre Wärmeleitung bei gegebenem Wärmestrom tatsächlich der wahrscheinlichsten Verteilung entspricht.

§ 2. Die Volumenkorrektur bei nichtidealen Gasen. Wir erinnern zuerst an die Ableitung der Zustandsgleichung für ideale Gase. Deren freie Energie war, wenn wir provisorisch $\epsilon_0 = 0$ setzen (was hier, wo es sich nicht um Gleichgewichte handelt, ohne Bedeutung ist), aus dem Zustandsintegral zu erhalten. Dieses zerfällt in einen Faktor, der nur von der kinetischen Energie abhängt, und der auch für nichtideale Gase unverändert bleibt, da sich an den Massen nichts ändert¹⁾, und in einen zweiten Faktor, der den einem Molekül tatsächlich zur Verfügung stehenden Raum angibt.

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{e}{[h]^3} \sqrt{2\pi m kT}^3 \frac{V}{N_L} \dots \dots \dots (197')$$

Hieraus folgt

$$\frac{f}{kT} = -\ln \frac{V}{N_L} - 3 \ln e^{1/3} \frac{\sqrt{2\pi kTm}}{[h]} \dots \dots \dots (223)$$

und daraus läßt sich aus den beiden auch statistisch bewiesenen (§ 11 bis 14 des II. Kap.) thermodynamischen Gleichungen

$$p = -N_L \frac{\partial f}{\partial V} = + N_L kT \frac{1}{V} = \frac{RT}{V} \dots \dots \dots (224)$$

und

$$\frac{C_v}{R} = -\frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{f}{kT} \right) \right\} = -\frac{\partial}{\partial T} \cdot T^2 \left(-\frac{3}{2} \frac{1}{T} \right) = \frac{3}{2} \quad (225)$$

die Zustandsgleichung und die spezifische Wärme gewinnen.

Wir wollen nun annehmen, die Moleküle seien starre Kugeln vom Durchmesser d , so daß sich der Mittelpunkt des einen dem Mittelpunkt des anderen nur bis zur Berührung mit dessen Deckungssphäre, einer Kugel vom Radius d , nähern kann (siehe § 11 des I. Kap.). Wir wollen ferner annehmen, daß das Gas nur mäßig verdichtet ist²⁾.

Um nun den Raum zu berechnen³⁾, der pro Molekül im Volumen V im Mittel zur Verfügung steht, müssen wir einen Kunstgriff anwenden, indem

¹⁾ Dieser Faktor bleibt ja nach § 8, Kap. II sogar für beliebige Kräfte unverändert.

²⁾ Das heißt mathematisch, wir wollen das Verhältnis des Eigenvolumens aller Moleküle zum Gesamtvolumen $\frac{4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 N_L}{V}$ in erster Potenz neben 1 beibehalten, in zweiter streichen.

³⁾ L. S. Ornstein, Diss. Leiden, 1908; M. Planck, Berl. Ber. 1908, S. 633.

wir statt der freien Energie eines Moleküls die des ganzen Gases (z. B. eines Mols) berechnen. Zu diesem Zweck erheben wir die Gleichung (197') zur Potenz N_L . Genau wie das Zustandsintegral eines Moleküls sich multiplikativ aus Faktoren zusammensetzt, deren jeder sich auf einen Freiheitsgrad bezieht, so setzt sich das Zustandsintegral des Gases aus Faktoren zusammen, deren jeder sich auf ein Molekül bezieht. Links steht dann im Exponenten $F = f N_L$. Also

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \left(\frac{e}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \frac{V}{N_L} \right)^{N_L} = \frac{e^{N_L}}{[h]^{3N_L}} (2\pi m k T)^{\frac{3N_L}{2}} \frac{V^{N_L}}{N_L^{N_L}} \quad (226)$$

wobei der Faktor V^{N_L} so zustande kommt, daß jedem Molekül das Volumen V zur Verfügung steht¹⁾. Nun denken wir uns die Deckungssphäre von der endlichen Größe $v_M = \frac{4\pi}{3} d^3$ und setzen in das Volumen V zuerst das erste Molekül hinein. Dem steht natürlich das ganze Volumen V zur Verfügung²⁾. Dem nächsten Molekül aber steht nicht mehr das ganze Volumen V zur Verfügung, sondern sein Mittelpunkt kann nur in diejenigen Teile kommen, die nicht durch die Deckungssphäre v_M des ersten Moleküls abgedeckt sind. Es bleibt also nur $V - v_M$ übrig³⁾. Beim dritten Molekül sind nur mehr die Raumeile dem Mittelpunkt zugänglich, die nicht durch die Deckungssphären beider zuerst hineingebrachten Moleküle abgedeckt sind, also $V - 2v_M$. Zwar kann diese hier angegebene Verkleinerung in manchen Fällen größer als die wirkliche sein, wenn nämlich sich die Deckungssphären der beiden ersten Moleküle überschneiden und so zusammen weniger als das Doppelte eines einzelnen überdecken, aber bei genügender Verdünnung kommt das vernachlässigbar selten vor. Dem vierten Molekül steht dann noch der Raum $V - 3v_M$ zur Verfügung und so fort, dem letzten der Raum $V - (N_L - 1)v_M$. An Stelle des Produktes V^{N_L} im Phasenintegral des idealen Gases tritt daher das Produkt

$$V \cdot (V - v_M) (V - 2v_M) \cdots [V - (N_L - 1)v_M]$$

bzw. tritt zum Ausdruck (226) der Faktor

$$\left. \begin{aligned} & \frac{V}{V} \frac{V - v_M}{V} \frac{V - 2v_M}{V} \cdots \frac{V - (N_L - 1)v_M}{V} \\ & = 1 \left(1 - \frac{v_M}{V} \right) \left(1 - 2 \frac{v_M}{V} \right) \cdots \left(1 - (N_L - 1) \frac{v_M}{V} \right) \end{aligned} \right\} \cdots \quad (227)$$

Zur Auswertung dieses Produktes geht man so vor, daß man logarithmiert, um statt des Produktes eine Summe zu erhalten,

$$\sum_{s=1}^{N_L-1} \ln \left(1 - s \frac{v_M}{V} \right).$$

¹⁾ Man nennt dies nach Ehrenfest die Darstellung im Γ -Raum (Gasraum) im Gegensatz zur Darstellung im μ -Raum (Molekülraum).

²⁾ Das ist nicht genau richtig, denn das freie Volumen ist kleiner als V , doch spielt der Unterschied keine Rolle; er ist ein Bruchteil von der Größenordnung $\frac{d}{V}$, wächst aber im Gegensatz zu den anderen Subtrahenden

nicht mit der Zahl der Moleküle.

³⁾ Auch hier gilt prinzipiell Ähnliches wie in der vorigen Anmerkung.

Unter der Annahme $s \frac{v_M}{V} < 1$ entwickeln wir den Logarithmus und brechen nach dem ersten Gliede ab,

$$\ln \left(1 - \frac{s v_M}{V} \right) = - \frac{s v_M}{V} .$$

Das ist nun über alle Summationsbuchstaben s von 1 bis $N - 1$ zu summieren und ergibt so als Logarithmus des Produktes

$$- \frac{N_L (N_L - 1) v_M}{2 V} .$$

Dafür können wir mit der gleichen Annäherung wie bisher schreiben¹⁾, wenn wir $N_L - 1$ durch N_L ersetzen ($N_L \sim 6 \cdot 10^{23}$),

$$N_L \ln \left(1 - \frac{N_L v_M}{2 V} \right) \dots \dots \dots (228)$$

Nun führen wir als neue Abkürzung die van der Waalssche Größe b ein

$$b = \frac{N_L}{2} v_M = \frac{N_L}{2} \frac{4 \pi}{3} d^3 = 4 N_L \frac{4 \pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 \dots \dots \dots (229)$$

die Hälfte der Summe der Eigenvolumina aller Deckungssphären oder das Vierfache der Summe der Eigenvolumina aller Moleküle.

Demnach tritt zum Phasenintegral des ganzen Gases der Faktor

$$\left(\frac{V - b}{V} \right)^{N_L}$$

hinzu, es lautet demnach die freie Energie des ganzen Gases

$$e^{-\frac{F_v}{kT}} = \left(\frac{e^{1/3} \sqrt{2 \pi m k T}}{[h]} \right)^{3 N_L} \left(\frac{V - b}{N_L} \right)^{N_L} \dots \dots \dots (230)$$

die des einzelnen Moleküls

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{e \sqrt{2 \pi m k T}^3}{[h]^3} \frac{V - b}{N_L} \dots \dots \dots (230')$$

so daß hier und damit auch in der Zustandsgleichung einfach $V - b$ an die Stelle von V tritt²⁾.

§ 3. Exkurs. Einführung des Phasenraums für das ganze System.

Wir haben im vorigen Paragraphen unsere statistische Methode erweitern müssen in einer Art, die wir hier noch einmal besprechen wollen, weil wir sie noch öfter brauchen werden, und zwar besonders bei Mischungen bzw. Lösungen. An deren Beispiel läßt sich besonders deutlich machen, worauf es ankommt.

¹⁾ Man darf nicht beide Faktoren N_L vor dem v_M in den Logarithmus nehmen, weil $\frac{N_L^2 v_M}{V}$ nicht klein gegen 1 zu sein braucht.

²⁾ Aus der Ableitung folgt deutlich, daß die Formel nur in Gliedern erster Ordnung in $\frac{b}{V}$ gilt. Behält man die Zustandsgleichung mit $V - b$ trotzdem auch dann bei, wenn V nicht mehr groß gegen b ist, so wird die Größe b , die dann in der Formel steht, nicht mehr den Wert (229) haben, sondern von V abhängen, trotzdem wir starre Moleküle angenommen haben.

Wenn wir z. B. das Gleichgewicht von Heliumgas, das teilweise in Wasser gelöst, teilweise im darüber befindlichen Dampfraum ist, berechnen wollen und zu diesem Zweck den einem Heliumatom in beiden Phasen zur Verfügung stehenden Raum vergleichen wollen, geht die Berechnung für die Gasphase zwar leicht, es genügt aber nicht, den in der flüssigen Phase den Heliumatomen zur Verfügung stehenden Raum zu betrachten, sondern wir müssen berücksichtigen, daß durch die Auflösung des Heliumatoms auch für die Wassermoleküle des Lösungsmittels sich der Phasenraum geändert hat. Wenn z. B. die Heliumatome in der Lösung in der Weise „hydratisiert“ sind, daß die (polar gebauten) Wassermoleküle in ihrer Umgebung in bestimmter Weise auf sie zu gerichtet sind, so ist für den Lösungszustand eben charakteristisch nicht nur die Bedingung, daß die Heliumatome in den zwischen den Wassermolekülen freibleibenden Zwischenräumen sind, sondern auch, daß die Wassermoleküle richtig orientiert sind, und diese sind daher in die Rechnung mit einzubeziehen. Oder anders formuliert, wir können nicht mehr die einzelnen Teilchen als genügend unabhängig voneinander ansehen, wie wir es beim idealen Gas ohne weiteres durften, und später beim festen Körper infolge des Kunstgriffes, die Kräfte nach den Plätzen statt nach den Nachbarpartikeln wirken zu lassen, machen werden (§ 4, Kap. IV), sondern wir müssen die Lösung als Ganzes betrachten und ihr statistisches Verhalten bzw. dessen Änderung durch die Vermehrung einer Komponente berechnen.

Genau das Entsprechende findet auch in der Thermodynamik der Lösungen statt, wo man zuerst die freie Energie der ganzen Lösung berechnet und als maßgebend für das Gleichgewicht der einen Komponente die Änderung dieser freien Energie der ganzen Lösung bei Hinzufügung von kleinen Mengen dieser Komponente ansieht; dabei ist diese Änderung der freien Energie nicht etwa die freie Energie der zugefügten Menge allein, sondern umfaßt auch die Änderungen, die das Lösungsmittel dadurch erfährt. Ebenso ist die Lösungswärme eines Salzes nicht nur die Energieänderung der Salzionen allein, sondern umfaßt auch die Änderungen der Energie der umgebenden Wassermoleküle (siehe erste Hälfte dieses Bandes, Kap. XIII).

Die Methode, zu der wir nun übergehen, besteht darin, daß wir statt von einem aus N sich gleich verhaltenden Molekülen bestehenden System zu reden, das also durch das Verhalten jedes einzelnen Moleküls und die Bewegung aller Bildpunkte in dem einem Molekül zukommenden Phasenraum (μ -Raum) beschrieben wird, das ganze System als Einheit auffassen. So wie wir ein zweiatomiges Molekül durch 12 Bestimmungsstücke charakterisieren können (nämlich die drei Koordinaten x, y, z und die drei Geschwindigkeiten ξ, η, ζ seines Schwerpunktes, die zwei Winkel ϑ, φ seiner Achse und die entsprechenden Winkelgeschwindigkeiten $\dot{\vartheta}$ und $\dot{\varphi}$, sowie endlich Amplitude und Geschwindigkeit seiner Schwingung), statt durch die 2×6 Stücke seiner beiden Atome (je drei Koordinaten x, y, z und Geschwindigkeiten ξ, η, ζ), so können wir hier die aus N Atomen bestehende Lösung statt durch N Gruppen von je sechs Bestimmungsstücken (nämlich drei Koordinaten und drei Geschwindigkeiten pro Atmo) in anderer Zusammenfassung beschreiben durch $6N$ Be-

stimmungsstücke, nämlich $3N$ Koordinaten $x_1, y_1, z_1 \dots x_N, y_N, z_N$ und $3N$ Geschwindigkeiten $\xi_1 \dots \xi_N$. Statt N getrennter Molekülbildpunkte in einem 6-dimensionalen Phasenraum haben wir jetzt zur Beschreibung des Zustandes einen einzigen Bildpunkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum mit den obigen $6N$ Bestimmungsstücken.

Von dieser Beschreibung mußten wir schon in § 2 Gebrauch machen, weil die einzelnen Moleküle nicht genügend voneinander unabhängig waren.

Dort haben wir den Ausdruck $e^{-\frac{f}{kT}}$, der für das Einzelmolekül gilt, zur Potenz N_L erhoben und dann im Exponenten $N_L f = F$, die freie Energie des ganzen Gases, erhalten, während gleichzeitig rechts der Übergang vom Phasenraum des Einzelmoleküls mit seinen 6 Dimensionen zum Phasenraum des ganzen Gases mit $6N$ Dimensionen ($3N$ Impulsdimensionen, dargestellt durch die $3N$ Faktoren $\sqrt{2\pi m kT}$ und $3N$ Längendimensionen, dargestellt durch V^N bzw. $V \cdot (V - 2b) \dots [V - (N - 1)2b]$) vollzogen wurde. Die freie Energie des gesamten Systems von $3N$ Freiheitsgraden wird dann nach denselben Prinzipien berechnet, wie wenn es sich um ein Molekül von $3N$ Freiheitsgraden handeln würde. Man sieht am Beispiel des § 2 sehr deutlich, wie das bei einem System mit N gleichen Teilchen zustande kommt, wo die Erhebung zur N -ten Potenz in dem Exponenten links, wie schon erwähnt, die ganze freie Energie als das N -fache der freien Energie eines Teilchens oder als die Summe der freien Energien aller N Teilchen, rechts¹⁾ im Exponenten die Gesamtenergie (für $T = 0$) des ganzen Systems als das N -fache der Energie (für $T = 0$) eines einzelnen Teilchens oder als die Summe der Energien der einzelnen Teilchen auftreten läßt, während als Faktor ein $6N$ -faches Integral, erstreckt über das Produkt aus den N Volumenelementen $d\Omega_s$ für jedes Molekül, d. h. erstreckt über das Volumenelement des Γ -Raumes, steht.

Diese Formel behalten wir auch dann bei, wenn wir die Gesamtenergie (für $T = 0$) bzw. die freie Energie des ganzen Systems nicht in N gleiche Summanden für N unabhängige gleiche Teilchen zerlegen können, bzw. wenn wir das Volumen des Γ -Raumes nicht in ein Produkt von N gleich großen Faktoren, jeder das Volumen des μ -Raumes eines Moleküls, spalten können. Ein solcher Fall lag ja schon bei Berücksichtigung der Volumenkorrektur vor. Natürlich kann man formal dann immer, wie wir es dort taten, zu mittleren freien und Gesamtenergien (durch Division durch N) bzw. mittlerem Inhalt des μ -Raumes durch Ziehen der N -ten Wurzel übergehen²⁾.

¹⁾ Wenn man in (197') den Faktor $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$, also in (226) den Faktor $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ dazufügt.

²⁾ Wenn man fragt, ob analog wie die Formel für das einzelne Molekül $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{d\Omega}{[h]^s}$ (§ 12 des II. Kap.) auch die Formel für das Gesamtsystem

$$e^{-\frac{E}{kT}} \frac{\prod_s d\Omega_s}{[h]^s N_L} \dots \dots \dots (231)$$

§ 4. Die Druckkorrektur. a) Die Methode der freien Energie¹⁾. Über unser Gas machen wir nun folgende Annahme: Die Moleküle seien als punktförmig anzusehen. Wenn zwei Moleküle im Abstand r voneinander sind, soll ihre gegenseitige potentielle Energie $u_p(r)$ betragen. Die Energie $u_p(r)$ soll so beschaffen sein, daß sie für nicht zu große Werte $r > r_0$ einen konstanten Wert annimmt (den wir Null setzen können), d. h. daß die Kraft zwischen zwei Molekülen $-\frac{\partial u_p}{\partial r}$ für Abstände größer als r_0 verschwindet. Ferner soll das Gas so verdünnt sein, daß man die Fälle vernachlässigen kann, in denen gleichzeitig mehr als zwei Moleküle aufeinander einwirken. Die freie Energie eines Moleküls ist gegeben durch

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{e}{N_L [h]^3} \sqrt{2\pi m kT}^3 \int e^{-\frac{u}{kT}} dV. \dots \dots (233)$$

Für ein bestimmtes Molekül zerfällt nun das Volumen V in zwei Teile: Erstens in $N_L - 1$ Kugeln vom Radius r_0 , die erfüllt sind von den Wirkungsfeldern der $N_L - 1$ anderen Moleküle (und die sich nur in einer praktisch zu vernachlässigenden Anzahl gegenseitig überschneiden) und in den restlichen Anteil von Feldern nicht erfüllten Raumes von der Größe

$$V - (N_L - 1) \frac{4\pi}{3} r_0^3,$$

etwas mit Häufigkeit von Zuständen zu tun hat, so ist folgendes zu bemerken: Für das abgeschlossene Gesamtsystem ist ja die Gesamtenergie vorgeschrieben, infolgedessen hat erstens der Vergleich der Häufigkeiten von Zuständen verschiedener Energie gar keinen Sinn, zweitens sind aber gar nicht alle Volumenelemente des Γ -Raumes von der Größe $\Pi d\Omega_s$ erlaubt und gleichwahrscheinlich. Boltzmann hat gezeigt (L. Boltzmann, Wien. Ber. **63**, 679, 1871), daß in diesem Falle gleichwahrscheinliche Gebiete gegeben sind durch

$$\frac{1}{\frac{\partial E(x \dots \xi \dots)}{\partial x_1}} dx_2 \dots dz_N d\xi_1 \dots d\xi_N \dots \dots \dots (232)$$

Diese Gebiete sind nur $6N - 1$ -dimensional, also „Flächenstücke der Energiefläche“, weil ja die Energiebedingung erfüllt sein muß. Die Formel kommt so heraus, daß $6N$ -dimensionale Gebiete zwischen den beiden Energieflächen

$$E(x \dots \xi) = E \quad \text{und} \quad E(x \dots \xi) = E + dE$$

die Größe haben

$$\frac{dE}{\partial E} dx_2 \dots dz_N d\xi_1 \dots d\xi_N.$$

Genauere Analogie mit dem Verhalten eines einzelnen Moleküls erhält man nach A. Einstein (Ann. d. Phys. **9**, 422, 1902; **11**, 175, 1903), P. Hertz (Math. Ann. **44**, 177, 1913; Ann. d. Phys. **33**, 537, 1910). wenn man das uns interessierende System als einen Teil eines dagegen genügend großen, sonst aber beliebigen anderen Systems betrachtet (das andere System sei ein „Wärmebad“ oder Thermostat). Dann ist für unser betrachtetes System zwar die mittlere (als Zeitmittel betrachtet) Energie vorgegeben (genau wie bei einem Molekül eines Gases), sie wird aber Schwankungen durch den Einfluß des Wärmebades erfahren, genau so wie die Energie eines einzelnen Gasmoleküls durch die Zusammenstöße mit anderen schwankt, und der Bruchteil der Zeit, innerhalb deren das betrachtete System in einem bestimmten Zustand ist, ist in genauer Analogie zum Verhalten des einzelnen Gasmoleküls proportional (231).

¹⁾ S. P. Debye, Phys. Zeitschr. **21**, 178, 1920; W. H. Keesom, Amst. Proc. **18**, 636, 1915; **23**, 939, 949, 1920; **24**, 162, 1921; Phys. Zeitschr. **22**, 129, 1921; W. H. Keesom u. C. Nordström-van Leeuwen, Amst. Proc. **21**, 593, 602, 1918; F. Zwicky, Phys. Zeitschr. **22**, 449, 1921; H. Falkenhagen, ebenda **23**, 87, 1922.

in dem u verschwindet. Jede der „Wirkungssphären“ der anderen Moleküle trägt zum Integral den Anteil bei

$$\int_0^{r_0} e^{-\frac{u_p}{kT}} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi r^2 dr = a' \frac{4\pi}{3} r_0^3 \dots \dots \dots (233')$$

wobei a' nur mehr (außer von der Natur des Körpers) von der Temperatur abhängt. Für Anziehungskräfte ($u < 0$) ist es größer als 1, für Abstoßungskräfte ($u > 0$) kleiner als 1.

Für das in (233) auftretende Integral erhalten wir dann

$$V + (N_L - 1) \frac{4\pi}{3} r_0^3 (a' - 1) \dots \dots \dots (233'')$$

wobei wir natürlich wieder $N_L - 1$ mit N_L vertauschen können, und als neue Bezeichnung

$$N_L \frac{4\pi}{3} r_0^3 (a' - 1) = N_L \int_{r < r_0} \left(e^{-\frac{u_p}{kT}} - 1 \right) dV = a''$$

eingeführen wollen. Dann wird, wenn wir noch mit f_0 die freie Energie eines Moleküls in einem idealen Gas von demselben Druck und Volumen bezeichnen:

$$\left. \begin{aligned} f &= -kT \ln e^{\frac{\sqrt{2\pi m k T^3}}{N_L [h]^3}} - kT \ln(V + a') \\ &= f_0 - kT \ln\left(1 + \frac{a''}{V}\right) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (234)$$

Berechnen wir den Druck aus der Definitionsformel (220), so wird

$$p = -N_L \frac{\partial f}{\partial V} = -N_L \frac{\partial f_0}{\partial V} + RT \frac{\partial}{\partial V} \ln\left(1 + \frac{a''}{V}\right) = p_0 - \frac{RT a''}{V^2 \left(1 + \frac{a''}{V}\right)}$$

oder

$$p_0 = p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \dots \dots \dots (234')$$

wenn wir erstens im Nenner $\frac{a''}{V}$ neben 1 vernachlässigen (der ganze Bruch ist ja ein Korrekturglied) und zweitens $a'' RT = a$ setzen.

Das Resultat (234') ist bekanntlich der Ausdruck für die van der Waalssche Druckkorrektur.

Untersuchen wir ihre Temperaturabhängigkeit, dann sehen wir, daß im allgemeinen

$$a = RT a'' = RT \cdot N_L \int_{r < r_0} \left(e^{-\frac{u_p}{kT}} - 1 \right) dV \dots \dots \dots (235)$$

von der Temperatur abhängen wird. Man überzeugt sich leicht, daß bei Anziehungskräften, wobei $u < 0$ ist, a stets mit steigender Temperatur abnimmt.

Für so hohe Temperaturen, daß $\left(\frac{u}{kT}\right) < 1$ ist, kann man die e -Potenz entwickeln und mit dem linearen Gliede abbrechen; dann wird

$$a = N_L^2 \int_{r < r_0} (-u_p) dV,$$

also temperaturunabhängig.

Physikalisch heißt das folgendes: Wenn ein Molekül in den Anziehungsbereich des anderen kommt, so wird dadurch die mittlere potentielle Energie und damit auch die mittlere Gesamtenergie (bei Anziehungskräften) verkleinert. Dieser Energieverkleinerung entspricht die Druckverkleinerung. Nun kommt es darauf an, wie oft und wie lange ein Molekül im Anziehungsbereich eines anderen ist, genauer gesagt, welchen Bruchteil die betreffende Zeit ausmacht. Wenn die Temperatur so hoch ist, daß $\left(\frac{u}{kT}\right) < 1$ ist, wenn also die mittlere kinetische Energie groß ist gegen die Energie der Anziehungskräfte, dann hält sich ein Molekül im Anziehungsbereich eines anderen genau so lange auf wie in einem anderen Bereich derselben Größe (Ersatz der e -Potenz durch 1!) und der mittlere Beitrag der Moleküle, die innerhalb der Wirkungssphären anderer sind, zur Gesamtenergie ist temperaturunabhängig. Bei sinkender Temperatur aber tritt „Schwarmbildung“ ein, d. h. die Moleküle halten sich innerhalb der Wirkungssphäre eines anderen verhältnismäßig länger als in anderen Gebieten derselben Größe auf $\left(e^{-\frac{u_p}{kT}} > 1\right)$, und dementsprechend steigt (absolut, d. h. ohne Rücksicht auf das Vorzeichen genommen) ihr Beitrag zur mittleren Energie.

Wir erkennen, daß man aus der Abhängigkeit des α von V gar keinen Schluß auf die Natur der Kräfte ziehen kann, denn diese Abhängigkeit bedeutet nur, daß die mittlere potentielle Energie eines Volumenelements proportional der Moleküldichte ist, wohl aber aus der Temperaturabhängigkeit von α , in der die Stärke der „Schwarmbildung“ steckt.

In den Überlegungen über die Temperaturabhängigkeit war vorausgesetzt, daß u_p selbst temperaturunabhängig ist.

b) Die van der Waals'sche Methode (§ 15, Kap. I) betrachtet die Anziehungen zwischen zwei Volumenelementen unter der Voraussetzung von Kräften so großer Reichweite, daß ihre Stärke sich auf Molekularabstände nicht merklich ändert. In a) haben wir umgekehrt vorausgesetzt, daß für die mittleren Molekularabstände die Stärke schon verschwindend ist, und sind doch zum gleichen Resultat gekommen.

Die van der Waals'sche Ableitung läßt nicht ersehen, wie im einzelnen die Anziehungskräfte es bewirken, daß der im Innern vorhandene thermische Druck nicht vollständig auf die Außenwände wirkt. Hier führt eine dritte Betrachtung weiter, die Smoluchowski¹⁾ zur Aufklärung eines Mißverständnisses von M. B. Wagner²⁾ angestellt hat und die wir unter c) erweitert wiedergeben.

c) Betrachtung der Oberflächenhaut. Die Überlegung, die wir hier anstellen, entspricht der verfeinerten Kapillaritätstheorie von Gauß u. a.³⁾, die Voraussetzungen sind dieselben, die van der Waals macht (siehe S. 54). Auf ein Molekül im Inneren (im „Gaskern“) wirken im Mittel die Kräfte nach allen

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **48**, 1098, 1915.

²⁾ M. B. Wagner, ebenda **45**, 1169, 1914.

³⁾ Siehe erste Hälfte dieses Bandes, Kap. XI.

Seiten gleich stark. Kommt es aber in die Nähe der Oberfläche, dann sind gegen die Oberfläche zu nicht mehr so viel Moleküle vorhanden als gegen das Innere zu, der Zug wirkt einseitig nach innen. Das bedeutet, daß man eine bestimmte Arbeit u_p braucht, um ein Molekül aus dem Innern in die Nähe der Oberfläche zu schaffen, eine Arbeit, die verdoppelt würde, wenn man die Dichte der anziehenden Moleküle verdoppeln würde. Dabei ist nicht vorausgesetzt, daß die Dichte überall dieselbe ist, sondern nur, daß die relative Dichteverteilung von der absoluten Dichte unabhängig ist. Infolge dieser Arbeit nimmt nun die Dichte des Gases innerhalb einer „Kapillar- oder Oberflächenhaut“ nach der Barometerformel ab. Die Dicke dieser Kapillarhaut wird dadurch gegeben sein, daß in ihr u_p merklich wird, d. h. daß der einseitige Zug nach innen merklich wird. Diese Dicke ist daher von der Größenordnung der Reichweite der Anziehungskräfte.

Es ist also die Dichte in der Kapillarschicht im Abstand x von der Oberfläche

$$c_x = c_i e^{-\frac{u(x)}{kT}}$$

und entsprechend der Druck

$$p_x = p_{th} e^{-\frac{u(x)}{kT}},$$

denn der Dichte c_i im Innern entspricht der „thermische“ Druck p_{th} . Der Unterschied zwischen äußerem Druck p , also dem Druck, der an der Oberfläche durch die Stöße der Gasmoleküle ausgeübt wird, die in geringer Zahl an die Oberfläche kommen, und dem thermischen Druck, den die Stöße der zahlreicheren Gasmoleküle im Innern ausüben würden, ist demnach

$$p - p_{th} = p_{th} \left(e^{-\frac{u(0)}{kT}} - 1 \right),$$

wo $u(0)$ die Arbeit ist, um ein Gasmolekül in die Oberfläche zu bringen.

Wenn nun V groß gegen b ist (wenig verdichtetes Gas), so zeigt man leicht, daß die rechte Seite $-\frac{a}{V^2}$ ist; denn es ist $u(0) = \frac{a}{N_L V}$, weil nach S. 54 die Energie proportional der Dichte ($\sim \frac{1}{V}$) ist; die Proportionalitätskonstante ist $\frac{a}{N_L}$ gesetzt. Ferner ist $p_{th} = \frac{RT}{V}$, also die rechte Seite $-\frac{RT}{V} \frac{a}{VRT}$.

Man kann noch folgenden Vorgang betrachten, der zeigt, warum die Druckkräfte von der Natur der Wand unabhängig sind. Man denke sich zuerst einen Stempel von der Beschaffenheit, daß er auf die Gasmoleküle gerade so stark anziehend wirkt, wie es ein homogen verteiltes Gas der Konzentration c_i es täte, so daß ein Molekül des Gases in der Nähe des Stempels von diesem ebenso stark nach rechts wie vom übrigen Gas nach links gezogen wird. Dann erfahren die Gasmoleküle auch am Stempel keine einseitige Kraft und haben an diesem gleiche Dichte wie im Innern. Der Stempel erleidet dann den vollen thermischen Druck nach rechts, wird aber nach links durch

Anziehungskräfte gezogen, die sich folgendermaßen berechnen: Es sei die potentielle Energie, die 1 cm² des Stempels auf eine Gasschicht von der Dicke dx und der Konzentration c im Abstand x ausübt, $c \varepsilon(x) dx$. Dann ist die gesamte potentielle Energie des Stempels

$$c \int_0^{\infty} \varepsilon(x) dx = \frac{N_L}{V} \int_0^{\infty} \varepsilon(x) dx.$$

Schiebt man den Stempel hinein, so gewinnt man Arbeit, aber nur dadurch, daß man die Dichte ändert, denn ein bloßes Vorsicherschieben des Gases liefert keine Arbeit; die Kraft ist also

$$N_L \int_0^{\infty} \varepsilon(x) dx \cdot \left(-\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{V} \right).$$

Dieser Ausdruck ist aber noch mit 2 zu multiplizieren, denn bei der neuen Dichte ist der Stempel nicht mehr dem Gas äquivalent, so daß die Dichte in der Oberfläche kleiner wäre wie im Innern. Die Erhöhung der Anziehungskraft des Stempels ergibt noch einmal den eben berechneten Betrag. Man erhält also für die resultierende Kraft (thermischer Druck weniger Anziehung)

$$p_{th} - \frac{2 N_L}{V^2} \int_0^{\infty} \varepsilon(x) dx = p_{th} - \frac{a}{V^2}, \quad a = 2 N_L \int_0^{\infty} \varepsilon(x) dx,$$

in Übereinstimmung mit dem vorher gefundenen Ergebnis.

Führt man nun am Stempel außerdem andere Kräfte ein, seien es anziehende oder abstoßende, so ändert sich dadurch die Gasdichte am Stempel so, daß der dadurch geänderte thermische Druck diese neuen Kräfte gerade aufhebt. Dies hat seinen formalen Ausdruck in der hydrodynamischen Gleichgewichtsbedingung, die den äußeren Druck überall konstant sein, die Änderung des thermischen Druckes gerade die der Kräfte kompensieren läßt.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten und Lösungen werden uns diese Fragen wieder begegnen. Die Untersuchung der Oberflächenschicht, die zur Theorie der Kapillarität führt, ist in zahlreichen Arbeiten von Bakker¹⁾ im Anschluß an van der Waals ausgeführt worden.

§ 5. Die Natur der van der Waalsschen Kräfte. Die Entwicklung der letzten Zeit hat dazu geführt, daß man alle Kräfte auf elektrische zurückzuführen trachtet; dieses Streben hat auch bei der Erklärung der van der Waalsschen Kräfte geherrscht²⁾. Wenn man nun die Moleküle als Ganzes betrachtet, so sind sie elektrisch neutral (von Ionen, wie sie z. B. bei dissoziierten Dämpfen vorkommen, sehen wir ab). Trotzdem können sie auf-

1) Zusammenfassend G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **104**, 10, 1922.

2) Man überzeugt sich leicht, daß sowohl Gravitations- wie magnetische Kräfte viel zu klein sind, um Wirkungen zu erzeugen, die sich in der Zustandsgleichung äußern. Die Arbeit, die die Gravitation bei der Annäherung zweier Wasserstoffatome auf 10⁻⁸ cm leistet, ist $\sim 1,7 \cdot 10^{-44}$ erg, kT bei 1° absolut $1,3 \cdot 10^{-16}$ erg. Die Anziehungsarbeit zweier „Bohrscher Magnetonen“, d. h. von magnetischen Kräften, wie sie in Atomen vorkommen, ist $7 \cdot 10^{-18}$.

einander Kräfte ausüben, so wie auch zwei Magnetnadeln, die jede als Ganzes auch magnetisch neutral sind (ebensoviel positiven als negativen Magnetismus enthalten), aufeinander Kräfte ausüben. Sie tun das deshalb, weil die beiden magnetischen Pole nicht an derselben Stelle der Nadel sitzen, so daß wir, wenn wir der betrachteten eine andere Magnetnadel nähern, uns im allgemeinen dem einen der beiden Pole mehr nähern werden als dem anderen. Genau so liegt es bei den im ganzen neutralen Molekülen. Diese sind deshalb neutral, weil sie ebensoviel positive Ladungen in den Kernen (nach dem Rutherford-Bohrschen Atommodell) enthalten wie negative (Elektronen), üben aber doch Kräfte aufeinander aus, weil die positiven Ladungen nicht genau an derselben Stelle sitzen wie die negativen. Die Art der Kräfte hängt nun wesentlich von der Symmetrie der Ladungsverteilung ab. Die einfachste ist die eines „Dipols“, bei dem eine positive einer negativen Ladung gegenübersteht. Es ist das die Symmetrie einer Magnetnadel mit einem positiven und einem negativen Pol, und das Feld hat auch denselben Charakter wie dort; die Kraftlinien verlaufen ebenso. Solche Dipole liegen z. B. bei verdampftem Kochsalz NaCl vor, das aus einem positiven Natriumion und einem negativen Chlorion aufgebaut ist, und bei allen Säuren ¹⁾, ferner bei Wasserdampf, Kohlensäure usw. Während bei einer Ladung die Kraft nach dem Coulombschen Gesetz mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, nimmt sie hier mit der dritten Potenz ab und hängt auch noch vom Winkel ab. Die nächst symmetrische Anordnung ist ein „Quadrupol“, von dem es zwei Arten gibt: Entweder man legt zwei Dipole so aneinander, daß zwei gleiche Ladungen zusammenstoßen, und erhält so einen Stab von folgender Anordnung: positive Ladung, doppelte negative Ladung, positive Ladung (oder umgekehrt). Oder man legt zwei Dipole mit ihren entgegengesetzten Enden nebeneinander, so daß sie ein Rechteck mit abwechselnd verschiedenen Ladungen bilden. In beiden Fällen schirmen sich die entgegengesetzten Ladungen nach außen noch besser ab als beim Dipol, das Feld nimmt mit der vierten Potenz der Entfernung nach außen ab. Hierher gehören ihrer Symmetrie nach die meisten zweiatomigen Gase, H_2 , O_2 , ... So kann man systematisch immer symmetrischere Gebilde aufbauen, in denen sich die Ladungen immer besser gegenseitig abschirmen und dementsprechend das Feld immer schneller nach außen abnimmt. Für einen bestimmten Bautypus nimmt natürlich die Kraft mit der Stärke der Ladungen und ihrem Abstand voneinander (dem „Moment“ des Dipols z. B.) zu.

Nun trifft man hier auf eine eigentümliche Schwierigkeit für die Erklärung der Anziehungskräfte (und ebenso später der Abstoßungskräfte). Untersuchen wir die Wirkung zweier Magnetnadeln aufeinander, so finden wir, daß dieselben aufeinander gar nicht wirken, wenn der Pol der einen auf die Mitte der anderen zeigt, daß sie einander anziehen, wenn der positive Pol der einen auf den negativen der anderen zeigt und umgekehrt, und daß sie einander abstoßen, wenn gleiche Pole aufeinander zeigen. Wenn nun solche Dipole infolge der Wärmebewegung rotieren, und zwar unabhängig vonein-

¹⁾ Siehe jedoch auch K. Fajans, Die Naturwissenschaften **11**, 165, 1923.
Müller-Pouillet III. 11. Aufl.

ander, so werden sie bald in Lagen kommen, wo sie einander anziehen, bald in solche, wo sie einander abstoßen; das gilt auch für andere Gebilde als Dipole, für höhere Pole, wie man sagt, und zwar läßt sich zeigen, daß bei unabhängiger gleichmäßiger Rotation Anziehung und Abstoßung einander gerade kompensieren. Das hat seinen Grund darin, daß in der Elektrostatik die Zahl der von einem Körper ausgehenden Kraftlinien durch seine Gesamtladung definiert ist. Von einem im ganzen neutralen Molekül können daher im ganzen keine Kraftlinien ausgehen, alle von ihm ausgehenden Kraftlinien müssen wieder zu ihm zurückkehren und die Art, wie in dem Molekül die Ladungen verteilt sind, ihre Symmetrie, hat nur Bedeutung für die Frage, wie die ausgehenden und zurückkehrenden Kraftlinien über die Oberfläche des Moleküls verteilt sind, kann aber nichts daran ändern, daß alle ausgehenden zu ihm zurückkehren müssen. Das letztere bedeutet aber, daß im Mittel die Anziehungen durch die Abstoßungen gerade kompensiert werden¹⁾. Um nun doch die vorhandene Anziehung erklären zu können, sind zwei Wege eingeschlagen worden.

a) Der erste Weg stammt von Reinganum²⁾, ist dann von Keesom³⁾ wieder aufgegriffen worden und gibt die unabhängige, gleichmäßige Rotation der Moleküle auf. Er berücksichtigt, daß zwei Moleküle, die aufeinander

wirken können, im Verhältnis der Potenz $e^{-\frac{\epsilon p}{kT}}$ länger in solchen Lagen sind, in welchen die potentielle Energie negativ ist, wo also Anziehung herrscht, als in solchen, wo sie positiv ist und demnach sich Abstoßung ergibt.

Hierbei ist auf einen Punkt aufmerksam zu machen, den wir ganz analog schon in der eigentlichen Gastheorie bei der Barometerformel im Falle eines beschränkten Gebietes mit anziehenden Kräften, § 10, Kap. I besprochen haben. Dort sahen wir, daß die durchfahrenden Moleküle sich in dem betreffenden Gebiet wegen ihrer dort erhöhten Geschwindigkeit weniger lang aufhalten als sonst in gleich großen Gebieten, und daß die erhöhte Dichte von dem langen Aufenthalt derjenigen Moleküle herrührt, die wegen zu geringer Geschwindigkeit das Gebiet nicht verlassen können. Ganz so liegen die Verhältnisse auch hier. Wenn wir z. B. eine Schar Magneten haben, die sich in einem Magnetfeld um eine zum Felde senkrechte Achse drehen, dann wird es zwei Arten von Bewegungen geben können. Die Nadeln mit großer Geschwindigkeit werden sich ganz herumdrehen können und diese werden in der Lage, in der Anziehung herrscht, sich besonders schnell drehen, also besonders kurz sich aufhalten. Diejenigen aber, deren kinetische Energie zur vollständigen Umdrehung nicht ausreicht, werden dauernd um die Anziehungsrichtung pendeln, bis sie von außen einen genügenden Stoß erhalten, und diese sind es, die bewirken, daß im Mittel mehr Teilchen (Moleküle oder

¹⁾ Mathematisch ausgedrückt, liegt es daran, daß das Produkt zweier verschiedener Kugelfunktionen über die ganze Kugel integriert verschwindet und man das Potential jeder Ladungsanordnung in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickeln kann.

²⁾ M. Reinganum, Ann. d. Phys. **10**, 334, 1903; **38**, 649, 1912.

³⁾ W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. **22**, 129, 643, 1921.

Magnetnadeln) die Richtung haben, in der Anziehung herrscht, als die entgegengesetzte¹⁾.

Die Methode, nach der Keesom rechnet, ist die in § 4 unter a) geschilderte, er erstreckt das Zustandsintegral auch über die verschiedenen Orientierungen und setzt als Energie die bei der jeweiligen gegenseitigen Orientierung der beiden Teilchen zwischen ihnen vorhandene potentielle Energie an, die je nach dem Bau des Moleküls (Dipol, Quadrupol) eine andere Abhängigkeit vom Winkel zeigt. Das Integral a'' und damit a wertet er durch Reihenentwicklung der e -Potenz und gleichweise Integration in einer nach $1/T$ fortschreitenden Reihenentwicklung mit sehr vielen Gliedern aus und berechnet die auftretenden Bestimmungsstücke der Moleküle (Radius und elektrische Größen) aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit von a , die bei H_2 und O_2 durch Annahme von Quadrupolen sich gut darstellen läßt.

Nach dem, was wir gesagt haben, müssen für hohe Temperaturen nach dieser Auffassung die van der Waalsschen Kräfte verschwinden, und tatsächlich beginnt die Reihe von Keesom mit einem zu $1/T$ proportionalen Gliede. Das berührt sich mit der Tatsache, daß in der Zustandsgleichung von Berthelot²⁾ (siehe die erste Hälfte dieses Bandes, Kap. VI, § 22), die für wenig verdichtete Gase gut paßt, $a \sim 1/T$ gesetzt ist.

b) Im Gegensatz hierzu hat Debye³⁾ betont, daß bei hoher Temperatur die van der Waalsschen Kräfte nicht vollständig verschwinden, und daß es außerdem Gase gibt — nämlich alle einatomigen — auf die die Keesomsche Erklärung nicht zutreffen kann, und zwar aus Gründen, die wir erst später bei der Quantentheorie kennenlernen werden; wir wollen hier nur andeuten, daß wir bei einatomigen Gasen bisher stillschweigend nie auf die Orientierung des Atoms Rücksicht genommen haben und auch eine spezifische Wärme der Rotation fehlt. Hier müssen wir also die unabhängige, konstante Rotation des Moleküls bestehen lassen; aber nun wird angenommen, daß das Feld nicht unabhängig vom anderen benachbarten Molekül mit rotiert. Um klarzumachen, was gemeint ist, denken wir uns eine Magnetnadel, die mit konstanter Geschwindigkeit nicht an einer anderen Magnetnadel, sondern an einer Kugel aus magnetisch weichem Eisen vorbeirotiert. Dann wird bei der Annäherung des magnetischen Nordpols der Nadel in der Eisenkugel ein magnetischer Südpol induziert werden, erst längs der Kugel entsprechend dem vorbeieilenden Nordpol mitlaufen, und wenn sich nun an Stelle des Nordpols der Südpol der Nadel der Kugel nähert, wird auf deren der Nadel zugekehrten Seite nun ein Nordpol induziert, so daß wieder Anziehung herrscht; es laufen also synchron mit der Nadel um die Kugel induzierte Pole (wechselnder Stärke) um, so daß stets Anziehung herrscht. Genau das gleiche wird der Fall sein, wenn wir die Magnetnadel durch einen elektrischen Dipol, Quadrupol usw. ersetzen, die Eisenkugel durch eine dielektrische. Die Anziehungswirkung

¹⁾ W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.

²⁾ D. Berthelot, Sur les Thermomètres à Gaz. Paris 1903; S. W. Nernst, Theor. Chemie, 10. Aufl. (Stuttgart 1921), S. 254.

³⁾ P. Debye, Phys. Zeitschr. **21**, 178, 1920.

wird dabei ganz unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit, also der Temperatur sein, denn mit steigender Geschwindigkeit wird zwar der einzelne Umlauf weniger lange dauern, aber dafür in der Zeiteinheit öfter wiederkehren, so daß die Wirkung pro Sekunde von der Geschwindigkeit unabhängig ist (vorausgesetzt, daß die Temperatur hoch genug ist, um „Schwarmbildung“ und Beeinflussung der Rotation selbst durch die Kräfte, also den Keesomschen Richteffekt, auszuschalten).

Nun dürfen wir die Moleküle, abgesehen vom Dipol- oder Quadrupolfeld ihrer an festen Plätzen gedachten Ladung, auch als dielektrische Kugeln ansehen, denn in einem elektrischen Felde werden die positiven Bestandteile in der Richtung dieses Feldes angezogen werden, die negativen in der entgegengesetzten, und zwar wird bei nicht zu starken Feldern die Verschiebung sehr klein gegen die Moleküldimensionen und proportional der Feldstärke sein, wie man es von einem Dielektrikum verlangt. Als Maß für diese Polarisierbarkeit oder Deformierbarkeit im elektrischen Felde benutzt Debye die Molekularrefraktion, die Polarisierbarkeit im elektrischen Felde der Lichtwelle, die leicht meßbar ist; er berechnet dann die gegenseitige potentielle Energie, die zwei Moleküle in bestimmtem Abstand und in bestimmter gegenseitiger Orientierung dadurch haben, daß das eine im Quadrupolfeld ¹⁾ des anderen induziert wird und umgekehrt, und setzt diese Größe als u_p in den Exponenten des Zustandsintegrals (235) ein. Die van der Waalsche Konstante a ist dann wieder durch die Molekülgröße ausgedrückt (d. h. den kleinsten Radius r , bis zu dem zu integrieren ist; als größter Radius r_0 kann infolge der schnellen Abnahme der Kräfte nach außen Unendlich genommen werden); ferner durch die Polarisierbarkeit und die das Quadrupolfeld bestimmenden Größen. Debye verweist auf den Zusammenhang, der zwischen a und der Sutherlandschen Konstanten C in der Formel für die freie Weglänge (§ 13, Kap. I, siehe auch S. 67) in der ja auch die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen stecken, besteht.

Wenn wir die Wirkung zweier Moleküle nochmals zusammenstellen, kommt folgendes in Betracht.

1. Vom Molekül I wirkt das starre Quadrupolfeld auf das starre Quadrupolfeld des Moleküls II und umgekehrt (Resultat: Die Keesomschen, vom Richteffekt herrührenden Kräfte, die bei hoher Temperatur verschwinden, bei tiefer sehr groß werden):

das starre Quadrupolfeld des Moleküls I wirkt auf die durch dieses induzierte Ladung im Molekül II und umgekehrt (der Effekt ist temperaturunabhängig, aber schwach; bei hoher Temperatur bleibt er allein übrig);

die Wirkung der induzierten Ladung I auf die induzierte Ladung II wird vernachlässigt.

Wir werden berechtigt sein anzunehmen, daß bei normaler Temperatur und bei mehratomigen Gasen der Keesomsche Richteffekt überwiegt.

¹⁾ H. Falkenhagen, Phys. Zeitschr. **23**, 87, 1922 hat die Rechnungen auf Dipolgase erweitert.

Debye hat aber wohl mit Recht gegen die Keesomschen Rechnungen eingewandt, daß man bei der Annahme harter elastischer Moleküle die Genauigkeit nicht so weit treiben dürfe.

Tatsächlich kann man z. B. bei Helium, bei dem sich die Messungen über den weitesten Temperaturbereich erstrecken, mit dieser Annahme unmöglich durchkommen. Bringt man nämlich die Zustandsgleichung auf die allgemeine Form nach Kamerlingh-Onnes (s. die erste Hälfte dieses Bandes, Kap. VI, § 21)

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right),$$

so wäre nach der van der Waalsschen Gleichung der „zweite Virialkoeffizient“ $B = b - \frac{a}{RT}$, wie man durch Entwickeln derselben leicht erkennt¹⁾. Wenn b temperaturunabhängig wäre, so müßte B mit steigender Temperatur zunehmen, da a entweder konstant bleibt (Polarisationseffekt) oder mit steigender Temperatur abnimmt (Richteffekt). Für tiefe Temperaturen erweist sich das auch als richtig, bei etwa -100° hat diese Größe aber ein Maximum und nimmt bei weiterer Temperatursteigerung ab²⁾. Das bedeutet, daß b , das dem Volumen proportional ist, welches die Moleküle einnehmen, mit steigender Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß wir die Vorstellung des starren Moleküls ersetzen müssen durch die eines Moleküls das nach außen Abstoßungskräfte ausübt, die desto stärker werden, je tiefer man in das Molekülfeld eindringt. So kommt es, daß schnelle Moleküle tiefer eindringen können und so mit steigender Temperatur der für andere Moleküle unzugängliche Raum abnimmt.

Zwicky³⁾, ein Schüler Debyes, hat die Rechnung mit einem Ansatz durchgeführt, nach welchem sich zwei Moleküle mit einer Kraft $\sim \frac{1}{r^{n+1}}$ abstoßen, wobei diese Kraft in großen Entfernungen kleiner, in kleinen größer sein muß als die vorhandenen Anziehungskräfte. Das bedeutet, daß der Exponent von r für die Abstoßungskräfte höher sein muß als der für die Anziehungskräfte [der bei He 9 ist]⁴⁾, damit die ersteren bei Annäherung schneller wachsen. Er setzt dann für u_p in Formel (235) die Summe der potentiellen Energie für Anziehung und Abstoßung (positiv), ohne daß ein wahres Eigenvolumen getrennt berücksichtigt werden müßte. Dann wird wieder in eine Reihe nach T^{-1} entwickelt und für die Abstoßung $n = 9$ als mit der Erfahrung am besten im Einklang befunden. Angenähert wird für He

$$B = b_0 \left(1 - \frac{3}{2 \left(\frac{T_0}{T} + 2 \right)} - 0,1002 \frac{T_0}{T} - 0,006 \frac{T_0^2}{T^2} \dots \right).$$

¹⁾ $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, $pV = RT \left(\frac{1}{1-b/V} - \frac{a}{RTV} \right)$.

²⁾ Nach L. Holborn und J. Otto, Zeitschr. f. Phys. **23**, 77, 1924, scheint sich auch H_2 und Ne so zu verhalten.

³⁾ F. Zwicky, Phys. Zeitschr. **22**, 449, 1921.

⁴⁾ Heliumatome werden als Quadrupole aufgefaßt, deren Potential nach außen mit der dritten Potenz der Entfernung abnimmt; die gegenseitige potentielle Energie eines Heliumatoms auf den Dipol, den es in einem anderen induziert, nimmt mit der achten Potenz von r ab, die Kraft daher mit der neunten.

Hier ist b_0 die van der Waals'sche Größe gegenüber sehr langsam bewegten Molekülen, T_0 eine Konstante, die so definiert ist, daß kT_0 die potentielle Energie der Anziehung bei Berührung zweier Moleküle ist. In der folgenden Tabelle ist B für He in Kubikzentimeter/Mol gegeben, und zwar bei tiefen Temperaturen nach Kamerlingh-Onnes ¹⁾, bei hohen nach Holborn und Ottos ²⁾ neuen Messungen (durch welche die Tabelle Zwickys ergänzt wurde).

Die Zahlen von Holborn sind durch Division durch $5,92 \cdot 10^{-5}$ auf Kubikzentimeter umgerechnet, diejenigen von Onnes aus Zwicky entnommen (die Originalzahlen werden mit $\frac{6,118}{T} \cdot 10^6 = \frac{(2,24 \cdot 10^4)^2}{82,07 T}$ multipliziert, 82,07 ist die Gaskonstante in $\text{Atm} \cdot \text{cm}^3$, $2,24 \cdot 10^4 \text{cm}^3$ das Volum bei 0°C und 1 Atm).

Die Messungen der beiden Forscher unterscheiden sich um den konstanten Faktor 1,025. In der letzten Reihe ist b_0 als Quotient aus dem gemessenen B und dem Klammerausdruck der theoretischen Formel für B berechnet (mit $T_0 = 217,5$).

T	56,5	90,3	169,5	273,1	} 293,1 11,16 11,4 89,7 91,6 = 1,025 \cdot 89,2
B gem. cm^3	10,4	11,9	12,15	11,48	
b_0	86	84,5	89	89	
	—	—	—	—	

T	373,4	473,1	573,1	673,1
B gem. cm^3 {	11,0	} 10,96	10,4	10,05
	11,25			
b_0	92,4		—	—
	94,3 = 1,025 \cdot 92	95,9 = 1,025 \cdot 93,5	94,3 = 1,025 \cdot 91,7	94,0 = 1,025 \cdot 91,7

Man sieht, daß b_0 jedenfalls besser konstant ist als B , wenn auch die Schwankungen noch groß sind.

Schwieriger ist die Frage nach der Natur der Abstoßungskräfte im Gase zu beantworten, die wir bisher meist dadurch idealisiert haben, daß wir die Moleküle als elastische, harte Körper bzw. Kugeln aufgefaßt haben. Das bedeutet, daß die Abstoßungskräfte bis zur Berührung Null sein sollen, bei noch weiterer Annäherung aber unendlich werden sollen. Daß man damit nicht auskommt, beweisen die eben genannten Verhältnisse am Helium, aber auch die Tatsache, daß wenigstens feste Körper auch bei ganz tiefen Temperaturen nicht vollständig hart sind, wie es die Vorstellung voneinander berührenden harten Kugeln erfordert, sondern eine Zusammendrückbarkeit derselben Größenordnung haben wie bei normaler Temperatur. Das zeigt, daß man bei steigenden Kräften die Moleküle einander mehr nähern kann, und dies beweist wieder, daß die Abstoßungskräfte sich über eine endliche Strecke ausdehnen und desto größer werden, je näher man dem Mittelpunkt kommt. (Daraus folgt also auch, daß schnelle Moleküle einander beim Zusammenstoß näher kommen

¹⁾ H. Kamerlingh-Onnes, Leid. Comm. 102 a, 1904.

²⁾ Nach L. Holborn und J. Otto, Zeitschr. f. Phys. 23, 77, 1924, scheint sich auch H_2 und Ne so zu verhalten.

als langsame.) Welches ist nun die Natur dieser Kräfte, die verhindert, daß die Atome einander durchdringen, obwohl, wie wir wissen, das eigentlich Materielle, die Kerne und Elektronen, nur wie Stecknadelknöpfe in einem Saal erscheinen und der Rest leer ist? Elektrostatische Kräfte, wie sie von ruhenden Ladungen ausgehen, können nicht allein maßgebend sein, denn bei unabhängiger Rotation der als starr gedachten Moleküle würden ebensooft Anziehungen auftreten, und wenn wir die Boltzmannsche Potenzformel hinzunehmen, würden gerade die Anziehungen bevorzugt. Debye¹⁾ hat daher versucht, nicht statische, sondern Trägheits-(Reaktions-)kräfte zur Erklärung heranzuziehen und hat durch Ausrechnung gezeigt, daß ein freies Elektron im periodisch wechselnden Felde (z. B. eines rotierenden Moleküls) abgestoßen wird. Das kommt folgendermaßen zustande: In dem periodisch wechselnden Felde wird das Elektron einmal angezogen, dann abgestoßen und kommt so in Schwingungen. Infolge der Trägheit des Elektrons bleiben aber seine Schwingungen etwas hinter den Wechseln des Feldes zurück; dadurch ist das Elektron zu den Zeiten, in denen die Kräfte anziehend wirken, noch etwas in der Bewegung, die abstoßenden Kräften entspricht, und ist dann während der Zeit, wo die Kräfte anziehend wirken, im Mittel vom rotierenden Molekül etwas weiter entfernt als während der Zeiten, wo die Kräfte abstoßend wirken. Da aber die Kräfte bei Annäherung zunehmen, überwiegt die Wirkung der abstoßenden Kräfte die der anziehenden und man erhält eine im Mittel übrigbleibende abstoßende Kraft, die mit der siebenten Potenz der Entfernung abnimmt.

Man kann sagen, daß es sich hier um ein Verhalten im kleinen handelt, das sich im großen in den Wechselstromversuchen von E. Thomson und v. Lang²⁾ zeigt. Läßt man durch eine Spule mit vertikaler Achse Wechselstrom fließen (entsprechend dem Wechselfeld des rotierenden Moleküls) und bringt über der Spule parallel zu ihr einen Metallring an, so werden in ihm Wechselströme induziert (entsprechend den Elektronenschwingungen), die infolge der Selbstinduktion (Trägheit des Elektrons) eine solche Phasenverschiebung geben, daß Induktions- und induzierter Strom meist in entgegengesetzter Richtung fließen und daher einander abstoßen, der Ring schwebt über der Spule (beim wirklichen Versuch wird zur Feldverstärkung ein Kern aus weichem Eisen in die Spule gebracht).

Allerdings hat Debye nur den Fall eines freien Elektrons durchgerechnet und nicht gezeigt, daß auch beim Vorhandensein der Kräfte, die das Elektron an sein Atom binden, doch Abstoßung entsteht. Darum kann man auch noch keine näheren Rechnungen durchführen.

§ 6. Das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit. Bekanntlich gilt (s. die erste Hälfte dieses Bandes, Kap. VI, § 11 u. 19) bei sehr vielen Stoffen das „Gesetz der korrespondierenden Zustände“, nach welchem die Zustandsgleichung

¹⁾ P. Debye, Phys. Zeitschr. **22**, 302, 1921.

²⁾ V. v. Lang, Wien. Ber. **102** (II A), 523, 1893; siehe auch A. Lampa, Wechselstromversuche, Sammlung Wissenschaft (Braunschweig 1911), S. 54.

für große Gruppen nicht allzu verschiedener Stoffe identisch wird, wenn man Druck, Temperatur und Volumen nicht in denselben absoluten Einheiten, sondern in Vielfachen von solchen Größen mißt, die für den betreffenden Stoff charakteristisch sind, wie z. B. die „kritischen Größen“ p_K, T_K, V_K ; man definiert dann „reduzierte Größen“ $p_r = \frac{p}{p_K}, t_r = \frac{T}{T_K}, v_r = \frac{V}{V_K}$ und behauptet, daß der Zusammenhang zwischen p_r, t_r, v_r für die ganze Stoffgruppe gleich ist.

Kamerlingh-Onnes¹⁾ hat untersucht, was für Voraussetzungen gemacht werden müssen, um diese Behauptung kinetisch abzuleiten, und hat dafür die Voraussetzung der mechanischen Ähnlichkeit aufgefunden. Hier sind zwei Dinge zu unterscheiden. Erstens die geometrische Ähnlichkeit zweier Moleküle der verglichenen Stoffe, die verlangt, daß das Molekül des einen Stoffes in das des anderen übergehen würde, wenn alle Dimensionen um ein gemeinsames Vielfaches α vergrößert werden. Hierbei ist es aber wohl nur nötig, die äußeren Verhältnisse, die in der Zustandsgleichung mitspielen, zu betrachten, während Unterschiede im inneren Bau vielleicht keine Rolle spielen. Zweitens ist nötig, daß die Kräfte, die von „entsprechenden“ Punkten zweier Moleküle ausgeübt werden, bei den verglichenen Molekülen in derselben Weise vom Abstand abhängen, wenn man beim größeren Molekül den Abstand in α mal größeren Einheiten mißt; ein bei allen Kraftwirkungen gemeinsamer Faktor β kann noch vorhanden sein. Hierbei sind „entsprechende“ Punkte solche, welche bei der Vergrößerung des kleinen Moleküls um den Faktor α ineinander übergehen. Wenn man von inneren bzw. Drehbewegungen nicht absehen kann, muß auch die Massenverteilung in den entsprechenden Punkten entsprechend sein.

Wenn also die Kraft beim kleineren Molekül in einer bestimmten Richtung die Form $\varphi(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$ hat, so muß sie beim größeren die Form $\varphi'(x'_1 - x'_2, y'_1 - y'_2, z'_1 - z'_2) = \beta \varphi\left(\frac{x'_1 - x'_2}{\alpha}, \frac{y'_1 - y'_2}{\alpha}, \frac{z'_1 - z'_2}{\alpha}\right)$ haben²⁾.

Nun bringen wir eine Anzahl N der kleineren Moleküle in einem Volumen von der Größe V in willkürliche Lagen x_1, y_1, z_1 , bis x_N, y_N, z_N . Ebensoviel von den größeren Molekülen bringen wir in dem Volumen $V' = \alpha^3 V$ in die Lagen x'_1, y'_1, z'_1 bis x'_N, y'_N, z'_N , so daß $x'_r = \alpha x_r, y'_r = \alpha y_r \dots$ ist.

Es ist also (wenn man auch die Orientierungen ähnlich wählt) eine Momentphotographie des gestrichenen Systems einfach eine α fache (ähnliche) Vergrößerung der Aufnahme des ungestrichenen Systems. Nun wird die weitere Bewegung des letzteren in bestimmter Weise erfolgen, die durch die gewöhnlichen Bewegungsgleichungen von der Form (z. B. für das r -te Molekül)

$$m_r \frac{d^2 x_r}{dt^2} = \varphi(x_1 - x_r, y_1 - y_r \dots z_N - z_r) \\ \varphi(x_1 - x_r, y_1 - y_r, z_1 - z_r; x_2 - x_r, y_2 - y_r, z_2 - z_r; \dots \dots)$$

¹⁾ H. Kamerlingh-Onnes, Amst. Ak. 21, 22, 1888; Arch. Neerl. 30, 101, 1897.

²⁾ Als dritter Ähnlichkeitsfaktor hätte noch das Verhältnis der Massen aufzutreten. Dadurch aber, daß wir je ein Mol nehmen, haben wir nach dem Avogadroschen Satze schon korrespondierende Massen benutzt.

geregelt ist. Für das größere System lauten diese

$$m'_r \frac{d^2 x'_r}{dt^2} = \varphi'(x'_1 - x'_r, \dots, z'_N - z'_r).$$

Wir führen nun einen neuen Maßstab für das zweite System ein, definiert durch $\tilde{x}_r = \frac{x'_r}{\alpha}$ und berücksichtigen die Voraussetzung über die Kräfte. Dann wird

$$m'_r \alpha \frac{d^2 \tilde{x}_r}{dt^2} = \beta \varphi(\tilde{x}_1 - \tilde{x}_r, \dots, \tilde{z}_N - \tilde{z}_r).$$

Das heißt die Bewegung, gemessen in dem Maßstab \tilde{x} , wird geometrisch genau so verlaufen wie die Bewegung des ungestrichenen Systems in dem ursprünglichen Maßstab x , da ja zu Beginn die \tilde{x} für das größere System dieselben Werte haben wie die x für das kleinere und die Bewegungsgleichungen dieselben sind. Nur verläuft alles mit einer anderen Geschwindigkeit, denn die scheinbare Beschleunigung $\frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2}$ ist für das zweite System um den Faktor $\frac{m}{m'} \frac{\beta}{\alpha}$ kleiner, die Zeiten, innerhalb deren das gestrichene System entsprechende Lagen annimmt, sind daher um den Faktor $\sqrt{\frac{\alpha m'}{\beta m}}$ größer. Die Geschwindigkeiten verhalten sich also wie

$$\frac{\alpha}{\sqrt{\frac{\alpha m'}{\beta m}}}.$$

Geometrisch ähnlich sind daher in beiden Fällen die Bewegungen dann, wenn sich die Temperatur (d. h. kinetische Energie) des größeren Systems um den Faktor

$$\frac{m'}{m} \frac{\alpha^2}{\beta m} = \alpha \beta$$

von der des kleineren unterscheidet, das Volumen um den Faktor α^3 . Der Druck, die Wirkung der Stöße gegen die Wand, ist gegeben durch den Quotienten: Impuls eines Moleküls (Masse \times Geschwindigkeit, also Faktor $\frac{m'}{m} \alpha \sqrt{\frac{m}{m'} \frac{\beta}{\alpha}}$) \times Stoßzahl (= reziproke Zeit, Faktor $\sqrt{\frac{\beta m}{\alpha m'}}$) durch Fläche ($\frac{1}{\alpha^2}$) oder proportional $\frac{\beta}{\alpha^2}$; besteht also für den Körper mit den kleinen Molekülen die Zustandsgleichung $p = f(V, T)$, so heißt sie für den anderen $p' \frac{\alpha^2}{\beta} = f\left(\frac{V'}{\alpha^3}, \frac{T'}{\alpha \beta}\right)$. Hiernach soll die Funktion f und damit die Zustandsgleichung für alle Stoffe die gleiche sein, wenn man p, v, T durch je eine individuelle Konstante dividiert; für die kritischen Daten, die natürlich „korrespondierende Werte“ sind (da die Eigenschaft des kritischen Zustands ja auf einer Eigenschaft von f beruht), gilt entsprechend $p'_K = \frac{\beta}{\alpha^2} p_K$, $V'_K = \alpha^3 V_K$, $T'_K = \alpha \beta T_K$; wenn man daher

schreibt $\frac{p}{p_K} = \bar{f}\left(\frac{V}{V_K}, \frac{T}{T_K}\right)$, so kann man nach dem Obigen auch schreiben $\frac{p'}{p'_K} = \bar{f}\left(\frac{V'}{V'_K}, \frac{T'}{T'_K}\right)$, wo \bar{f} dieselbe Funktion ist.

Nach den Voraussetzungen, die zur Ableitung nötig waren, erkennt man, daß die Einschränkung der Gültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände auf nicht zu verschiedene Stoffe nicht überraschend ist.

β) Mehratomige Gase.

§ 7. Freie Energie und spezifische Wärme zweiatomiger Gase.

Wir haben bisher nur von einatomigen Gasen gesprochen; ihren drei Freiheitsgraden, die im Zustandsintegral T in der Potenz $3/2$ auftreten lassen, entspricht die spezifische Wärme $C_v = 3/2 R$, wie sie an diesen Gasen tatsächlich gefunden wurde.

T_{abs}	C_v	}	idealer Gaszustand ¹⁾	T_{abs}	C_v	}	idealer Gaszustand ³⁾	
He . . .	291 3,008	}	idealer Gaszustand ¹⁾	A . . .	288 3,07	}	idealer Gaszustand ³⁾	
	93 2,949							93 2,86
	26 2,99							
	22 3,00							
	18 3,02	} 9,3 Mol/Liter ²⁾		Hg ~ 550°	2,97	} berechnet aus $C_p/C_v = 1,666$ ⁴⁾		

Dagegen ist bei zwei- und mehratomigen Gasen die spezifische Wärme höher.

Behandeln wir zuerst ein zweiatomiges Gas, dessen Molekül mit der Masse m aufgebaut sei aus zwei Atomen mit den Massen m_1 und m_2 , die den Abstand d voneinander haben. Der Schwerpunkt des Moleküls teilt dann die Verbindungsline so, daß der Abstand des Atoms 1 vom Schwerpunkt $d_1 = d \frac{m_2}{m_1 + m_2}$,

der des Atoms 2: $d_2 = d \frac{m_1}{m_1 + m_2}$ ist. Das Molekül kann nun um seinen

Schwerpunkt rotieren. Um seine Orientierung im Raume festzulegen, denken wir uns eine feste Gerade im Raume, um die räumliche Polarkoordinaten mit dem Molekülschwerpunkt als Mittelpunkt eingeführt seien; die Lage der Achse ist dann festgelegt durch die geographische Breite $\pi/2 - \vartheta$ und die geographische Länge φ , z. B. des Atoms 1. Das Atom 1 kann also auf einer Kugel rotieren, deren Radius d_1 , deren Oberflächenelement $d_1^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ und deren gesamte Oberfläche $4\pi d_1^2$ ist. Die kinetische Energie der Rotation des Atoms 1 um einen Molekülschwerpunkt kann man zerlegen in den Anteil, der auf die Rotation längs eines Breitenkreises entfällt (Geschwindigkeit $d_1 \sin \vartheta \dot{\varphi}$, $d_1 \sin \vartheta$ ist der Radius des Breitenkreises), und den, der auf die Rotation längs des Meridians entfällt (Geschwindigkeit $d_1 \dot{\vartheta}$); man erhält für das Atom 1 so

$$\frac{m_1}{2} d_1^2 (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2)$$

¹⁾ K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913.

²⁾ A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

³⁾ W. Heuse, Ann. d. Phys. **59**, 86, 1919.

⁴⁾ A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **157**, 353, 1876.

und die entsprechende Größe für das Atom 2, also für das ganze Molekül

$$\epsilon_k = \left(\frac{m_1}{2} d_1^2 + \frac{m_2}{2} d_2^2 \right) (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2) \dots \dots \dots (236)$$

Die Größe $m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2$, das Trägheitsmoment $[J]$, kann man durch Einsetzen von d_1 und d_2 auf die Form bringen

$$[J] = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2 \dots \dots \dots (237)$$

Die gleich häufig auftretenden Orientierungen sind solche, bei denen die Achse einen gleich großen Kegel ausfüllt, oder bei denen das Atom 1 auf der Kugel vom Radius d_1 gleich große Flächenstücke beschreibt, die Häufigkeit der Orientierungen mit geographischen Breiten zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ und geographischen Längen zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ ist also proportional $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Entsprechend sind ohne Rücksicht auf die Energiebeschränkung a priori gleich häufig solche Geschwindigkeitsbereiche, die in der „Geschwindigkeitsebene“ gleich große Flächenstücke füllen; es ist dann die Zahl der Fälle, in denen bei gegebenem ϑ die Winkelgeschwindigkeit um die Polarkoordinatenachse zwischen $\dot{\varphi}$ und $\dot{\varphi} + d\dot{\varphi}$ liegt und gleichzeitig die Winkelgeschwindigkeit längs des Meridians zwischen $\dot{\vartheta}$ und $\dot{\vartheta} + d\dot{\vartheta}_1$, proportional $d\dot{\vartheta} \sin \vartheta d\dot{\varphi}$. Bei linearer Bewegung hätten wir in das Zustandsintegral für zwei Freiheitsgrade

$$e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} m d\xi dx m d\eta dy$$

gesetzt. Hier haben wir also entsprechend

$$e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} [J] d\dot{\vartheta} d\vartheta [J] \sin \vartheta d\dot{\varphi} \sin \vartheta d\varphi$$

zu setzen. Man kann leicht zeigen, daß tatsächlich $[J]$ statt m zu setzen ist, wenn man an Stelle der rechtwinkligen Koordinaten die Winkel, an Stelle der Lineargeschwindigkeiten die Winkelgeschwindigkeiten einführt, weil der der kinetischen Energie im ersten Falle $\frac{m}{2} \xi^2$ entsprechende Ausdruck hier $\frac{[J]}{2} \dot{\vartheta}^2$ lautet. Die auf die fortschreitende Bewegung bezüglichen Ausdrücke des einatomigen Gases bleiben hier unverändert erhalten, für die zwei Freiheitsgrade der Rotation kommen zum Zustandsintegral neu hinzu die Faktoren

$$\left. \begin{aligned} & \left. \frac{[J]^2}{[h]^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\pi} e^{-\frac{[J]}{2} \frac{\dot{\vartheta}^2}{kT}} d\dot{\vartheta} d\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{[J]}{2} \frac{\sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2}{kT}} \sin^2 \vartheta d\dot{\varphi} d\varphi \right\} \dots (238) \\ & = \sqrt{\frac{2\pi}{[h]^2} [J] kT} \cdot 2 \cdot 2\pi = \frac{2\pi [J]}{[h]^2} kT \cdot 4\pi = \frac{2\pi m kT}{[h]^2} 4\pi d_1 d_2 \end{aligned} \right\}$$

Den beiden kinetischen Freiheitsgraden der Rotation entspricht, so wie bei der fortschreitenden Bewegung, je der Faktor $\sqrt{2\pi m kT}$, und dementsprechend

je die spezifische Wärme $R/2$ ¹⁾. Dazu kommt als Faktor das der Bewegung zur Verfügung stehende Gebiet, nämlich die Oberfläche einer Kugel mit einem Radius $\bar{d} = \sqrt{d_1 d_2}$, dem geometrischen Mittel aus den Abständen der zwei Atome vom Dreh- (d. h. vom Schwer-) punkt.

Da in den neuen Faktoren das Volumen nicht vorkommt, ist die Abhängigkeit der freien Energie

$$+ \frac{f}{kT} = - \ln \frac{Ve}{N_L} - \frac{5}{2} \ln T - \frac{3}{2} \ln \frac{2 \pi m k}{[h]^2} - \ln \frac{8 \pi^2 [J] k}{[h]^2}$$

von Volumen dieselbe wie bei einatomigen Gasen und daher hat auch der Druck denselben Wert.

Daß die spezifische Wärme zweiatomiger Gase häufig $5/2 R$ ist, belegt folgende Tabelle ²⁾.

	T_{abs}	C_v		
N_2 . . .	293	4,984	}	
	92	4,733		
O_2 . . .	293	4,985		
	197	4,83		
	92	4,91		
CO . . .	291	5,006		
	93	4,758		
				theor. $5/2 R = 4,95$

Aber es sind auch deutliche Abweichungen vorhanden, und zwar nach beiden Richtungen

	T_{abs}	C_v		T_{abs}	C_v
H_2 . . .	288	4,875	Cl_2 . . .	291	5,90 ³⁾
	197	4,379			
	92	3,335			

Näheres siehe erste Hälfte dieses Bandes Kap. VII.

Für die Abweichungen nach unten können wir erst durch die Quantentheorie Gründe angeben. Die erhöhten Werte wie bei Chlor aber veranlassen die Überlegung, ob wir nicht Freiheitsgrade vergessen haben. Nun könnte ein Molekülmodell, wie das benutzte — Hantelmodell genannt, weil die zwei Atome wie bei einer Hantel als große Massen an einer starren Stange sitzen —, sich zweifellos außer um die zwei Achsen, die senkrecht auf der Verbindungslinie der Atome stehen und denen das Trägheitsmoment $[J]$ zukommt, auch um diese Verbindungslinie selbst drehen. Das hat Boltzmann ⁴⁾ auch ursprünglich angenommen; in Wirklichkeit tritt diese Drehung aber nicht auf; das liegt wieder an der Quantentheorie, ist aber nur eine konsequente Verallgemeinerung der Tatsache, daß Rotationen des einzelnen Atoms nicht berücksichtigt werden, denn das Trägheitsmoment um der Verbindungslinie der Atome im Molekül ist nur die Summe der Trägheitsmomente für die einzelnen Atome.

¹⁾ Wie es nach dem Gleichverteilungssatz sein muß und schon von Boltzmann (Wien. Ber. **74**, 553, 1876) abgeleitet wurde.

²⁾ K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913.

³⁾ F. Voller, Diss. Berlin, 1908.

⁴⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **63**, 397, 1871.

Dagegen muß man berücksichtigen, daß die Verbindungslinie nicht starr ist, sondern daß die beiden Atome gegeneinander schwingen können, wobei der Schwerpunkt in Ruhe bleibt. Das bedeutet, daß die Ausschläge der beiden Atome von ihrer Ruhelage stets nach entgegengesetzten Seiten gehen (beide gleichzeitig nach außen oder innen) und sich umgekehrt wie die Massen, also ebenso wie die Abstände vom Schwerpunkt, verhalten, so daß das Molekül sich stets ähnlich bleibt. Führt man den Gesamtausschlag x ein

$$\left(x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} x, \quad x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} x \right),$$

so erhält man für die Energie der Schwingung

$$\varepsilon = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{1}{2} (\dot{x}^2 + 4 \pi^2 \nu^2 x^2) \dots \dots \dots (239)$$

Es verhält sich die Energie also so wie bei der Schwingung eines einheitlichen Körpers der Masse $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \bar{m}$, die bei sehr verschiedenen Massen stets nahe der kleineren ist, weil der große Körper dann fast in Ruhe bleibt. Diese „relative Masse“ tritt ja bei allen Problemen der Relativbewegung auf, auch bei der Planetenbewegung um die Sonne bzw. um den gemeinsamen Schwerpunkt.

Es kommt dann zum Zustandsintegral ein weiterer Faktor hinzu, der identisch ist mit dem beim eindimensionalen festen Körper (mit quasielastischen Kräften), nämlich

$$\frac{1}{[h]} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\bar{m} \xi^2}{2 k T}} \frac{1}{\bar{m} d \xi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\bar{m} 4 \pi^2 \nu^2 x^2}{2 k T}} dx = \frac{1}{[h]} \sqrt{2 \pi \bar{m} k T} \sqrt{\frac{2 \pi k T}{\bar{m}}} \frac{1}{2 \pi \nu}. \quad (240)$$

Der erste Faktor ist der übliche Ausdruck bei jedem Beitrag der kinetischen Energie, der zweite ist proportional der mittleren Schwingungsamplitude, jedem entspricht die spezifische Wärme $R/2$.

Nehmen wir jetzt alles zusammen, was sich auf Rotation und Schwingung bezieht, so haben wir

$$\frac{1}{[h]^3} \sqrt{2 \pi m k T} \sqrt{2 \pi m k T} \sqrt{2 \pi \bar{m} k T} \cdot 4 \pi d_1 d_2 \sqrt{\frac{2 \pi k T}{\bar{m}}} \frac{1}{2 \pi \nu}. \quad (241)$$

Die ersten drei Faktoren entsprechen den kinetischen Anteilen der drei Freiheitsgrade (zwei der Rotation, einer der Schwingung); der Rest ist das mittlere Volumen, das der Bewegung zur Verfügung steht, nämlich eine Kugelschale vom Volumen $4 \pi d_1 d_2 \sqrt{\frac{2 \pi k T}{\bar{m}}} \frac{1}{2 \pi \nu}$. Diese hat eine Oberfläche von der Größe $4 \pi \cdot d_1 d_2$, die bei der Rotation beschrieben wird und eine Dicke proportional $\sqrt{\frac{2 \pi k T}{\bar{m}}} \frac{1}{2 \pi \nu}$, die der Schwingung um die Oberfläche entspricht. Weil das Volumen jetzt nicht mehr konstant ist, sondern proportional \sqrt{T}

wächst, haben wir einen Beitrag der potentiellen Energie zur spezifischen Wärme $= R \cdot 2$. Wir sollten also eine spezifische Wärme

$$\underbrace{\frac{3R}{2}}_{\text{Translation}} + \underbrace{\frac{2R}{2}}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\frac{2R}{2}}_{\text{Schwingung}} = \frac{7}{2}R$$

erwarten, die aber bei normaler Temperatur von vielen zweiatomigen Gasen nicht erreicht wird. Die Werte liegen meist zwischen $\frac{5}{2}R$ und $\frac{7}{2}R$, was wieder erst in der Quantentheorie begründet werden kann.

Bei mehratomigen Gasen ändert sich im Prinzip nichts, es kommt eine und nur eine neue, nämlich die dritte, Rotationsachse hinzu, so daß dann als spezifische Wärme der Rotation $\frac{3R}{2}$ auftritt. Ferner bestehen weitere Möglichkeiten für die Schwingung. Bei Methan, CH_4 , z. B. ist bei 15°C $C_v = 6,49$, wovon $3R = 5,94$ auf Rotation und Translation und nur wenig (0,55) auf die Schwingungen fällt (aus quantentheoretischen Gründen). Bei Wasserdampf ist C_v für eine Temperatur von 110°C 6,7; daraus folgt, daß alle drei Rotationsfreiheitsgrade vorkommen, d. h. daß die drei Atome nicht in eine Linie fallen dürfen.

Auf einen Punkt ist noch aufmerksam zu machen, der zwar nicht für die Temperaturabhängigkeit des Zustandsintegrals und damit für die spezifische Wärme, wohl aber für den Absolutwert desselben und damit auch für den der freien Energie von Bedeutung ist, was sich bei Gleichgewichtsrechnungen äußert.

Wenn die beiden Atome des Moleküls gleich sind, so kommt es schon nach einer Drehung um π statt um 2π in dieselbe Lage oder, anders gesagt, eines der beiden Atome hat nur die Halbkugel statt der ganzen Kugeloberfläche zu beschreiben, damit alle möglichen Molekülorientierungen auftreten. Es hat also wahrscheinlich im Zustandsintegral 2π an die Stelle von 4π zu treten, der mittlere dem Molekül zukommende Raum wird auf die Hälfte verkleinert. Allgemein ist das Zustandsintegral eines Moleküls mit lauter verschiedenen Atomen beim Gleichwerden einzelner von ihnen durch die entsprechenden „Symmetriezahlen“ zu dividieren¹⁾.

§ 8. Das Dissoziationsgleichgewicht²⁾. Es seien zwei einatomige Gase 1 und 2 gegeben, deren Atome zu einem zweiatomigen „Hantelmolekül“ 3 zusammentreten können. Bei jeder Temperatur werden im Gleichgewicht stets alle möglichen Zustände vorhanden sein, sowohl 1 und 2 getrennt als auch in Vereinigung zu Molekülen 3. Wir untersuchen nun, wie die Gesamtzahl der Atome sich auf diese Möglichkeiten, frei oder gebunden, verteilt. Wir haben gesehen, daß die Bedingung dafür, daß verschiedene — mehr oder weniger willkürlich voneinander abgegrenzte — Zustände im statistischen

¹⁾ P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

²⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **88**, 861, 1883; Wied. Ann. **22**, 39, 1884. O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 497, 1914. K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. **22**, 186, 1921; **23**, 95, 1922; Ann. d. Phys. **69**, 54, 1922. P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

Gleichgewicht sind, durch das Gleichwerden ihrer freien Energie bei konstantem Druck (wir lassen in diesem Paragraphen den Index p weg) bedingt ist. Diese Größen haben den Wert ¹⁾

$$e^{-\frac{f_1}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m_1 kT}^3 \frac{v}{N_1} \dots \dots \dots (242)$$

$$e^{-\frac{f_2}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m_2 kT}^3 \frac{v}{N_2} \dots \dots \dots (242')$$

$$e^{-\frac{f_3}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}}}{[h]^6} \underbrace{\sqrt{2\pi m_3 kT}^3}_{\text{Translation}} \frac{v}{N_3} \underbrace{(2\pi m_3 kT)}_{\text{Rotation}} \cdot \left. \begin{array}{l} \cdot \sqrt{2\pi \frac{m_1 m_2}{m_3} kT} \frac{m_1 m_2}{m_3^2} 4\pi d^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \frac{1}{2\pi v} \\ \text{Schwingung} \end{array} \right\} (242'')$$

Hier dürfen wir nicht alle Anfangsenergien ε gleich Null setzen; denn es ist $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3$ die Energiemenge, die man gewinnt, wenn man zwei ruhende Atome 1 und 2 zu einem ruhenden Molekül 3 vereinigt, also

$$N_L(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3) = -W_p^0 \dots \dots \dots (243)$$

die sogenannte Bildungswärme beim absoluten Nullpunkt; wohl aber können wir zwei von ihnen (bzw. wenn $1 = 2$ ist eine von ihnen) gleich Null setzen.

Da aus einem Atom 1 und einem Atom 2 ein Molekül 3 entsteht, ist die Gleichgewichtsbedingung

$$f_1 + f_2 = f_3$$

oder

$$\frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m_1 kT}^3 \frac{v}{N_1} \cdot \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m_2 kT}^3 \frac{v}{N_2} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} (244)$$

$$= \frac{e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}}}{[h]^6} \sqrt{2\pi m_3 kT}^3 \frac{v}{N_3} (2\pi m_3 kT) \sqrt{2\pi \frac{m_1 m_2}{m_3} kT} \frac{m_1 m_2}{m_3^2} \frac{4\pi d^2}{2\pi v} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$$

Wenn man an Stelle von N/v die mit der Loschmidtschen Zahl N_L multiplizierte Konzentration c einführt und umschreibt, so wird das

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = e^{+\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}} \left. \begin{array}{l} \frac{\sqrt{2\pi m_1 kT}^3 \sqrt{2\pi m_2 kT}^3}{\sqrt{2\pi m_3 kT}^3 (2\pi m_3 kT) \sqrt{2\pi \frac{m_1 m_2}{m_3} kT} \frac{m_1 m_2}{m_3^2}} \\ \frac{1}{\frac{4\pi d^2}{2\pi v} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} N_L} \end{array} \right\} (245)$$

1) Wir erinnern daran, daß nach S. 154 bei Wahl von f_p der Faktor e wegfällt.

Die rechte Seite ist von den Konzentrationen unabhängig, die Gleichung stellt also das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = K_c$$

dar, nur ist noch die Konstante ihrem Absolutwert nach berechenbar.

Um genauer zu verstehen, wie die Gleichung zustande kommt, schreiben wir die ursprüngliche Form etwas um:

$$\frac{N_1}{N_3} = e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{kT}} \left. \begin{array}{l} \frac{\sqrt{2\pi m_1 kT}^3 v}{N_2 2\pi m_3 kT \sqrt{2\pi \frac{m_1 m_2}{m_3} kT} \frac{m_1}{m_3} \sqrt{\frac{m_3}{m_2}} \cdot \frac{4\pi d^2}{2\pi v} \sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}} \\ \frac{\sqrt{2\pi m_2 kT}^3 v}{\sqrt{2\pi m_3 kT}^3 \frac{m_2}{m_3} \sqrt{\frac{m_2}{m_3}} v} \end{array} \right\} \quad (246)$$

und nun können wir die Formel so deuten: Die Atome der Art 1 können ¹⁾ entweder als freie Atome auftreten, und zwar in der Zahl N_1 , oder im Verband mit Atomen 2 als Moleküle 3 in der Zahl N_3 . Das Verhältnis dieser beiden Zahlen wäre ohne das Auftreten der die Bildungswärme $-W^0$ bedingenden Kräfte einfach durch das Verhältnis der mittleren Phasenvolumina gegeben, die einem Atom 1 im freien oder gebundenen Zustand zukommen. Diese Größen, auf die wir gleich noch näher eingehen, stehen in Zähler und Nenner des ersten Bruches. Die Berücksichtigung des Gewinns an potentieller Energie bei der Vereinigung zum Molekül ergibt nach der Barometerformel den ersten Faktor $e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{kT}} = e^{\frac{W^0}{kT}}$, der ($W^0 < 0$) die Atome mit steigender Temperatur bevorzugt. Das mittlere Phasenvolumen des Atoms 2 ist nicht davon abhängig, ob ein anderes mit ihm verbunden ist oder nicht, sein Wert steht in Zähler und Nenner des zweiten Bruches in gleicher Weise und fällt dadurch aus dem Gesamtergebnis heraus ²⁾. Es bleibt also, abgesehen von der e -Potenz, das Verhältnis der Atome 1 im freien und gebundenen Zustand gegeben durch das Verhältnis der entsprechenden Phasenvolumina. Hierbei fallen aber die kinetischen Anteile heraus, denn diese werden durch die Festsetzung, daß wir das Atom in dem einen Falle als frei, im anderen als gebunden ansehen wollen, nicht berührt ³⁾. Und es bleibt übrig: Abgesehen von der e -Potenz ist das Verhältnis der Zahl der Atome, die frei sind, zur

¹⁾ Natürlich ändert es nichts an der Sache, wenn wir 1 und 2 vertauschen.

²⁾ Wir machen darauf aufmerksam, wie die Unabhängigkeit in den Häufigkeitsansätzen für Atome 1 und 2, die in unserer Grundvoraussetzung § 4, 5 des II. Kap. steckt, sich darin äußert, daß die Zustandsintegrale der beiden als unabhängige Faktoren auftreten und so dieses Verhalten ermöglichen.

³⁾ Hierbei ist festgelegt, daß ein Atom 1, das eine genügend große kinetische Energie hat, um den Molekülverband zu verlassen, doch noch als im Molekülverband befindlich zu rechnen ist, solange sein Mittelpunkt noch in der kritischen Schale ist. Für Fälle, wo das Bedeutung haben kann, muß man im einzelnen überlegen, ob diese Festsetzung mit der Meßmethode verträglich ist, mit der man N_3 oder darauf bezügliche Größen mißt. Für ähnliche Schwierigkeiten siehe z. B. O. Stern, Phys. Zeitschr. 14, 630, 1913.

Zahl der Atome, die gebunden sind, einfach durch das Verhältnis des Raumes gegeben, in dem das Atom als frei angesehen werden kann, zu dem, in welchem es im Molekülverband ist. Im Molekülverband ist das Atom, wenn sein Mittelpunkt sich innerhalb einer der Kugelschalen von der Oberfläche¹⁾ $4\pi d^2$ und der Dicke

$$\frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu}$$

(mittlere Schwingungsamplitude um die Kugel) befindet, die um jedes der N_2 Atome 2 geschlagen werden kann. Das Volumen einer solchen ist

$$\frac{4\pi d^2}{2\pi\nu} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}},$$

das Volumen aller also

$$\frac{4\pi d^2}{2\pi\nu} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} N_2,$$

wobei entsprechend unserer Voraussetzung idealer Gase etwaige Überschneidungen verschiedener solcher Kugelschalen vernachlässigt sind. Frei ist das Atom im ganzen übrigen Raume; diesen können wir aber unter der gleichen Voraussetzung der Vernachlässigbarkeit der Eigenvolumina der Moleküle gleich v setzen. So finden wir in Übereinstimmung mit (246)

$$\frac{N_1}{N_3} = e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{kT}} \frac{v}{\frac{4\pi d^2}{2\pi\nu} \sqrt{2\pi \frac{kT}{m}} N_2}.$$

Wir können hieraus sofort eine zahlenmäßige rohe Abschätzung für die Gleichgewichtskonstante gewinnen. Gehen wir wieder zu Konzentrationen Mol/cm³ über, so ist

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{kT}} \frac{1}{\frac{4\pi d^2}{2\pi\nu} \sqrt{2\pi \frac{kT}{m}} N_L}.$$

Nun können wir roh für das Volumen der Kugelschale unter normalen Umständen $4\pi \cdot (3 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 = 3,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ setzen, also für den in einem Mol den gebundenen Atomen zur Verfügung stehenden Raum $3,4 \cdot 10^{-24} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 2 \text{ cm}^3$, und wenn wir in Mol pro Kubikzentimeter rechnen, also roh

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} \sim \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{kT}}}{2}.$$

Würden wir als Einheit der Konzentration diejenige wählen, die ein Gas bei 0° und 1 Atm. Druck aufweist (Molekularvolumen $V = 22400$), so ergäbe sich

$$\frac{c_1' c_2'}{c_3'} \sim e^{\frac{W^0}{RT}} \cdot 10000.$$

Dem Umstand, daß, abgesehen vom Maßsystem, in der Gleichgewichtsformel außer der e -Potenz nur das Größenordnungsmäßig überall gleiche

¹⁾ Es sei daran erinnert, daß bei gleichen Atomen nur die Halbkugel zu nehmen ist.

„Bindungsvolumen“ $\frac{4 \pi d^2}{2 \pi v} \sqrt{2 \pi \frac{k T}{m}}$ eine Rolle spielt, entspricht die Tatsache, daß man in der thermodynamischen Nernstschen Näherungsformel für ein solches Gleichgewicht

$$\log \frac{p_1 p_2}{p_3} = \frac{W^0}{4,57 RT} + 1,75 \log T + j_1 + j_2 - j_3$$

für alle Gase nahe denselben Zahlwert 3 einsetzen kann. Für $T = 300^\circ$ abs. würde das 7,4 ergeben.

In unserer Formel haben wir weiter eine kinetische Erklärung des Braun-Le Chatelierschen Prinzips (im engeren Sinne; vgl. Kap. IV, § 20 der ersten Hälfte dieses Bandes); hierbei wollen wir zuerst den Einfluß der Temperatur untersuchen. Hierfür ist im wesentlichen die e -Potenz maßgebend. Diese begünstigt denjenigen Zustand, genauer diejenigen Lagen der Atome, zu denen die Kräfte hintreiben, deren Erreichen Energiegewinn bedeutet. Der Einfluß der e -Potenz wird desto stärker (kann desto weniger von der kinetischen Energie, die gleichmäßige Verteilung anstrebt, überwunden werden), je tiefer die Temperatur ist. Mit sinkender Temperatur also vermögen die Kräfte immer die Bildung derjenigen Verbindung zu erzwingen, die unter Wärmeabgabe erfolgt. Die natürliche von den Raumverhältnissen bedingte Verteilung der Atome dagegen tritt bei den hohen Temperaturen ein. Hier können wir, qualitativ unser Resultat verallgemeinernd, angeben¹⁾, was der Satz „Bei steigender Temperatur werden endotherme Verbindungen (die unter Wärmeaufnahme entstehen), begünstigt“, bedeutet, d. h. wie weit sie begünstigt werden. Bei genügend hoher Temperatur liegt die Sache so, daß die Bildungswärmen keine Rolle spielen. Es sei eine beliebige Gasreaktion mit den Molekülen I, II ... auf der einen, den Molekülen I', II' ... auf der anderen Seite gegeben. In den Molekülen kommen Atome $A, B, C \dots$ vor, natürlich auf beiden Seiten gleich viel Atome $A \dots$, aber in verschiedener Verbindung zu Molekülen. Dann können wir sagen, daß bei genügend hoher Temperatur die Bildungswärme keine Rolle spielt, sondern nur Volumenverhältnisse; die in den Zustandsintegralen den kinetischen Anteilen entsprechenden Ausdrücke $\sqrt{2 \pi m k T}$ fallen aus dem Gleichgewicht heraus, weil sie in den Ausdrücken für beide Seiten in gleicher Weise auftreten, entsprechend dem beiderseitigen Auftreten der Atome, die ja aus der chemischen Reaktion nicht verschwinden können. Übrig bleiben die verfügbaren Räume, und als solche treten für je ein Atom pro Molekül, dem die Translation zugeschrieben wird, das ganze Volumen auf, während alle anderen Atome desselben Moleküls auf die unmittelbare Umgebung des hervorgehobenen Atoms beschränkt bleiben, also auf ein Volumen \tilde{v}_t von molekularen Dimensionen. Treten also links in der Reaktionsgleichung a , rechts b Moleküle auf und im ganzen t Atome, so lautet die Gleichgewichtsformel

$$\frac{N_I \cdot N_{II} \dots N_a}{N_I' N_{II}' \dots N_b} = \frac{V^a \tilde{v}_1 \dots \tilde{v}_{t-a}}{V^b \cdot \tilde{v}_1' \tilde{v}_2' \dots \tilde{v}_{t-b}'} \dots \dots \dots (247)$$

¹⁾ K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. 23, 95, 1922.

$$\frac{e^{-\frac{\epsilon}{\tilde{v}_t}} d \tilde{v}_t}{\int e^{-\frac{\epsilon}{\tilde{v}_t}} d \tilde{v}_t}$$

Wegen der größenordnungsmäßigen Gleichheit aller \tilde{v} kommt es nur auf die Zahl $a - b$ an; ungefähr wird die rechte Seite $V^{a-b} \tilde{v}^{b-a}$ oder, wenn wir in Konzentrationen von $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$ schreiben, $\sim \left(\frac{1}{2}\right)^{a-b}$, aber in den Konzentrations-einheiten von 0° und einer Atmosphäre $10^4^{(a-b)}$, so daß die Seite, die mehr Moleküle in der Reaktionsgleichung hat, pro Molekül mehr um den Faktor 10^4 begünstigt wird. Ist die Molekülzahl auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich, so stehen beiden Seiten annähernd gleiche Räume zur Verfügung, die Konzentrationsprodukte werden nahe gleich, die Gleichgewichtskonstante bei genügend hoher Temperatur von der Größenordnung 1. Bei sinkender Temperatur verschiebt sich dies nun entsprechend der Barometerformel durch den Faktor $e^{\frac{W^0}{RT}}$, der viel mehr Atome an die Orte niedrigen Energieinhalts (d. h. in Verbindungen, die bei ihrer irreversiblen Bildung viel Wärme abgeben) drängt und den Volumeneinfluß leicht ganz überdeckt.

Nicht nur roh liefert die Statistik ähnliche Resultate wie die Thermodynamik. Es lautet ja die Gleichung der van't Hoff'schen Reaktionsisochore nach Kap. XIII der ersten Hälfte dieses Bandes

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = - \frac{W}{RT^2}.$$

Ersetzt man W nach dem ersten Hauptsatz durch $W^0 - \sum C_v T$ (bei Gasen; die einzelnen Summanden positiv für die linke, negativ für die rechte Seite der Reaktionsgleichung genommen) und integriert, so erhält man

$$\ln K_c = + \frac{W^0}{RT} + \sum \frac{C_v}{R} \ln T + \sum j'',$$

wo die j'' sich von den sogenannten chemischen Konstanten nur dadurch unterscheiden, daß wir K_c und natürliche Logarithmen haben ($j'' = \frac{j}{0,4343} - \ln R$).

Also wird

$$K_c = \frac{e^{\frac{W^0}{RT}} \text{Produkt} \left(e^{j'' \frac{C_v}{R}} T^{\frac{C_v}{R}} \right) \text{ für alle Moleküle links}}{\text{Produkt} \left(e^{j'' \frac{C_v}{R}} T^{\frac{C_v}{R}} \right) \text{ für alle Moleküle rechts}}.$$

Das stimmt genau mit unserer Formel überein und wir erkennen, daß die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von den spezifischen Wärmen, wie sie sich in $T^{\frac{C_v}{R}}$ ausdrückt, die relative Temperaturzunahme des Zustandsintegrals ausdrückt (der Raum wächst bei dem Molekül mit der größeren spezifischen Wärme schneller mit steigender Temperatur und dadurch wird dieses begünstigt), während $e^{j''}$ für den Absolutwert verantwortlich ist.

Endlich sei noch kurz auf die andere Aussage des Braun-Le Chatelier'schen Prinzips hingewiesen, nach der bei Volumenverkleinerung diejenige Seite der Reaktionsgleichung bevorzugt wird, die (unter gleichen Umständen, also z. B. bei gleichem Druck) das kleinere Volumen einnimmt, d. h. diejenige Seite, die die kleinere Anzahl von Molekülen (in der formalen Reaktionsgleichung,

z. B. bei $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ die rechte) aufweist. Das kommt so zustande, daß bei einer Volumenverkleinerung der Raum, der den selbständigen Teilchen zur Verfügung steht (z. B. bei der Dissoziation $\text{HJ} \rightarrow \text{H} + \text{J}$ den als Atome 1 betrachteten Wasserstoffatomen), verkleinert wird, der Raum für die gebundenen Atome 1 aber nicht, denn dieser ist einfach durch die Kugelschalen um die Jodatome gegeben (der diesen Jodatomen zur Verfügung stehende Raum ändert sich natürlich auch, aber in gleicher Weise für die freien und die als Molekülkerne betrachteten). Würde die Zahl der freien Wasserstoffatome ungeändert bleiben, so würde ihre Konzentration zunehmen, die der gebundenen aber konstant bleiben, es treten daher zum Konzentrationsausgleich freie Atome zu den gebundenen über, die Dissoziation geht zurück.

Wesentlich war bei unserer ganzen Rechnung, daß wir auf die Orientierung (Drehung) der Atome weder im freien Zustand noch im Molekülverband Rücksicht genommen haben. Eucken ¹⁾ hat (nach Ausschaltung des Einflusses des Schwingungsfreiheitsgrades, siehe § 6, Kap. VIII) aus den optisch bestimmten Trägheitsmomenten Gasgleichgewichte berechnet, kommt dabei aber für die multiplikativen Konstanten des Gleichgewichts zu starken Abweichungen von der Erfahrung, wenn er die Symmetriezahlen nicht berücksichtigt. Ob deren Einbeziehung das Resultat verbessern würde, ist noch nicht untersucht. In der folgenden Tabelle finden sich die von Eucken aus den Bandenspektren (siehe Bd. II) berechneten Trägheitsmomente.

Hierbei ist gesetzt $j = j_t + j_r$, wo j_t der auch bei einem einatomigen Gas auftretende Translationsanteil, j_r der Rotationsanteil ist. Mißt man p in Atmosphären, und setzt $[h] = 6,54 \cdot 10^{-27}$ erg sec (die Begründung für diese Wahl wird erst in Kap. VIII gegeben werden, hier kommt es aber auf die Absolutwerte nicht an, bei anderer Wahl von $[h]$ ist in allen mit j überschriebenen Spalten eine Konstante zu addieren), so wird

$$j_t = -1,587 + \frac{3}{2} \log M, \quad j_r = 38,40 + \log [J].$$

Diese Zahlenwerte sind

Substanz	$\log [J]_{\text{opt.}}$	$j_{\text{opt.}}$	$j_{\text{Dampfdr.}}$
H_2	-40,73	-3,46 ($j_t = -1,13, j_r = -2,33$)	-3,69 ± 0,02 ($j_t = -1,09, j_r = -2,60$)
N_2	-38,85	+0,14	-0,11 ± 0,05
O_2	-39,02	+0,05	+0,54 ± 0,05
NO	-38,84	+0,20	0,52 ± 0,06
CO	-38,83	+0,15	-0,05 ± 0,07
HCl	-39,586	-0,45	-0,26 ± 0,04
HBr	-39,487	+0,18	+0,53 ± 0,07
CO_2	-38,30	+0,99	+0,91 ± 0,06
H_2O	-39,72	-1,77	-1,935 ± 0,025
NH_3	-39,66	-1,65	-1,415 ± 0,06

Die letzte Spalte ist aus Messungen des Dampfdrucks bestimmt (siehe Kap. IX, § 12 der ersten Hälfte dieses Bandes und Kap. IV dieses Teilbandes).

¹⁾ A. Eucken, F. Fried und A. Karwat, Zeitschr. f. Phys. 29, 1, 1924; A. Eucken und F. Fried, ebenda S. 36.

In der folgenden Tabelle steht erst die betrachtete Gasreaktion, dann der aus den Gleichgewichtsmessungen folgende Napiersche Logarithmus der multiplikativen Konstante, d. h. die Summe der „chemischen Konstanten“ Σj , dann dieselbe Größe aus den optischen Daten berechnet; die letzte Spalte kann erst später erklärt werden.

Reaktion	Σj		$\Sigma j_{\text{opt.}}$	$\Sigma j_{\text{Dampfdr.}}$	
	von	bis		von	bis
$3 \text{H}_2 + \text{N}_2 = 2 \text{NH}_3$	-6,94	-7,14	-6,94	-8,25	-8,43
$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$	-2,35	-2,55	-3,90	-2,90	-3,02
$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{NO}$	+0,65	+1,25	+0,20	+0,46	+0,76
$2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$	-0,55	-1,05	-1,55	-1,18	-1,58
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$	+0,70	+0,94	+1,12	+0,69	+0,89

§ 9. Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes, d. h. der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten, haben wir zwei Aufgaben von sehr ungleicher Schwierigkeit durchzuführen, nämlich die Ableitung der Konzentrationsabhängigkeit¹⁾ und die Ableitung der Temperaturabhängigkeit bzw. des Absolutwertes der Geschwindigkeit. Aus den Geschwindigkeiten erhält man dann das Gleichgewicht auf Grund der allgemeinen kinetischen Anschauung, nach welcher der Einzelprozeß am Molekül den Begriff des Gleichgewichtes nicht kennt, sondern genau so vor sich geht, ob man weit vom Gleichgewicht entfernt oder im Gleichgewicht selbst sich befindet, und dieses letztere für die ganze Masse nur dadurch zustande kommt, daß der eine Vorgang durch einen anderen, von ihm in seiner Größe direkt ganz unabhängigen entgegengesetzten, kompensiert wird. Wenn wir in die linke Hälfte eines Gefäßes einige, z. B. vier Gasmoleküle setzen, während die rechte leer ist, so findet im ganzen eine Bewegung nach rechts statt, aber nicht etwa deshalb, weil die vier Gasmoleküle „merken“, daß die rechte Hälfte leer ist; von den vier Molekülen werden etwa zwei gleich nach rechts fliegen, zwei erst an die linke Wand und dort umkehren und dann nach rechts fliegen. Die Gesamtströmung kommt nur dadurch zustande, daß in der rechten Hälfte die Moleküle fehlen, die nach links fliegend die Bewegung der anderen kompensieren würden. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn den aus der linken Hälfte nach rechts fliegenden Molekülen (das ist genau so wie im ersten Moment, wo die rechte Hälfte leer war, auch im Gleichgewicht die halbe Zahl der Moleküle im linken Gefäßteil) ebensoviel aus dem rechten Volumenteil nach links fliegende entgegenkommen, was bei gleicher Dichte in beiden Hälften der Fall ist. Dann ist das Gleichgewicht erreicht und dadurch allein definiert, nicht aber durch irgend eine besondere Eigenschaft des einen Einzelvorgangs (hier die Zahl der nach rechts fliegenden Moleküle) allein.

Bekanntlich unterscheidet man die Reaktionen je nach der Zahl der Moleküle, die als Ausgangsstoffe am Elementarprozeß teilnehmen, als mono-

¹⁾ C. M. Guldberg und P. Waage, Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1864; Journ. f. prakt. Chem. 19, 69, 1879. Siehe die erste Hälfte dieses Bandes, Kap. XV.

molekular, bimolekular usw. Die ersteren, zu denen z. B. Dissoziationen etwa von Joddampf in Atome $J_2 \rightarrow 2J$ oder der radioaktive Zerfall gehören, sind dadurch charakterisiert, daß die Bedingung für den Eintritt der Reaktion — welche es auch sei — eintritt, unabhängig davon, wie alt das Molekül ist, und unabhängig davon, wieviel andere Moleküle vorhanden sind und was mit ihnen geschieht. Wenn wir z. B. 1000 Atome Radiumemanation haben, so sind nach 3,8 Tagen noch die Hälfte, also 500, da. Wären wir von der halben Menge, von 500, ausgegangen, so wären natürlich nach der Halbwertszeit von 3,8 Tagen noch 250 vorhanden. Die 500 Atome, die nun von den ursprünglich vorhandenen 1000 nach 3,8 Tagen noch übrig sind, verhalten sich weiterhin nun genau so wie die 500 frischen Atome, sie haben sozusagen keine Erinnerung daran, daß sie ursprünglich ein Teil von 1000 waren; es ist so, als wenn dem Atom bei seinem Zerfall etwas zustieße, das Eintreten dieses „Unfalls“ aber durch Alter nicht begünstigt würde. Dementsprechend wird bei der monomolekularen Reaktion stets derselbe Bruchteil der vorhandenen Menge umgesetzt, die umgesetzte Menge ist proportional der noch vorhandenen, einfach, weil bei mehr Atomen mehr Individuen da sind, denen etwas zustoßen kann, nicht aber ist das Gefahrmoment für das Einzelindividuum größer. Es gilt also

$$\frac{dc}{dt} = -kc, \quad c = c_0 e^{-kt}.$$

Bei bimolekularen Reaktionen, z. B. $2J \rightarrow J_2$, $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$, müssen zwei Moleküle gleichzeitig bestimmte Bedingungen erfüllen. Im Gas müssen die beiden reagierenden Teilchen z. B. zusammenstoßen. Die Zahl dieser Stöße ist aber proportional dem Produkt der Konzentrationen, die Reaktionsgeschwindigkeit also

$$k_2 c_1 c_2.$$

Das Dissoziationsgleichgewicht $J_2 \rightleftharpoons 2J$ z. B. ist dann erreicht, wenn die Konzentrationen solche Werte $c_{\text{Molekül}}^0$ und c_{Atom}^0 haben, daß die Geschwindigkeit der Dissoziation $k_1 c_M$ gleich ist der der Wiedervereinigung $k_2 c_A^0$, also

$$k_2 c_A^0 = k_1 c_M, \quad \frac{c_A^0}{c_M} = \frac{k_1}{k_2}, \dots \dots \dots (248)$$

womit die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichts in Übereinstimmung mit der Thermodynamik (Kap. XIII der ersten Bandhälfte) und Statistik (§ 8) abgeleitet und zugleich gezeigt ist, daß die Gleichgewichtskonstante durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten gegeben wird.

Was nun zuerst den Zahlwert der Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ bimolekularer Reaktionen betrifft, so ist uns die Zahl der Zusammenstöße zwischen zwei Molekülen 1 und 2 ja aus § 12, Kap. I bekannt. Sie beträgt pro Sekunde und Kubikzentimeter

$$2\sqrt{2\pi} N_L^2 \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} R T c_1 c_2 \dots \dots \dots (58')$$

¹⁾ Als erste Arbeiten sind zu nennen: L. Natanson, Wied. Ann. **38**, 288, 1889; G. Jäger, Wien. Ber. **100**, 1182, 1891; **104**, 671, 1895; H. Goldschmidt, Phys. Zeitschr. **10**, 206, 421, 1909; F. Krüger, Göttinger Nachr. 1908, S. 318; dann Trautz, siehe S. 199, Anm. 2.

Wäre mit dem Zusammenstoß alles getan, so wäre damit k_2 berechnet zu

$$k_2^0 = 2 \sqrt{2\pi} N_L \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} R T \dots \dots \dots (249)$$

Es würde aber dann beim Mischen zweier verbindungs-fähiger Gase stets heftigste Explosion eintreten, denn k_2^0 ist $\sim 10^{14}$. Die Erfahrung lehrt, daß häufig nur ein sehr kleiner, aber mit der Temperatur schnell zunehmender Bruchteil der Stöße zur Reaktion führt. Die Tatsache der Temperatur-abhängigkeit des wirksamen Bruchteils der Stöße folgt aus der im allgemeinen starken Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, da-gegen nimmt k_2^0 zwar auch, aber nur sehr langsam zu, zwischen $T = 300$ und $T = 310$ um 1,5 Proz. Arrhenius¹⁾ nennt den reagierenden Bruch-

teil die „aktiven“ Moleküle und setzt ihre Zahl $\sim A e^{-\frac{W_2}{RT}}$, analog wie bei einer Gleichgewichtsformel zwischen aktiven und nicht aktiven Molekülen, wo W_2 die „Aktivierungswärme“ ist [Trautz]²⁾, d. h. die Energie, die ein Molekül(-paar) mindestens haben muß, um reagieren zu können. Also ist³⁾

$$k_2 = k_2^0 A e^{-\frac{W_2}{RT}} \dots \dots \dots (250)$$

Bevor wir diese Formel näher diskutieren, wollen wir die Formel für die Dissoziationsgeschwindigkeit eines zweiatomigen Moleküls ableiten. Sei W_1 die Dissoziationswärme und nehmen wir an, daß die quasielastischen Kräfte, die die zwei Atome zusammenhalten, bis zu der Entfernung x_0 bestehen, bei der die potentielle Energie $\frac{m}{2} (2\pi\nu)^2 x_0^2$ gleich der Dissoziationswärme (pro Molekül) $\frac{W_1}{N_L}$ ist, und daß bei weiterer Entfernung das Molekül auseinanderfliegt. Wir fragen, wie vielen Molekülen pro Sekunde unter N_L das zustößt. Am bequemsten macht man sich das in der Phasenebene $x - \xi$ klar (Fig. 27, S. 131), wo es sich um die Frage handelt, wieviel Moleküle pro Sekunde die Linie $x = x_0$ überschreiten⁴⁾. Die Geschwindigkeit der Bildpunkte senkrecht zur „Molekülgrenze“ $x = x_0$ ist ξ (nämlich die Bewegungsgeschwindigkeit in der x -Richtung $\frac{dx}{dt} = \xi$), die Zahl der Moleküle, die die Grenze im ganzen in 1 Sekunde überschreiten, also gleich der Dichte der Bildpunkte an dieser Stelle

$$N_L \frac{e^{-\frac{m(2\pi\nu)^2 x_0^2}{2kT}} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m(2\pi\nu)^2 x^2}{2kT}} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} d\xi} \dots \dots \dots (251)$$

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem 4, 226, 1888.
 2) M. Trautz, Zeitschr. f. Elektr. 15, 692, 1919. Das Literaturverzeichnis der zahlreichen Trautzschen Arbeiten bei K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 59, 635, 1919.
 3) Z. Klemensiewicz, Bull. Krakau, 1914, S. 312; M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektr. 26, 49, 1920; J. Christiansen, Ber. Dän. Ak. I, No. 14, 1919.
 4) Eine ähnliche Darstellung zuerst bei A. Marcelin, Ann. chim. phys. (9), 3, 120, 185, 1915; siehe auch A. March, Phys. Zeitschr. 18, 53, 1917.

multipliziert mit ξ und integriert über ξ von 0 bis ∞ (nicht von $-\infty$ bis $+\infty$, weil nur Überschreiten nach rechts interessiert). Also¹⁾

$$k_1 = N_L \frac{e^{-\frac{W_1}{RT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} \xi d\xi}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m(2\pi\nu)^2 x^2}{2kT}} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} d\xi} = \frac{N_L e^{-\frac{W_1}{RT}} \frac{1}{2} \frac{2kT}{m}}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \frac{1}{2\pi\nu} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}} = N_L \nu e^{-\frac{W_1}{RT}} \dots (252)$$

Das heißt also, daß diejenigen Atome $N_L e^{-\frac{W_1}{RT}}$, deren Schwingungsenergie zum Zerfall reicht, eine mittlere Lebensdauer $\frac{1}{\nu}$ haben²⁾. Aus k_1 und k_2 erhält man den richtigen Gleichgewichtswert (245), wenn man für k_2 annimmt, daß in diesem Falle (Zusammenstoß zweier Atome) jeder Stoß zur Verbindung führt, also $k_2 = k_2^0$. Das entspricht durchaus unserer Rechnung für die Zerfallsgeschwindigkeit, wo wir angenommen haben, daß jedes Atom, dessen Mittelpunkt auf die „Molekülgrenze“ trifft, zerfällt, so wie hier je zwei Atome, deren Mittelpunkte auf den Normalabstand derselben im Molekül einander nahe kommen, sich vereinigen³⁾. Auch darf bei der Vereinigung keine Aktivierungswärme W_2 nötig sein, weil wir die Minimalenergie beim Zerfall gleich der Dissoziationswärme gesetzt haben, und wie Trautz⁴⁾ hervorgehoben hat, allgemein die Differenz der Aktivierungswärmen W_2 und W_1 von Hin- und Rückreaktion gleich der Wärmetönung der Bruttoreaktion (bei $T = 0$) W^0 sein muß⁵⁾. Das folgt einfach, wenn man den Ansatz für k_2 und einen entsprechenden für k_1 macht, die Gleichgewichtskonstante nach 248) bildet,

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1^0}{k_2^0} \frac{A_1}{A_2} e^{-\frac{W_1 - W_2}{RT}}$$

und bedenkt, daß nach § 8 K von der Form ist

$$K = K_0 e^{-\frac{W^0}{RT}}.$$

Aus der eben angestellten Betrachtung folgt, daß eine Verminderung von k_1 von einer gleichen Verminderung von k_2 begleitet sein muß, um das richtige

1) Im Nenner ist hierbei über x bis ∞ integriert, was für $\frac{W_1}{RT} \gg 1$ erlaubt ist.

2) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 59, 635, 1919; E. K. Rideal, Phil. Mag. 40, 461, 1920; S. Dushman, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 397, 1921. Hier ist vorausgesetzt, daß nur die Schwingungsenergie den Zerfall bewirkt!

3) Bei zwei gleichen Atomen ist die Dissoziationskonstante nach S. 190 doppelt so groß (weil bei der Rotation schon nach einer halben Umdrehung die gleiche Lage erreicht wird), dagegen ist bei gleicher Atomkonzentration die Stoßzahl nur halb so groß, so daß die Dissoziationsgeschwindigkeit in beiden Fällen dieselbe ist.

4) M. Trautz, Zeitschr. f. Elektr. 15, 692, 1909; Zeitschr. f. phys. Chem. 66, 496, 1909.

5) Im allgemeinen gibt es noch kein Mittel, die Aktivierungswärme von vornherein zu berechnen; der Ansatz, daß sie bei Reaktionen der Form $\text{Br}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ Null sei (siehe die in Anmerkung 2 genannte erste Arbeit), hat sich als falsch erwiesen.

Gleichgewicht zu geben. Experimentell hat Bodenstein¹⁾ die Geschwindigkeit der Dissoziation von Br_2 in Atome messen können, indem er einen „Akzeptor“ zusetzte, der die gebildeten Bromatome sofort wegfing und so ihre Messung erlaubte. Die Geschwindigkeit ergab sich der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit (252) (die Zahlen waren etwa 1 Prom. hiervon).

Hier entsteht nun eine noch nicht eindeutig gelöste Schwierigkeit²⁾ bei der Frage, woher das zerfallende Molekül seine Energie nimmt. Formel (250) setzt voraus, daß das Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz auch im zerfallenden Gas besteht, und das setzt wieder voraus, daß durch Zusammenstöße genügend viele energiereiche Moleküle entstehen, so daß die Mehrzahl von ihnen ihre Energie wieder durch Stöße und nur ein Teil durch Zerfall verliert. Mindestens müssen aber ebensoviel Molekülpaaire mit einer Energie W_1 pro Paar zusammenstoßen, als Moleküle zerfallen. Um möglichst viel Energie zu erhalten, wollen wir jetzt mit allen Freiheitsgraden rechnen. Man hat hierzu 9 Freiheitsgrade bzw. 11 Glieder, jedes von der mittleren Energie $\frac{kT}{2}$, zur Verfügung, nämlich für beide Moleküle zusammen 3 Translationsfreiheitsgrade (die Schwerpunktsbewegung ist als unwirksam angesehen), ferner für jedes 2 Rotationsfreiheitsgrade, einen kinetischen und einen potentiellen Anteil der Schwingung.

Man erhält nach kurzer Rechnung für die entsprechende Stoßzahl, dividiert durch N_L ³⁾

$$2 \sqrt{2\pi} N_L \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} R T c_2 c_3 \left[\frac{1}{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2} \left(\frac{W_1}{R T} \right)^5 + \frac{1}{4 \cdot 3 \cdot 2} \left(\frac{W_1}{R T} \right)^4 + \frac{1}{3 \cdot 2} \left(\frac{W_1}{R T} \right)^3 + \frac{1}{2} \left(\frac{W_1}{R T} \right)^2 + \frac{W_1}{R T} + 1 \right] e^{-\frac{W_1}{R T}} \dots \quad (253)$$

¹⁾ M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektr. **30**, 416, 1924; M. Bodenstein und J. Lütkemeyer, Zeitschr. f. phys. Chem. **114**, 208, 1924.

²⁾ M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **1**, 337, 1920; K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **8**, 132, 1922.

³⁾ Dieses Resultat leitet man am kürzesten so ab: Es sei die Energie des Systems in der Form gegeben: $\frac{U}{N_L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=11} a_i \xi_i^2$; dabei ist die Größe ξ_i die Relativgeschwindigkeit der zwei Moleküle. Die Zahl der Molekülpaaire mit Größen ξ_i innerhalb bestimmter Grenzen ist proportional $d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{11} e^{-\frac{U}{RT}}$, die Zahl der Stöße, die zwischen ihnen erfolgt, proportional $\xi_1 d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{11} e^{-\frac{U}{RT}}$. Das Verhältnis der Stöße, bei denen U den Wert W_1 überschreitet, zu allen Stößen ist

$$\frac{\int_{U > W_1}^{\infty} \xi_1 d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{11} e^{-\frac{U}{RT}}}{\int_0^{\infty} \xi_1 d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{11} e^{-\frac{U}{RT}}} = \frac{\int_{U > W_1}^{\infty} x_1 dx_1 \dots dx_{11} e^{-\frac{x_1^2 + \dots + x_{11}^2}{RT}}}{\int_0^{\infty} x_1 dx_1 \dots dx_{11} e^{-\frac{x_1^2 + \dots + x_{11}^2}{RT}}} = \frac{\int_0^{\infty} r^{11} dr e^{-\frac{r^2}{RT}}}{\int_0^{\infty} r^{11} dr e^{-\frac{r^2}{R}}}$$

Wenn also die Energielieferung durch Stöße genügen soll, so muß (253) groß sein gegen (252), also

$$k_2^0 c_3 \left[\frac{1}{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2} \left(\frac{W_1}{RT} \right)^5 + \frac{1}{4 \cdot 3 \cdot 2} \left(\frac{W_1}{RT} \right)^4 + \frac{1}{3 \cdot 2} \left(\frac{W_1}{RT} \right)^3 + \frac{1}{2} \left(\frac{W_1}{RT} \right)^2 + \frac{W_1}{RT} + 1 \right] > \nu \dots \dots \dots (254)$$

Nun ist ν von der Größenordnung 10^{13} , k_2^0 von der Größenordnung 10^{14} , c_2 [die Gesamtkonzentration aller vorhandenen (als zweiatomig vorausgesetzten) Gase, denn unser Molekül kann seine Energie von irgend einem fremden Molekül bekommen] bei 1 Atm. und normaler Temperatur $\frac{1}{2} \cdot 10^{-4}$; wenn, wie

vorausgesetzt, $\frac{W_1}{RT} > 1$ ist, kommt es im wesentlichen auf den ersten Ausdruck in der Klammer an, es muß also sein

$$10^{14} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{120} \left(\frac{W_1}{RT} \right)^5 > 10^{13}, \quad \left(\frac{W_1}{RT} \right)^5 > 2,4 \cdot 10^5, \quad \frac{W_1}{RT} > 12;$$

bei niedrigeren Konzentrationen muß $\frac{W_1}{RT}$ noch größer sein; für $\frac{W_1}{RT} = 20$ ist die linke Seite $\sim \frac{1}{4} \cdot 10^{19} \cdot c_3$, c_3 darf also bis zu 10^{-6} herabgehen. [Bei Bodensteins Versuchen waren die Bedingungen erfüllt¹⁾].

Bei mehratomigen Molekülen bleibt Formel (252) größenordnungsmäßig bestehen (das folgt daraus, daß sowohl die Gleichgewichts- wie die Stoßformel größenordnungsmäßig erhalten bleiben). Aber die Schwierigkeit ist damit nicht ganz behoben, denn es bleibt noch unklar, wie gerade der Schwingungsfreiheitsgrad die Energie bekommt. Hat er sie einmal, dann zerfällt das Molekül in etwa $\frac{1}{\nu} = 10^{-13}$ sec, wenn nicht zufällig vorher ein Stoß die Energie wegnimmt.

Bei sehr weitgehender Verdünnung muß aber jedenfalls die Energienachlieferung langsamer werden als (252) verlangt, und dann wird die Zerfallsgeschwindigkeit durch die Energienachlieferung bestimmt, der Prozeß wird bimolekular. Eine analoge Schwierigkeit besteht bei dem umgekehrten Vorgang der Molekülbildung aus zwei Atomen, denn diese haben unmittelbar nach der Vereinigung eine innere Energie $> W_1$; wäre dieselbe ganz in der

wo der Reihe nach die Transformationen $\sqrt{N_L \frac{\alpha}{2} \xi_i} = x_i$, $\sqrt{x_1^2 + \dots + x_{11}^2} = r$ angewandt sind. Der letzte Bruch ist leicht auszurechnen und ergibt, mit der Gesamtstoßzahl (58') multipliziert, Ausdruck (253).

¹⁾ Man kann allerdings unter Verzicht auf unsere Ableitung der Formel (253) auch annehmen, daß alle inneren 4 Freiheitsgrade am Zerfall mitwirken, dann ist der Bruchteil der Atome mit der Energie W_1 : $\left(\frac{W_1}{RT} + 1 \right) e^{-\frac{W_1}{RT}}$ und die Lebensdauer $\left(\frac{W_1}{RT} + 1 \right) \frac{1}{\nu}$.

Schwingung aufgespeichert, so müßte das Molekül innerhalb 10^{-13} sec wieder zerfallen. Sie muß sich also auf mehrere Freiheitsgrade verteilen, wird sie diesen aber nicht bald durch Stoß genommen, so geht sie doch wieder in die Schwingung über und das Molekül zerfällt. Es wird bei sehr großer Verdünnung die Wegnahme der Energie durch Stoß geschwindigkeitsbestimmend, die Molekülbildung trimolekular.

Die zur Behebung dieser Schwierigkeiten von verschiedenen Seiten¹⁾ vorgeschlagene Lösung, die Energienachlieferung durch Strahlung zu erklären, scheidet²⁾³⁾ daran, daß auch diese nicht genügt, und daß häufig Licht, das nach der „Einsteinschen Beziehung“ $N_L h \nu = W^0$ wirksam sein müßte, es nicht ist.

Polanyi²⁾ glaubt daher, die Energieübertragung finde überhaupt nicht auf einem dieser regulären Wege statt⁴⁾.

¹⁾ J. Perrin, Ann. de phys. (9) **11**, 5, 1919.

²⁾ M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **3**, 31, 1920.

³⁾ W. McLewis, Phil. Mag. **39**, 26, 1920.

⁴⁾ Christiansen und Kramers (J. A. Christiansen, Zeitschr. f. phys. Chem. **103**, 91, 1923; J. A. Christiansen und Kramers, ebenda **104**, 451, 1923) weisen darauf hin, daß bei solchen Reaktionen, bei denen Wärmeentwicklung erfolgt, trotzdem dem Einzelmolekül zum Eintritt der Reaktion zuerst die Aktivierungswärme zugeführt werden muß, die Spaltungsprodukte eine genügende Energie haben, um durch ihren Stoß weitere Moleküle zu aktivieren. Aber abgesehen davon, daß diese Überlegung für endotherme Reaktionen, wie es der Zerfall in Atome ist, nicht anwendbar sind, müßte der Zusatz eines neutralen Gases dann im Gegensatz zur Erfahrung die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzen, weil die Spaltungsprodukte ihre kinetische Energie durch Stoß an das unbeteiligte Gas abgeben würden, bevor sie ein reaktionsfähiges Molekül aktivieren könnten.

Viertes Kapitel.

Der feste Körper.

§ 1. Die Eigenschaften der Kristalle¹⁾. Wenn wir uns nun dem Studium des festen Körpers zuwenden, so müssen wir zwei Standpunkte unterscheiden, je nachdem uns die Materie im festen Zustand durch die mechanischen (Festigkeits-)Eigenschaften oder durch die thermodynamisch-statistischen als von der Flüssigkeit verschieden erscheint. Das ist deshalb nötig, weil die in bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften „festen“ Körper in zwei Gruppen zerfallen, in amorphe, isotrope oder Gläser und in anisotrope oder Kristalle. Auch die spezifische Wärme der Gläser verhält sich so wie die der Kristalle. Für die Festigkeit, Zähigkeit, Sprödigkeit läßt sich dabei eine kontinuierliche Reihe von leichtbeweglichen Flüssigkeiten über zähe zu den Gläsern herstellen²⁾, so daß eine Abgrenzung des festen gegen den flüssigen Zustand nur willkürlich erfolgen kann. Andererseits kann man aber die Gläser thermodynamisch nicht als eigene, von dem geschmolzenen Stoff verschiedene Phase ansehen; wenn man einen Glasfluß erstarren läßt, so nimmt die Zähigkeit der ganzen Masse allmählich zu, ohne daß irgendwo ein Eigenschaftssprung (Dichte, Brechungsexponent) einträte, und ohne daß irgendwo das Glas mit einer davon verschiedenen Flüssigkeit im Gleichgewicht wäre. Bei normaler Temperatur ist das Glas häufig als unterkühlte Flüssigkeit anzusehen, die unter geeigneten Bedingungen trübe wird und sich (wegen der großen Zähigkeit sehr langsam) in die wirklich stabile Phase, die Kristallform, umwandelt (Entglasen).

Darum sieht Tamman als festen Körper in Wahrheit nur die Kristalle an. Auch die technisch wichtigsten festen Stoffe, die bei grober Betrachtung amorph erscheinen, sind in Wahrheit, wie mikroskopische Untersuchung lehrt, aus kleinen, unregelmäßig orientierten Kristallen zusammengesetzt, sie sind „kristallinisch“ oder „mikrokristallin“, so vor allem die Metalle, dann die Gesteine, aber auch die Cellulose der Seide und des Holzes, wie die Röntgenuntersuchung lehrt.

Im folgenden wird es teilweise zweckmäßig sein, den Kristallcharakter in den Vordergrund zu stellen, so daß wir zuerst die Eigenschaften der Kristalle behandeln.

¹⁾ Näheres über den Inhalt der § 1, 2, 3 bei P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923.

²⁾ Allerdings gilt das auch für Kristalle, siehe Kap. V, § 4, Flüssige Kristalle.

Unter einem Kristall versteht man einen Körper, der (etwa bis zu Dimensionen von 10^{-6} cm herab, d. h. bis zu „physikalisch unendlich kleinen“) homogen ist, aber anisotrop. Homogen ist ein Körper dann, wenn er an allen Orten gleichbeschaffen ist (im Gegensatz z. B. zu einem Mosaik), anisotrop, wenn er in verschiedenen Richtungen sich verschieden verhält [wenn z. B. der Widerstand gegen Zusammendrücken verschieden ist, je nach der Krafrichtung (Bd. I), oder wenn die Wärmeausdehnung nach verschiedenen Richtungen verschieden ist (Bd. III₁) oder wenn die optischen Eigenschaften (Bd. II) variieren]. Infolge der Homogenität verhalten sich parallele Richtungen bei einem einfachen Kristall gleich, unabhängig davon, durch welche Stelle des Kristalls die Richtung läuft. Im allgemeinen äußert sich die Anisotropie auch in der Form, da beim Kristall die Oberfläche von Ebenen gebildet wird, die entweder natürlich entstanden sind oder künstlich als Spaltebenen hergestellt werden, da die Kristalle in bestimmten Richtungen besonders leicht teilbar sind.

Für jeden Kristall ist seine Symmetrie charakteristisch. Unter der Symmetrie versteht man die Angabe von (eventuell nur gedachten) Bewegungen, die man mit dem Körper als Ganzem oder in seinen Teilen vorzunehmen hat, um ihn in eine neue Lage zu bringen, die sich von der ursprünglichen Lage nicht unterscheiden läßt.

Solcher Bewegungen gibt es dreierlei, und jeder von ihnen entspricht ein „Symmetrieelement“.

1. Die Drehung. Wenn wir ein Quadrat in seiner Ebene um 90° drehen, so ist es in einer Lage, in der sich sein Anblick nicht von dem unterscheidet, den es vor der Drehung geboten hat. Zu der Drehung gehört als „Symmetrieelement“ die Drehachse, um welche die Drehung erfolgt ist. An ihr haben wir noch die „Zähligkeit“ anzugeben. Diese sagt aus, um welchen Bruchteil des vollen Kreises wir drehen müssen. So hat das Quadrat eine vierzählige Achse (senkrecht zu seiner Ebene), weil eine Drehung um $90^\circ = \frac{2\pi}{4}$ ausreicht, um es in eine gleichwertige Lage zu bringen, ein gleichseitiges Dreieck eine dreizählige (durch seinen Mittelpunkt senkrecht zu seiner Ebene), weil eine Drehung um $120^\circ = \frac{2\pi}{3}$ nötig ist; ein „Hantelmolekül“ (§ 7, Kap. III) hat bei gleichen Atomen (z. B. N_2) eine Achse (senkrecht zur Verbindungslinie) von der Zähligkeit 2, weil eine Umdrehung um $180^\circ = \frac{2\pi}{2}$ eine gleichwertige Lage hervorbringt, bei verschiedenen Atomen (NO) besitzt das Molekül keine Symmetrieachse senkrecht zur Verbindungslinie.

Eine geometrische Figur hat oft mehr als eine Drehachse; so besitzt das Quadrat in seiner Ebene noch weiter zwei Gruppen von je zwei zweizähligen Achsen, denn man kann es um jede seiner Diagonalen und um jede seiner Seitenhalbierenden (aus der Ebene heraus) drehen und dabei wird nach je 180° eine gleichwertige Lage eingenommen.

Ein Würfel hat drei vierzählige Achsen (senkrecht zu den Flächen); vier dreizählige Achsen (die drei Raumdiagonalen), um deren jede eine Drehung um 120° ausgeführt werden kann, die denselben in äquivalente Lagen bringt, endlich sechs zweizählige Achsen parallel zu den Flächendiagonalen.

Diese Kombination von Symmetrieverhältnissen ist charakteristisch für das kubische oder reguläre System, und zwar für die enantiomorphe und die holoedrische Klasse. Dabei kommt es (im Gegensatz zu den hier als Beispiel besprochenen geometrischen Figuren) nicht auf die Größenverhältnisse der äußeren Begrenzung an. Wenn wir etwa einen würfelförmigen Steinsalzkrystall haben und teilen diesen durch Spaltung parallel einer Würfel­fläche in zwei Hälften, so hat die äußere Form rein geometrisch nicht mehr die frühere Symmetrie; für die inneren, maßgebenden Eigenschaften bleibt diese aber vollständig erhalten (in der äußeren Form drückt sie sich in den Winkeln aus, vgl. später).

Es sind nur zwei-, drei-, vier- und sechszählige Achsen möglich.

2. Außer der Drehung ist als nächster Prozeß die Spiegelung mit der zugehörigen Symmetrieebene als Spiegelungsebene anzuführen. Spiegelsymmetrie zeigt z. B. das Äußere der menschlichen Gestalt, die keine Symmetrieachse hat (es wäre eine volle Umdrehung erforderlich, um in eine äquivalente Lage zu kommen), wohl aber Vertauschbarkeit von rechts und links.

3. Endlich kommt die „Inversion“ an einem „Symmetriezentrum“ in Betracht. Hier muß zu jedem Punkte ein in bezug auf das Symmetriezentrum symmetrisch liegender vorhanden sein. So hat ein Kegel kein Symmetriezentrum, wohl aber ein Doppelkegel. Ohne Symmetriezentrum sind nicht nur die Achsenlagen, sondern auch die beiden Fortschreitungsrichtungen auf einer Achse zu unterscheiden.

Man kann nun die verschiedenen möglichen Symmetrieelemente in allen denkbaren Weisen kombinieren. Dabei ergibt sich, daß die Zahl dieser Kombinationen nur 32 ist, die 32 verschiedenen Kristallklassen entsprechen¹⁾; diese kann man wieder zu 7 Kristallsystemen zusammenfassen, nämlich dem regulären (kubischen), tetragonalen, hexagonalen, rhomboedrischen, rhombischen, monoklinen und triklinen.

Wenn man die Lage irgend einer Fläche in einem Kristall angeben will, so legt man in diesen ein Koordinatensystem. Bei einem kubischen Kristall wird man natürlich rechtwinklige Koordinaten einführen und auf allen drei Achsen die gleichen Einheiten benutzen, also ein gewöhnliches Cartesisches System gebrauchen. Dieses wird man z. B. senkrecht zu den Würfel­flächen orientieren. Jede Fläche schneidet die Koordinatenachsen in bestimmter Entfernung; die Abschnitte seien x_1, y_1, z_1 , das Verhältnis $x_1 : y_1 : z_1$ legt dann die Richtung der Fläche (d. h. die Richtung der Flächennormalen) fest. Verschiebt man die Fläche in der Richtung ihrer Normalen, d. h. so, daß alle eingenommenen Lagen einander parallel bleiben, so ändern sich damit zwar die Absolutwerte von x_1, y_1, z_1 , aber das Verhältnis bleibt

¹⁾ Von diesen sind bisher 30 an wirklichen Kristallen aufgefunden, und umgekehrt lassen alle bekannten Kristalle sich in diese einordnen.

konstant. Für die Oktaederflächen (die die Würfecken abschrägen) sind die Abschnitte x_1, y_1, z_1 gleich, das charakteristische Verhältnis also 1:1:1; zur Bezeichnung benutzt man nun nach Graßmann, Frankenheim, Gauß, Whewell die reziproken Werte $h_1 = \frac{1}{x_1}, h_2 = \frac{1}{y_1}, h_3 = \frac{1}{z_1}$, nennt sie die „Millerschen Indizes“ und dividiert sie (da es nur auf das Verhältnis ankommt) meist durch eine geeignete Zahl, so daß wenigstens einer (vgl. später) ganzzahlig wird. Die Oktaederflächen haben also das Symbol (111). Von den Würfelflächen schneidet z. B. die auf der x -Achse senkrecht stehende diese in der beliebigen Entfernung x_1 , die y - und z -Achse erst im Unendlichen; die reziproken Abschnitte sind also $\frac{1}{x_1}, \frac{1}{\infty}, \frac{1}{\infty}$, das Symbol (100), die gegenüberliegende Fläche hat das Symbol ($\bar{1}$ 00) (das negative Zeichen wird darüber gesetzt und deutet an, daß der Schnitt mit der negativen x -Achse erfolgt), die auf z senkrechte Würfelfläche heißt (001). Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß die Abschnitte x_1, y_1, z_1 für alle natürlichen Spaltflächen in rationalem Verhältnis stehen, d. h. daß alle drei Millerschen Indizes kleine ganze Zahlen sind, wenn man durch geeignete Division einen von ihnen zweckmäßig bestimmt [Hauy, Gesetz der rationalen Indizes]¹⁾.

Geht man nun zu anderen Kristallsystemen über, so wäre die Wahl des bisherigen Koordinatensystems unzweckmäßig. Man wird im allgemeinen schiefwinklige Achsen wählen müssen (beim monoklinen und triklinen, teilweise beim hexagonalen und rhomboedrigen System) und wird auch die Längeneinheiten auf den drei Achsen verschieden wählen (d. h. den Indizes 1, 1, 1 werden nicht gleiche Abschnitte, ausgedrückt in Millimetern, entsprechen). Wenn man aber die Achsen geeignet gewählt hat (zu ihrer Bestimmung reichen vier Kristallflächen mit nicht parallelen Schnittlinien aus, denn man muß drei Winkel α, β, γ zwischen den Achsen festlegen und die beiden Maßstabsverhältnisse $b/a, c/a$), dann ergeben sich die Millerschen Indizes wieder als kleine ganze Zahlen für alle natürlichen oder durch Spaltung entstandenen Flächen, das Hauysche Grundgesetz gilt auch hier.

Im hexagonalen System pflegt man drei unter 120° gegeneinander geneigte, in einer Ebene liegende Nebenachsen und eine dazu senkrechte Hauptachse einzuführen; wenn wir z. B. hören, daß im hexagonalen Cadmiummetall mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1,89$ die Pyramidenseite die Indizes $\bar{1}\bar{1}01$ hat, so heißt das, daß sie auf der Vertikalachse z. B. 1,89 x mm, auf zwei Nebenachsen je x mm abschneidet, zur dritten aber parallel ist.

§ 2. Die Raumgitter (gemeinsam mit H. G. Grimm in Würzburg). Zur Erklärung der bisher besprochenen Tatsachen hat Hauy²⁾ angenommen, daß die den Kristall zusammensetzenden „Moleküle“ eine bestimmte polyedrische

¹⁾ Für das Geschichtliche sehe man P. Groth, Die Naturwissenschaften **13**, 61, 1925. Nach Groth stammt die strenge Formulierung erst von Fr. Neumann, Beiträge zur Kristallonomie. Berlin 1823.

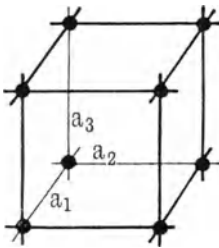
²⁾ 1783 im Anschluß an T. Bergman, 1773.

Gestalt haben. Ein kubischer¹⁾ Steinsalzkristall sollte z. B. aus würfelförmigen Molekülen zusammengesetzt sein, die den Raum dicht gepackt vollständig ausfüllen, ein Kalkspatrhomboeder aus kleinen rhomboedrischen Molekülen usw.

Die weitere Entwicklung hat dazu geführt, statt dieser aufeinander gepackten „Elementarparallelepede“ nur ihre Mittelpunkte zu betrachten¹⁾. Man erhält dann z. B. statt der Anordnung von nebeneinander und aufeinander angeordneten Würfeln ein „einfaches kubisches Rauggitter“. Die geometrischen Möglichkeiten für solche sind von Frankenheim 1835, Bravais 1850, C. Jordan 1868, Sohncke 1876, Fedorow 1890 und besonders Schoenflies²⁾ entwickelt worden. Daß diese Gittertheorie der Kristalle der Wirklichkeit entspricht, hat Laues Entdeckung 1912 gezeigt; durch diese wurde festgestellt, daß kurzwellige Strahlen (Röntgenstrahlen) beim Durchgang durch Kristalle Interferenzspektren geben, so wie gewöhnliches Licht an eindimensionalen Strichgittern und zweidimensionalen Kreuzgittern solche Spektren gibt. Die Methoden, die mit Hilfe dieses Verfahrens über den Gitteraufbau Aufschluß geben, werden in Bd. II₂ dieses Lehrbuches beschrieben.

Untersuchen wir nun, wie ein solches Gitter entsteht. In einem einfachen kubischen Gitter, Fig. 28, dem einfachsten Fall, mit der Seitenlänge a

Fig. 28.



hat ein beliebiges Atom die Koordinaten $x = la$, $y = ma$, $z = na$, wo l, m, n ganze Zahlen sind und die Koordinatenachsen den Kanten des Gitters parallel laufen, der Anfangspunkt in irgend einem Gitterpunkt gelegen ist. Wir erhalten die Lage dieses Atoms, indem wir den Anfangspunkt um den Vektor a_x (Länge a , Richtung x) l mal, um den Vektor a_y m mal, um den Vektor a_z n mal verschieben. Diese drei Vektoren werden wir als „kristallographische Achsen“ (nach Richtung und Längeneinheit) wählen. Von den beiden für einen Kristall charakteristischen Eigenschaften äußert sich in der Gitterhypothese die Homogenität darin, daß zu jedem Zahlentripel l, m, n ein allen anderen gleichberechtigter Gitterpunkt gehört und die Begrenzung nach außen nicht durch innere Verhältnisse bedingt ist; die Anisotropie kommt in der Tatsache zum Ausdruck, daß man beim Fortschreiten z. B. in der Diagonalrichtung eines Quadrats den nächsten Punkt erst im Abstand $\sqrt{2}a$ trifft, beim Fortschreiten längs der Quadratseite im Abstand a .

Im allgemeineren, nicht kubischen Fall werden wir zur Konstruktion des Gitters von einem Gitterpunkt drei unter beliebigem Winkel liegende, beliebig lange Vektoren a_1, a_2, a_3 ausgehen lassen (Fig. 29), die wir wieder als kristallographische Achsen benutzen; wir erhalten nun alle Gitterpunkte, indem wir unseren Gitterpunkt l mal um den Vektor a_1 , m mal um den Vektor a_2 , n mal um den Vektor a_3 verschieben und l, m, n alle ganzen

¹⁾ W. H. Wollaston, Phil. Trans. **103**, 51, 1813; L. A. Seeber, Gilb. Ann. d. Phys. **16**, 229, 349, 1824, siehe auch S. 255, Anm. 9.

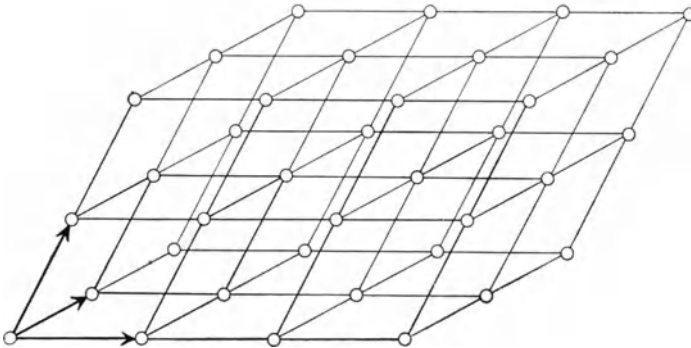
²⁾ A. Schoenflies, „Kristallsysteme und Kristallstruktur“. Leipzig 1891, 2. Aufl. 1923.

positiven und negativen Zahlen durchlaufen lassen. Wir können auch sagen, der Radiusvektor vom Koordinatenanfangspunkt zu irgend einem Gitterpunkt genüge der Vektorgleichung

$$\mathbf{r}_{lmn} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3.$$

Man nennt ein solches Gitter, weil es durch bloße Verschiebung des Anfangspunktes um die Achsen entsteht, ein „einfaches Translationsgitter“, das Raumelement, durch dessen unveränderte Wiederholung man sich den ganzen Raum lückenlos ausgefüllt denken kann und das zugleich der feinsten Teilung ent-

Fig. 29.



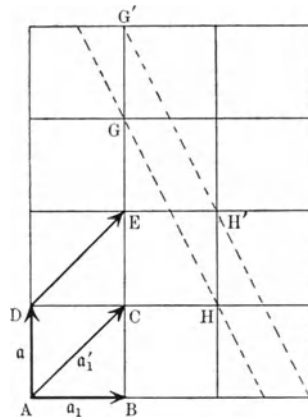
spricht, die die Raumelemente untereinander gleich läßt, nennt man Elementarparallelepiped oder Elementarbereich. Beim einfachen Translationsgitter sitzt an jeder Ecke des Elementarbereichs ein Gitterpunkt, an jedem Bereich also acht Gitterpunkte, der betrachtete Bereich teilt aber jeden Gitterpunkt mit acht anderen Bereichen, so daß die Zahl der Bereiche gleich der der Gitterpunkte ist und man jedem Elementarbereich einen, etwa den linken vorderen unteren Gitterpunkt zuordnen kann. Ist das Volumen eines Elementarbereichs v_e , so gilt für das Molekularvolumen

$$V = N_L v_e.$$

Um uns noch zwei wichtige Punkte klarzumachen, wählen wir zur Vereinfachung ein ebenes Gitter statt eines Raumgitters; prinzipiell liegen die Verhältnisse hier ganz ebenso.

Wenn wir etwa das quadratische ebene Gitter betrachten (Fig. 30), so sehen wir, daß die Achsen und damit der Elementarbereich nicht eindeutig festgelegt sind. Wir könnten statt \mathbf{a}_1 und \mathbf{a} ebensogut \mathbf{a}'_1 und \mathbf{a} wählen und damit statt $ABCD$ das Parallelogramm $ACED$ usw. Aber die Fläche aller dieser möglichen Elementarbereiche (im dreidimensionalen das Volumen) ist gleich, wie man daran erkennt, daß jedem von ihnen ein Gitterpunkt zugeordnet werden kann, so daß

Fig. 30.



ihre Zahl durch die Zahl der Gitterpunkte festgelegt ist. Da die Fläche (das Volumen), die sie im ganzen ausfüllen, gegeben ist, kommt auch auf jede Form des Elementarbereichs dieselbe Fläche (Rauminhalt). Das heißt, daß das Produkt aus Grundlinie (-fläche) mal Höhe für alle Arten der Elementarbereiche (in einem bestimmten Gitter) denselben Wert hat.

Nun denken wir uns in unser quadratisches ebenes Gitter eine Gerade GH gelegt, die mindestens zwei Gitterpunkte (z. B. den Punkt G mit $x_1 = 0$, $y_1 = m_1 a$ und den Punkt H mit $x_2 = l_2 a$, $y_2 = 0$) schneiden soll. Die Abschnitte, die diese Gerade auf den Achsen macht, stehen demnach im rationalen Verhältnis $l_2 : m_1$; aber es ergibt sich sofort, daß nicht nur diese Gitterpunkte auf ihr liegen, sondern alle diejenigen, deren Indizes l_3 , m_3 der Gleichung genügen¹⁾ $m_3 = \frac{m_1}{l_2} (l_2 - l_3)$. Es liegen also auf dieser Geraden unendlich viele Gitterpunkte in konstantem Abstand voneinander, sie ist eine „Gittergerade“ und wir haben gefunden: Jede Gittergerade hat rationale Indizes (ihre Abschnitte auf den Achsen stehen in rationalem Verhältnis zueinander) und umgekehrt²⁾.

Dieser Satz gilt ebenso für nicht quadratische Gitter und läßt sich leicht auf den dreidimensionalen Fall erweitern. Hier liegen auf jeder Ebene, die mindestens drei Gitterpunkte enthält, (in einem unendlich großen Gitter) deren unendlich viele, die selbst ein regelmäßiges ebenes Gitter bilden; die Ebene ist eine „Gitterebene“ und ihre Abschnitte auf den Achsen stehen zueinander im rationalen Verhältnis, sie hat rationale Indizes; hat man die drei Punkte auf den Achsen selbst gewählt (bzw. legt man den Koordinatenanfangspunkt so, daß sie auf die Achsen zu liegen kommen), so sind die Indizes $h_1 : h_2 : h_3 = \frac{1}{l_1} : \frac{1}{m_2} : \frac{1}{n_3}$.

Wollten wir versuchen, das Hauysche Grundgesetz dadurch zu erklären, daß wir sagen: „Alle natürlichen oder Spaltflächen sind Gitterebenen“, so wäre das nicht hinreichend, denn infolge der geringen Abstände zwischen zwei Gitterpunkten liegen benachbarte Lagen von Gitterebenen so dicht aneinander, daß man ihre Richtungen als kontinuierlich variabel ansehen könnte. Wir müssen noch begründen, warum nur kleine ganze Zahlen auftreten. Hierzu betrachten wir wieder im quadratischen ebenen Gitter den Abstand zweier paralleler benachbarter Gittergeraden, z. B. GH und $G'H'$. Man erkennt leicht, daß der Abstand durch $d = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2}}$ gegeben ist (wenn z. B. so numeriert wird, daß GH durch den Punkt $0, 0$, $G'H'$ durch die Punkte $l_1, 0$ und $0, m_2$ geht, ist $d = \frac{al_1 am_2}{\sqrt{a^2 l_1^2 + a^2 m_2^2}}$), bzw. im Dreidimensionalen durch $\frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$; er ist also desto größer, je kleiner

¹⁾ Die Gerade hat nämlich die Gleichung $y = m_1 \left(a - \frac{x}{l_2} \right)$; wenn der Punkt $x_3 = l_3 a$, $y_3 = m_3 a$ auf ihr liegen soll, muß die erwähnte Gleichung erfüllt sein.

²⁾ Die Millerschen Indizes sind hier $h_1 : h_2 = \frac{1}{l_2} : \frac{1}{m_1}$.

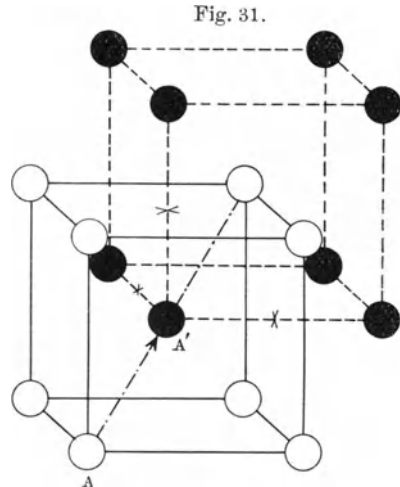
die Quadratsumme der Millerschen Indizes ist. Man kann es so plausibel finden (wenn es auch nicht im einzelnen stimmt), daß die Trennung zwischen weiter entfernten Flächen leichter erfolgt¹⁾, daß also nur die Flächen mit niederen Indizes als Spaltflächen auftreten.

Berücksichtigt man, was wir früher über die umgekehrte Proportionalität zwischen Grundfläche und Höhe des Elementarbereiches bei verschiedener Zerlegung gesagt haben, so sieht man, daß die Größe eines Elementarparallelogramms des Netzgitters in einer Gitterebene $\sim \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$ ist, oder daß die Dichte der Besetzung (Gitterpunkte pro Quadratcentimeter) proportional

$\frac{1}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$ wird. Bei nicht kubischen Kristallen werden zwar die Formeln

komplizierter, aber qualitativ gilt auch hier, daß mit steigender Höhe der Indizes die Besetzungsdichte einer Gitterebene kleiner wird, ebenso der Abstand benachbarter paralleler Ebenen.

Die bisher besprochenen, einfachen Translations- oder Bravais'schen Gitter vermögen aber, wie die genauere Diskussion zeigt, nur 14 Symmetrieklassen zu liefern, statt der vorhandenen 32; sucht man mehr Möglichkeiten zu gewinnen, so muß man darauf verzichten, den Gitterpunkt als kugelsymmetrischen Punkt aufzufassen; man wird an die Eckpunkte des Gitters ein ausgedehntes „Molekül“ zu setzen versuchen. Wählt man als solches aber z. B. ein „Hantelmolekül“, das aus zwei Atomen besteht, so sieht man, daß man das entstehende Gebilde jetzt als zwei ineinandergeschobene kongruente Gitter ansehen kann (Fig. 31); jeder Eckpunkt jeden Gitters ist jetzt wieder durch einen Punkt besetzt, jeder Eckpunkt desselben Gitters durch gleichartige Punkte, aber die beiden verschiedenen Gitter eventuell durch verschiedenartige.



Solche Gebilde nennt man zusammengesetzte Gitter und man kann sie sich entstanden denken dadurch, daß man mehrere kongruente einfache Translationsgitter ineinandersetzt oder, anders gesagt, dadurch, daß man nicht nur einen einzelnen Gitterpunkt der Translation nach den drei Achsenvektoren a_1, a_2, a_3 unterwirft, sondern eine ganze Gruppe von Punkten, die Basisgruppe z. B. AA' , die sich natürlich wiederholt. Wir wollen dabei augenblicklich ganz davon absehen, ob die Teilchen, welche die einzelnen Punkte besetzen, Atome oder Moleküle sind, ob die Basisgruppe mit dem chemischen Molekül etwas zu tun hat, usw. und nur das Geometrische betrachten. Die Basisgruppe beschreibt man, indem man die Koordinaten (gemessen in den Achsen-

¹⁾ Ganz allgemein stimmt das allerdings nicht.

einheiten und -richtungen) angibt, z. B. in unserer Figur, in der das zweite Gitter um die Hälfte der Diagonale verschoben ist, so: $\left(\begin{matrix} A & 0 & 0 & 0 \\ A' & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right)^1$. Die 230 möglichen „Raumgruppen“, die sich bei zusammengesetzten Raumgittern ergeben, hat Schoenflies vollständig abgeleitet. Sie sind von Niggli²⁾ nach den Symmetrieklassen, denen sie angehören, systematisch zusammengestellt.

Das eben beschriebene Gitter, das „raumzentrierte kubische“, kommt bei mehreren Metallen vor; bei ihnen sind die beiden Punkte A und A' gleichwertig. Wir haben nun zu überlegen, wie viel Atome sich an einem solchen Punkte befinden. Nach S. 209 gehören zu einem Würfel von der Seite a zwei Gitterpunkte, nämlich ein Eckpunkt wie beim einfachen kubischen Gitter und der Mittelpunkt. In N_L Würfeln, d. h. im Volumen $N_L a^3$, sind daher $2N_L$ besetzte Gitterpunkte enthalten.

Betrachten wir etwa Wolfram, bei dem sich a nach den Röntgenmessungen³⁾ zu $3,15 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt. $V = N_L a^3 = 6,06 \cdot 10^{23} (3,15 \cdot 10^{-8})^3 = 19,04$ cm³, Gewicht, da die Dichte 19,1 beträgt, 364 g; das Molekulargewicht von Wolfram, d. h. das Gewicht von N_L Wolframatomen, ist 184,0, so daß den $2N_L$ Gitterpunkten $2N_L$ Atome entsprechen, ($2 \times 184 = 368$), d. h. jeder Gitterpunkt ist bei Wolfram mit einem Atom besetzt, und das gilt, wie die Nachprüfung lehrt, bei allen Metallen.

Gehen wir nun dazu über, zu untersuchen, wie sich das bei den einfachen Salzen verhält.

Beim KCl ergibt die röntgenographische Aufnahme ein einfach kubisches Gitter (Fig. 28, 32) mit einem Abstand⁴⁾ von $3,138 \cdot 10^{-8}$ cm zwischen gleichwertigen Punkten. Da hier jedem Würfel (nicht raumzentriert!) nur je ein Gitterpunkt zukommt, beträgt das Volumen von N_L Würfeln $= 6,06 \cdot 10^{23} (3,138 \cdot 10^{-8})^3 = 18,68$ cm³, die bei einer Dichte von 1,989 37,15 g wiegen; nun ist das Molekulargewicht von KCl (d. h. N_L Atome K + N_L Atome Cl) 74,56, so daß die N_L Gitterpunkte nur $\frac{1}{2} N_L$ Moleküle KCl enthalten; an jedem befindet sich daher nur ein halbes Molekül, d. h. entweder ein K- oder ein Cl-Teilchen, und zwar natürlich abwechselnd. Das dies tatsächlich so ist, erkennt man, wenn man zum NaCl übergeht; hier ist die Struktur im groben dieselbe, aber die in der Richtung der Würfelkante aufeinanderfolgenden Gitterpunkte sind den Röntgenstrahlen gegenüber nicht mehr gleichwertig, wie dies bei K und Cl wegen ihrer unmittelbaren Nachbarschaft im periodischen System der Fall ist, sondern sie zerfallen in zwei Arten, die miteinander abwechseln (Fig. 32). Die Frage ist jetzt nur mehr, ob abwechselnd K- und Cl-Atome oder K⁺- und Cl⁻-Ionen die Gitterpunkte besetzen. Für die letztere Auffassung spricht eine Reihe von Gründen, die zusammengenommen sie unzweifelhaft beweisen: Es treten ultrarote Eigenschwingungen auf (siehe

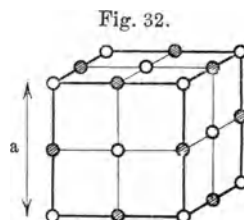
¹⁾ Das spezielle, hier beschriebene, zusammengesetzte Raumgitter ist allerdings wieder holodrisch (wegen $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$).

²⁾ P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1918.

³⁾ W. P. Davey, Phys. Rev. **23**, 292, 1924.

⁴⁾ W. P. Davey, Phys. Rev. **21**, 143, 1923; H. Ott, Münchener Diss. 1924.

Bd. II, Optik), die mit den aus dem mechanisch-thermischen Verhalten (S. 237) gefolgerten Schwingungen genügend übereinstimmen; solche Schwingungen können sich bei der vollkommen gleichförmigen Verteilung von K und Cl optisch aber nur dann bemerkbar machen, wenn die Gitterpunkte entgegengesetzte Ladungen tragen. Ein sehr wichtiger Beweis für die Ionisierung der Atome besteht ferner darin daß die optischen Eigenschaften (die Molekularrefraktion) eines gelösten Salzes, z. B. eines Alkalihalogenids, fast die gleichen sind¹⁾, wie die des festen, während ein aus K- und Cl-Atomen aufgebauter fester Körper sich optisch ganz anders verhalten müßte als die Lösung mit K^+ - und Cl^- -Ionen. Auch chemisch wäre die Existenz eines Körpers, der abwechselnd aus K- und Cl-Atomen besteht, kaum verständlich, während die K^+ - und Cl^- -Ionen chemisch nicht mehr mehr miteinander reagieren können, sondern sich bloß elektrisch anziehen [die chemische „Affinität“ von Kalium und Chlor besteht nach Kossel²⁾ gerade darin, daß die Kalium- und Chloratome das Bestreben haben, K^+ - und Cl^- -Ionen zu bilden, die zu Kristallen zusammentreten]. Schließlich wird die Dissoziation der Salze in Lösung anschaulicher, denn es handelt sich beim Auflösen des festen Salzes nicht um einen Zerfall eines Moleküls, das im Salzkristall nicht auftritt, sondern um eine Isolierung der schon vorgebildeten Ionen. Auch die quantitativen Rechnungen, zu denen die Annahme entgegengesetzt geladener Ionen in den Gitterpunkten führt (§ 12), bestätigen durch ihre gute Übereinstimmung mit der Erfahrung diese Annahme. Endlich sprechen auch die Intensitätsverhältnisse der Röntgenbilder dafür. Man kann nämlich die von einem Teilchen gestreute Röntgenstrahlung seiner Elektronenzahl proportional setzen (siehe Bd. IV). Nach diesem Gesichtspunkt haben Debye und Scherrer³⁾ LiF untersucht, bei denen die Elektronenzahlen für Atome 3 und 9, für Ionen 2 und 10 sein müßten; Gerlach und Pauli⁴⁾ führten dieselbe Untersuchung für MgO durch, in dem die Elektronenzahlen 12 und 8 bzw. 10 und 10 sein müßten; in beiden Fällen konnte die Anwesenheit von Atomen ausgeschlossen werden. (Auch die oben erwähnte vollkommene Gleichheit der Gitterpunkte in bezug auf ihr Streuvermögen in KCl beruht auf der Gleichheit im Bau von K^+ und Cl^-). So liegen die Verhältnisse sicher bei allen einfach gebauten anorganischen Salzen, z. B. bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden, ferner bei den Erdalkalioxyden und -sulfiden. Solche Gitter nennt man Ionengitter⁵⁾. Andererseits ergibt⁶⁾ das Aluminiumnitrid AlN mit Sicherheit in den Gitterpunkten Atome Al und N, die ganz gleichmäßig



¹⁾ W. Hallwachs, Wied. Ann. **47**, 380, 1892; **53**, 2, 1894; C. Chéneveau, Ann. chim. phys. **12**, 145, 289, 1907; **21**, 36, 1910; Compt. rend. **172**, 1408, 1921; A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 520, 1913; K. Fajans und G. Joos, Zeitschr. f. Phys. **23**, 1, 1924.

²⁾ W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

³⁾ P. Debye und W. Scherrer, Phys. Zeitschr. **17**, 277, 1916.

⁴⁾ W. Gerlach und O. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **7**, 116, 1921; **9**, 184, 1922.

⁵⁾ A. Reis, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 412, 1920.

⁶⁾ H. Ott, Zeitschr. f. Phys. **22**, 201, 1924.

(allerdings nicht kubisch, sondern hexagonal) verteilt sind (Atomgitter). In welcher Form bei den Metallen die Teilchen in den Gitterpunkten sitzen, ist noch ganz unbekannt; nur hat Debye¹⁾ die Annahme widerlegt, daß die Gitterpunkte abwechselnd von positiven Ionen und ruhenden Elektronen besetzt sein könnten und daß die Metalle somit ähnlich wie ein Salz aus Anion (hier Elektron) und Kation aufgebaut sein könnten. Er stellte nämlich das Fehlen bestimmter Flecken im Röntgenbild des Li fest.

Wenn man das Bild betrachtet, das nach den hier geschilderten Resultaten ein kristallisiertes Salz, wie NaCl (Fig. 32) bietet, so fällt auf, daß sich ein chemisches Molekül im Kristallgitter in keiner Weise angedeutet findet, denn es hat jedes Na^+ -Ion eine unmittelbare Umgebung von 6 Cl^- -Ionen im Abstand a und ebenso jedes Cl^- -Ion eine solche von 6 Na^+ im gleichen Abstand, ohne daß sich irgend eine nähere Beziehung zwischen je zwei Ionen fände als zwischen zwei anderen. Die chemische Formel NaCl äußert sich im Kristall nur so weit, daß ein großes Stück desselben ebensoviel Na- wie Cl-Ionen enthält, bei CaF_2 halb soviel Ca- wie F-Ionen; das ist aber einfach die Bedingung der Elektroneutralität. Der Steinsalzkristall ist aus N_L Na^+ -Ionen und N_L Cl^- -Ionen aufgebaut, nicht aus N_L NaCl-Molekülen. Das widerspricht älteren Anschauungen, denn früher hatte man oft Spekulationen über die Größe der „Kristallmoleküle“ angestellt, die heute bei polargebauten Salzen gegenstandslos geworden sind.


Diese Schwierigkeiten beruhen nur auf unberechtigter Übertragung eines auf anderen Gebieten abgeleiteten Begriffs. Der Molekülbegriff stammt aus der Gastheorie; bei einem aus $2N_L$ Atomen Wasserstoff bestehenden Gas hat es durchaus Sinn, zu sagen, es bestehe aus N_L Molekülen von je zwei Atomen, denn hier sind die Kräfte zwischen je zwei Atomen viel stärker als die, welche solche Komplexe (etwa beim Zusammenstoß) aufeinander ausüben. Darum machen die beiden zusammengehörigen Atome im wesentlichen auch dieselbe Bewegung. Nun gibt es alle Übergänge, in welchen die Stärke der zwischenmolekularen Kräfte zunimmt gegenüber den innermolekularen. Bei Naphthalinkristallen z. B., auf die wir gleich zu sprechen kommen, ist die Arbeit, die nötig ist, die Moleküle voneinander zu trennen (zu verdampfen), etwa $1/10$ derjenigen, die nötig ist, um ein Wasserstoffatom aus dem Molekül zu reißen, während die Gesamtarbeit zur Zerlegung des ganzen Moleküls in Atome mehr als hundertmal so groß ist wie die Verdampfungswärme; dort ist also ein Kohlenstoffatom an ein zum gleichen Molekül gehöriges Wasserstoffatom wesentlich stärker gebunden als an ein anderes Molekül. Dementsprechend ist auch das Röntgenbild durchaus mit der Annahme verträglich, daß der aus chemischen Tatsachen erschlossene Aufbau des Naphthalinmoleküls im Kristall erhalten bleibt, wir haben ein „Molekülgitter“²⁾. Bei den polaren Salzen aber hat sich die Bindungsstärke nach allen Seiten ausgeglichen, wir haben ein Na^+ -Ion an alle seine Cl^- -Nachbarn gleich stark gebunden, und da die Kräfte

¹⁾ P. Debye, Vortrag vor d. D. chem. Ges. am 29. Nov. 1919; siehe F. Haber, Berl. Ber. S. 990, 1919.

²⁾ A. Reis, l. c.

zwischen den Na^+ - und Cl^- -Ionen durchaus die Größenordnung haben, wie sie sonst zwischen Teilen eines Moleküls herrschen, kann man den Kristall als eine Riesenmolekel auffassen¹⁾. Die Bildung von NaCl -Molekülen erfolgt dann erst beim Verdampfen aus statistischen Gründen, ohne daß von vornherein bestimmt wäre, welche zwei Nachbarn sich vereinigen.

Wir haben schon eben kurz erwähnt, daß im Gitter organischer Stoffe im Gegensatz zum reinen Ionengitter „polarer“ Salze und zum „Atomgitter“ von Stoffen wie Aluminiumnitrid AlN oder Karborund SiC sich die Moleküle auch geometrisch deutlich wiederfinden lassen, wenn auch ganz ausgesprochene Molekülgitter mit streng getrennten Molekülen noch nicht genau bekannt sind; das Gitter des kristallisierten Naphthalins läßt sich, wenn man die durch die

chemische Zweiringstruktur, , nahegelegte Verteilung der C Atome

zugrunde legt, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als Molekülgitter aufbauen. Auch bei Salzen mit komplizierter gebauten Ionen, wie z. B. CaCO_3 , ist zwar das einzelne CO_3^{--} -Ion nicht einem bestimmten Ca^{++} -Ion zugeordnet, aber die Bestandteile des einzelnen CO_3^{--} -Ions liegen so nahe beieinander, daß das „Radikal“ CO_3 deutlich auch geometrisch vorgebildet ist. Solche Gitter nennt man Radikalionengitter¹⁾.

§ 3. Beschreibung einzelner Gitter. Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und chemischen Tatsachen (gemeinsam mit H. G. Grimm in Würzburg).

a) Beschreibung einiger wichtiger Gitter.

1. Das einfachste kubische Gitter (Fig. 28) konnte bis jetzt (als reines Translationsgitter) in der Natur nicht festgestellt werden.

2. Das raumzentrierte kubische Gitter (Fig. 31) ist schon beschrieben, es entsteht aus dem einfachen kubischen Gitter durch Hineinsetzen eines zweiten Gitters, das um die halbe Raumdiagonale verschoben ist und daher beschrieben wird durch $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ neben $0, 0, 0$; im Würfel vom Volumen a^3 sitzen zwei Gitterpunkte.

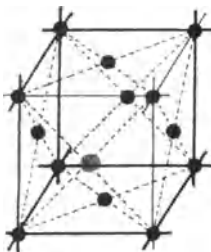
Man kann dieses Gitter auch als einfaches Translationsgitter auffassen, indem man als Achsen nicht die drei Vektoren a_1, a_2, a_3 der Fig. 28 nimmt, sondern drei vom Zentrum ausgehende halbe Würfeldiagonalen. Dieses Achsensystem bezeichnet man kurz als Γ''_c , während man das System der Fig. 28 Γ_c benennt.

Dieses Gitter findet sich z. B. bei den Metallen Li, Na, K, V, Cr, Mo, W, Fe_α , Ta.

¹⁾ Das Umgekehrte tritt bei großen organischen Molekülen, besonders der Eiweißchemie, auf, wo die Kräfte zwischen den einzelnen Teilen so schwach sind, daß man im Zweifel sein kann, ob man das Gebilde besser als ein Molekül mit sehr schwachen innermolekularen Kräften oder als ein aus mehreren Molekülen aufgebautes kolloidales Teilchen auffaßt.

3. Das flächenzentrierte kubische Gitter (Fig. 33) hat auch die Mitten der Würfel­flächen besetzt, man erhält es, wenn man in das einfache kubische Gitter drei andere ebensolche hineinstellt, die jedes um die halbe Seiten­diagonale verschoben sind. Außer dem ursprünglichen Punkt $0\ 0\ 0$ gehören daher noch die Punkte $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ zur Basis, dem Würfel vom Volumen a^3 entsprechen vier Atome. Auch dieses Gitter läßt sich als einfaches Translationsgitter darstellen, die drei Achsen gehen dann vom ursprünglichen Eckpunkt zu den drei Eckpunkten der anderen Gitter, den Mittelpunkten der ursprünglichen Würfel­fläche (Achsensymbol Γ_c^*). Das Gitter findet sich bei den meisten kubischen Metallen, so bei Cu, Ag, Au, Ca, Pb, Fe bei hoher Temperatur (Fe_γ), Al, Pd, Ir, Pt usw.

Fig. 33



Wenn man sich das Gitter auf eine Ecke gestellt denkt und in die Gitter­punkte Kugeln vom Radius $\frac{a}{2\sqrt{2}}$ setzt¹⁾, so berühren diese einander und

man erhält eine „dichteste Kugelpackung“, die man sich folgendermaßen auf­baut denken kann: In einer Ebene bilden dichtest gepackte Kugeln eine gleichseitige Dreiecksanordnung. Die nächste Kugelschicht legt man so auf die erste, daß die Kugeln in jede zweite Vertiefung der vorigen Schicht fallen, die Mittelpunkte der Kugeln also über die Dreiecksmitten der unteren Schicht. Für die dritte Schicht gibt es nun zwei Möglichkeiten: Man kann sie gegen die zweite so verschieben, wie diese gegen die erste verschoben ist, so daß ihre Kugeln über die von der zweiten Schicht freigelassenen Vertiefungen der ersten zu liegen kommen. Dann liegen erst die Kugeln der vierten Schicht über denen der ersten und man erhält das hier beschriebene Gitter²⁾.

Oder man legt die dritte Schicht in umgekehrter Richtung verschoben über die erste, so daß ihre Kugeln über die der ersten fallen, dann erhält man ein hexagonales Gitter (hexagonale dichteste Kugelpackung). Das zu­gehörige Achsenverhältnis $1:1,633$ findet sich bei vielen Elementen nahezu erfüllt, so bei Be, Mg, Ti, Zr, Ce, Os, Ru.

4. Der Steinsalztypus (Fig. 32) ist schon beschrieben; die positiven Ionen für sich bilden ein flächenzentriertes kubisches Gitter ($0\ 0\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$), in welches das ebenfalls flächenzentrierte Anionengitter um eine halbe Würfel­diagonale verschoben eingesetzt ist ($\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 1\ 1$, $1\ \frac{1}{2}\ 1$, $1\ 1\ \frac{1}{2}$). Bezeichnet man als Gitterabstand a die Würfelkante des einen Gitters, d. h. den Abstand bis zum nächsten gleichnamigen Ion in der Kanten­richtung, so liegen im Würfel a^3 je vier Kationen und Anionen. Wir werden

¹⁾ So daß in der Seitendiagonale der Länge $a\sqrt{2}$ sich die Kugeln berühren und vier Radien liegen.

²⁾ Da zum Würfel a^3 vier Kugeln vom Volumen $4 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3$ gehören, ist die „Raumerfüllung“ $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \sim 0,74$.

allerdings im folgenden $\frac{a}{2} = r$, den Abstand zum nächsten (ungleichnamigen) Ion, Gitterabstand nennen (statt Gitterabstand sagt man auch Gitterkonstante).

Dieses Gitter findet sich unter anderem bei den Li-, Na-, K-Halogeniden bei normaler Temperatur, bei AgCl, AgBr, bei den Ammoniumhalogeniden bei höherer Temperatur, bei den Erdalkalioxyden und -sulfiden. Ähnlich ist z. B. der Pyrit FeS_2 gebaut, in dem das einzelne Anion des beschriebenen Gitters durch eine schief liegende „Hantel“ von S_2 ersetzt ist.

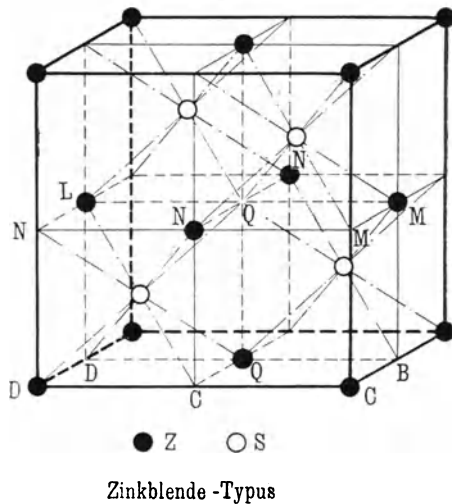
5. Im Cäsiumchloridtypus (Fig. 31) haben wir im ganzen ein raumzentriertes Gitter, nur sind die beiden Punkte A und A' verschieden, d. h. die Kationen bilden ein einfaches kubisches Gitter (0 0 0), in das ein einfaches Anionengitter um die halbe Würfeldiagonale verschoben hineingesetzt ist ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). Im Würfel vom Volumen a^3 liegt je ein Kation und Anion. Es liegt bei normaler Temperatur bei CsCl, CsBr, CsJ, TlCl, den NH_4 -Halogeniden, PbS vor.

6. Der Zinkblendetyp (Fig. 34) hat als Kationengitter ein flächenzentriertes kubisches (0 0 0, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$), in das ein gleiches Anionengitter um ein Viertel einer Würfeldiagonale verschoben eingesetzt ist ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$). Jedes Kation ist tetraedrisch von vier Anionen, jedes Anion tetraedrisch von vier Kationen umgeben. Das Gitter ist hemiedrisch (ohne Symmetriezentrum) und findet sich bei ZnS, CuCl, CuBr, CuJ.

Setzt man in die Punkte der beiden Gitter gleiche Atome, so erhält man den Diamanttypus, in dem die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs sehr schön dadurch zum Ausdruck kommt, daß jedes Atom tetraedrisch (van 't Hoff's Kohlenstofftetraeder!) von vier anderen umgeben ist. Ebenso kristallisieren Si, Ge und die nichtmetallische (graue) Zinnmodifikation.

7. Legt man auch auf die andere Seite des mit einem Kation besetzten Gitterpunktes 0 0 0 des vorigen Raumgitters ein flächenzentriertes Anionengitter ($-\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}$ usw. oder $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$ usw.), so wird das Gitter wieder holodrisch, jedes Kation ist von acht Anionen im Abstand der Viertelwürfeldiagonale, jedes Anion von vier Kationen umgeben. Dieser Flußspatypus (Fig. 35) findet sich außer bei CaF_2 und SrF_2 noch bei CeO_2 . Der Würfel enthält vier Kationen und acht Anionen.

Fig. 34.



8. Das rhomboedrische Kalkspatgitter kann man übersichtlich aber ungenau als deformiertes NaCl auffassen; man denke sich dieses letztere auf eine Ecke gestellt und etwas gestaucht, so daß aus dem Würfel das bekannte Kalkspatpaltungsrhomboeder entsteht. Die von einfachen Anionen besetzten Eckpunkte ersetze man dann durch das „Radikalion“ CO_3^- , in dem die drei

Fig. 35.

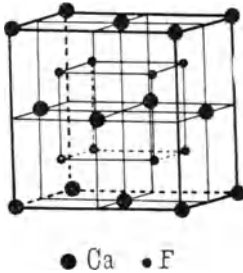
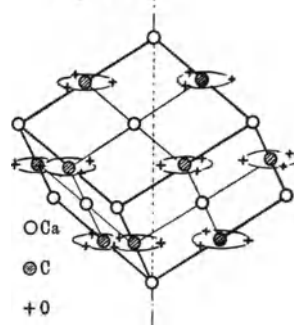


Fig. 36



Sauerstoffe in einer horizontalen Ebene um den Kohlenstoff liegen (Fig. 36). Dieselbe Form haben die Carbonate von Mg, Zn, Mn, Fe (zweiwertig), sowie NaNO_3 .

b) Gittertypus und chemischer Bau.

Wir sehen an dem bisher Besprochenen, daß keine einfache Beziehung zwischen Gittertypus und chemischem Bau sichtbar wird. Zwar können zu einem bestimmten chemischen Bautypus (z. B. 1 Kation + 1 Anion, beide einfach) aus Symmetriegründen nur wenige bestimmte Formen gehören [hier z. B. kubische oder hexagonale]¹⁾, aber einerseits haben ganz verschiedene Stoffe desselben chemischen Bautypus das gleiche Gitter (z. B. RbCl und PbS), andererseits nahe benachbarte bei derselben Temperatur verschiedene (z. B. CsF und CsCl, RbCl und CsCl) und auch derselbe Stoff, z. B. NH_4Cl , hat bei tiefer Temperatur den Typus 5, bei hoher 4. Diese Polymorphie (§ 7) ist nur dadurch möglich, daß die Energiedifferenzen zwischen diesen verschiedenen Gittertypen verhältnismäßig sehr klein sind, so daß Temperaturunterschiede und kleine Bauunterschiede der Ionen hier bestimmend sind. Vielleicht würden die Verhältnisse am absoluten Nullpunkt einfacher werden. Bemerkenswert ist, daß die untersuchten Stoffe (Ammoniumhalogenide, CsCl) bei tiefer Temperatur die dichteste Packung annehmen.

Bei komplizierter gebauten Komplexverbindungen tritt die von der Wernerschen Koordinationslehre geforderte Struktur deutlich zutage, z. B. das Chloroktaeder in K_2PtCl_6 .

c) Gitterabstände.

Wir haben vorher von der dichtesten Kugelpackung gesprochen. Die Auffassung, daß man die Atome als starre, sich bis zur Berührung nähernde Kugeln auffassen kann, ist aus der Gastheorie übernommen und hat sich dort,

¹⁾ Im Tenorit CuO hat man einfachen Bautypus und trotzdem triklines Gitter wohl deshalb, weil Cu^{++} unsymmetrisch ist.

aber nur in erster Näherung (§ 5, Kap. III) gut bewährt. Überträgt man diese Auffassung auf den kondensierten Zustand, dann kommt man zu wichtigen Folgerungen für das Volumen. Kombiniert man nämlich ein Atom 1 (Durchmesser d_1) einmal mit einem Atom 2, das andere Mal mit einem Atom 4, so ist der Mittelpunktsabstand im ersten Falle $r_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$, im zweiten $r_{14} = \frac{d_1 + d_4}{2}$, ersetzt man nun das Atom 1 durch ein Atom 3, so gilt

$$r_{32} = \frac{d_3 + d_2}{2}, \quad r_{34} = \frac{d_3 + d_4}{2};$$

d. h. es bestehen die Gleichungen

$$r_{12} - r_{32} = r_{14} - r_{34} = \frac{d_1 - d_3}{2}, \quad r_{12} - r_{14} = r_{32} - r_{34} = \frac{d_2 - d_4}{2}.$$

Faßt man die Kristalle als aus solchen starren, sich berührenden Kugeln aufgebaut auf, so sind die Gitterabstände¹⁾ additiv aus Kationen- und Anionenradien zu berechnen und die obigen Relationen (z. B. 1:Na, 3:K, 2:Cl, 4:J) müßten erfüllt sein. Diese Auffassung hat Bragg²⁾ in neuerer Zeit vertreten.

Zuerst ist zu untersuchen, wieweit die Additivität gilt. Hier zeigt sich, daß sie bei Alkalihalogeniden angenähert gilt, aber nicht genau, wie folgende Tabelle lehrt³⁾, in der die Gitterabstände, gerechnet aus der Dichte, in 10^{-8} cm ausgedrückt, angegeben sind.

	Fluor	Cl	Br	J			
Li	2,019	0,548	2,567	0,178	2,745	0,262	3,007
Δ	0,303		0,249		0,237		0,225
Na	2,322	0,494	2,816	0,166	2,982	0,250	3,232
Δ	0,362		0,324		0,312		0,295
K	2,684	0,456	3,140	0,154	3,294	0,233	3,527
Δ			0,151		0,147		0,141
Rb			3,291	0,150	3,441	0,227	3,668

Es sollten die untereinander in einer Kolonne stehenden Differenz(Δ)werte und die nebeneinander in einer Reihe stehenden Δ -Werte gleich sein. Sie sind es bis auf einige Einheiten der zweiten Stelle. Aber auch in weniger einfachen Fällen stimmt die Rechnung, wenn man sich mit einer Genauigkeit von $0,05 \cdot 10^{-8}$ cm begnügt. So ist der Abstand $\text{NH}_4 - \text{Br}$ in den beiden Formen 31 und 32 gleich, Ca und O kommen einander in CaO und CaCO_3 gleich nahe, K und CN in KCN und $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ganz so,

¹⁾ Für amorphe Körper, in denen die Teilchen regellos lagern und daher die Lücken leichter ausgefüllt werden, sind die Volumina additiv, wie es schon H. Kopp, Ber. d. Naturf. 1840, S 59 und H. Schröder, ebenda S. 61 angenommen haben. Für Kristalle gilt das dann, wenn man mit W. Barlow und W. J. Pope, Trans. Chem. Soc. 89, 1675, 1906; 91, 1150, 1907 die Atome (bzw. Ionen) als zwar inkompressibel, aber deformierbar ansehen und den Kristall als lückenlose feste Packung auffassen würde.

²⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. 40, 169, 1920.

³⁾ K. Fajans und H. G. Grimm, Zeitschr. f. Phys. 2, 299, 1920.

als ob es sich um dichte Kugelpackung handeln würde¹⁾. Auch die Dimensionen eines Radikals wie CO_3^- sind ziemlich davon unabhängig, in welcher Verbindung es steht (was in Wirklichkeit natürlich bedeutet, daß die Kräfte, die das Radikal zusammenhalten, groß sind gegen die äußeren Kräfte, die vom Kation her wirken).

In den bisherigen Überlegungen war von Absolutwerten der Kugelradien noch keine Rede, sondern nur von Summen (Anion + Kation) oder Differenzen (für gleichnamige Ionen). Nimmt man einen einzigen Wert an, so sind alle anderen festgelegt. Bragg tut das durch die Annahme, daß das metallische Eisen aus denselben starren Kugeln aufgebaut sei, wie sie als Fe^{++} in FeS_2 auftreten. So wird der Durchmesser des Fe^{++} 2,47, der des S^{--} 2,05; dann aus ZnS der des Zn^{++} 2,65 und damit der Durchmesser des O^{--} -Ions aus ZnO zu 1,30 (alles in 10^{-8}cm) berechnet. Nimmt man nun an, daß im CO_3^- der Kohlenstoff denselben Durchmesser hat wie er Kugeln im Diamantgitter zukommen würde (1,54), und der Sauerstoff identisch ist mit einem O^{--} -Ion aus Oxyden, so ergibt sich der Abstand C—O zu $\frac{1}{2}(1,54 + 1,30) = 1,42$ statt des im Kalkspat gefundenen 1,30. Neben dieser guten Übereinstimmung finden sich aber auch wesentlich schlechtere, so ergibt sich bei der Berechnung von FeCO_3 mit den angegebenen Zahlen eine Differenz von 0,27. Der Ansatz, der die Volumina der Elemente mit denen von Salzen, die aus Ionen aufgebaut sind, in irgend eine Verbindung bringt, ist aber von vornherein falsch; er ergibt z. B. K^+ größer als Cl^- , während in Wirklichkeit von beiden gleichgebauten Ionen das K^+ wegen seiner stärkeren Kernladung, die die Elektronenbahnen zusammenzieht, kleiner sein muß.

Wenn man aber von dieser Festlegung der Absolutwerte absieht, ist die Additivität, wie gesagt, nahe erfüllt, wenn man sich auf nicht zu verschieden gebaute Ionen beschränkt. Insbesondere hat Bragg die Kugelpackungsvorstellung mit Erfolg zur Voraussage der möglichen Gitterstruktur benutzt, wozu die Genauigkeit nicht sehr groß zu sein braucht. Geht man aber zu sehr verschiedenen Ionen über, so versagt sie vollkommen, wie folgende Tabelle beweist:

	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Na^+	2,31	2,81	2,97	3,23
Ag^+	2,46	2,76	2,89	2,87
Differenz $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$. . .	- 0,15	+ 0,05	+ 0,08	+ 0,36

Die Abstände zwischen den Ionen sind durch die zwischen ihnen herrschenden Kräfte bestimmt, worüber in § 12 weiteres gesagt werden wird. Die zwischen den Atomen im Element (Metall) herrschenden Kräfte, die deren Abstand beherrschen, sind ihrer Natur²⁾ nach ganz unbekannt, aber jedenfalls

¹⁾ G. Bartlett und J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 84, 1921; P. A. Cooper, Nature **107**, 745, 1921; R. G. Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 474, 1922.

²⁾ W. Kossel, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 322, 1920; H. G. Grimm, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 353, 1921.

quantitativ von den im Salz vorliegenden verschieden, so daß die für die Elemente geltende Lothar Meyersche Atomvolumenkurve¹⁾ für die Salze gar keine Bedeutung hat.

§ 4. Die freie Energie des festen Körpers. Für die freie Energie eines Moleküls, das an eine Ruhelage quasielastisch gebunden ist und um sie mit der Schwingungszahl ν schwingen kann, haben wir (abgesehen von einem konstanten Energiewert in der Ruhelage) abgeleitet (§ 12 c, Kap. II.)

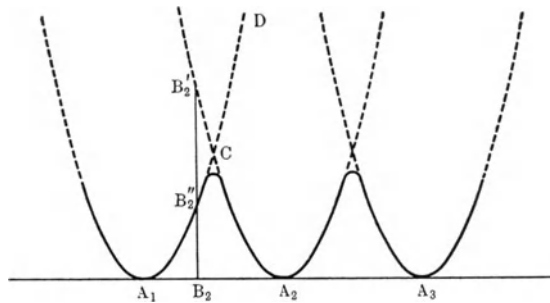
$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{1}{[h]^3} \sqrt{2\pi kTm^3} \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu} \right)^3 \dots \dots \dots (255)$$

wobei der erste Wurzelausdruck von der kinetischen Energie herrührt, der zweite dem von dem Molekülmittelpunkt im Mittel bestrichenen Raum proportional ist. Er ist berechnet aus dem Integral

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 e^{-\frac{m}{2} \frac{4\pi^2 \nu^2 r^2}{kT}} dr.$$

Wenn wir nun nicht ein Molekül, sondern deren N haben, ist der Ausdruck nach den Überlegungen von § 12, Kap. II durch $\sqrt[N]{N!} \sim \frac{N}{e}$ zu dividieren. Es könnte scheinen, als ob damit alles erledigt wäre, da ja durch die Integration bis

Fig. 37.



Unendlich doch schon der ganze Raum einbezogen ist. Das ist aber nicht so. Wenn wir vorderhand an der Fiktion festhalten, daß die Anziehungskräfte für jedes Atom nach einem im Raume festen Punkt des Kristallgitters gerichtet sind, so ist es unmöglich, die potentielle Energie der Anziehungskraft bis in unendlich große Entfernung quasielastisch anzusetzen. Wenn wir uns in Fig. 37 die möglichen Ruhelagen $A_1, A_2, A_3 \dots$ einer „Gitterlinie“ hinzeichnen, dann geben die gestrichelten Linien die nach der quasielastischen Formel berechneten Energien an. In Wirklichkeit wird aber ein Teilchen, das von A_2 aus bis nach B_2 aus der Ruhelage gezogen ist, nicht mit der B' entsprechenden Kraft nach A_2 zurückgezogen, sondern mit der B_2'' entsprechen-

¹⁾ Siehe z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig, 4. Aufl., 1924, S. 169.

den Kraft nach A_1 hin. Die wahre Kurve der potentiellen Energie wird daher der ausgezogenen Kurve entsprechen. Deren Form ist nicht genau bekannt, aber auch (für so tiefe Temperatur, daß die Schwingungen nicht zu groß werden) unerheblich; denn für so große Ausschläge, wie sie den Punkten C entsprechen, ist $e^{-\frac{m}{2} \frac{4 \pi^2 \nu^2 x^2}{k T}}$ sehr klein, d. h. so große Ausschläge kommen so selten vor, daß sie nichts Merkbares beitragen und es gleichgültig ist, wenn wir hier im Häufigkeitsansatz einen Fehler machen, wenn unser Ansatz nur so beschaffen ist, daß diese großen Energiewerte selten sind.

Wir werden daher als Energieverlauf in der Nähe von A_1, A_2, A_3 usw. jeweils die durch diese Punkte gehende Kurve ansehen, für Punkte in der Nähe von C die Kurve, die zu dem nächstliegenden A gehört. Das kommt darauf hinaus, daß wir statt einer Kurve ACD deren N übereinander gelegte nehmen, d. h. den Ausdruck (255) noch mit N zu multiplizieren haben. Dabei machen wir folgende Fehler: 1. In der Nähe von z. B. A_2 rechnen wir zuviel, weil wir bei der Multiplikation mit N auch einen kleinen Häufigkeitsbeitrag von der durch A_1 gehenden Kurve erhalten, der dem Punkte D entspricht, und so von allen Punkten. Aber diese Beiträge sind zu vernachlässigen. 2. In der Nähe von C , etwa in B'_2 , rechnen wir zu viel, weil wir ähnlich die Beiträge von B'_2 usw. dazu rechnen, andererseits zu wenig, weil die Energiekurve wohl tiefer liegt; aber wie schon erwähnt, trägt die Umgebung von C überhaupt nichts bei. Die eben erwähnten Ungenauigkeiten sind also zulässig. (Dagegen wäre es falsch, wenn wir nur eine unserer gestrichelten Kurven, z. B. die durch A_2 gehende, beibehielten, denn diese gibt für die Stelle A_1 eine sehr geringe Häufigkeit, statt eine ebenso große wie für A_2).

Eine andere Änderung müssen wir aber noch vornehmen. Die einfache Multiplikation mit der Zahl N der Plätze wäre nur dann gestattet, wenn an einem Platze auch mehr als ein Molekül (oder gar keines) sitzen könnte, wenn also ein Molekül nach Belieben sich an irgend einen der Plätze begeben könnte, ohne Rücksicht darauf, ob schon ein anderes sich dort befindet. Das ist aber nicht möglich; wenn ein Molekül seinen Platz tauschen will, so muß mindestens ein anderes Molekül das gleichzeitig tun. Die Zahl der möglichen Anordnungen ist, wie wir wissen, bei N Plätzen $N! \sim \frac{N^N}{e^N}$ für alle N Moleküle, auf eines kommt also (bei Anwendung des Multiplikationssatzes der Wahrscheinlichkeiten) $\sqrt[N]{N!} = \frac{N}{e}$; der Nenner e trägt dem erwähnten Umstand Rechnung, daß man den durch den Platztausch eines Moleküls erzwungenen Platztausch eines anderen durch das erste verdrängten nicht nochmals zählen darf. Man erhält so für die freie Energie eines aus N Teilchen aufgebauten festen Körpers¹⁾:

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{1}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2\pi k T}}{2\pi\nu} \right)^3 \frac{N}{e} \cdot \frac{e}{N} = \frac{1}{[h]^3} \left(\frac{kT}{\nu} \right)^3. \quad (256)$$

¹⁾ Wir haben in § 12, Kap. II gerade die Division durch $\frac{N}{e}$ statt bloß durch N (die sachlich dasselbe leisten würde) gewählt, um diese Formel so schreiben zu können.

und findet so diese Größe unabhängig von der Zahl der Atome (die „aktive Masse“ reiner fester Körper ist konstant); man kann sagen, daß dies deshalb so ist, weil automatisch das Volumen proportional der Teilchenzahl wächst, die Raumdichte also von dieser unabhängig ist.

§ 5. Das Dampfdruckgleichgewicht ¹⁾. Im Gleichgewicht müssen die freien Energien eines Moleküls (oder Mols) in festem und gasförmigem Zustand einander gleich sein. Das ergibt bei einatomigen Körpern nach (256)

$$e^{-\frac{f_s}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}}{2\pi\nu} \right)^3,$$

wobei wir daran erinnern, daß der Faktor $\sqrt{2\pi m k T}^3$ vom Geschwindigkeitsraum herrührt und die spezifische Wärme $\frac{3}{2}R$ entsprechend $T^{3/2}$ ergibt,

während der Ausdruck $\left(\frac{\sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}}{2\pi\nu} \right)^3$ dem Volumen proportional ist, das die Schwingung des Atoms tatsächlich erfüllt. Die Amplitude wächst mit \sqrt{T} , entsprechend das Volumen mit $T^{3/2}$; das ergibt von seiten der potentiellen Energie einen weiteren Beitrag $\frac{3}{2}R$ zur spezifischen Wärme. Die Amplitude ist umgekehrt proportional der Festigkeit der Bindung (ν); im wirklichen Körper ist für die mittlere Amplitude das geometrische Mittel $\bar{\nu}$ aller möglichen Schwingungen einzusetzen.

Für das Gas gilt:

$$e^{-\frac{f_g}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_g}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \frac{v}{N_g} \quad (\text{vgl. S. 152, 154}) \quad \dots \quad (242)$$

und daher die Gleichgewichtsbedingung

$$e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}}{2\pi\nu} \right)^3 = e^{-\frac{\epsilon_g}{kT}} \sqrt{2\pi m k T}^3 \frac{v}{N_g} \quad \dots \quad (257)$$

Das ergibt nach Einführung der Konzentration $c = \frac{N_g}{v} \cdot \frac{1}{N_L}$ und der Sublimationswärme pro Mol beim absoluten Nullpunkt $L_g^0 = N_L(\epsilon_g - \epsilon_s)$

$$c = \frac{(2\pi\nu)^3}{N_L \sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}} e^{-\frac{L_g^0}{RT}} \quad \dots \quad (258)$$

Das ist die Dampfdruckkurve, die man durch Multiplikation mit RT in Drucke umrechnen kann. Die Diskussion erfolgt ähnlich wie beim Disso-

¹⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. 11, 657, 1903; O. Stern, Phys. Zeitschr. 14, 629, 1913; Zeitschr. f. El. 25, 66, 1919; H. Tetrode, Amst. Proc. 17, 1767, 1915; K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. 22, 186, 1921.

ziationsgleichgewicht; nur dividieren wir beide Seiten noch durch die Zahl der festen Atome N_f und finden

$$\frac{N_g}{N_f} = e^{-\frac{L_g^0}{RT}} \frac{v}{\left(\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu}\right)^3 N_f}.$$

Das heißt: Abgesehen von der e -Potenz verhalten sich die Zahlen der gasförmigen und festen Atome so wie die ihnen zur Verfügung stehenden Räume¹⁾.

Für das Gas ist der Raum willkürlich festzulegen, dagegen ist er für den festen Körper gegeben durch das Produkt des Raumes, den im Mittel die Schwingung eines einzelnen Atoms erfüllt — dieser wächst $\sim T^{3/2}$ und ist unter normalen Verhältnissen von der Größenordnung $\sim (3 \cdot 10^{-9})^3 \sim 3 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^3$ — und der Zahl N_f der festen Atome. Dieser letztere Umstand bewirkt es, daß die Größe des festen Körpers, d. h. N_f , überhaupt aus dem Gleichgewicht herausfällt; in einer früher besonders in der physikalischen Chemie üblichen Ausdrucksweise kann man sagen:

Die „aktive Masse“ fester Körper ist deshalb von ihrer Menge unabhängig, weil ihre räumliche Konzentration $\left(\text{d. h. } \frac{N_f}{N_f \left(\frac{1}{2\pi\nu} \sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}\right)^3}\right)$ konstant ist. Zu diesem Verhältnis der Räume tritt dann noch, den in der Sublimationswärme sich äußernden Molekularanziehungen nach der Barometerformel Rechnung tragend und den festen Zustand begünstigend, der Faktor $e^{-\frac{L_g^0}{RT}}$. Wäre er nicht vorhanden, so wäre die Konzentration in Mol pro Kubikzentimeter gegeben durch den Wert, den sie im festen Körper hat,

$$c = \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu}\right)^3 N_L},$$

d. h. mit den oben benutzten Zahlen

$$\frac{1}{3 \cdot 10^{-26} \cdot 6 \cdot 10^{23}} \sim 50.$$

Nur die Anziehungskräfte, d. h. die Arbeit, die man leisten muß, um ein Molekül aus dem festen in den Gaszustand zu bringen, machen durch den sehr kleinen Faktor $e^{-\frac{L_g^0}{RT}}$ das Gas im Gleichgewicht mit dem Kondenssatz so dünn; je kleiner der Einfluß des Faktors mit steigender Temperatur wird, desto dichter wird das Gas im Gleichgewicht.

Wir gehen wieder auf den Vergleich mit der erfahrungsgemäß annähernd gültigen Nernstschen Dampfdruckformel ein, die lautet (siehe erster Halband, Kap. IX, § 11)

$$\lg p = -\frac{L_g^0}{4,57 T} + 1,75 \lg T + 3,$$

¹⁾ Eigentlich wären die Phasenvolumina zu benutzen, die man durch Multiplikation mit $\sqrt{2\pi m k T}$ erhält, doch fällt dieser Faktor heraus, da er im Gas und im festen Körper in gleicher Weise auftritt.

wobei wir bei normaler Temperatur den mittleren, nicht stark temperaturabhängigen Summand 4,4 setzen können.

Messen wir die Konzentrationen statt in Mol/cm³ in solchen Einheiten, daß ein ideales Gas bei 0° C und 1 Atm. die Konzentration 1 hat ($V \sim 22\,500$ cm³), so wird die Dampfdruckgleichung

$$c' = \frac{22\,500}{N_L \left(\sqrt{\frac{2\pi k T}{m} \frac{1}{2\pi\nu}} \right)^3} e^{-\frac{L_g^0}{RT}} \sim \frac{22\,500}{\frac{1}{50}} e^{-\frac{L_g^0}{RT}} \sim 10^6 e^{-\frac{L_g^0}{RT}}.$$

Die Umrechnung in Atmosphären ergibt sich durch Multiplikation mit $\frac{T}{273}$ was die Größenordnung nicht ändert.

Wir erhalten so

$$\lg p = -\frac{L_g^0}{4,57 T} + 6 \text{ statt empirisch } 7,4.$$

Wir haben also die Tatsache, daß man empirisch mit einer für alle Gase annähernd gleichen Konstanten auskommt und auf die speziellen Eigenschaften des festen Körpers (ν) in allererster Näherung keine Rücksicht zu nehmen braucht, darauf zurückgeführt, daß unter normalen Umständen die mittleren Schwingungsvolumina aller Körper von derselben Größenordnung sind, wobei wir allerdings das Auftreten von Faktoren bis zur Größenordnung 10^2 zulassen müssen. Unter derselben Einschränkung tritt die gleiche Zahl hier auf wo ein Atom seine freie Bewegung als Gasatom durch Kondensation verliert, wie im Fall der Gasdissoziation (Kap. III, § 8), wo es diese Freiheit durch Bindung an eine kleinere Gruppe oder ein einzelnes anderes verliert, weil die ihm zur Verfügung stehenden Räume in beiden Fällen von derselben Größenordnung (der molekularen Dimensionen nämlich) sind. Das ist der innere Grund dafür, daß dieselbe Nernstsche Näherungsgleichung für Verdampfung und für Gasreaktionen brauchbar ist, ohne daß man nähere, dem Bau der Moleküle Rechnung tragende Konstanten berücksichtigen mußte.

Daß die Clausius-Clapeyronsche Gleichung erfüllt ist, zeigt man ähnlich wie bei der entsprechenden van 't Hoff'schen Reaktionsisochore (Kap. III, § 8). Aus (siehe erste Bandhälfte, Kap. IX, § 4)

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{L_g}{RT^2}$$

folgt nach Einsetzen von $L_g = L_g^0 + C_{pg}T - C_sT$ und Integration

$$\ln p = -\frac{L_g^0}{RT} + \frac{C_{pg} - C_s}{R} \ln T + \frac{j}{0,4343},$$

wo j die schon erwähnte „Chemische Konstante“ ist. Subtrahiert man auf beiden Seiten $\ln RT$, berücksichtigt $\frac{p}{RT} = c$, $C_{pg} - R = C_{vg}$ und antilogarithmiert, so erhält man als Resultat der thermodynamischen Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$c = e^{-\frac{L_g^0}{RT}} \frac{\frac{C_{vg}}{R}}{\frac{C_s}{R}} e^{\frac{j}{0,4343}}.$$

Man sieht volle Übereinstimmung mit unserer Formel und bestätigt, wie bei den Gasdissoziationen, daß der Einfluß der spezifischen Wärmen seine statistische Erklärung darin hat, daß das Phasenvolumen des Gases ($C_{v g} = \frac{3}{2} R$) langsamer mit der Temperatur wächst ($T^{3/2}$) als das Phasenvolumen ($\sim T^3$) des festen Körpers ($C_s = 3 R$).

Die konventionelle chemische Konstante j endlich mißt das Verhältnis der Absolutwerte der mittleren Räume.

Wenn man über einen festen Körper gar nichts wüßte, dann könnte man an Stelle des Ausdrucks $\left(\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m} \frac{1}{2 \pi \nu}} \right)^3 N_L$, der das wirklich von Schwingungen ausgefüllte Volumen gibt, als obere Grenze das gewöhnliche Molekularvolumen V_s einführen und würde so untere Werte für den Dampfdruck erhalten.

§ 6. Exkurs. Die Koexistenz zweier Phasen. Die Besprechung des Dampfdruckproblems eignet sich besonders gut dazu, die statistische Antwort auf die Frage deutlich zu machen, wieso überhaupt zwei verschiedene Phasen desselben Stoffes koexistieren können.

Da können wir sagen, daß bei Phasen gleicher Energie ein Gleichgewicht nur dann möglich ist, wenn auch die mittleren Dichten gleich sind. Im allgemeinen werden dann aber die beiden Phasen identisch sein (ein Ausnahmefall sind spiegelbildlich isomere Kristalle). Ist die Energie ungleich, so kann Gleichgewicht nur herrschen, wenn der größere Energieinhalt eines Moleküls der einen Phase kompensiert wird dadurch, daß dem Molekül dort mehr Platz zur Verfügung steht. Das Molekül hat z. B. im Dampfzustand einen um die Verdampfungswärme größeren Energieinhalt als im festen. Das wird dadurch kompensiert, daß es im Dampf einen viel größeren Raum zur Verfügung hat als im festen Stoffe. Je größer der Einfluß der Energiedifferenz, d. h. je niedriger die Temperatur, desto größer muß der Volumenunterschied sein. Sinkt also die Temperatur, steigt die Bedeutung des Energieunterschiedes, so muß sich das Volumen pro Molekül vergrößern, die Dichte verkleinern, um das Gleichgewicht aufrechtzuerhalten. Darauf, daß das Gas seine Dichte in weiten Grenzen zur Kompensation variieren kann, beruht es, daß es keinen Verdampfungspunkt, sondern eine Verdampfungskurve gibt.

Die bisherige Formulierung war sozusagen vom Standpunkt der freien Energie aus gemacht. Ihr beim Gas durch den erhöhten Energieinhalt vergrößerter Wert kann nur dadurch auf den für das Gleichgewicht nötigen niedrigen Wert des festen Körpers gebracht werden, daß man das Volumen entsprechend groß macht.

Man kann die Sache aber natürlich auch anders, vom Standpunkt der Barometerformel nämlich, aussprechen und sagen, daß sich an den Orten niedriger Energie im gleichen Volumen mehr Moleküle ansammeln, und daß dieser Unterschied sich desto mehr verwischt, die Dichte desto gleichmäßiger wird, je höher die Temperatur ist.

§ 7. **Umwandlungspunkte polymorpher Formen.** Um das im letzten Paragraphen allgemein geschilderte Verhalten deutlicher zu machen, schließen wir die statistische Besprechung der Umwandlung polymorpher Formen oder allotroper Modifikationen an, wie sie etwa graues und weißes Zinn, rhombischer und monokliner Schwefel oder die zwei Formen von Ammoniumchlorid darstellen. Hier gibt es bekanntlich praktisch Umwandlungspunkte¹⁾, so daß die eine Form bei Temperaturen unter dem Umwandlungspunkt, die andere bei solchen darüber stabil ist. Der Umwandlungspunkt T_0 selber, das Gleichgewicht, ist wieder durch die Gleichheit der freien Energien gegeben²⁾

$$\left. \begin{aligned} e^{-\frac{f_1}{kT}} &= \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}}{2\pi\nu_1} \right)^3 \\ e^{-\frac{f_2}{kT}} &= \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}}{2\pi\nu_2} \right)^3 \end{aligned} \right\} \dots \dots (256')$$

Nun ergibt die Betrachtung folgendes: Bei hohen Temperaturen, d. h. bei solchen, bei denen die Umwandlungswärme $Q = N_L(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ klein ist gegen RT , und bei denen daher die Unterschiede der beiden e -Potenzen relativ keine Rolle spielen, ist diejenige Phase allein stabil, in der dem Atom das größere Volumen zur Verfügung hat, d. h. wo die Amplituden größer, die Bindung schwächer, ν kleiner ist. (Unter der Voraussetzung quasielastischer Kräfte hat diejenige Form, die bei einer Temperatur das größere Schwingungsvolumen hat, es auch bei allen anderen Temperaturen, denn das Verhältnis der beiden Schwingungsvolumina ist temperaturunabhängig gleich $\frac{\nu_1^3}{\nu_2^3}$.) Ist nun diese

Form diejenige, die auch gleichzeitig die kleinere Energie hat, dann bleibt sie bei allen Temperaturen allein stabil, die andere kann nur als „metastabile“ Übergangsform auftreten. Meist wird aber diese Form die größere Energie haben, denn den schwächeren Kräften (kleinem ν) werden im allgemeinen auch kleinere Energieabgaben bei dem Aufbau der Form z. B. aus dem Gas entsprechen. Dann wird der kleinere Energieinhalt mit sinkender Temperatur immer mehr die andere Form begünstigen, die bei der hohen Temperatur, d. h. an und für sich, durch ihr kleines Volumen benachteiligt ist. Mit sinkender Temperatur wird nun ein Moment kommen, wo die beiden Einflüsse — größeres Volumen der einen, kleinere Energie der anderen Form — sich gerade die Wage halten, das ist der Umwandlungspunkt, bei noch tieferer Temperatur überwiegt der Energieeinfluß, die andere Form wird stabil.

Will man dies thermodynamisch ausdrücken, dann wird man so formulieren: Die freie Energie läßt sich bis auf Summanden, die beiden Formen gemeinsam sind, in der Form schreiben ($\tilde{\nu}$ Schwingungsvolumen)

$$f = \varepsilon - k T \ln \tilde{\nu}.$$

¹⁾ In Wirklichkeit handelt es sich um sehr steile Kurven, siehe Anm. 1, S. 228.

²⁾ Bei aus mehreren Ionen aufgebauten Salzen findet die Umwandlung natürlich für beide gleichzeitig statt, man rechnet mit einer mittleren freien Energie, in der die „relative Masse“ \bar{m} und die mittlere Schwingungszahl $\tilde{\nu}$ auftreten.

Bei hoher Temperatur (T groß) ist die freie Energie hauptsächlich durch \tilde{v} bedingt, die Form mit dem größeren Schwingungsvolumen hat ohne Rücksicht auf ε die kleinere freie Energie und ist daher stabil. Bei tiefer Temperatur dagegen ist die freie Energie nur durch die Gesamtenergie ε beherrscht.

Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Fall des Gleichgewichts mit einem Gas (der Dampfdruckkurve) besteht darin, daß hier die eine Phase den bei fallender Temperatur wachsenden Einfluß der Energie und die damit ansteigende Begünstigung der anderen Phase nicht dadurch kompensieren kann, daß sie ihr Volumen vergrößert (ihre Dichte verkleinert). Darum gibt es hier nur einen Umwandlungspunkt¹⁾; wir können z. B. die Gleichgewichtsbedingung so schreiben:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \tilde{v}_1}{e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \tilde{v}_2}.$$

Wären die Phasen 1 und 2 Gase in den Gefäßen \tilde{v}_1 und \tilde{v}_2 , so könnte sich bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht einstellen dadurch, daß sich die Molekülzahl einstellt. Hier muß aber in jedem Schwingungsvolumen \tilde{v}_1 , \tilde{v}_2 ein Molekül sitzen, $N_1 = N_2 = 1$, und damit ist die Gleichung, wenn überhaupt, so nur bei einer Temperatur erfüllbar. Man kann es auch so ausdrücken, daß man sagt: Wenn die Phase 1 versuchen würde, wie ein Gas bei fallender Temperatur ihre Dichte durch abnehmende Molekülzahl N_1 zu verkleinern, gelänge ihr das nicht, weil sich das Volumen $\tilde{v}_1 N_1$ proportional verkleinert, bis die Phase ganz verschwunden ist.

Daß die statistisch gefundene Gleichgewichtsbedingung mit der thermodynamischen übereinstimmt, ist leicht zu zeigen.

§ 8. Schmelzen. Nach denselben Prinzipien wäre die Frage des Gleichgewichtes zwischen fester und flüssiger Phase, das Schmelzproblem, zu behandeln. Aber wie wir im folgenden Kapitel hören werden, ist über den Raum, der in Flüssigkeiten den Molekülen zur Verfügung steht, nichts bekannt; wir können nur in Analogie zu den im vorigen Paragraphen behandelten Verhältnissen schließen, daß das für den Molekülmittelpunkt im flüssigen Zustand verfügbare Volumen größer sein muß als bei gleicher Temperatur im festen, weil auch die Energie größer ist und sonst kein Gleichgewicht möglich wäre.

Ganz anders hat Lindemann²⁾ die Frage angegriffen; er betrachtet nämlich die bei steigender Temperatur steigende Atomschwingungsamplitude (von der Wärmeausdehnung des Körpers als ganzen kann man daneben absehen) und nimmt an, daß Schmelzen eintritt, sobald Nachbarn beim Schwingen zusammenstoßen. Beträgt der Gitterabstand r_g , der Radius be-

¹⁾ Man kann allerdings durch Druckerhöhung ebenfalls eine Temperaturverschiebung des Umwandlungspunktes erreichen, und zwar dadurch, daß man ε bzw. $i = \varepsilon + \frac{pV}{N_L}$ beeinflusst.

²⁾ F. A. Lindemann, Phys. Zeitschr. **11**, 609, 1910.

nachbarter Teilchen (die verschieden sein können wie Na^+ und Cl^- in NaCl) r_1 und r_2 , so ist der Abstand der Atomoberflächen in der Ruhelage

$$r_g - (r_1 + r_2).$$

Sobald die Maximalamplitude x_{\max} die Hälfte dieses Wertes erreicht, stoßen in der Mitte die beiden gegeneinander schwingenden Teilchen zusammen. Nun ist die Maximalamplitude gegeben durch

$$\frac{m}{2} 4 \pi^2 \nu^2 x_{\max}^2 = k T.$$

Es soll also Schmelzen eintreten, wenn gilt

$$\begin{aligned} k T_s &= \frac{m}{2} 4 \pi^2 \nu^2 \left[\frac{r_g - (r_1 + r_2)}{2} \right]^2 = \frac{m}{8} 4 \pi^2 \nu^2 r_g^2 \left(1 - \frac{r_1 + r_2}{r_g} \right)^2, \\ T_s &= \frac{M}{8 R} \cdot (2 \pi \nu)^2 r_g^2 \left(1 - \frac{r_1 + r_2}{r_g} \right)^2 \left. \vphantom{\frac{m}{2}} \right\} \dots \dots (259) \\ &= \frac{M}{8 R} (2 \pi \nu)^2 \left(\frac{V}{N_L} \right)^{2/3} \alpha^{2/3} \left(1 - \frac{r_1 + r_2}{r_g} \right)^2 \left. \vphantom{\frac{m}{2}} \right\} \end{aligned}$$

wo α von der Gitterstruktur abhängt und z. B. beim NaCl -Typus $1/2$ ist, da dort $2 N_L r_g^3$ gleich dem Molekularvolumen V ist. Man erhält gute Übereinstimmung, wenn man z. B. für die Alkalihalogenide ($\alpha = 1/2$)

$$\frac{r_1 + r_2}{r_g} = 0,897$$

setzt, für viele Metalle (kubisch flächenzentriert)

$$0,85 \quad (\alpha = \sqrt{2}).$$

Hier ist von der Vorstellung starrer Kugeln Gebrauch gemacht, die nicht zutrifft, so daß nicht klar ist, was ein Zusammenprallen der Atome bedeutet.

Ratnowsky¹⁾ hat die Formel (256') für die freie Energie auch auf die Schmelze übertragen, nur mit anderem ν ; dann folgt für das Gleichgewicht dieselbe Bedingung wie in § 7. Er schließt, daß das Verhältnis $\frac{\nu_l}{\nu_s}$ bei Metallen nahe konstant 1,31 ist, bei zweiatomigen Salzen 1,67 (AgBr weicht ab).

Schrödinger²⁾ hat angedeutet, daß das Schmelzen in einem ähnlichen Vorgang des Umklappens elektrischer Dipole bestehen könnte, wie das Auftreten des Curieschen Punktes³⁾, der den ferro- vom paramagnetischen Zustand trennt, im Umklappen magnetischer Dipole begründet ist und es scheint berechtigt, in dieser Auffassung den Kern des Vorganges zu erblicken.

§ 9. Verdampfungsgeschwindigkeit⁴⁾. Wir haben im vorhergehenden statistisch ausgerechnet, unter welchen Bedingungen Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seinem Dampf herrscht. Wir wollen nun danach

¹⁾ S. Ratnowsky, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 1033, 1914.

²⁾ E. Schrödinger, Wien. Ber. 121, 1937, 1912.

³⁾ P. Weiss, Journ. d. Phys. (IV) 4, 469, 829, 1905; P. Weiss und J. Kunz, ebenda S. 847; Müller-Pouillet, 4. Aufl., IV., S. 747.

⁴⁾ Die Grundgedanken finden sich schon bei R. Clausius, Pogg. Ann. 100, 361, 1857.

fragen, wie dieses Gleichgewicht denn zustande kommt und was geschieht, wenn kein Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Grundlage bei der Behandlung solcher Erscheinungen ist immer der Gedanke, daß ein solches Gleichgewicht kein statisches, sondern ein dynamisches ist; es verdampfen dauernd Moleküle, andere kondensieren sich; sind die beiden an Zahl gleich, dann herrscht Gleichgewicht, d. h. es ändert sich nichts. Dabei ist aber die Zahl der pro Zeiteinheit verdampfenden Moleküle nur vom Zustand des festen Körpers abhängig, unabhängig davon, ob über diesem festen Körper sein eigener Dampf in einer Dichte vorhanden ist, daß gerade Gleichgewicht herrscht; umgekehrt ist die Zahl der sich pro Zeiteinheit kondensierenden Moleküle (im wesentlichen) nur von dem Zustand (der Dichte) des Dampfes abhängig, unabhängig davon, wieviel Körpermoleküle gerade pro Zeiteinheit verdampfen. Der Einzelvorgang, das Verdampfen oder Kondensieren eines Moleküls, weiß nichts vom Gleichgewicht (siehe S. 197).

Denken wir uns etwa ein Stück irgend eines Stoffes, z. B. von Jod, in ein evakuiertes Gefäß gebracht und sorgen wir dafür, daß seine Temperatur konstant bleibt. Dann beginnt sofort das Jod zu verdampfen, das heißt, eine bestimmte, nur von der Temperatur abhängige Zahl N' von Molekülen verläßt pro Zeit- und Flächeneinheit die Oberfläche. Anfangs kondensieren sich keine Moleküle, denn es ist ja anfangs kein Dampf da. Die wegdamppfenden Jodmoleküle sammeln sich aber natürlich in dem leeren Gefäß, d. h. es bildet sich Dampf steigender Dichte; von diesem Dampf treffen einige herumfliegende Moleküle das feste Jod und kondensieren sich dort. Ihre Zahl pro Zeit- und Flächeneinheit, N'' , ist proportional der Dampfdichte, und zwar (vgl. später)

$$N'' = N_L \sqrt{\frac{R T}{2 \pi M}} c \dots \dots \dots (260)$$

Sie ist also anfangs, wie erwähnt, verschwindend klein, steigt aber, solange die Dichte steigt. Die Dichte steigt so lange, als die Zahl der verdampfenden Moleküle N' größer ist als die Zahl der sich kondensierenden N'' . Mit steigender Dichte und damit wachsendem N'' wird diese Differenz immer kleiner; sobald die Dichte so groß geworden ist, daß die Zahl der sich kondensierenden Moleküle gleich der verdampfenden ist, ist der stationäre Zustand erreicht; diese Dichte ist also

$$c = \frac{N'}{\sqrt{\frac{R T}{2 \pi M}}}$$

der entsprechende Druck, der Dampfdruck des festen Stoffes,

$$p = \frac{N'}{N_L} \sqrt{2 \pi M R T} \dots \dots \dots (261)$$

Bringt man umgekehrt ein Stück Jod in ein Gefäß mit übersättigtem Dampf, so werden genau ebensoviel Moleküle wie im früheren Falle, nämlich N' , pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfen, aber die Zahl der sich

kondensierenden ist entsprechend der höheren Dampfdichte größer als im Gleichgewicht, so daß sich mehr kondensieren als in der gleichen Zeit verdampfen. Die Dampfdichte nimmt also ab, ihr proportional nimmt aber auch die Anzahl der sich pro Zeit- und Flächeneinheit kondensierenden Moleküle ab, bis sie auf die Zahl der verdampfenden herabgesunken ist und damit den Gleichgewichtswert erreicht hat. Dieser ist also nicht durch eine „innere“ Änderung der Eigenschaften der Moleküle des Dampfes gekennzeichnet; wenn man übersättigten Dampf langsam isotherm sich ausdehnen läßt, bis er eine kleinere Dichte hat als der Sättigung entspricht, so ist der Sättigungspunkt in keiner Weise an den Eigenschaften des Dampfes an sich erkennbar¹⁾.

Wenn wir nun²⁾ die Zahl der pro Zeiteinheit von der Oberflächeneinheit wegfliegenden Moleküle berechnen wollen, so müssen wir berücksichtigen, daß nur diejenigen Moleküle den festen Körper verlassen können, deren kinetische Energie hinreicht, um die Anziehungskräfte der anderen zu überwinden, also größer ist als $\frac{L_g^0}{N_L}$. Es sind also gerade die schnellsten Moleküle, die wegverdampfen; dementsprechend nimmt die mittlere Energie des Körpers ab, d. h. die durchschnittliche kinetische Energie der zurückbleibenden Moleküle ist kleiner, als sie vor dem Wegfliegen der anderen war, der Körper kühlt sich infolge der Verdampfung ab, und wenn man die Temperatur konstant halten will, muß man Wärme zuführen und so es den Molekülen ermöglichen, daß der gleiche Bruchteil von ihnen wieder die hohen Geschwindigkeiten bekommt, die die in den Dampf übergegangenen hatten.

Legen wir die x -Achse senkrecht zur Oberfläche, so ist der Bruchteil der Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponente in dieser Richtung zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegt,

$$\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m}{2kT}\xi^2} d\xi.$$

Wenn die Zahl der Moleküle in 1 cm^3 $\frac{N_L}{V_s}$ ist, ist also die Dichte der betreffenden Moleküle

$$\frac{N_L}{V_s} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m}{2kT}\xi^2} d\xi$$

und die Zahl derer, die pro Sekunde auf 1 cm^2 der Oberfläche auftreffen,

$$\xi \cdot \frac{N_L}{V_s} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m}{2kT}\xi^2} d\xi \dots \dots \dots (262)$$

Von diesen können diejenigen verdampfen, deren kinetische Energie $\frac{m}{2}\xi^2$ größer als $\frac{L_g^0}{N_L}$ ist.

¹⁾ Man hat also nicht „gasogene“ und „liquidogene“, ihrer inneren Natur nach verschiedene Moleküle zu unterscheiden.
²⁾ Siehe R. Becker, Zeitschr. f. Phys. 28, 256, 1924.

Es würden danach in der Sekunde von 1 cm² Oberfläche verdampfen

$$\frac{N_L}{V_s} \int_{\sqrt{\frac{2L_g^0}{M}}}^{\infty} \xi \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} d\xi = \frac{N_L}{V_s} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{L_g^0}{RT}} \dots \quad (263)$$

Dabei ist aber noch nicht berücksichtigt, daß die Moleküle in dem gegebenen Moment nicht in ihrer Gleichgewichtslage sind, sondern um dieselbe schwingen. Daher haben sie schon potentielle Energie und die kinetische Energie, die sie besitzen, braucht nicht mehr die ganzen Anziehungskräfte zu überwinden (das ganze $\frac{L_g^0}{N_L}$ zu leisten), sondern nur mehr den noch übrigen Teil. Wir wollen der Bequemlichkeit halber isotrope Schwingungen annehmen, dann hat ein Molekül, das von seiner Ruhelage gerade den Abstand

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

hat, eine potentielle Energie

$$\frac{m}{2} 4\pi^2 \nu^2 (x^2 + y^2 + z^2) \quad \text{vgl. J. 229 S. 189}$$

und hat nur mehr die Arbeit

$$\frac{L_g^0}{N_L} - \frac{m}{2} 4\pi^2 \nu^2 (x^2 + y^2 + z^2)$$

zu leisten, um frei zu werden. Der Bruchteil der Moleküle, deren Abstand von ihrer Ruhelage innerhalb der Grenzen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegt, ist

$$\left(2\pi\nu \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \right)^3 e^{-\frac{m}{2} \frac{4\pi^2 \nu^2 (x^2 + y^2 + z^2)}{kT}} dx dy dz.$$

Von dieser Gruppe verdampfen also nach (263) pro Sekunde durch 1 cm²

$$\begin{aligned} & \left(2\pi\nu \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \right)^3 e^{-\frac{m}{2} \frac{4\pi^2 \nu^2 (x^2 + y^2 + z^2)}{kT}} \\ & \cdot dx dy dz \frac{N_L}{V_s} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{L_g^0}{N_L} - \frac{m}{2} 4\pi^2 \nu^2 (x^2 + y^2 + z^2) \right]} \\ & = \left(2\pi\nu \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \right)^3 \frac{N_L}{V_s} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{L_g^0}{RT}} dx dy dz. \end{aligned}$$

Integriert man über alle Gruppen, so hat man das Integral über $dx dy dz$ über den einem Molekül zur Verfügung stehenden Raum $\frac{V_s}{N_L}$ zu erstrecken (der Grund, der es uns bisher ermöglichte, in solchen Fällen bis ins Unendliche zu integrieren, ist hier nicht vorhanden, weil der Faktor

$$e^{-\frac{m}{2} \frac{4\pi^2 \nu^2 (x^2 + y^2 + z^2)}{kT}}$$

herausgefallen ist, siehe S. 131), und es ergibt sich für die Zahl der pro Sekunde von 1 cm² Oberfläche verdampfenden Atome

$$N' = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(v \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \right)^3 e^{-\frac{L_g^0}{RT}} \dots \dots \dots (264)$$

Hierin ist

$$\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

die mittlere einseitige Molekulargeschwindigkeit bei der Temperatur T .

Die Zahl der Gasmoleküle, die, von irgend einer Seite kommend, 1 cm² der Oberfläche pro Sekunde treffen, ist

$$N'' = c N_L \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^\infty \xi e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} d\xi = N_L c \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \dots \dots \dots (260')$$

Im Gleichgewicht muß $N' = N''$ sein, also c der Bedingung genügen

$$N_L c \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(v \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \right)^3 e^{-\frac{L_g^0}{RT}}.$$

Hieraus folgt für c die statistisch unter (258) abgeleitete Formel, eine Bestätigung dafür, daß wir den Verdampfungsmechanismus jetzt richtig getroffen haben. Dabei haben wir angesetzt, daß jedes Molekül, das die Oberfläche trifft, auch kondensiert wird ¹⁾, [ebenso daß jedes Molekül des festen Körpers, das von innen auf die Oberfläche trifft und die genügende Energie hat, auch verdampft. Da der Ausdruck für c stets richtig bleiben muß, sehen wir folgendes ²⁾: Wenn nur ein Bruchteil α der auftreffenden Moleküle festfriert, kann auch nur ein Bruchteil α der verdampfungs-fähigen Moleküle verdampfen. Das ist z. B. der Fall ³⁾, wenn der Bruchteil α der Oberfläche verunreinigt ist, etwa durch Fett.

Langmuir ⁴⁾ begründet die Behauptung, daß jedes auftreffende Molekül festgehalten wird, durch Erweiterung der Baulschen Überlegungen (§ 20, Kap. I) folgendermaßen: Die von außen ankommenden Moleküle werden in unmittelbarer Nähe der Oberfläche durch Anziehungskräfte, die von der ganzen Umgebung der Stelle herrühren, auf die sie zufahren, stark beschleunigt, so daß

¹⁾ Hierbei wird jedesmal die Menge $\frac{L_g^0}{N_L}$ an potentieller Energie in kinetische verwandelt, die kondensierten Moleküle treten mit sehr großer Geschwindigkeit in den Körper ein, sie entwickeln in ihm die Kondensationswärme, die sich aber sehr schnell auf die anderen Moleküle verteilt und bei überwiegender Kondensation zur Konstanthaltung der Temperatur abgeleitet werden muß. Im Gleichgewicht liefern die sich kondensierenden Moleküle gerade das an Geschwindigkeiten, was mit den verdampfenden weggeht, gerade so wie in der Barometerformel (§ 10, Kap. I).

²⁾ Wenn, wie es scheint, der Ausdruck für c in manchen Fällen zu verdoppeln ist (S. 190, 200), so heißt dies, daß nur die Hälfte der auftreffenden Moleküle sich kondensiert (je nach der Orientierung), während die Zahl der verdampfenden gleich (264) bleibt.

³⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. 47, 697, 1915; K. Bennewitz, ebenda 59, 193, 1919; R. Marcelin, Compt. rend. 158, 1674, 1914.

⁴⁾ I. Langmuir, Phys. Rev. (II) 8, 149, 1916.

sie kinetische Energien wesentlich über $\frac{3}{2}kT$ bekommen. Beim Aufprall aber treffen sie im wesentlichen auf ein Molekül des festen Körpers, übertragen daher im allgemeinen an dieses Energie, die dann durch elastische Wellen als Wärme abgeleitet wird, und haben nun nicht mehr genügend kinetische Energie, um gegen die Anziehungskräfte wieder fortfliegen zu können. Er gibt auch Näherungsformeln für den reflektierten Bruchteil an.

Experimentell hat besonders Knudsen ¹⁾ die Geschwindigkeit der Verdampfung reiner Quecksilberoberflächen bestimmt und mit Formel (261) in Übereinstimmung befunden, nachdem schon Hertz ²⁾ geschlossen hatte, daß der Bruchteil der verdampfenden Moleküle jedenfalls nicht sehr klein sei. Die Methode beruht darauf, daß, wie später besprochen wird, Quecksilberdampfmoleküle an einer mit flüssiger Luft gekühlten Wand sämtlich festfrieren. Man bringt darum gegenüber dem Quecksilber, z. B. von 0° C, dessen Verdampfung man untersuchen will, im höchsten Vakuum eine auf -150° C gekühlte Glasfläche an, und zwar in einer Entfernung, die kleiner ist als die freie Weglänge des Dampfes bei dem betreffenden Druck. Dann fliegen alle Dampfmoleküle, die die Quecksilberoberfläche verlassen, ohne Zusammenstoß geradlinig an die gekühlte Glasfläche und frieren dort fest. Die Versuchsanordnung besteht im folgenden [wir geben die Form von Brönsted und Hevesy] ³⁾: Man nimmt eine doppelwandige Flasche nach Art eines Dewargefäßes, deren Wandungen einen Abstand von etwa 1 cm haben, füllt in den Zwischenraum Quecksilber so hoch ein, daß der Boden bedeckt ist; solange Luft von merklichem Druck im Zwischenraum ist, geht keine in kurzer Zeit merkbare Quecksilbermenge über. Nun füllt man flüssige Luft in das Gefäß, so daß dessen Innenwandung stark gekühlt wird, evakuiert aufs Äußerste, bringt die Außenwandung und damit den Quecksilbervorrat durch ein Heizbad auf die gewünschte Temperatur und läßt den Versuch eine Zeitlang gehen. Will man aufhören, so läßt man zunächst den Rest des Quecksilbervorrates ausfließen, läßt nun durch Entfernung der flüssigen Luft das verdampfte und an der Kühlfläche kondensierte Quecksilber auftauen, gießt es heraus und wägt es. Volmer und Estermann ⁴⁾ arbeiten im Prinzip nach der gleichen Methode, machen aber die Messung entweder dadurch, daß sie das Kleinerwerden eines Quecksilbertröpfchens an der Wand mit dem Mikroskop messen oder dadurch, daß sie die Dicke der kondensierten Quecksilberschicht mit Hilfe ihres elektrischen Widerstandes bestimmen, was den Vorteil hat, daß man das Gefäß nicht öffnen muß und daher keine Verunreinigung zu befürchten hat. Sie bestätigen die Resultate Knudsens für flüssiges Quecksilber, finden aber für festes nur 90 Proz. der erwarteten Menge.

In anderen Versuchen wird der Reflexionskoeffizient nicht aus der verdampfenden Menge, sondern aus der festgehaltenen erschlossen. Langmuir

¹⁾ Siehe Anm. 3, S. 233. Hier handelt es sich um flüssige Oberflächen.

²⁾ H. Hertz, Wied. Ann. **17**, 177, 1882.

³⁾ J. N. Brönsted und G. v. Hevesy, Nature **107**, 619, 1921; Zeitschr. f. phys. Chem. **99**, 189, 1921. Auch hier ist der flüssige Zustand der verdampfenden Substanz nötig, da sonst in der Oberfläche Entmischung eintritt.

⁴⁾ M. Volmer und J. Estermann, Zeitschr. f. Phys. **7**, 1, 1921.

(l. c.) weist auf ältere Erfahrungen der Glühlampentechnik und auf eigene Versuche hin, nach denen in dem Beschlag, den der im Vakuum verdampfende Glühlampenfaden an der Glaswand bildet, durch Hindernisse scharfe Schattenbilder erzeugt werden. Das wäre unmöglich, wenn die auf den schon vorhandenen Belag auftreffenden Moleküle wieder reflektiert würden und so auch an vor direktem Auftreffen geschützte Stellen kämen. Dasselbe haben Knudsen und Wood ¹⁾ für Hg an Glasflächen gezeigt, die auf -140° abgekühlt waren, während oberhalb -130° fast alles reflektiert schien. Für andere Dämpfe als Hg liegt diese kritische Temperatur desto höher, je höher ihr Siedepunkt ist ($\text{NH}_4\text{Cl} < -183^{\circ}$, Zn, Cd, Mg zwischen -183 und -78° , Cu zwischen 350 und 575° , Ag über 575°). Nach Weyssenhoff ²⁾ ist oberhalb derselben die Reflexion der Hg-Moleküle an Goldflächen größer als an Eisenflächen. Langmuir ist in bezug auf die letztgeschilderten Erscheinungen der Ansicht, daß es sich stets um Kondensation mit nachheriger Wiederverdampfung handelt, die nur bei scheinbarer „Reflexion“ nach sehr kurzer Zeit erfolgt (§ 6, Kap. VI).

Für diese letztere Meinung spricht ³⁾, daß in einem „dichten“ Atomstrahl die Kondensation viel leichter (z. B. bei höherer Temperatur der Auffangfläche) erfolgt als in einem Strahl, in welchem pro Zeiteinheit weniger Atome auf die Fläche fallen. Man kann das so erklären ⁴⁾, daß bei einem „dünnen“ Atomstrahl die auftreffenden Atome weit voneinander entfernt bleiben, nur durch die schwachen Kräfte von seiten der Unterlage (z. B. Glas) festgehalten werden und daher bald wieder verdampfen. Beim dichten Strahl dagegen ist die Aussicht größer, daß zwei anhaftende Atome nebeneinander zu liegen kommen und durch die starken Kräfte, die zwischen ihnen wirken, festgehalten werden.

Volmer und Estermann ⁵⁾ haben das Wachsen von Quecksilberkristallen (so tiefer Temperatur, daß nichts wieder verdampft) in sehr verdünntem Quecksilberdampf untersucht. Dabei ergibt sich, daß außerordentlich dünne Blättchen mit ihrer Kante nach vorn von der Unterlage wegwachsen; es ist also die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Basisfläche der Blättchen viel kleiner (1:104) als in der Richtung einer Vergrößerung dieser Fläche. Da aber die Gesamtmassenzunahme annähernd so ist, wie es der Zahl der auf die ganze Oberfläche der Blättchen nach (260) auftreffenden Moleküle entspricht, und auf die verhältnismäßig kleinen Schmalflächen nur ein geringer Bruchteil der Moleküle trifft, der lange nicht hinreicht, um das schnelle Wachstum in dieser Richtung zu erklären, so nimmt Volmer an, daß die auf die großen

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. **50**, 472, 1916; R. W. Wood, Phil. Mag. (IV) **30**, 300, 1915; **32**, 364, 1916. Knudsen fand an festem Quecksilber von -63°C die von Volmer gefundene Reflexion auch angedeutet.

²⁾ J. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. **58**, 505, 1919.

³⁾ W. Gerlach in „Bericht über die Ergebnisse der exakten Naturw. III“, Berlin 1924, S. 182; J. Chariton u. N. Semenoff, Zeitschr. f. Phys. **25**, 287, 1924.

⁴⁾ I. Langmuir, l. c., Rechnungen bei J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **26**, 117, 1924.

⁵⁾ M. Volmer und J. Estermann, Zeitschr. f. Phys. **7**, 13, 1921; M. Volmer, Zeitschr. f. Phys. **9**, 193, 1922.

Basisflächen treffenden Moleküle an diesen nicht ganz festfrieren, sondern nur locker „adsorbiert“ werden und dann bis zur Schmalfläche vorgleiten¹⁾, um erst dort festzufrieren.

Die durch Formel (261) gegebene Verdampfungsgeschwindigkeit findet man nur dann durch Messung der verdampften Menge, wenn jedes Molekül, das die Oberfläche verläßt, auch nicht mehr zu ihr zurückkehrt. Das ist der Fall im äußersten Vakuum, wo die Moleküle ohne Zusammenstoß weiterfliegen, bis sie anderswo abgefangen werden, und ist zweitens der Fall, wenn man durch einen neutralen Gasstrom alle Dampfmoleküle sofort wegnimmt²⁾.

Bei der gewöhnlichen „Verdunstung“ oder Verdampfung aber stoßen viele der wegfliegenden Moleküle mit anderen zusammen und werden wieder in die Oberfläche zurückgeworfen und das, was man als Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit mißt, wird von der Diffusion durch die über der Oberfläche befindliche Gasschicht³⁾ oder vom Abströmen bestimmt⁴⁾.

Wählt man aber die geeigneten Bedingungen, dann gestattet die Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit (ins Vakuum) die Bestimmung der Dampfdrucke von solchen Stoffen (Metallen), bei denen sich sonst Schwierigkeiten ergeben. So hat Langmuir⁵⁾ den Dampfdruck des Wolframs zwischen 2440° und 3600° abs. bestimmt, indem er die Gewichtsabnahme von Fäden in Glühlampen, sei es direkt, sei es aus der Widerstandszunahme, maß, und hat das gleiche Verfahren für Molybdän und Platin benutzt. Allerdings sind gegen dieses Verfahren Einwände erhoben worden⁶⁾.

Die Methode hat in allerletzter Zeit großes Interesse dadurch gewonnen, daß sie gestattet, „Isotope“ zu trennen. Viele Elemente bestehen aus Gemengen von Atomsorten, die verschiedenes Atomgewicht, aber sonst praktisch die gleichen Eigenschaften haben⁷⁾; so sind vor allem die Kräfte, die sie aufeinander ausüben, praktisch gleich, d. h. sie haben gleiche Verdampfungswärme; auch ist die in der Dampfdruckformel vorkommende Größe $m\nu^2$ für sie gleich, denn diese ist das Maß für die rücktreibende Kraft (die ν sind also verschieden, da die Massen verschieden sind). Dem-

¹⁾ Siehe auch J. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 403, 1923.

²⁾ H. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektr. **19**, 482, 1913.

³⁾ J. Stefan, Wien. Ber. **68**, 385, 1873; **98**, 1418, 1889.

⁴⁾ Es sei hervorgehoben, daß zwischen Sieden und Verdampfen kein prinzipieller Unterschied besteht. Die mit „Sieden“ bezeichnete schnelle Dampfentwicklung tritt dann auf, wenn der Dampfdruck so groß geworden ist, daß sich die Dampfmoleküle nicht mehr durch das überstehende Gas durchzuwinden brauchen, sondern es einfach wegschieben können (indirekt durch die Blasenbildung in der Flüssigkeit). Darum ist es auch unberechtigt zu sagen, Verdampfen trete ein, wenn die kinetische Energie zur Überwindung von bestimmten Kräften hinreiche, sobald man diesen Satz auf das ganze Kondensat bezieht. Er ist richtig für jedes Molekül: Moleküle mit dieser kinetischen Energie gibt es aber bei allen Temperaturen, nur steigt ihre Zahl mit T . Andererseits gibt es (wenn wir vom festen Zustand sprechen, also von „kritischen“ Erscheinungen absehen) keine endliche Temperatur, wo alle Moleküle diese Energie haben und daher kein Gleichgewicht bestünde, sondern explosionsartige Sublimation erfolgte. Der Siedepunkt ist also kein durch den inneren Zustand der Substanz ausgezeichneter Punkt.

⁵⁾ I. Langmuir, Phys. Zeitschr. **14**, 1273, 1913; I. Langmuir und C. M. J. Mackay, Phys. Rev. **4**, 377, 1914.

⁶⁾ K. Fajans, Zeitschr. f. Elektr. **31**, 63, 1925.

⁷⁾ Siehe z. B. K. Fajans, Radioaktivität, 4. Aufl., Braunschweig 1922.

nach sind die Dampfdrucke praktisch gleich¹⁾. Aber die Verdampfungsgeschwindigkeiten ins Vakuum sind verschieden, denn diese sind proportional dem Produkt aus der Dampfdichte und der mittleren Molekulargeschwindigkeit

$$\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},$$

und die letztere wird für leichte Moleküle größer²⁾. Es ist daher nach dieser Methode mit dem früher beschriebenen Apparat Hevesy und Brönsted l. c. gelungen, eine teilweise Anreicherung der leichteren Komponente im verdampften Quecksilber zu finden, d. h. ein Quecksilber von kleinerem mittleren Atomgewicht und kleinerer mittlerer Dichte zu bekommen. Harkins³⁾ hat dann nach derselben Methode mit Salzsäure eine Verschiebung des Chloratomgewichtes bekommen, ebenso Brönsted und Hevesy⁴⁾ selbst.

§ 10. Die Eigenschwingungen des festen Körpers. Wir haben bisher stets von einem idealisierten festen Körper gesprochen, indem wir uns vorstellten, daß die einzelnen Teilchen an feste Ruhelagen gebunden seien, von den Kräften nach diesen Ruhelagen zurückgezogen werden und um diese Ruhelagen schwingen. Wenn wir an einen eindimensionalen festen Körper denken, dann entspricht unserem Bild ein Brett, an dem in regelmäßigen Abständen kleine Stahlfedern befestigt sind, die die Moleküle tragen. In unserem Körper sind also N verschiedene, unabhängige Schwingungen der gleichen Schwingungszahl (bzw. im dreidimensionalen $3N$, die beim anisotropen Kristall in drei Gruppen zu je N nach jeder Richtung zerfallen können) vorhanden, nämlich die Schwingungen jedes der N Moleküle für sich.

Aber in Wirklichkeit hängen die Moleküle nicht an festen Punkten, sondern sie hängen aneinander, und das richtige Bild wäre daher eine Kette von Teilchen, die durch (masselose) Federn miteinander verbunden sind. Wenn wir die Teilchen immer enger aneinanderrücken lassen, kommen wir endlich zu einer Saite. Diese verhält sich aber in bezug auf ihre Eigenschwingungen ganz anders wie das System der N an unabhängige Ruhelagen gebundenen Moleküle mit ihren N gleichen Eigenschwingungen. Hier kann man nicht mehr von der Eigenschwingung eines Moleküls reden, denn es ist ja gar nicht möglich, ein einziges Molekül in Schwingung zu setzen, ohne daß unmittelbar auch seine Nachbarn und damit die ganze Saite in Bewegung kommt. Man darf also nicht die Bewegung eines Moleküls als etwas Unabhängiges für sich betrachten, sondern man muß von den Eigenschwingungen der Saite als Ganzes reden. Solche existieren in der Tat als voneinander unabhängige, selbständig anzuregende Bewegungsformen (Freiheitsgrade), aber sie haben nicht mehr untereinander gleiche Frequenz. Die niedrigste Frequenz hat

¹⁾ F. A. Lindemann und F. W. Aston, Phil. Mag. **37**, 523, 1919; **38**, 173, 1919.

²⁾ Die Gleichheit der Dampfdrucke bleibt erhalten, weil Verdampfung und Kondensation der leichten Moleküle schneller vor sich gehen. Bei der Verdunstung unter normalem Druck spielt die Massenverschiedenheit keine Rolle.

³⁾ W. D. Harkins, Nature **105**, 230, 1920.

⁴⁾ J. N. Brönsted und G. v. Hevesy, Nature **107**, 619, 1921.

bekanntlich¹⁾ der Grundton, bei dem die Saite als Ganzes schwingt, ohne daß irgend eine Stelle (außer den Enden) in Ruhe wäre. Als nächstes kommt der erste Oberton mit der doppelten Frequenz des Grundtons, bei dem ein Knoten in der Mitte liegt, dann der zweite Oberton mit der dreifachen Frequenz des Grundtons usw. Wäre die Saite kontinuierlich aufgebaut, so gäbe es unendlich viele Obertöne, nämlich alle denkbaren ganzen Vielfachen des Grundtons. In Wirklichkeit ist die Saite aber molekular zusammengesetzt und dies begrenzt die Zahl der Töne nach oben. In einer Kette, die aus N aneinanderhängenden Punkten besteht, ist nämlich die kürzest denkbare Welle diejenige, deren Wellenlänge gerade doppelt so groß ist wie der Abstand benachbarter Moleküle, so daß bei einer longitudinalen Welle die Atome abwechselnd nach links und rechts, bei einer transversalen abwechselnd nach oben und unten ausschlagen. Die Gesamtzahl der Eigenschwingungen, die zwischen dieser schnellsten und der langsamsten, dem Grundton, liegt, ist N ; die Zahl der Freiheitsgrade läßt sich nicht durch das Aneinanderhängen der Moleküle verändern. Es handelt sich hierbei wirklich um unabhängige Schwingungen, denn man kann (prinzipiell) jeden Oberton einer Saite für sich in beliebiger Stärke anregen, bei jedem aber schwingt die ganze Saite mit.

Wie kommt es nun, daß aus den N ursprünglich gleichen Eigentönen der getrennten Moleküle ein ganzes Spektrum wird? Wenn man zwei beliebige schwingungsfähige Gebilde von gleicher Periode (z. B. zwei gleich lange Pendel) durch irgend eine elastische Verbindung koppelt, dann hat das neue System noch immer zwei Eigenschwingungen, dieselben sind aber nicht mehr gleich, sondern die eine liegt niedriger, die andere höher als die ursprünglichen; die beiden gleichen Eigenschwingungen sind durch die Kopplung gegeneinander verstimmt worden. Wenn man nun mit diesen zweien ein weiteres Pendel verbindet, so wird die Verstimmung noch größer. Wenn wir also der Reihe nach ein Molekül an das andere hängen, so wird durch jedes angehängte Molekül die Verstimmung größer und zum Schluß ist durch diese Verstimmung erzielt, daß die N Eigenschwingungen in ein „Spektrum“ auseinandergezogen sind, deren längster Ton die gewöhnliche akustische Grundschwingung der ganzen Kette, deren kürzester die vorher beschriebene Grenzschwingung ist. Auf jede dieser Eigenschwingungen kommt dann die mittlere Energie kT , und zwar je zur Hälfte kinetisch und potentiell, im ganzen NkT , also natürlich im Durchschnitt auch wieder auf jedes Atom kT (eindimensional!).

Für den dreidimensionalen Körper lassen sich diese Überlegungen ohne weiteres übertragen. Nun ist die Frage wichtig, wie sich die Eigenschwingungen verteilen. In einem kontinuierlichen Medium erhält man folgendes²⁾: Die Frequenz einer stehenden Schwingung, bei der nach drei Richtungen jeweils

¹⁾ Siehe Bd. I₂ dieses Lehrbuches.

²⁾ P. Debye, *Ann. d. Phys.* **39**, 789, 1912 für eine Kugel; R. Ortqvist, ebenda **42**, 745, 1913 für einen Würfel; H. Weyl, *Math. Ann.* **71**, 441, 1911; Crelles Journ. **141**, 163, 1912; **143**, 177, 1914 allgemein. Siehe auch D. A. Goldhammer, *Phys. Zeitschr.* **14**, 1185, 1913; L. Flamm, ebenda **19**, 116, 1918.

n_1, n_2, n_3 Knotenlinien zwischen den Wänden verlaufen ¹⁾, ist

$$\nu = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \frac{w}{2l} \dots \dots \dots (265)$$

wenn l die Seite des Würfels, w die Wellengeschwindigkeit ist. Wenn nun die Frequenz zwischen zwei bestimmten Grenzen ν und $\nu + \Delta\nu$ liegen soll, so ist das durch verschiedene Kombinationen von n -Werten zu erfüllen. Zur Berechnung kann man so vorgehen: Man denkt sich in einem Koordinatensystem die drei Größen $n_1 \frac{w}{2l}, n_2 \frac{w}{2l}, n_3 \frac{w}{2l}$ nach den drei Richtungen aufgetragen und erhält so ein einfaches kubisches Gitter. ν ist dann der Abstand eines Gitterpunktes vom Nullpunkt. Zwischen ν und $\nu + \Delta\nu$ liegen so viel Schwingungen, als es n -Kombinationen gibt, die mit positiven n der Gleichung

$$\nu < \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \frac{w}{2l} < \nu + \Delta\nu$$

genügen, d. h. als Gitterpunkte in einem Oktanten zwischen den Kugelflächen vom Radius ν und $\nu + \Delta\nu$ liegen. Wenn $\Delta\nu$ nicht zu klein ist, kann man diese Zahl berechnen, indem man fragt, wieviel „Elementarwürfel“, d. h. kleine Würfel, die an jeder der acht Ecken einen und im Innern keinen Gitterpunkt haben, in dem Schalenoktanten liegen; der Kugelschalenoktant hat das Volumen $\frac{4\pi}{8} \nu^2 \Delta\nu$, das Volumen eines Elementarwürfels ist $\left(\frac{w}{2l}\right)^3$, also ihre Zahl $4\pi \frac{l^3}{w^3} \nu^2 \Delta\nu = 4\pi \frac{V}{w^3} \nu^2 \Delta\nu$ mit $V = l^3$. Übertragen wir das auf beliebig geformte Körper, was nach Weyl (l. c.) erlaubt ist, und berücksichtigen, daß wir zu jeder Knotenlinienanordnung drei verschiedene Schwingungsrichtungen haben, von denen je zwei Transversalschwingungen mit der gleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit w_i sind, die dritte longitudinal mit der anderen Geschwindigkeit w_l , so ist die Gesamtzahl

$$4\pi V \nu^2 \Delta\nu \left(\frac{2}{w_i^3} + \frac{1}{w_l^3} \right) \dots \dots \dots (266)$$

Diese Überlegung überträgt nun Debye in Annäherung auf den wirklichen molekular aufgebauten Körper, indem er die Formel (266) benützt,

¹⁾ Nach Flamm kann man das einfach so ableiten: Eine Welle von der Wellenlänge λ laufe zwischen zwei parallelen Wänden vom Abstand l mit einem Winkel ϑ der Wellenebene gegen die Wand. Wenn sich bei der Reflexion und darauffolgender Interferenz zwischen auffallender und reflektierter Welle stehende Wellen mit n_1 Knoten bilden sollen, so müßten bei senkrechtem Auffallen der der Welle n_1 halbe Wellenlängen zwischen den beiden Wänden liegen, $n_1 \frac{\lambda}{2} = l$; fallen die Wellen schief auf, so werden (bei gegebener Wellenlänge) weniger Wellenflächen durch die auf die Wände senkrechte Strecke l geschnitten, es gilt $n_1 \frac{\lambda}{2} = l \cos \vartheta_1$ (das ist die bekannte Bragg'sche Beziehung, die auch in den Röntgeninterferenzen auftritt). Für die anderen Richtungen folgt entsprechend

$$n_2 \frac{\lambda}{2} = l \cos \vartheta_2, \quad n_3 \frac{\lambda}{2} = l \cos \vartheta_3.$$

Quadriert und addiert gibt dies mit Einführung der Frequenz $\nu = w/\lambda$ die obige Beziehung.

aber entsprechend der Überlegung auf S. 238 nicht mehr als $3N$ Schwingungen zuläßt, d. h. bei einer maximalen Schwingungszahl

$$v_{\max}^3 = \frac{3N}{\frac{4\pi}{3} V \left(\frac{2}{w_t^3} + \frac{1}{w_l^3} \right)} \dots \dots \dots (267)$$

abbricht. Wir sehen, daß die Schwingungen sich an dieser Grenze häufen (in einem bestimmten Intervall Δv liegen desto mehr Schwingungen, je größer v ist). Diese Tatsache macht es erklärlich, daß man bei der optischen Untersuchung mit ultraroten Wellen scharfe Eigenschwingungen, „Reststrahlen“ genannt, zu finden glaubt¹⁾, weil bei merklich kleineren die Schwingungen viel weniger dicht liegen, während sie sich bei v_{\max} zu einem scheinbar einheitlichen, nicht zu breiten Band zusammendrängen.

Da man die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen aus elastischen Daten berechnen kann, ist damit die Möglichkeit gegeben, optische Frequenzen (Reststrahlen) einerseits, andererseits den in unseren thermodynamischen Formeln auftretenden Wert \tilde{v} (s. S. 221) aus elastischen Rechnungen zu finden. Diese Gedanken sind für den „monochromatischen“ festen Körper, in dem nur eine Schwingungszahl vorkommt, durchgeführt worden, und zwar zuerst von Madelung²⁾, dann von Sutherland und Einstein, ferner hat auch Debye in seiner Formel die elastischen Größen eingeführt. Wir machen uns den Zusammenhang klar, wenn wir nach Einstein berücksichtigen, daß die rücktreibende Kraft, wenn wir den Abstand r_0 zweier Atome um δ verkleinern, $\bar{m} 4 \pi^2 \nu^2 \delta$ ist, daß diese Kraft aber andererseits durch die Kompressibilität gemessen wird; es ist nämlich die Kompressibilität

$$\chi = - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = - \frac{\partial \ln v}{\partial p};$$

einer relativen Volumenverkleinerung $\frac{\partial v}{v}$ entspricht eine Abstandsverkleinerung $\frac{3 \delta}{r_0}$ (da $v = r_0^3 N$); einem Druck dp eine Kraft $r^2 dp$; also der Kompression eine rücktreibende Kraft

$$- r_0^2 dp = \frac{dv}{v} \frac{r_0^2}{\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}} = \frac{3 \delta r_0}{\chi}$$

oder

$$\bar{m} 4 \pi^2 \nu^2 \delta = \frac{3 \delta r_0}{\chi} \dots \dots \dots (268)$$

das gibt mit einer Einführung der Dichte $\frac{m}{r_0^3} = \rho$ und eines dimensionslosen Proportionalitätsfaktors, der die Mitwirkung der Nachbaratome betrifft,

$$v = \text{Konst} \chi^{-1/2} \rho^{-1/6} M^{-1/3} \dots \dots \dots (269)$$

welche Formel sich gut bewährt.

¹⁾ Die genauere Theorie bei W. Dehlinger, Phys. Zeitschr. **15**, 276, 1914; M. Born, ebenda **19**, 539, 1918; Enz. d. math. Wiss. V, 25. Siehe auch Bd. II.
²⁾ E. Madelung, Gött. Nachr. 1909, S. 100; 1910, S. 43; Phys. Zeitschr. **11**, 898, 1910; W. Sutherland, Phil. Mag. (VI) **20**, 657, 1910; A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, 170, 590, 1911; **35**, 679, 1911.

Tiefer eindringend als die Debyeschen Überlegungen, aber mathematisch viel schwieriger sind die Untersuchungen von Born und Kármán¹⁾, die das Verhalten von molekular aufgebauten Gittern direkt diskutieren und das Auftreten der anfangs erwähnten kürzesten Wellenlänge abgeleitet haben. Über die Verteilung der Frequenzen kommen sie zu prinzipiell ähnlichen Resultaten wie Debye, doch mit dem Unterschied, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten w nicht von der Wellenlänge unabhängig sind, sondern eine „Dispersion“ zeigen. Das Verteilungsgesetz läßt sich dann bequemer für die Wellenlängen statt für die Frequenzen aussprechen.

Diese Methode allein ist fähig, für Substanzen, die aus verschiedenen Atomen (Ionen) aufgebaut sind, wie NaCl, genauere Resultate zu liefern. Es zerfallen dann eventuell die Eigenschwingungen in zwei getrennte Gruppen, von denen die eine, die vom akustischen Grundton zu kürzeren Wellen läuft, den bisher besprochenen Charakter hat, während man die andere roh als Schwingung des im ganzen starr gedachten Na⁺-Ionengitters gegen das im ganzen starr gedachte Cl⁻-Ionengitter bezeichnen kann. Sind die beiden Teilchenarten an Masse sehr verschieden, so verhalten sich die entsprechenden Grenzfrequenzen größenordnungsmäßig umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen²⁾ (gleiche rücktreibende Kräfte!).

Für die Berechnung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen (Kap. VIII, § 3) sind diese Verhältnisse wichtig.

§.11. Zustandsgleichung fester Körper. a) Allgemeines über Energie und Kräfte. Wir haben schon bei den Gasmolekülen aus dem Verhalten der Materie geschlossen, daß die Kräfte, die Moleküle aufeinander ausüben, in größerer Entfernung anziehend sein müssen — sonst würden sie nicht zusammenhalten können —, in kleiner aber abstoßend, sonst wäre die Materie nicht undurchdringlich. Wenn wir uns die Gesamtkraft, die ein Teilchen auf ein anderes ausübt, in eine Anziehungs- und eine Abstoßungskraft zerlegen, dann muß die erstere sich mit der Entfernung weniger ändern als die letztere. Wo die beiden sich gerade aufheben, dort ist die Ruhelage des angezogenen Moleküls (Abstand r_0); zieht man dasselbe etwas weiter weg, so nimmt die abstoßende Kraft schneller ab als die anziehende, die Resultierende wirkt anziehend, nähert man das Teilchen über die Ruhelage hinaus, so nimmt die abstoßende Kraft schneller zu als die anziehende, die Gesamtkraft ist abstoßend; die Kraft trachtet also stets die Verschiebung rückgängig zu machen, die Ruhelage ist stabil. Überlegungen dieser Art hat zuerst Boscovich³⁾ ausgeführt, der, die Lehre von den Kristallgittern voraus-

¹⁾ M. Born und Th. v. Kármán, Phys. Zeitschr. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 65, 1913; M. Born, Dynamik der Kristallgitter, Leipzig 1915; *Enz. d. math. Wiss.* V, 25.

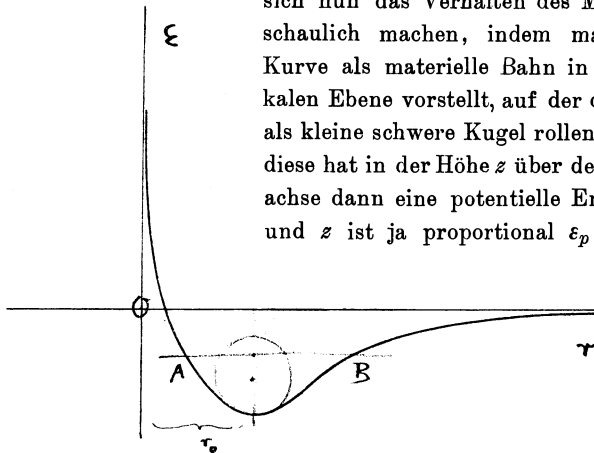
²⁾ F. Haber, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **13**, 1117, 1911.

³⁾ *Theoria Philosophiae Naturalis redacta ad unam legem virium in natura existentium*, auctore Patre R. J. Boscovich Societatis Jesu. Venedig 1763. In der Zeit von etwa 1820 bis 1840 ist die Begründung der Elastizitätstheorie durch Navier, Cauchy, Poisson ebenfalls von molekularen Vorstellungen ausgegangen, doch ist dann der Übergang zum kontinuierlichen Medium vollzogen worden. Später hat sich besonders W. Thomson, *Baltimore lectures*, deutsch als Vorlesungen über Molekulardynamik (Leipzig 1909) mit den elastischen und optischen Eigenschaften von Gittern beschäftigt.

ahnend, sich die Materie aus Punkten aufgebaut dachte, die aufeinander Zentralkräfte ausüben.

Die hier dargelegten Verhältnisse macht man sich am besten aus einer Zeichnung (Fig. 38) klar, die Born¹⁾ gegeben hat, die aber im wesentlichen auch schon bei Boscovich²⁾ steht. Man trägt die potentielle Energie ϵ eines Teilchens als Funktion von r auf, d. h. die Arbeit, die man leisten muß, um das Teilchen aus dem Unendlichen in die Entfernung r zu bringen. Diese ist die Differenz der potentiellen Energien von Abstoßung und Anziehung und für große Entfernungen negativ (Arbeitsgewinn, Anziehung), für kleine positiv. Die Kraft ist durch die Neigung gegeben, $\mathfrak{R}_r = -\frac{\partial \epsilon_p}{\partial r}$, die Ruhelage also dort, wo die Kurve horizontal ist (ein Minimum hat), nicht etwa an dem

Fig. 38.



Punkte, in dem $\epsilon_p = 0$ ist. Man kann sich nun das Verhalten des Moleküls anschaulich machen, indem man sich die Kurve als materielle Bahn in einer vertikalen Ebene vorstellt, auf der das Teilchen als kleine schwere Kugel rollen kann, denn diese hat in der Höhe z über der Abszissenachse dann eine potentielle Energie mgz , und z ist ja proportional ϵ_p gezeichnet.

Gibt man der Kugel dann die wirkliche kinetische Energie ϵ_k des Moleküls, so bewegt sich ihre Projektion auf der Abszissenachse genau wie das Molekül.

Daß die Kugel (d. h. das Teilchen) annähernd harmonische Schwingungen ausführt, erkennt man daran, daß man die Kurve in der Nähe des Minimums durch ihren „Krümmungskreis“ ersetzen kann; eine Kugel aber, die in dem unteren Teil eines vertikalen Kreises mit konstanter Energie rollt, führt nahe harmonische Schwingungen aus. Mathematisch kommt das folgendermaßen zustande: Wir untersuchen die Funktionen ϵ_p bei kleinen Abweichungen von der Ruhelage, d. h. wir setzen $r = r_0 + x$, wo x klein gegen r_0 sein soll, und entwickeln $\epsilon_p(r) = \epsilon_p(r_0 + x)$ in eine Taylorsche Reihe nach x , d. h. um die Ruhelage

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_p(r) = \epsilon_p(r_0) + \left(\frac{d\epsilon_p}{dr}\right)_{r=r_0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\epsilon_p}{dr^2}\right)_{r=r_0} x^2 \\ + \frac{1}{2 \cdot 3} \left(\frac{d^3\epsilon_p}{dr^3}\right)_{r=r_0} x^3 + \dots \end{aligned} \right\} \dots \dots (270)$$

1) M. Born, Die Naturwissenschaften 7, 136, 1919; Der Aufbau der Materie. Berlin 1920.

2) Siehe Anmerkung 3 auf voriger Seite.

Nun ist r_0 so definiert, daß die Kraft $\mathfrak{K} = -\frac{d\varepsilon_p}{dr}$ dort verschwindet; es bleibt also

$$\varepsilon_p = \varepsilon_p(r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \varepsilon_p}{dr^2} \right)_{r=r_0} x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 \varepsilon_p}{dr^3} \right)_{r=r_0} x^3 \dots \dots (271)$$

Für die Kraft erhält man

$$\mathfrak{K}_r = -\frac{d\varepsilon_p}{dr} = -x \left(\frac{d^2 \varepsilon_p}{dr^2} \right)_{r=r_0} - \frac{x^2}{2} \left(\frac{d^3 \varepsilon_p}{dr^3} \right)_{r=r_0} \dots \dots (272)$$

Wenn die Ausschläge so klein sind, daß man das zweite Glied gegen das erste vernachlässigen kann, so ist die Kraft proportional der Entfernung aus der Ruhelage, es gilt das Hookesche Gesetz, die Energie ist eine quadratische Funktion der Ausschläge, welche Annäherung geometrisch durch den Krümmungskreis angedeutet ist, während das nächste (bei der Kraft quadratische, bei der Energie kubische) Glied die Unsymmetrie der Kurve links und rechts vom Minimum mißt. Die Schwingungszahl ist nach den üblichen Formeln für harmonische Schwingungen bei quasielastischen Kräften gegeben durch

$$m 4 \pi^2 \nu^2 = \left(\frac{d^2 \varepsilon_p}{dr^2} \right)_{r=r_0} \dots \dots \dots (273)$$

Wenn wir nun im speziellen die Energie als herrührend von Anziehungs- und Abstoßungskräften auffassen, so wollen wir im Anschluß an Mie und Grüneisen¹⁾ diese beiden als Zentralkräfte und umgekehrt proportional einer Potenz von r ansetzen:

$$-\varepsilon_p = \frac{a'}{r^m} - \frac{b'}{r^n} \dots \dots \dots (274)$$

wobei der erste Summand den Anziehungs-, der zweite den Abstoßungskräften entspricht, weshalb wegen der stärkeren Abnahme der Abstoßungskräfte mit der Entfernung $n > m$ sein muß (m hat hier nichts mit der Masse zu tun!).

Wir hatten bisher nur von der Wirkung eines Moleküls auf ein anderes gesprochen. In Wirklichkeit aber steht ein bestimmtes Teilchen im Kristall prinzipiell unter der Wirkung aller anderen, und bei der Berechnung der potentiellen Energie hat man die Energien aller zu summieren, das heißt es ist (wobei die Koeffizienten a'_s und b'_s noch von dem Winkel abhängen können, den die Verbindungslinie zum s -ten Atom mit irgend einer Achse des Teilchens bildet)

$$-\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum \frac{a'_s}{r_s^m} - \frac{1}{2} \sum \frac{b'_s}{r_s^n}$$

oder

$$-\varepsilon_p = \frac{1}{r^m} \sum \frac{a'_s}{2} \left(\frac{r}{r_s} \right)^m - \frac{1}{r^n} \sum \frac{b'_s}{2} \left(\frac{r}{r_s} \right)^n.$$

¹⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. 11, 657, 1903; E. Grüneisen, ebenda 39, 257, 1912. Mie hatte mehr an Flüssigkeiten gedacht und daher die Energie der Anziehung, sie mit der van der Waalsschen identifizierend, $\sim \frac{1}{v} = \frac{1}{r^3}$ gesetzt. Wir erinnern daran, daß das keine Aussage über die Natur der Kräfte bedeutet.

Hier soll r die Entfernung zu einem bestimmten, z. B. dem nächsten Atom, die sogenannte „Gitterkonstante“, bedeuten, während die Größen ¹⁾

$$\frac{1}{2} \sum a'_s \left(\frac{r}{r_s} \right)^m = a, \quad \frac{1}{2} \sum b'_s \left(\frac{r}{r_s} \right)^n = b$$

nicht mehr von den absoluten Entfernungen, sondern nur mehr von den geometrischen Verhältnissen im Gitter (und natürlich der Natur der Atome) abhängen und ungeändert bleiben, wenn wir das ganze Gitter sich selbst ähnlich vergrößern, weil sich alle r dann in gleicher Weise vergrößern, also $\frac{r}{r_s}$ konstant bleibt.

Hier ist noch eine wichtige Bemerkung Grüneisens einzuschleiben. Wenn wir eine Kristallkugel von z. B. 1 cm Durchmesser haben, und legen nun noch eine Kugelschicht von der Dicke Δr auf, so darf dies auf die Festigkeit, mit der ein Atom in der Mitte der Kugel gebunden ist, keinen Einfluß haben (d. h. die Kräfte haben praktisch eine kleine Reichweite). Da die Kugelschicht ein Volumen $4\pi r^2 \Delta r$ hat, also nach innen proportional $4\pi r^2 \Delta r \frac{1}{r^m}$ wirkt, ist das nur dann erfüllt, wenn entweder $m > 3$ ist ²⁾, oder wenn die Wirkung der entfernter liegenden Teilchen durch die näherliegenden abgeschirmt wird. Das letztere ist der Fall bei polargebauten Verbindungen wie NaCl, wo das einzelne Teilchen (z. B. ein Na-Ion) mit Coulombschen Kräften, die eine potentielle Energie $\frac{e^2}{r}$ haben, wirkt, aber die Wirkung der positiven Na⁺-Ionen in der Entfernung durch die Wirkung der ebenso zahlreichen negativen Cl⁻-Ionen kompensiert wird (ein größeres im ganzen neutrales Stück NaCl wirkt so tatsächlich mit einer Kraft nach außen, deren potentielle Energie noch viel schneller abnimmt als $\frac{1}{r^3}$, nämlich wie $e^{-\frac{r}{\lambda}}$). Der Fall $m > 3$ liegt zweifellos bei nicht polargebauten Körpern, wie den Elementen, vor.

Die Ruhelage ist dann definiert durch das Verschwinden der Kraft oder den Minimalwert der potentiellen Energie

$$0 = \left(\frac{d\varepsilon_p}{dr} \right)_{r=r_0} = \left(\frac{ma}{r^{m+1}} - \frac{nb}{r^{n+1}} \right)_{r=r_0}, \quad r_0^{n-m} = \frac{nb}{ma} \dots \quad (275)$$

Diese Gleichung gestattet b zu eliminieren und zu schreiben

$$\varepsilon_p = \frac{a}{r^m} \left[1 - \frac{m}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-m} \right], \quad \varepsilon_p(r_0) = \frac{a}{r_0^m} \frac{n-m}{n} \dots \quad (276)$$

¹⁾ Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist nötig, damit in den potentiellen Energien die Teilchen nicht doppelt gezählt werden, einmal als anziehende, ein zweites Mal als angezogene.

²⁾ $\frac{4\pi r^2}{r^m} \Delta r$ gibt integriert als Gesamtwirkung $\frac{4\pi}{r^{m-3}(m-3)}$, und daher ergibt sich, wenn man das Integral ins Unendliche erstreckt, also einen sehr großen Körper annimmt, nur für $m > 3$ ein endlicher Wert für die Arbeit, die nötig ist, ein Atom von dem Körper zu entfernen. Für $m = 1$ (Newtonsches Gesetz) wird die Arbeit, die nötig ist, ein Molekül der Atmosphäre eines Planeten ins Unendliche zu bringen, desto größer, je größer der Planet ist.

b) Allgemeines über Wärmeausdehnung. Wenn man die Wärmeausdehnung fester Körper zu erklären sucht, kann man leicht in den Irrtum verfallen, folgendermaßen zu schließen: Durch Steigerung der Temperatur wird die Schwingungsamplitude der Atome vergrößert und dementsprechend brauchen sie mehr Platz, das Volumen des Körpers nimmt also zu. Die Überlegung ist richtig, hat aber nichts mit der gewöhnlichen Wärmeausdehnung zu tun, denn diese letztere ist proportional der Größe des Körpers, z. B. der Länge eines Stabes. Nun könnte man darauf erwidern, daß in einer Kette

von N Atomen, deren jedes eine mittlere Amplitude $\frac{\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}}{2\pi\nu}$ hat, eine mittlere Verlängerung $\frac{\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}}{2\pi\nu} N$ eintreten müßte. Aber das wäre nur richtig,

wenn alle Atome im Takt schwingen würden, die linke Hälfte gleichzeitig nach links, die rechte nach rechts, also wie beim Grundton der Longitudinalschwingung des ganzen Körpers. Diese Longitudinalschwingung ist vorhanden, aber sie hat nicht die Energie NkT , sondern nur kT , und wenn auch ihre Amplitude proportional der Länge ist (weil ihre Frequenz proportional ν/N ist), so ist doch der Absolutwert viel zu klein; die anderen Eigenschwingungen aber sind untereinander ohne jede Phasenbeziehung und ergeben daher keine Abweichung aus der Ruhelage, die proportional der Länge wäre und eine mit den wirklichen Ausdehnungen vergleichbare Größe hätte. Die wirkliche Ausdehnung der Körper durch Wärme hat vielmehr, wie Debye¹⁾ erkannt hat, ihren Grund gerade in der Unsymmetrie der potentiellen Energie links und rechts von der Ruhelage, wie wir nach Born an der Fig. 38 leicht erkennen können. Es herrsche zuerst eine bestimmte niedrige Temperatur T_1 , dementsprechend habe unser Teilchen (eindimensional) die gesamte Energie $\varepsilon = kT_1$; seine Maximalausschläge sind dadurch definiert, daß in ihnen die ganze Energie potentiell ist, sie liegen an der Stelle, wo $\varepsilon_{p1} = kT_1$ ist; es seien dies die Punkte $A_1 B_1$, zwischen denen das Teilchen hin und her fliegt; nun erhöhen wir die Temperatur auf T_2 ; dementsprechend schwingt jetzt das Teilchen zwischen den beiden Punkten $A_2 B_2$, deren jedem die potentielle Energie $\varepsilon_{p2} = kT_2$ zukommt; da aber bei der Annäherung an das Nachbar teilchen die Energie schneller ansteigt als bei der Entfernung von ihm, liegt A_2 von der Ruhelage weniger weit entfernt als B_2 , d. h. die mittlere Lage während der Schwingung ist weiter vom Nachbar teilchen entfernt als bei tiefer Temperatur, der Körper hat sich ausgedehnt. In dem Modell mit der schweren rollenden Kugel sieht man sofort, daß die Kugel mit steigender kinetischer Energie höher hinaufrollt, und zwar an beiden Seiten gleich hoch, gleiche Höhe bedeutet aber rechts wegen der geringeren Steilheit weiter in horizontaler Richtung als links.

¹⁾ P. Debye in „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie“, S. 17. Leipzig 1914.

c) Wärmeleitung¹⁾. Genau so wie wir zur genaueren Berechnung der spezifischen Wärme fester Körper die Wärmebewegung in einzelne elastische Wellen zerteilt haben, die durch den ganzen Körper hindurchlaufen, während wir in Gasen von der Bewegung der einzelnen Moleküle sprachen²⁾, so werden wir für die Wärmeleitung fester Körper nicht die Bewegung einzelner Moleküle als Transportmittel der Energie ins Auge fassen, wie wir das bei Gasen taten, sondern den Energietransport durch die den Körper durchlaufenden elastischen Wellen. Hierbei tritt uns aber eine bemerkenswerte Schwierigkeit entgegen. Es zeigt sich nämlich bei der Betrachtung einer von rein elastischen Wellen, wie sie in idealen Kristallen mit rein quasielastischen Kräften auftreten würden, durchkreuzten dicken Platte, die zwischen zwei Begrenzungen verschiedener Temperatur (Schwingungsenergie) eingeschlossen ist, daß sich kein Wärmeleitungskoeffizient im gewöhnlichen Sinne definieren läßt. Zwar findet ein Wärmetransport von der heißeren zur kälteren Platte statt, da von ersterer intensivere (elastische) „Wärmewellen“ ausgehen, aber im Raum zwischen den Platten ist die Energiedichte und daher die mittlere Temperatur³⁾ überall dieselbe, an den Grenzen findet ein Temperatursprung statt. Es liegen hier, wo sich die elastischen Wellen, die als Transportmittel der Energie dienen, ungestört von einer Platte zur anderen ausbreiten, genau die gleichen Verhältnisse vor wie in einem äußerst verdünnten Gas. In letzterem Falle fliegen die nun als Träger der Energie dienenden Moleküle ebenfalls ungestört von einer Platte zur anderen (§ 26, Kap. I). Das hat genau so wie bei den Wellen zur Folge, daß der Wärmestrom zwar proportional der Temperaturdifferenz ist, sich aber kein Temperaturgefälle zwischen den Platten ausbildet, sondern an den Grenzen ein Temperatursprung und dazwischen eine gleichmäßige mittlere Temperatur, weil jedes Molekül bzw. jede Welle die an der Ursprungsstelle aufgenommene Energie bis zum Auftreffen an die andere Begrenzung unverändert beibehält.

Der Mechanismus nun, der beim nicht extrem verdünnten Gas das allmähliche Temperaturgefälle liefert, besteht darin, daß es dem Molekül ermöglicht wird, seine Energie, die es von irgend einer Stelle mitbringt, durch Zusammenstöße mit der Energie anderer Moleküle, die anderswo herkommen, auszugleichen. Ebenso müssen wir, um einen konstanten Temperaturabfall zwischen den Begrenzungen unserer Platte herzustellen, den von der heißeren Platte kommenden elastischen Wellen die Möglichkeit geben, bevor sie noch die andere Platte erreichen, ihre Energie mit den energieärmeren Wellen auszutauschen, die von der anderen Platte kommen. Bei rein quasielastischen Kräften findet eine solche Beeinflussung nicht statt, Debye zieht daher die Glieder höherer (dritter) Ordnung in der potentiellen Energie heran, infolge

¹⁾ P. Debye in „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie“, S. 43 f. Leipzig 1914.

²⁾ J. H. Jeans hat übrigens gezeigt, daß man formal auch die Wärmebewegung der Gase als Summe von Wellenbewegungen darstellen kann (Phil. Mag. 17, 229, 1909).

³⁾ Die Energieverteilung ist aber nicht diejenige, die der Mitteltemperatur im Gleichgewicht entsprechen würde.

deren sich verschiedene Wellen nicht mehr ungestört überlagern. Wenn eine Wärmewelle die Intensität \mathfrak{S} hat, dann kann man formal genau so eine freie Weglänge wie bei einem Molekülstrahl definieren durch

$$d\mathfrak{S} = -\mathfrak{S} \frac{dx}{A}.$$

Nun kann man genau die gleiche Überlegung wie beim Wärmetransport durch Moleküle (§ 25, Kap. I) machen und findet bei genauerer Berücksichtigung der Winkelverteilung

$$\lambda = \frac{A|w|}{4} \frac{C}{V},$$

wo $|w|$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen, C/V die spezifische Wärme von 1 cm^3 ist. Die freie Weglänge berechnet Debye¹⁾, indem er die gegenseitige Beeinflussung der Wellen (d. h. die Abweichungen vom quasi-elastischen Verhalten) durch Ausdehnungskoeffizient α und Kompressibilität χ ausdrückt, näherungsweise zu

$$A = \frac{1}{4\pi^3} \frac{9}{\left(6 \frac{V\alpha}{\chi C} + 1\right)^2 + 3} \frac{|w|^4}{\chi_0 \nu^4} \frac{1}{kT} \quad (\sim 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm für Na Cl}),$$

während bei kristallinen Körpern A wesentlich durch die Grenzen der feinkristallinen Struktur bestimmt sein soll.

Tatsächlich hat Eucken²⁾ schon vorher experimentell nachgewiesen, daß die Wärmeleitfähigkeit von Kristallen nahezu umgekehrt proportional T ist, welches Resultat aus der obigen Formel folgt, wenn man berücksichtigt, daß nach (287) auch $\frac{\alpha V}{\chi C}$ nahezu konstant ist. Die folgende Tabelle gibt λT für einige der von Eucken untersuchten Stoffe.

λT für Kristalle (cal/cm in 1 sec).

T	Na Cl	K Cl	Ca CO ₃ ⊥ zur Hauptachse
373	4,32	4,38	3,19
273	4,55	4,54	2,80
195	4,87	4,85	2,68
83	4,16	5,27	3,14

Eigentlich ist diese Konstanz von λT besser als mit der Formel verträglich ist, denn C variiert, wie wir in Kap. VIII hören werden, beträchtlich mit der Temperatur. So ist C für KCl etwa 5,95 bei 373°, 5,82 bis 273°, 4,25 bei 80° und diesen Zahlen sollte das Produkt λT proportional sein. Was den Absolutwert von λ betrifft, so ist seine Berechnung unsicher, da ν in der vierten Potenz eingeht und man in Wirklichkeit kein einheitliches ν hat;

¹⁾ Gegen die Debyesche Rechnung haben L. S. Ornstein und F. Zernike, Amst. Proc. 19, 1295, 1916, Einwände erhoben.

²⁾ A. Eucken, Ann. d. Phys. 34, 185, 1911.

je nach dem benutzten Wert schwankt das Resultat (um den Faktor 10). Benutzt man optisch bestimmte ν -Werte, so ergibt¹⁾ sich bei $T = 273^\circ$.

	Na Cl	K Cl	K J	Ag Cl	Ag Br
$\lambda_{\text{beob.}}$	0,0167	0,0166	0,012	0,0026	0,0025
$\lambda_{\text{ber.}}$	0,0052	0,00167	0,00043	0,0066	0,0081

Bei kristallinen Körpern ist die Leitfähigkeit wesentlich weniger von der Temperatur abhängig und zahlenmäßig kleiner (natürlich ausgenommen bei Metallen); so steigt bei Betol λ von 0,000482 bei 273° nur auf 0,00610 bei 83° . (Bei Gläsern steigt sie mit T .) Daß bei kristallinen Körpern die Verminderung der Leitfähigkeit von der Korngröße abhängt, haben Eucken und Neumann gezeigt²⁾, indem sie die letztere (durch verschieden schnelles Erstarrenlassen einer Schmelze) variierten. Sie fanden z. B. für Antimon:

Korngröße in cm^2	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$6,35 \cdot 10^{-4}$	0,143
λ_{273}	0,1716	0,1716	0,1820	0,2452

Verschieden von der hier gestellten Frage nach dem stationären Zustand ist die Frage, warum sich im nichtstationären Falle eine Erregung so langsam ausbreitet; diese sucht Schrödinger³⁾ mit dem Hinweis zu beantworten, daß sich unregelmäßige Störungen bei einem atomistisch aufgebauten Medium, das starke Dispersion zeigt, mit der „Gruppengeschwindigkeit“ fortpflanzen, die viel kleiner ist als die Wellengeschwindigkeit. Das ist natürlich richtig, kann aber für den stationären Fall nie einen Temperaturabfall geben. Hier kommt es gar nicht darauf an, ob die Fortpflanzung schnell erfolgt oder nicht.

d) Die Zustandsgleichung. Wollen wir das eben Besprochene quantitativ ausführen, so müßten wir wieder das Zustandsintegral bilden. Die Integration über den Impulsraum ergibt natürlich wieder unverändert $\sqrt{2 \pi k T m^3}$. In der Integration über die mittlere Schwingung, die bisher

$$\left(\frac{\sqrt{2 k T}}{2 \pi \nu_0} \right)^3$$

ergeben hatte, müssen wir aber als potentielle Energie der Schwingung statt

$$\frac{m}{2} 4 \pi \nu_0^2 x^2 \text{ jetzt } \frac{m}{2} 4 \pi \nu_0^2 x^2 + \alpha x^3$$

schreiben, doch wollen wir annehmen, daß der zweite Summand klein ist gegen den ersten. Das Integral über eine Koordinate wird dann

$$\int e^{-\frac{m}{k T} 2 \pi^2 \nu_0^2 x^2 - \frac{\alpha x^3}{k T}} dx = \int e^{-\frac{m}{2 k T} 4 \pi^2 \nu_0^2 x^2} e^{-\frac{\alpha x^3}{k T}} dx \dots (277)$$

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

2) A. Eucken und O. Neumann, Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 431, 1924.

3) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **44**, 916, 1914.

Wir entwickeln die zweite e -Potenz und behalten nur die ersten drei Glieder der Reihenentwicklung

$$\left. \begin{aligned} & - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT} 4\pi^2 \nu_0^2 x^2} \left[1 - \frac{\alpha x^3}{kT} + \frac{\alpha^2}{2} \frac{x^6}{(kT)^2} \right] dx \\ & = \frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu_0} + \frac{15}{16} \sqrt{\pi} \frac{\alpha^2}{(kT)^2} \left(\frac{\sqrt{\frac{2kT}{m}}}{2\pi\nu_0} \right)^7 \dots \dots \dots (278) \\ & = \frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu_0} \left[1 + \frac{15}{2m^3} \frac{\alpha^2}{(2\pi\nu_0)^6} kT \right] \end{aligned} \right\}$$

Man kann daher die Formel auch in der alten Form schreiben

$$\frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu} \dots \dots \dots (279)$$

wo aber jetzt die Schwingungszahl ν mit der Temperatur sich ändert

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{15}{2m^3} \frac{\alpha^2}{(2\pi\nu_0)^6} kT} \dots \dots \dots (280)$$

Die freie Energie wird für das dreidimensionale Gebilde

$$e^{-\frac{f}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_p(V)}{kT}} \sqrt[3]{2\pi m kT}^3 \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu} \right)^3 \dots \dots \dots (281)$$

Hier ist $\varepsilon_p(V)$ die zum Volumen V , d. h. zu dem vorhandenen mittleren Gitterabstand r gehörende potentielle Energie (z. B. $-\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$).

Also ist die freie Energie

$$f = \varepsilon_p(V) + 3kT \ln \frac{kT}{[h]} - 3kT \ln \nu.$$

Die spezifische Wärme ist dann nach (210)

$$\left. \begin{aligned} C_v &= 3R - 3R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial \ln \nu}{\partial T} \\ &= 3R + 3R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[1 + \frac{15\alpha^2 k}{2m^3(2\pi\nu_0)^6} T \right] \\ &= 3R + 3R \frac{\partial}{\partial T} \frac{\frac{15\alpha^2 k}{2m^3(2\pi\nu_0)^6} T^2}{1 + \frac{15\alpha^2}{2m^3(2\pi\nu_0)^6} T} \sim 3R + \frac{45\alpha^2 k}{m^3(2\pi\nu_0)^6} RT \end{aligned} \right\} (282)$$

wenn wir im Nenner des Bruches den zweiten Summanden neben 1 vernachlässigen.

Behält man in der potentiellen Energie noch einen Ausdruck βx^4 bei, so kommt in den Nenner von v_0 noch ein Summand

$$- 3 \frac{\beta k T}{(4 \pi^2 m v_0^2)^2}$$

hinzu, zur spezifischen Wärme also

$$- \frac{18 \beta k}{(4 \pi^2 m v_0^2)^2} R T.$$

Daß bei hohen Temperaturen infolge der Abweichungen vom Hookeschen Gesetz höhere spezifische Wärmen auftreten müssen, hat besonders Richarz¹⁾ betont. Die Zunahme proportional T haben dann Born und Brody²⁾ angegeben, sie ist von Magnus an Pt bei Temperaturen über 300°C experimentell bestätigt worden, dagegen scheint bei Ag das eben erwähnte negative Glied über 500°C wieder eine Abnahme von C_v zu bedingen³⁾.

Die Zustandsgleichung erhält man durch Differentiation von $-F$ nach dem Volumen⁴⁾

$$p = -N_L \frac{\partial \epsilon_p}{\partial V} - 3 R T \frac{\partial \ln v}{\partial V} \dots \dots \dots (283)$$

Der erste Summand stellt dabei den rein statischen Druck dar, der nötig ist, um die Volumenänderung gegen die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte der ruhenden Atome zu leisten, der zweite Summand enthält den thermischen Druckanteil.

Die Kompressibilität erhält man durch Differentiieren nach V und Multiplikation mit V zu

$$\frac{1}{\chi} = -V \frac{\partial p}{\partial V} = N_L V \frac{\partial^2 \epsilon_p}{\partial V^2} + 3 R T V \frac{\partial^2 \ln v}{\partial V^2} \dots \dots (284)$$

Beim absoluten Nullpunkt ist nur das erste Glied vorhanden. Durch Einsetzen der speziellen Form von ϵ_p (274) und Berücksichtigung von $V = N_L r^3$ erhält man

$$\left. \begin{aligned} - \frac{1}{\chi_{T=0}} &= \frac{1}{9} \left[\frac{a m (m + 3)}{r^{m+3}} - \frac{b n (n + 3)}{r^{n+3}} \right] \\ &= \frac{a m}{9 r^{m+3}} \left[m + 3 - (n + 3) \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-m} \right] \end{aligned} \right\} \dots \dots (284')$$

Bestimmt man die Kompressibilität für sehr niedrigen Druck ($r_0 = r$), so wird dies

$$+ \frac{1}{\chi_0, T=0} = \frac{a m (n - m)}{9 r_0^{m+3}} \dots \dots \dots (285)$$

Wenn man a , m und r_0 (die Dichte) kennt, kann man hieraus n bestimmen; die Kompressibilität ist desto kleiner, je größer n ist, je steiler die Abstoßung zunimmt.

1) F. Richarz, Wied. Ann. **67**, 702, 1899; Ann. d. Phys. **39**, 1617, 1912.
 2) E. Schrödinger, Zeitschr. f. Phys. **11**, 170, 1922; schon früher wurde von M. Born und E. Brody, ebenda **6**, 132, 1921, auf einem längeren Wege dasselbe Resultat gefunden. Siehe auch A. Magnus, ebenda **7**, 141, 1921.
 3) A. Magnus und A. Hodler, Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 188, 1924.
 4) S. Ratnowsky, Ann. d. Phys. **38**, 637, 1912.

Die Wärmeausdehnung erhält man aus (283) durch Nullsetzen von p zu

$$N_L \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V} = - 3 R T \frac{\partial \ln \nu}{\partial V} \dots \dots \dots (286)$$

Setzt man eine Reihenentwicklung von der Form an

$$\begin{aligned} \varepsilon_p(V) = \varepsilon_p(V_0) + \left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V}\right)_{V=V_0} (V - V_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial V^2}\right)_{V=V_0} (V - V_0)^2 \\ + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \varepsilon_p}{\partial V^3}\right)_{V=V_0} (V - V_0)^3 + \dots, \end{aligned}$$

so verschwindet das zweite Glied, da die Gleichgewichtsbedingung, die V_0 definiert, gerade $\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V} = 0$ verlangt (es ist ja $\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}$ proportional $\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}$). $N_L \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial V^2}\right)_{V=V_0}$

ist nach (284) $\frac{1}{\chi_0 V_0}$. Dann wird die Gleichung (286)

$$\frac{1}{\chi_0} \frac{V - V_0}{V_0} \left[1 + \frac{1}{2} \chi_0 \left(\frac{\partial^3 \varepsilon_p}{\partial V^3}\right)_{V=V_0} N_L V_0 (V - V_0) \right] = - 3 R T \frac{\partial \ln \nu}{\partial V},$$

oder angenähert für nicht zu hohe Temperatur mit $V - V_0 = \alpha V_0 T$

$$\frac{\alpha V}{\chi_0 C_v} = - \frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V} \dots \dots \dots (287)$$

Grüneisen¹⁾ hat die Konstanz des linken Ausdrucks schon früher empirisch gefunden. Für die rechte Seite erhält man unter Benutzung von (273) (diese ist nur bis auf einen Zahlenfaktor richtig, der aber hier, wo der Logarithmus differenziert wird, gleichgültig ist) für $T = 0$

$$- \frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V} = \frac{m + 6}{6} + \frac{1}{6} \frac{(m - n) \frac{n + 3}{m + 3} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n-m}{3}}}{1 - \frac{n + 3}{m + 3} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n-m}{3}}} \dots \dots (288)$$

Im allgemeinen wird man V nahe V_0 setzen und dann die rechte Seite $\frac{n + m + 9}{6}$ schreiben können. Unser ν hat allerdings eine andere Bedeutung

als bei Grüneisen. Für (288) gibt Grüneisen folgende Zahlenwerte

	Mg	Al	Fe	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	Pb
$-\frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V}$	1,61	2,06	1,57	1,70	1,95	2,16	2,60	2,99	2,93	2,60.

Born und seine Schüler²⁾ haben in zahlreichen Untersuchungen das Problem in Angriff genommen, die mechanischen, optischen und thermischen Eigenschaften von polar gebauten Kristallen unter der Annahme elektrischer Kräfte abzuleiten. Doch ist der mathematische Apparat zu kompliziert, als daß sich hier in Kürze ein Auszug geben ließe.

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 211, 1908.

²⁾ Literatur siehe bei M. Born, Enz. d. math. Wiss. V, 25; seitdem noch E. Heckmann, Zeitschr. f. Phys. **22**, 347; **23**, 47, 1924; **31**, 219, 1925.

§ 12. Die Natur der Kräfte bei polar gebauten Salzen. Gitterenergien. Nach § 1 hat die Untersuchung des Kristallaufbaues mit Hilfe der Röntgenstrahlen¹⁾ gezeigt, daß in den Gitterpunkten bei den Salzen nicht Moleküle, sondern einzelne Atome sitzen, und ferner hat es sich herausgestellt, daß es meist nicht die neutralen Atome, sondern die Ionen sind. Man nennt solche Stoffe polar gebaut. Im Kochsalz z. B., welches ein einfaches kubisches Gitter hat, sitzen an den Würfecken abwechselnd positive Na⁺- und negative Cl⁻-Ionen. Diese Auffassung hat schon vor der Laueschen Entdeckung Madelung²⁾ ausgesprochen. Man kann sich dann mit Kossel³⁾ den Vorgang der Salz- bildung aus Natrium und Chlor so vorstellen, daß das Chlor dem Natrium sein Valenzelektron entreißt und die beiden so entstandenen stabilen Ionen dann durch ihre elektrische Anziehung zusammengehalten werden.

Dann ist die Anziehungskraft eine elektrische, die potentielle Energie der Anziehung zwischen zwei Ionen der Ladung Z₁e und Z₂e (wo e die Ladung eines Elektrons, Z die Zahl der Elektronen bedeutet, die bei der Bildung eines positiven Ions abgegeben oder eines negativen aufgenommen wurden) ist

$$\frac{a'}{r^m} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \dots \dots \dots (289)$$

also m = 1, es liegt hier also der erste der beiden auf S. 244 besprochenen Fälle vor.

Die Summation über die verschiedenen Nachbarionen hat zuerst Madelung⁴⁾ beim NaCl vorgenommen, sie fällt bei jedem Gittertyp anders aus und ist später auf verschiedene Formen ausgedehnt worden⁵⁾. Man kann jedenfalls als Energie der Anziehungskräfte, bezogen auf 1 Mol des Salzes, schreiben

$$N_L \frac{e^2 \alpha}{r} \dots \dots \dots (290)$$

α nennt man die Madelungsche Konstante. Für ein NaCl-Gitter ist

$$\alpha = 1,742 Z^2,$$

wenn Z die Wertigkeit eines Ions (z. B. bei MgO, das denselben Typus hat, gleich 2) ist und r der Abstand zwischen den Mittelpunkten von Na⁺ und Cl⁻ bedeutet.

Wir kennen also jetzt m und α und können nun nach der Formel (285) die Potenz des Abstoßungspotentials n berechnen, wenn wir nach n auflösen, wie dies Born und Landé getan haben⁶⁾. Es ist

$$\frac{1}{Z_0} = \frac{1,742 e^2}{2 \cdot 9} \frac{1 \cdot (n - 1)}{r_0^4} \dots \dots \dots (285')$$

¹⁾ Siehe z. B. M. Born, Der Aufbau der Materie, Berlin 1921; P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923.

²⁾ E. Madelung, Phys. Zeitschr. **11**, 898, 1910.

³⁾ W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916; Zeitschr. f. Phys. **1**, 395, 1920.

⁴⁾ E. Madelung, Phys. Zeitschr. **19**, 524, 1918.

⁵⁾ E. Bormann, Zeitschr. f. Phys. **1**, 55, 1920; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253, 1921; O. Emersleben, Phys. Zeitschr. **24**, 73, 97, 1923.

⁶⁾ M. Born und A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

Der Faktor 2 im Nenner rührt daher, daß das Molvolumen hier $2 N_L r_0^3$ ist (N_L positive und N_L negative Ionen), oder anders gesagt, α bezogen auf N_L Gitterpunkte, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol Salz $\frac{1,742}{2}$ ist. Setzt man die bekannten Werte für χ_0 und r_0 ein, so ergeben sich folgende Tabellen ¹⁾:

Exponent n aus der Kompressibilität.		Gitterenergie in kcal pro 1 Mol aus r_0 .			
	n		Cl	Br	F
Na Cl . . .	7,9	Na . . . {	180,7 emp.	168,5 emp.	156,1 emp.
Na Br . . .	8,0		181,6 ber.	171,6 ber.	158,3 ber.
Na J . . .	8,2	K . . . {	164,8 emp.	154,1 emp.	143,4 emp.
K Cl . . .	9,8		162,9 ber.	155,3 ber.	145,1 ber.
K Br . . .	9,6	Rb . . . {	159,5 emp.	149,6 emp.	139,4 emp.
K J . . .	9,2		155,5 ber.	148,7 ber.	139,5 ber.
	9				

Born nimmt als Mittelwert $n = 9$ für alle Alkalihalogenide. Damit können wir aus dem Gitterabstand r_0 als einziger individueller Konstante die Kompressibilität (einfach als Umkehrung der bisherigen Rechnung) und die „Gitterenergie“ ²⁾

$$- N_L \epsilon_p = N_L \frac{e^2 \cdot 1,742}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = N_L \frac{1,742 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{9}\right) \quad (291)$$

berechnen. Rechnet man in Kilogrammkalorien um und schreibt $r' = r_0 10^8$, d. h. nennt man r' den Abstand zweier Ionen ausgedrückt in 10^{-8} cm, so wird dies

$$- N_L \epsilon_p = \frac{512}{r'} \text{ Kilogrammkalorien} \dots \dots \dots (291')$$

Welche Bedeutung hat nun diese Gitterenergie? Es ist die Energie, die frei wird, wenn man 1 Mol gasförmiger positiver Ionen und 1 Mol gasförmiger negativer Ionen zu einem Mol festem Salz bei $T = 0$ und beim äußeren Druck Null zusammentreten läßt.

Diese Größe kann man aber auch aus experimentellen Daten mit Hilfe des sogenannten Born-Fajans-Haberschen ³⁾ Kreisprozesses gewinnen.

Man kann sich nämlich das Salz entweder direkt aus festem Metall und gasförmigem Chlor gebildet denken, wobei die Bildungswärme frei wird, oder man kann folgenden Umweg einschlagen: Man sublimiert das Metall unter Zuführung der Sublimationswärme und entreißt dann jedem Atom ein Elektron, wobei die Ionisationsarbeit verbraucht wird. Ferner spaltet man unter Aufwendung der Dissoziationswärme jedes Chlormolekül in zwei Atome; die Atome verwandelt man in negative Chlorionen, indem man ihnen die aus den Metall-

¹⁾ Die erste nach K. Fajans und K. F. Herzfeld, l. c., die zweite nach H. G. Grimm, Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 507, 1922. Für den Gang der n , bzw. die Tatsache, daß sich die Druckabhängigkeit von χ nicht durch (284') mit den theoretischen Werten darstellen läßt, J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.

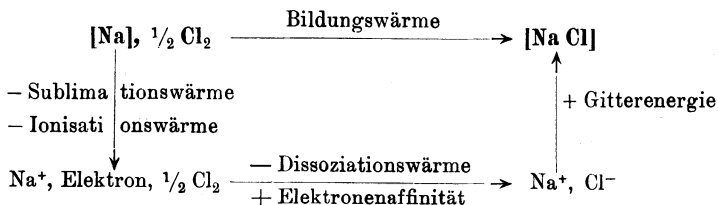
²⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 13, 1919.

³⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 13, 679, 1919; K. Fajans, ebenda S. 539, 714; F. Haber, ebenda S. 750.

dampfatomen frei gewordenen Elektronen zuführt und dabei die „Elektronenaffinität des Chlors“ genannte Energiemenge gewinnt. Endlich läßt man die gasförmigen Cl- und Na-Ionen sich zum festen NaCl vereinigen und erhält dabei die Gitterenergie. Da die Energieänderung unabhängig vom Weg ist, erhält man im ganzen auch auf dem Umweg dieselbe Wärmetönung und findet so die Gleichung:

$$\text{Bildungswärme} = -\text{Sublimationswärme} - \text{Ionisationsarbeit} - \text{Dissoziationswärme} \\ + \text{Elektronenaffinität} + \text{Gitterenergie},$$

oder graphisch (eckige Klammern bedeuten feste Stoffe):



Wenn man alle Größen bis auf die Gitterenergie kennt, kann man diese berechnen. Anfangs fehlte die Kenntnis der Elektronenaffinitäten, es konnten daher nur Differenzen für verschiedene Salze berechnet und mit der Erfahrung verglichen werden¹⁾. Inzwischen sind die zur Berechnung der Elektronenaffinität nötigen Messungen wenigstens zum Teil ausgeführt worden²⁾. Grimm³⁾ hat mit ihrer Hilfe alles experimentell erreichbare Material zusammengestellt und für zahlreiche Stoffe (z. B. viele Halogenide) die Gitterenergien selbst, für andere (Oxyde z. B.) die Differenzen derselben für verschiedene Kationen berechnet. Es ergibt sich, daß mit $n = 9$ bei den Alkalihalogeniden die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ausgezeichnet ist (s. Tabelle S. 253).

Geht man zu Ionen der Nebenreihen des periodischen Systems der Elemente über, z. B. Ag, und berechnet aus der experimentell gefundenen Gitterenergie mit Hilfe der Formel n , so ergibt sich ein viel höherer Wert als 9, d. h. bei demselben Gitterabstand ist hier die Gitterenergie viel größer. Ja manchmal scheint sie so nahe an den von den Anziehungskräften allein herrührenden Wert heranzugehen, daß man annehmen muß, es kämen zu den Coulombschen Kräften zwischen den Ionenladungen noch solche hinzu, wie sie nach Debye zwischen neutralen Molekülen herrschen, und verdecken die Abstoßungsenergie. Fajans⁴⁾ hat auf den Einfluß dieser „Deformationskräfte“ für das chemische Verhalten mit Nachdruck hingewiesen. So ist empirisch die Gitterenergie von AgCl 200,6, während (290) allein 206,3 kcal ergibt. n müßte ~ 30 sein, um dies zu erklären.

¹⁾ K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539, 714, 1919; M. Born und W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **5**, 433, 1921.

²⁾ P. Knipping, Zeitschr. f. Phys. **7**, 328, 1921; S. D. Foote u. F. L. Mohler, Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 1832, 1920.

³⁾ H. G. Grimm, Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 113, 141, 1922.

⁴⁾ K. Fajans, Die Naturwissenschaften **11**, 165, 1923.

Wir müssen nun nach der Natur der Abstoßungskräfte fragen. Auf die Schwierigkeit, die einer rein elektrostatischen Deutung entgegensteht, haben wir schon in Kap. III, § 5 hingewiesen, nämlich auf die Tatsache, daß ebensoviel Richtungen mit Anziehung vorkommen wie mit Abstoßung und sich infolge des Boltzmannschen Gesetzes gerade die Richtungen, die Anziehung liefern, häufiger einstellen sollten. Trotzdem haben Born und Landé untersucht, welche Konsequenzen die Annahme eines elektrostatischen Ursprungs hat. Zuerst¹⁾ nahmen sie die Ionen, dem damaligen Stand der Bohrschen Atomtheorie²⁾ folgend, als aufgebaut aus Elektronenringen an, die Berechnung der Kompressibilität ($n = 9$) führte sie aber mit Notwendigkeit³⁾ auf Ionen von Würfelsymmetrie; sie ersetzten die äußere Elektronenhülle der Ionen durch acht Elektronen, die im Mittel in den Würfecken sitzen sollten, eine Vorstellung, die schon früher (ohne daß dies damals in Deutschland bekannt gewesen wäre) Lewis und Langmuir⁴⁾ aus chemischen Gründen entwickelt hatten. Die Würfel sollten im NaCl Seite an Seite stehen. Es ist klar, daß die Abstoßungskräfte desto stärker sein würden, je größer die Seitenlänge des Elektronenwürfels wäre. Desto weniger würden sich daher im Gitter zwei Würfel einander nähern, desto größer wäre der Gitterabstand r . Diesen Zusammenhang haben dann Fajans und Herzfeld⁵⁾ näher untersucht, um einige von Fajans und Grimm⁶⁾ aufgedeckte Regelmäßigkeiten der Gitterabstände der Alkalihalogenide zu erklären. Es fand sich, daß diese letzteren sich nahezu additiv aus einem für das Kation und einem für das Anion charakteristischen Summanden zusammensetzen lassen, so daß die Gitter sich annähernd so verhalten, als würden sie durch zusammengepackte Kugeln aufgebaut⁷⁾, siehe auch § 3. Diese Kugeln sind aber nicht mit den Ionen selbst zu identifizieren, sondern größer; sie sind „Wirkungssphären“. Sie haben auch nicht in allen Salzen die gleiche Größe, sondern es kommt z. B. das Ag dem Jod in AgJ wesentlich näher, als es nach seinem Abstand vom F^- in AgF dürfte⁸⁾ 9), siehe S. 220.

Aus den von Fajans und Herzfeld entwickelten Formeln kann man dann die Größe der Würfelkante entnehmen, was in dieser Arbeit für die

¹⁾ M. Born und A. Landé, Berl. Ber. 1918, S. 1048.

²⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230, 1918.

³⁾ Es wirkt nämlich ein Ringmodell als Quadrupol auf ein Elektron mit $n = 3 = 2 + 1$, zwei Ringmodelle aufeinander mit $n = 2 + 2 + 1 = 5$; ein Würfel wirkt auf ein Elektron mit $n = 4 + 1 = 5$, zwei Würfel aufeinander mit $n = 4 + 4 + 1 = 9$; s. auch A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **1**, 309, 1920; F. Rella, ebenda **3**, 157, 1920.

⁴⁾ G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 762, 1916; I. Langmuir, ebenda **41**, 868, 1919.

⁵⁾ K. Fajans und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **2**, 309, 1920.

⁶⁾ K. Fajans und H. G. Grimm, ebenda S. 299.

⁷⁾ A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **1**, 191, 1920; W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169, 1920.

⁸⁾ Siehe z. B. K. Fajans, Die Naturwissenschaften **11**, 165, 1923.

⁹⁾ Gibt man das zu, dann kann man natürlich sagen, daß die Atome zwar aufeinander gepackt werden, aber kompressibel sind, wie es Th. W. Richards z. B. tut, nur bedeutet „Atome“ nicht den Raum, in dem sich die Elektronen wirklich bewegen, sondern die darüber hinausreichende Wirkungssphäre.

Alkalihalogenide geschehen und von Grimm¹⁾ auf andere Salze ausgedehnt worden ist.

Doch besteht die Schwierigkeit weiter, zu erklären, woher es kommt, daß die Würfel Seite an Seite stehen bleiben und sich nicht Ecke gegen Seite stellen, wo es Anziehung gäbe. Entweder kommen Debyesche dynamische Abstoßungskräfte hinzu (Kap. III, § 5) und sorgen für diese Stellung, oder es bestehen in den Bewegungen der Elektronen benachbarter Ionen Phasenbeziehungen, die die Ursache neuer Kräfte sind²⁾.

§ 13. Oberflächenspannung fester Stoffe. Gleitung, Zerreißen.

Wir haben bisher stets nur von der Volumenenergie gesprochen, d. h. derjenigen, die proportional der Gesamtzahl der Moleküle ist. Daneben gibt es auch eine Oberflächenenergie (für $T = 0$ gleich der Oberflächenspannung σ_0). Dieselbe ist dadurch definiert, daß die Herstellung einer neuen Oberfläche von O cm² eine Arbeit von $O \cdot \sigma_0$ erfordert. Nun kann man eine neue Oberfläche von dieser Größe herstellen, indem man einen Block von der Grundfläche $\frac{O}{2}$ horizontal durchschneidet und so zwei neue Schnittflächen von je $\frac{O}{2}$ schafft. Die Arbeit, die zur Trennung erforderlich ist, ist dann $O\sigma_0$ und kann berechnet werden, wenn man das im vorhergehenden Paragraphen behandelte Modell benutzt und zugleich annimmt, daß die Ionen in der neuen Oberfläche dieselbe gegenseitige Lage haben wie vorher im Innern, d. h. daß das Gitter unverzerrt bis an die Oberfläche reicht. Born und Stern³⁾ finden so

$$\sigma_0 = 0,933 \frac{e^2}{r^3} = \frac{4030}{V} \text{ erg/cm}^{-1}.$$

Man sieht aus unserer Darstellung, daß die Oberflächenspannung auch für das Festigkeitsproblem Bedeutung hat⁴⁾.

Was dieses letztere betrifft, so ist folgendes zu sagen:

Wenn man einen Kristall elastisch verbiegt, so wird das Kristallgitter deformiert, wie man am Röntgenbild erkennen kann⁵⁾. Bei Auflösen des Zwanges nimmt das Gitter seine ursprüngliche Form wieder an⁶⁾, solange die Elastizitätsgrenze nicht überschritten worden ist. Werden die Kräfte zu groß, so beginnen die Gitterebenen aneinander zu gleiten, es entsteht eine „Translation“, und zwar gleiten bestimmte Gitterebenen besonders leicht und in diesen wieder besondere kristallographische ausgezeichnete Gleitrichtungen⁷⁾.

¹⁾ H. G. Grimm, Zeitschr. f. Phys. **98**, 353, 1921. Grimm bespricht hier und in Zeitschr. f. Elektr. **28**, 75, 1922 die Bedeutung dieser Größen für zahlreiche andere Eigenschaften.

²⁾ A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 2, 644, 653, 1919; H. Thirring, Zeitschr. f. Phys. **4**, 1, 1921; J. Frenkel, ebenda **25**, 1; **30**, 50, 1924.

³⁾ M. Born und O. Stern, Berl. Ber. 1919, S. 901.

⁴⁾ A. Smekal, Die Naturwissenschaften **10**, 799, 1922.

⁵⁾ P. Cermak, Phys. Zeitschr. **17**, 405, 1916; A. F. Joffe und M. W. Kirpitschewa, Phil. Mag. **43**, 204, 1922.

⁶⁾ F. Rinne, Zeitschr. f. Krist. **59**, 230, 1923.

⁷⁾ A. Ritzel, Zeitschr. f. Krist. **52**, 238, 1913; **53**, 97, 1913; H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **12**, 58, 1923.

Die Gleitung erfolgt so, daß der Kristall „verfestigt“ wird, indem der Winkel zwischen Gleitebene und Krafrichtung kleiner wird, so daß die Kraft pro Flächeneinheit abnimmt. Hierbei werden an den Grenzen zwischen den Teilen, in denen die Gleitung erfolgt ist, und den unveränderten die Gitterebenen manchmal kräftig verbogen ¹⁾.

Wenn man Steinsalz auf 400 bis 500° erhitzt, dann kann man es plastisch deformieren ²⁾. Das Resultat der Röntgenuntersuchung macht es wahrscheinlich, daß hierbei an Stelle des einheitlichen Kristalls eine Reihe faserförmig angeordneter (d. h. nur mit einer Richtung zueinander parallel orientierter) Kristalle tritt, wobei zweifellos auch die Gleitung eine wesentliche Rolle spielt. Auf die analogen Erscheinungen in Metallen sei hingewiesen ³⁾. Die Vorgänge beim Zerreißen sind noch ganz unklar; die aus direkten Messungen gewonnene Festigkeit ist viel kleiner als die nach der Gittertheorie erwartete, sie steigt aber beim Reißversuch unter Wasser wesentlich und kommt der theoretischen nahe ⁴⁾.

¹⁾ Näheres über die plastische Verformung und Verfestigung von Kristallen in Kap. XI, § 18 der ersten Hälfte dieses Bandes.

²⁾ F. Rinne, N. Jahrb. f. Min. **1**, 114, 1904; L. Milch, ebenda **48**, 147, 1923.

³⁾ Siehe G. Masing u. M. Polanyi, in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“, II, Berlin 1923, S. 177.

⁴⁾ A. Joffe, W. M. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, Zeitschr. f. Phys. **22**, 286, 1924; siehe auch W. Ewald und M. Polanyi, ebenda **28**, 29, 1924; einige theoretische Arbeiten zu diesem noch ungeklärten Problem: A. A. Griffith, Phil. Trans. **221**, 163, 1920; A. Smekal, Naturwiss. **10**, 799, 1922; F. Zwicky, Phys. Zeitschr. **24**, 131, 1923; M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **7**, 323, 1921; G. Masing und M. Polanyi, ebenda **28**, 169, 1924.

Fünftes Kapitel.

Theorie der Flüssigkeiten.

§ 1. Ideale Flüssigkeit. a) Allgemeines, thermischer Druck. Wir haben schon bei der Besprechung nichtidealer Gase gesehen, wie sehr sich die Verhältnisse komplizieren, wenn die freie Weglänge nicht mehr groß gegen die Dimensionen der Moleküle ist. Gehen wir nun gar zu Flüssigkeiten über, so werden diese Schwierigkeiten noch größer.

Es sind auch hier drei Größen ¹⁾ zu unterscheiden: 1. Der kinetische Druck p_{th} , d. h. die Bewegungsgröße, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer gedachten Fläche hindurchgetragen wird (einseitig, dann für die Reflexion an der Wand mit 2 zu multiplizieren, oder von beiden Seiten her). Dieser setzt sich wieder aus dem Anteil zusammen ²⁾, der von Molekülen getragen wird, deren Mittelpunkt die Fläche überschreitet, und den Betrag $R T c$ hat, und dem Anteil (Förderung der Bewegungsgröße), der von denjenigen Molekülen getragen wird, welche durch die betrachtete Fläche nicht mit ihrem Mittelpunkt, sondern nur mit einem Segment durchtreten. Dieser letztere Anteil nimmt stark mit abnehmendem Volumen zu und ist nicht allgemein berechenbar. 2. Der Kohäsionsdruck, der von den Anziehungskräften der Moleküle untereinander herrührt und so wirkt, als ob die die Flüssigkeit umgebende Kapillarmantel ³⁾ eine elastische Hülle wäre. 3. Der äußere Druck, der den nicht von der Kapillarmantel aufgenommenen Überrest des kinetischen Druckes zu tragen hat.

Um nun weiter rechnen zu können, hat G. Jäger ⁴⁾ als rechnerische Vereinfachung die „ideale Flüssigkeit“ eingeführt. Ihre Moleküle sollen sich auch bei so kleinen Abständen, wie sie in Flüssigkeiten vorliegen, noch als vollkommen starre, elastische Kugeln verhalten, die Anziehungskräfte sich so wenig mit der Entfernung ändern, daß Schwarmbildung nicht merkbar auftritt.

Dann kann man sofort die freie Energie ansetzen

$$e^{-\frac{f_v}{kT}} = e^{-\frac{V-b(V)}{N_L}} e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{[h]} \right)^3 \dots \dots \dots (292)$$

¹⁾ R. Clausius, Pogg. Ann. **157**, 168, 1850; J. D. van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leiden 1873, deutsch Leipzig 1881, 2. Aufl. 1899, siehe auch S. 53 ff.

²⁾ G. Jäger, Wien. Ber. **105**, 15, 1896.

³⁾ Der Untersuchung der Kapillarschicht nach der van der Waalschen Theorie hat G. Bakker zahlreiche Arbeiten gewidmet, deren Resultate er in der Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 10, 1923 zusammenfaßt, siehe auch die erste Bandhälfte, Kap. XI, § 14.

⁴⁾ G. Jäger, Ann. d. Phys. **11**, 1077, 1903.

Hier ist V das makroskopische Volumen, $V - b(V)$ das wahre (mikroskopische) freie Volumen, wobei b für wenig verdichtete Gase und nach der van der Waalsschen Formel allgemein von V unabhängig ist, ϵ_p die zu den Kohäsionskräften gehörende innere Energie (Kohäsionsdruck = $+ N_L \frac{\partial \epsilon_p}{\partial V}$); ϵ_p und b sind aber (bei konstantem V) temperaturunabhängig.

Das gibt

$$N_L f = -RT \ln \frac{V - b(V)}{N_L} e + N_L \epsilon_p - \frac{3}{2} RT \ln \frac{2 \pi m k T}{[h]^2},$$

und da definitionsgemäß der äußere Druck hieraus durch Differentiation nach V gewonnen wird,

$$p = - \frac{\partial N_L f_v}{\partial V} = \frac{RT}{V - b(V)} \left(1 - \frac{db}{dV} \right) - N_L \frac{\partial \epsilon_p}{\partial V} \dots (293)$$

Der erste Summand rechts ist der thermische Druck, der zweite der negative Kohäsionsdruck, und man sieht, daß der thermische Druck proportional T wird (Voraussetzung: b von T unabhängig). Auch kinetisch sieht man das sofort ein, denn nach unserer Voraussetzung starrer Kugeln ändert sich bei Temperatursteigerung geometrisch nichts, nur die Stärke jedes Stoßes steigt $\sim \sqrt{T}$ und die Zahl der Stöße mit der Molekulargeschwindigkeit $\sim \sqrt{T}$.

Nun kann man auch den Betrag des thermischen Druckes berechnen; denn da er der allein von der Temperatur abhängige Druckanteil ist, ist sein Temperaturkoeffizient gleich dem Temperaturkoeffizienten des Gesamtdruckes

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial p_{th}}{\partial T} \right)_v,$$

und da er proportional der Temperatur ist,

$$p_{th} = T \left(\frac{\partial p_{th}}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \dots (294)$$

Nach bekannten thermodynamischen Beziehungen kann man $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ ersetzen¹⁾ durch das leichter meßbare Verhältnis $\frac{\text{Ausdehnungskoeffizient}}{\text{Kompressibilität}}$.

Für Quecksilber berechnet Jäger so $p_{th} = 12700$ Atmosphären, von ihnen entfallen etwa 1620 auf den Anteil $\frac{RT}{V}$, der Rest auf die „Förderung der Bewegungsgröße“.

b) Dampfdruck. Wenn wir den Dampf als ideales Gas ansetzen und berücksichtigen, daß die kinetischen Faktoren für Dampf und Flüssigkeit

1) Es ist

$$d v = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T d p + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p d T;$$

für $d v = 0$ also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}$$

gleich sind, so lautet die Gleichgewichtsbedingung (Gleichheit der freien Energie bei konstantem Druck, d. h. unter Berücksichtigung der äußeren Verdampfungsarbeit pV) (siehe S. 154)

$$\frac{V_l - b(V)}{N_L} e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} = \frac{V_g}{N_L} e^{-\frac{pV}{kT}} \dots \dots \dots (295)$$

oder mit Berücksichtigung von

$$p_s = \frac{RT}{V_g}, \quad p_{th} = \frac{RT}{V - b(V)} \left(1 - \frac{db}{dV}\right),$$

$$p_s = \frac{p_{th}}{1 - \frac{db}{dV}} e^{\frac{\epsilon_p - kT}{kT}} \dots \dots \dots (295')$$

Daraus folgt erstens, daß die innere Verdampfungswärme $L_D^{(i)}$ oder $-N_L \epsilon_p$ gleich ist der zur Überwindung der Kohäsionskräfte nötigen Arbeit, was selbstverständlich ist. Zweitens ergibt sie sich als temperaturunabhängig; auch das ist nach unseren Voraussetzungen selbstverständlich, denn die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist bei der idealen Flüssigkeit ebenso wie beim Gas rein kinetisch und daher von demselben Betrag $\frac{3}{2}R$ [Faktor $\sqrt{T^3}$ in (292), $V - b$ temperaturunabhängig]. Endlich ergibt sich der multiplikative Faktor als proportional p_{th} , und zwar, wenn man in der Flüssigkeit $\frac{db}{dV}$ verschwindend annimmt, gleich dieser Größe. Aus dem experimentell gefundenen Dampfdruck folgt 20 200 Atm. (wollte man den Wert mit dem früher berechneten 12700 in Übereinstimmung bringen, so müßte man $1 - \frac{db}{dV} = \frac{12700}{20200}$ setzen).

Man kann die Gleichung

$$p_s = p_{th} e^{-\frac{L_D}{RT}} \dots \dots \dots (295'')$$

auch kinetisch ableiten ¹⁾.

Man setzt die Zahl der sich auf 1 cm² Flüssigkeitsoberfläche kondensierenden Moleküle wie immer gleich

$$c_s N_L \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}} = p_s N_L \sqrt{\frac{1}{2MR T \pi}}$$

Die Zahl der Moleküle, die die Flüssigkeit verlassen könnten, nachdem sie in einer unendlich dünn gedachten Schicht die Arbeit $-\epsilon_p = \frac{L_D}{N_L}$ geleistet haben, wäre

$$c_l N_L \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}} e^{-\frac{L_D}{RT}} = p_l N_L \sqrt{\frac{1}{2MR T \pi}} e^{-\frac{L_D}{RT}}$$

¹⁾ G. Jäger, Wien. Ber. 99, 681, 860, 1890; W. Voigt, Gött. Nachr. 341, 1896; 19, 261, 1897; C. Dieterici, Wied. Ann. 66, 826, 1898.

wenn wir an Stelle der Flüssigkeit eine Substanz von den Eigenschaften eines idealen Gases hätten, so daß 1 cm³ der Wand von $c_l N_L \sqrt{\frac{kT}{2m\pi}}$ Stößen pro Sekunde (c_l Zahl der Moleküle in 1 cm³) getroffen und dementsprechend den Druck $p_l = c_l R T$ erfahren würde. Infolge der weitgehenden Raumaufüllung (Volumenkorrektur) ist die Zahl der Stöße und im gleichen Maß auch der thermische Druck vermehrt [wir rechnen so, als ob bis zu einer scharfen Grenzfläche heran keine Kräfte auf die Moleküle wirken würden, also der thermische Druck im Innern bis an diese (nahe) heranreicht]. Man kann also umgekehrt sagen, daß die wirklich von innen her auftreffende Molekülzahl zu derjenigen, die im Fall eines idealen Gases auftreten würde, im Verhältnis $\frac{p_{th}}{p_l}$ steht.

Es ist demnach die Zahl der verdampfenden Moleküle

$$p_{th} N_L \sqrt{\frac{1}{2 M R T \pi}} e^{-\frac{L_D}{RT}},$$

und beim Gleichsetzen der Zahl verdampfender und sich kondensierender Teilchen erhält man für den Gleichgewichtsdruck p_s die Formel (295''). Bei dieser Ableitung ist die Konstanz von b ebenfalls vorausgesetzt; denn aus der Gleichung für die freie Energie folgt, daß für die ideale Flüssigkeit streng gilt

$$\frac{V_l - b_l}{V_g - b_g} = e^{-\frac{L_D}{RT}} \dots \dots \dots (296)$$

und das ist mit (295'') nur vereinbar, wenn b konstant ist.

c) Die innere Reibung idealer Flüssigkeiten ¹⁾. Denselben Mechanismus, den wir für die innere Reibung der Gase in Anspruch nehmen, d. h. den Transport der x -Komponente der Bewegungsgröße in der z -Richtung durch eine Substanz zwischen zwei horizontalen Platten, deren obere in ihrer eigenen Ebene in der x -Richtung bewegt wird, haben wir auch für die Erklärung der inneren Reibung in Flüssigkeiten heranzuziehen. Durch einen horizontalen Querschnitt von 1 cm² in der Höhe z_0 transportiert jedes von oben nach unten fliegende Molekül die horizontale Bewegungsgröße

$$m \left(\mathfrak{W}_x + \frac{d\mathfrak{W}_x}{dz} A \right),$$

wenn A der Abstand vom betrachteten Querschnitt ist, wo es zum letztenmal zusammengestoßen, also seine jetzige Geschwindigkeit (deren Komponente in der x -Achse im Mittel \mathfrak{W}_x ist) angenommen hat. Während aber im Gas A groß gegen den Abstand der Moleküle ist, so wird hier ein Molekül, wenn es an einer Stelle seiner Oberfläche einen Stoß bekommen hat und dadurch in der Richtung dieses Stoßes fortgeschleudert worden ist, sehr bald mit einem anderen zusammenstoßen, ohne daß sein Mittelpunkt einen sehr weiten Weg

¹⁾ G. Jäger, Wien. Ber. 111, 697, 1902.

zurücklegen muß. Der Weg, den die Bewegungsgröße von einem Stoß bis zum anderen zurücklegt, ist aber nicht gleich dem Weg des Molekülmittelpunkts, sondern gleich der Entfernung der beiden Stoßstellen voneinander. Da der Weg des Mittelpunkts des Moleküls klein gegen den Durchmesser desselben ist, so ist die Entfernung der beiden Stellen aufeinander folgender Stöße nahe gleich der Entfernung der beiden getroffenen Oberflächenstellen an demselben Molekül. Es ist daher der mittlere Abstand (in der z -Richtung) zweier Stöße nahe als Mittelwert der Sehne zwischen den getroffenen Stellen zu zeichnen und berechnet sich zu r , dem Radius des Moleküls (siehe S. 51). Also ist der Überschuß an Bewegungsgröße, den jedes nach unten fliegende Molekül mehr transportiert als ein in umgekehrter Richtung fliegendes, oder der Strom an Bewegungsgröße pro Molekül, das von oben nach unten fliegt:

$$m \left(\mathfrak{W}_x + \frac{d\mathfrak{W}_x}{dx} r \right) - m \left(\mathfrak{W}_x - \frac{d\mathfrak{W}_x}{dx} r \right) = 2 r m \frac{d\mathfrak{W}_x}{dz}$$

Die Zahl der von oben nach unten fliegenden Moleküle war früher gesetzt

$$\frac{c N_L}{6} \tilde{w}_{th} = \frac{N_L}{2} \frac{p}{M \tilde{w}_{th}}$$

An Stelle des im idealen Gas vorhandenen Druckes $p = c R T$ tritt jetzt der thermische Druck p_{th} , weil die Zahl der passierenden Moleküle im Verhältnis dieser Größen steht, da die Stärke eines Stoßes sowohl für das ideale Gas, als auch für die ideale Flüssigkeit dieselbe ist.

Man erhält so für die transportierte Bewegungsgröße

$$2 r m \frac{N_L}{2} \frac{p_{th}}{M \tilde{w}_{th}} \frac{d\mathfrak{W}_x}{dz} = \frac{p_{th} r}{\tilde{w}_{th}} \frac{d\mathfrak{W}_x}{dz}$$

also für die Konstante der inneren Reibung

$$\eta = \frac{p_{th} r}{\tilde{w}_{th}} \dots \dots \dots (297)$$

Mit $p_{th} = 13\,000$ Atm. und $\eta = 0,016\,97$, 0°C ergibt sich $r = 3 \cdot 10^{-8}$ cm.

§ 2. Wirkliche Flüssigkeiten¹⁾. Für wirkliche Flüssigkeiten können wir setzen²⁾

$$e^{-\frac{f}{kT}} = e^{\frac{V-b}{[h]^3 N_L}} \sqrt{2\pi k T m^3} e^{\frac{L_D}{RT}} \dots \dots \dots (292')$$

wo L_D die Verdampfungswärme beim betreffenden Volumen und bei $T = 0$ ist, die Energie also auf ruhende Moleküle im Gaszustand bezogen ist. Der Unterschied gegen die ideale Flüssigkeit besteht darin, daß $V - b$ sehr merklich von der Temperatur abhängt; man erkennt dies daran, daß der Anteil der spezifischen Wärme, der von gegenseitiger potentieller Energie der Moleküle herrührt und den man erhält, wenn man von der spezifischen Wärme der Flüssigkeit die des Dampfes abzieht, recht groß ist. Dieser Anteil ist aber nach S. 158 gegeben durch

$$R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(V - b).$$

1) Die Entwicklungen dieses Paragraphen sind als erster Versuch anzusehen.
 2) Hierzu hätten bei mehratomigen Molekülen ebenso wie im Gas (Kap. III, § 7) die auf Rotation und innere Schwingung bezüglichen (von V unabhängigen) Faktoren zu treten.

Einige Beispiele seien dem Grundriß der physikal. Chemie von A. Eucken, 2. Aufl., S. 118, 1924 entnommen¹⁾:

	Hg	K	Ar	Benzol
$t^{\circ}C$	0	+ 68	- 80	40
C_l	5,90	7,25	5,42	~ 23
C_{vg}	2,98	2,98	2,98	~ 21

Diese Zahlen bedeuten, daß $V - b$ öfters anders von der Temperatur abhängt als durch den Faktor $T^{3/2}$, d. h. die Kräfte bei Annäherung anders sich ändern als quasielastische (§ 14, Kap. II).

Demgemäß hängt die Annäherung der Moleküle, die nun nicht mehr als starre Kugeln betrachtet werden, sondern als Gebilde, die durch Abstoßungskräfte voneinander ferngehalten werden, beim Stoß von der Geschwindigkeit der Moleküle, also von der Temperatur ab. Damit hören die Überlegungen des vorigen Paragraphen, nach denen der thermische Druck $\sim T$ ist, auf, richtig zu sein, weil infolge des tieferen Eindringens eines Moleküls in die Wirkungssphäre der anderen die geometrischen Verhältnisse bei steigender Temperatur nicht die gleichen bleiben. Untersuchen wir nun allgemein, was wir über den Druck sagen können. Jedenfalls gilt wieder für den Gesamtdruck

$$p = -N_L \frac{\partial f}{\partial V} = RT \frac{\partial}{\partial V} \ln(V - b) + \frac{\partial L_D}{\partial V} = RT \frac{1 - \frac{\partial b}{\partial V}}{V - b} + \frac{\partial L_D}{\partial V} \dots (293')$$

und diese Größe ist die Differenz zwischen thermischem Druck p_{th} und Kohäsionsdruck p_i . Betrachten wir nun eine Flüssigkeitsschicht in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf und einem anderen Gas, die zusammen den äußeren Druck p ausüben mögen, und legen die x -Achse nach unten senkrecht zur Grenzfläche, so ist der äußere Druck überall konstant. Also gilt

$$\frac{dp}{dx} = \frac{dp_{th}}{dx} - \frac{dp_i}{dx} = 0.$$

Betrachten wir andererseits eine dünne Schicht nahe der Oberfläche, wo der Kohäsions- und damit der thermische Druck nach außen schon abnimmt, so wird hydrostatisch die Differenz der thermischen Drucke an Ober- und Unterseite dieser Schicht getragen durch die Anziehungskraft, die die betrachtete Schicht nach innen zieht. Bezeichnet man die Arbeit, die nötig ist, um ein Molekül aus dem Innern bis zur Entfernung x von der Oberfläche zu schaffen, mit $u(x)$, so ist die Kraft, die auf 1 cm^2 der Schicht wirkt,

$$- \frac{N_L}{V(x)} \frac{\partial u}{\partial x} dx,$$

weil in 1 cm^3 der Schicht $\frac{N_L}{V(x)}$ Moleküle sitzen, wenn $V(x)$ das der Dichte in der betrachteten Schicht zugehörige Molekularvolumen ist. Also gilt

$$\frac{dp_{th}}{dx} = - \frac{N_L}{V(x)} \frac{\partial u(x)}{\partial x} = \frac{dp_i}{dx} \dots \dots \dots (298)$$

Für das Gleichgewicht mit dem Dampf gilt Formel (296) ebenso wie früher. Diese Formel findet sich schon bei Boltzmann²⁾. M. Reinganum³⁾ hat diese Formel wieder aufgegriffen und aus der experimentellen Dampfdruckkurve $\frac{V-b}{V}$ berechnet. Nur hat er, Boltzmann folgend, irrtümlich $2L_D$ im Exponenten. Setzt man

¹⁾ Es ist bekannt, daß knapp unterhalb des Schmelzpunktes die spezifische Wärme des festen Körpers anzusteigen beginnt (S. 250) und sich derjenigen des flüssigen ($C > 6$) nähert, siehe W. Nernst, Berl. Ber. S. 306, 1910; siehe auch G. v. Hevesy, Zeitschr. f. phys. Chem. **101**, 337, 1922.

²⁾ L. Boltzmann, Vorl. über Gastheorie. **2**, 167, Leipzig 1898, nur hat Boltzmann $2b$ statt b ; s. auch H. Kamerlingh Onnes, Arch. Neerl. **30**, 118, 1896.

³⁾ M. Reinganum, Boltzmannfestschrift, Leipzig 1904, S. 876.

für Benzol die gemessenen Zahlen ein (wobei allerdings die Verdampfungswärme bei der gemessenen Temperatur statt des Wertes bei $T = 0$ benutzt ist; wäre bei allen T $C_l - C_{vg} = 10$, so wäre dadurch das Resultat um den Faktor $e^{10R} = 155$ zu groß ausgefallen), so wird bei $200 \frac{V-b}{V} = 0,0067$.

Die innere Reibung hat L. Brillouin ¹⁾ untersucht: Er betrachtet zuerst die innere Reibung beim absoluten Nullpunkt und denkt sich zur Vereinfachung eine Ebene, in der die Atome schachbrettartig angeordnet sind, wie in Kristallen, über eine zweite solche Ebene hingeleiten. Wären die Atome in der Ebene ganz fest angeordnet, so würde das Hinwegbewegen der beiden Ebenen übereinander keine Arbeit erfordern, weil es infolge der periodischen Atomanordnung ebensoviel Stellen gibt, wo die Kräfte zwischen den beiden Ebenen die Bewegung fördern wie hemmen und man die Arbeit, die man bei einer bestimmten Stellung braucht, stets wieder gewinnt (man betrachte z. B. Fig. 29 für abwechselnd positive und negative Ionen). Nach einer Fortbewegung um den Gitterabstand ist alles wieder unverändert. Mathematisch liegt das daran, daß das Potential eine periodische Funktion des Ortes ist. In Wirklichkeit sind aber die Atome nicht festgehalten, sondern durch elastische Kräfte in ihre Ruhelage gebunden und werden beim Vorbeibewegen der anderen Ebene ins Schwingen kommen; diese Schwingungen werden sich in den Körper hinein fortpflanzen, d. h. es werden von den bewegten Ebenen elastische Wellen ausgehen, die Energie forttragen. Die Frequenz der erzwungenen Schwingung wird durch die Zeit gegeben sein, innerhalb deren sich periodisch die gleiche Stellung der beiden Ebenen wiederholt; ist \mathfrak{B}' die Relativgeschwindigkeit der beiden Ebenen und l der Gitterabstand (also bei gleichmäßiger Laminarbewegung wie in § 19, Kap. I $\mathfrak{B}' = l \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z}$), so ist die Frequenz $\nu = \frac{l}{\mathfrak{B}'}$. Wenn die Bewegung genügend langsam erfolgt, daß die jeweilige Entfernung der Teilchen aus der Ruhelage statisch durch die augenblickliche Lage der beiden Ebenen bestimmt ist, also ihre Amplitude nicht von \mathfrak{B}' abhängt, so ist die durch die Wellen zerstreute Energie $\sim \frac{\mathfrak{B}'^2}{l^2}$, den Proportionalitätsfaktor hat Brillouin nicht berechnet. Untersucht man nun die experimentelle Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur, so ergibt sich, daß diese fast nur indirekt durch die Wärmeausdehnung bedingt ist, d. h. daß in

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial \eta}{\partial V}\right) \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \dots \dots \dots (299)$$

der erste Summand praktisch verschwindet. Die bekannte Abnahme der inneren Reibung mit steigender Temperatur hat ihren Grund also darin, daß durch die Ausdehnung der Abstand benachbarter gleitender Ebene zunimmt und so das durch die intermolekularen Kräfte bedingte „Mitnehmen“ der Teilchen der nächsten Ebene abnimmt.

Brillouin hat durch direkte Rechnung gezeigt, daß der Einfluß der Wärmebewegung auf die innere Reibung, die auf Transport der Bewegungsgröße durch die elastischen Wellen der Temperaturbewegung beruht, auf eine für die gegenwärtige Meßgenauigkeit vernachlässigbare Verminderung dieser Größe hinauskommt.

§ 3. Kinetische Theorie des Gesetzes von Eötvös. Eötvös ²⁾ hat experimentell gefunden, daß für viele „normale“ Flüssigkeiten folgende Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung gilt (siehe die erste Bandhälfte Kap. XI, § 10):

$$\sigma V^{3/2} = K(T_0 - T) \dots \dots \dots (300)$$

wo K unabhängig vom Stoffe etwas über 2 und T_0 eine Materialkonstante ist. Zur Erklärung weist Madelung ³⁾ darauf hin, daß σ eine freie Energie ist (siehe unten). Wir müssen also die freie Energie der Oberfläche, genauer die Differenz der freien Energie eines Oberflächenmoleküls gegen ein Molekül im Innern berechnen; bei der Erklärung von (300) kommt es auf die Temperaturabhängigkeit

1) L. Brillouin, Journ. d. Phys. et le Radium (VI) **3**, 326. 362, 1922.
 2) R. v. Eötvös, Wied. Ann. **27**, 452, 1886.
 3) E. Madelung, Phys. Zeitschr. **14**, 729, 1913.

dieser Größe an. Wenn man in Annäherung die Moleküle als um Ruhelagen schwingend ansetzt, so wird

$$\sigma = N' \left(u' + 3kT \ln \frac{\nu'}{\nu_i} \right) \dots \dots \dots (301)$$

Hier ist σ als die Differenz der freien Energie angesetzt, die die N' Moleküle in 1 cm^2 Oberfläche wirklich haben, gegenüber derjenigen, die sie im Innern hätten, ν' ihre Schwingungszahl an der Oberfläche, u' die Energiedifferenz zwischen einem Oberflächenmolekül und einem im Innern. ν' ist deshalb von ν_i verschieden, weil die Kräfte, die auf ein Oberflächenmolekül wirken, von denen verschieden sind, die auf ein inneres wirken.

Bei einem kubischen Gitter hat ein Gitterpunkt im Innern 6 Nachbarn (oben, unten, vorn, hinten, links, rechts), an der Oberfläche 5 (es fehlt z. B. der obere). Madelung setzt dann das Kraftverhältnis wie $\frac{6}{5}$, also $\frac{\nu'}{\nu_i} = \sqrt{\frac{5}{6}}$.

N' , die Zahl der Teilchen in 1 cm^2 der Oberfläche, wird $\left(\frac{N_L}{V}\right)^{2/3}$, da in 1 cm^3 $\frac{N_L}{V}$ Teilchen sind. Das gibt ¹⁾

$$\sigma V^{2/3} = N_L^{2/3} u' - \left(3 N_L^{2/3} k \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{6}{5} \right) T = N_L^{2/3} u' - 0,362 T.$$

Born und Courant ²⁾ haben die Rechnung verfeinert, indem sie die Methode der Eigenschwingungen anwenden und berücksichtigen, daß in der Oberfläche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen eine andere ist. So kommen sie zu einem Oberflächenanteil der freien Energie und erhalten den richtigen Zahlenfaktor.

§ 4. Flüssige Kristalle. Wir haben in § 13, Kap IV erwähnt, daß auch die gewöhnlichen Kristalle, die ein wirkliches Raumgitter haben, in gewissem Maße plastisch sind, in dem sie dauernde Formänderungen bei großer Beanspruchung erleiden. Besonders weich ist eine von Lehmann ³⁾ untersuchte (kubische) Modifikation des Jodsilbers. Im Jahre 1888 untersuchte Reinitzer ⁴⁾ das Cholesterylbenzoat ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$) näher und fand, daß es bei $145,5^{\circ}$ eine trübe Schmelze gab, die sich scharf bei $178,5^{\circ}$ klärte. Die mikroskopische Beobachtung zeigte in der Schmelze (scheinbar) isotrope Flüssigkeit, durchzogen mit öligen Streifen, die sich so verhielten, als enthielten sie parallele Kristallteilchen. Er sandte diese Präparate an Lehmann, der nach längerer Untersuchung zu der Auffassung kam, daß es sich um eine einheitliche Substanz handle, die optisch anisotrop sei, aber sehr leicht beweglich [fließende Kristalle] ⁵⁾. Gattermann übersandte ihm Paraazoxyanisol und -phenetol, die noch leichter beweglich sind (flüssige Kristalle, über den Unterschied vgl. später), und das Ergebnis der Untersuchung bestärkte ihn in seiner Anschauung. Er hat dann fast 30 Jahre der Untersuchung dieser Substanzen gewidmet und zahlreiche Erscheinungen an ihnen beschrieben und abgebildet ⁶⁾, von denen allerdings ein großer Teil mehr morphologischer

¹⁾ Madelung hat den doppelten Wert.

²⁾ M. Born und R. Courant, Phys. Zeitschr. **14**, 731, 1913.

³⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. **1**, 120, 492, 1877.

⁴⁾ F. Reinitzer, Wien. Ber. **94**, 719, 1886; **97**, 167, 1888.

⁵⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 462, 1889.

⁶⁾ Zusammenfassend: O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904; Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen 1907; Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, 2. Aufl., Leipzig 1908; Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig 1910; Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Leipzig 1911; Die Lehre von den flüssigen Kristallen, Wiesbaden 1918; Die flüssigen Kristalle und ihr scheinbares Leben, Leipzig 1921.

Art ist. Auch von anderer Seite sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, so hat Schenck vor allem die physikalischen Konstanten dieser Körper gemessen ¹⁾, Vorländer ²⁾ die chemischen Vorbedingungen dafür aufgesucht, daß ein Stoff in dieser Form auftreten kann. Er hat über 2000 Substanzen dieser Art dargestellt und Verfahren zur Darstellung weiterer angegeben. Einen kritischen Bericht über unsere Kenntnisse hat in neuerer Zeit Voigt ³⁾ gegeben.

Wir gehen nun dazu über, kurz die Tatsachen darzustellen.

Es gibt eine Reihe von Substanzen, die in mehreren flüssigen Phasen vorkommen, so wie viele Körper mehrere (polymorphe) feste kristallisierte Formen haben. Von diesen ist eine isotrop (gewöhnliche Flüssigkeit), die anderen sind anisotrop. Die verschiedenen Phasen gehen (bei gegebenem Druck) bei ganz bestimmter Temperatur ineinander über, die isotrope ist diejenige, die (wenigstens bei normalem Druck) im höchsten Temperaturgebiet beständig ist.

Bei der Entstehung einer kristallinen Phase (sei es durch Abkühlung aus der isotrop-flüssigen, sei es durch Schmelzen von festen Kristallen) sieht dieselbe im allgemeinen trübe aus, weil sie aus zahlreichen, verschieden orientierten Individuen besteht [die vielleicht durch ganz geringe Mengen Verunreinigung getrennt sein können, so wie die Kristallkörner in gewöhnlichen Kristallen nach Tamman ⁴⁾ durch ganz dünne Häute von „Zwischen-substanz“ getrennt sind]. Man kann hier nach Lehmann auf zwei Arten einheitliche Individuen erhalten:

Erstens kann man die einzelnen Individuen in einer indifferenten Flüssigkeit suspendieren (Olivenöl, Glycerin, Kolophonium), indem man bei einer geeigneten hohen Temperatur die zu untersuchende Substanz in der indifferenten Flüssigkeit löst und dann abkühlen läßt. Hierbei können die Teilchen entweder wie eine isotrope Phase Kugelform haben (flüssige Kristalle, z. B. p-Azooxyanisol), oder schon in ihrer äußeren Form Kristallhabitus zeigen (fließende Kristalle, z. B. Ammoniumoleat), wobei sich die äußere Auszeichnung bestimmter Richtung auf eine einzige beschränkt (Doppelpyramiden wie bei Ammoniumoleat) oder sich auf alle erstreckt, so daß sich wirkliche Polyeder bilden. Lehmann drückt das so aus, daß er sagt, die Oberflächenspannung überwiege die „Gestaltungskraft“ oder umgekehrt.

In diesen Individuen sind nun bestimmte Richtungen ausgezeichnet, sie sind anisotrop, d. h. sie verhalten sich nach verschiedenen räumlichen Richtungen verschieden, wie man an den noch zu besprechenden optischen Eigenschaften erkennt. Hierbei ist aber unter Umständen die Oberfläche der Tropfen in einem gewissen Zwangszustand. Um bequem sprechen zu können, wollen wir gleich vorausnehmen, daß sich die Anisotropie wahrscheinlich

¹⁾ R. Schenck, *Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle*, Leipzig 1905; *Jahrb. d. Rad. u. El.* 6, 572, 1909.

²⁾ D. Vorländer, *Kristallinisch flüssige Substanzen*, Stuttgart 1908; *Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten*, Leipzig 1924.

³⁾ W. Voigt, *Phys. Zeitschr.* 17, 76, 128, 152, 305, 1916; s. hierzu O. Lehmann, ebenda S. 241; G. Friedel, *Ann. de phys.* 18, 273, 1922.

⁴⁾ G. Tamman, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 121, 275, 1922

durch nahe parallele Orientierung der langgestreckten Moleküle erklärt. An der Oberfläche des Tropfens werden nun scheinbar von den Molekülen der umgebenden Flüssigkeit auf die des Tropfens Richtwirkungen ausgeübt, die eine gewisse Abweichung von der im Innern herrschenden Parallelstellung bedingen und die Moleküle senkrecht auf die Oberfläche zu stellen trachten. Dies äußert sich auch optisch in dem scheinbaren Tropfenbild.

Kommen zwei Tropfen (ob rund oder polyedrisch, ist gleich) zur Berührung, so fließen sie bei paralleler Lage zusammen, bei gekreuzter vereinigen sie sich so, daß erst nach einiger Zeit eine einheitliche Orientierung der Teile angenommen wird (wie beim Rekristallisieren fester Kristalle).

Erwärmt man das Präparat von unten her, so entsteht eine noch unerklärte Rotation der suspendierten Tropfen.

In einem äußeren Magnetfeld sucht sich die Polachse parallel zu diesem einzustellen.

Aber nicht nur durch die umliegende Flüssigkeit und durch ein Magnetfeld erfolgt von außen her eine Orientierung der Achsen. Auch wenn ein solcher Tropfen mit einer Luftblase in Berührung kommt, so fließt er auf ihr auseinander und die Achsen orientieren sich senkrecht zur Oberfläche. Noch stärker aber wirken feste Flächen, vor allem Flächen der eigenen festen Phase (beim Schmelzen), aber auch Glasflächen, gegen die sich die Moleküle zu orientieren trachten und an denen sie verhältnismäßig fest haften. Klemmt man einen solchen Tropfen zwischen Objektträger und Deckglas, so haften Ober- und Unterseite des Tropfens an den beiden Glasflächen. Verdreht man diese nun gegeneinander, so entstehen sehr merkwürdige Verdrehungen in der inneren Struktur des Tropfens, dessen Ober- und Unterseite hierdurch gegeneinander mit verdreht wurden. Während in Berührung mit Glas die Orientierung der Moleküle mehr vom Zufall abhängt (so bleibt die ursprünglich vorhandene Struktur der festen Kristalle oft auch nach dem Schmelzen sichtbar, offenbar, indem sie die Orientierung der Randmoleküle bestimmt), ist diese bei Kristallen wie Glimmer festgelegt¹⁾.

Die zweite Methode, an Stelle des trüben Aggregats etwas Einheitliches zu setzen, besteht darin, durch Bewegung des Deckglases (oder zweckmäßig durch Bewegung zwischen einer ebenen Platte und einer mit der Rundung aufgesetzten Linse) die Kristallindividuen zur Verschmelzung zu bringen und so eine einheitliche Platte herzustellen; hat diese ihre optische Achse (die Achsenrichtung der Moleküle) senkrecht zu den Begrenzungsflächen, so erscheint sie bei Beobachtung längs dieser Achse im parallelen Licht als isotrop (pseudoisotrop nach Lehmann), wie bei den Reinitzerschen Präparaten schon erwähnt wurde. Schiefe Beobachtung oder solche in konvergentem Licht zeigt dann die Anisotropie. Durch Verdrehung der Glasplatten, an denen die Grenzschichten in fester Orientierung haften, lassen sich Verdrillungen erzielen, die schon oben erwähnt wurden.

¹⁾ Ch. Mauguin, Compt. rend. 156, 1246, 1913.

Die Eigenschaften, in denen die Anisotropie sich äußert, sind im wesentlichen folgende. Optisch zeigen die anisotropen Phasen starke Doppelbrechung, sie verhalten sich wie einachsige Kristalle, um die Achse herum herrscht dagegen (wenn nicht Verzerrungen erfolgt sind) Rotationssymmetrie. Ferner drehen sie in ganz auffallend starkem Maße die Polarisationssebene und zeigen Dichroismus. Für die nähere Erläuterung dieser Begriffe und des optischen Verhaltens von Kristallen im allgemeinen muß auf den Band II (Optik) dieses Lehrbuches verwiesen werden. Die formale Erklärung aller beobachteten Erscheinungen durch die gewöhnlichen Ansätze der Kristalloptik scheint noch nicht ganz durchgeführt¹⁾. Eine Theorie der Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten hat Born²⁾ gegeben.

Läßt man kristallinische Flüssigkeiten strömen, so stellt sich ihre optische Achse parallel zur Strömungsrichtung ein, wie es bei langgestreckten Molekülen zu erwarten ist. Die innere Reibung ist kleiner als in der isotropen Phase³⁾, trotzdem diese bei höherer Temperatur beständig ist.

Th. Svedberg⁴⁾ hat die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Richtung in Lösungen von sehr verdünnten Elektrolyten in anisotropen Phasen untersucht.

Beim Übergang zwischen zwei Phasen ändert sich auch die Kapillaritätskonstante sowie die Dielektrizitätskonstante sprunghaft, was aber, wenigstens manchmal, durch die Dichteänderung erklärbar ist. Die Röntgenuntersuchung hat gezeigt, daß die flüssigen Kristalle kein Raumgitter im eigentlichen Sinne haben⁵⁾ (vgl. später).

So wie feste können auch flüssige Kristalle Mischkristalle bilden (§ 1, 2 des Kap. VI), bei zu großem Zusatz der fremden Substanz scheiden sie diese aber aus, so wie feste übersättigte Mischkristalle zerfallen (Selbstreinigung nach Lehmann).

Wenn man nun nach der Natur der flüssigen Kristalle fragt, so ist hierzu unter Übergehung älterer Hypothesen, die eine Emulsionsbildung durch zwei chemisch verschiedene Stoffe annahmen, zu sagen, daß jedenfalls kein festes Raumgitter vorhanden ist; wir wissen allerdings nicht genau, wie in den festen Kristallen die einer „Translation“ entgegenwirkenden Kräfte quantitativ zu fassen sind.

Es gibt in der Abnahme des Widerstandes gegen Formänderung offenbar einen kontinuierlichen Übergang zwischen festen (spröden) über plastische zu fließenden und flüssigen Kristallen. Man wird nun vermuten, daß die Grenze zwischen plastischen und fließenden etwa dort liegt, wo der höchste Wert der potentiellen Energie, der beim Stellungswechsel zweier Moleküle

1) W. Voigt, Phys. Zeitschr. **17**, 152, 1916.

2) M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918.

3) R. Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 167, 1898; E. Bose u. F. Conrat, Phys. Zeitschr. **9**, 169, 1908; F. Dickenscheid, Diss. Halle 1908.

4) Th. Svedberg, Ann. d. Phys. **44**, 1121, 1914; **49**, 437, 1916; s. auch W. Voigt, Ann. d. Phys. **50**, 222, 1916.

5) St. van der Lingen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 913, 1913; E. Hückel Phys. Zeitschr. **22**, 561, 1921.

vorkommt, von der Größenordnung kT wird. Lehmann hat die Meinung verfochten, daß jede Phasenumwandlung an eine Molekülumwandlung (z. B. auch beim Übergang isotrop-flüssig in anisotrop-flüssig) geknüpft sei. Nun ist wörtlich genommen diese Behauptung richtig, denn jede gegenseitige Lagenänderung bedingt Änderung der Kräfte, und da die Moleküle nicht ganz starr sind, auch kleine Änderungen in diesen. Aber in demselben Sinne kann man sagen, daß zwei Gasmoleküle während des Zusammenstoßes nicht genau gleich mit denselben Molekülen vor dem Stoß sind. Man wird jedenfalls diese Änderung bei der Phasenumwandlung nicht als das Primäre anzusehen haben. Dagegen hat sich die weitere Behauptung Lehmanns, daß Richtkräfte zwischen den Molekülen das für die flüssigen Kristalle Charakteristische seien, durchaus bewährt. In einer anderen Form ist die Richtungshypothese besonders von Bose ¹⁾ als Schwarmhypothese vertreten worden, der hauptsächlich den statistischen Charakter der Erscheinung betonte. Die langgestreckte Gestalt der Molekel (Lehmann hatte ursprünglich Plättchen angenommen) sollte, unterstützt durch Anziehungskräfte, „Schwärme“ von gleichgerichteten Molekülen hervorrufen. Diese sollten dauernd in Größe und Lage wechseln und so die Trübung verursachen. Mit steigender Temperatur sollte ihre Größe abnehmen, kurz vor dem vollständigen Verschwinden (am Klärungspunkt) sollte ihr Durchmesser von der Größenordnung der Lichtwellenlängen sein und sie so das Opalisieren ²⁾ bedingen, das sich knapp unterhalb des Umwandlungspunktes zeigt.

An dieser Auffassung ist, abgesehen von der wohl nicht mehr zu bezweifelnden Richtungshypothese, besonders ihre Betonung des Statistischen wichtig, dagegen scheint es nach den Resultaten, die ein Zusammenfließen der Individuen zu großen homogenen Gebilden beweisen, falsch, die Größe und Lage der Individuen als durch zufällige Schwarmbildung dauernd schnell wechselnd hinzustellen; diese scheinen zwar nach Zufälligkeitsgesetzen entstanden zu sein, dann aber (vielleicht durch Verunreinigungen) dauernd getrennt und in ihrer Orientierung festgelegt. Dagegen scheint die Opaleszenz tatsächlich auf dem Umklappen kleiner Gruppen innerhalb des einheitlichen Kristalls zu beruhen (vgl. später) und ist wohl mit der „kritischen Opaleszenz“ (Kap. VII, § 11), analog. Auch schon vorher machen sich ähnliche Erscheinungen bemerkbar.

Wir wollen uns nun an einem einfachen Modell klarzumachen versuchen, wie es kommt, daß ein plötzlicher Umschlag von durchschnittlicher Orientierung zu vollkommen gleichmäßiger Verteilung auftritt. Diese Überlegung wird auch zum Verständnis des Curieschen Punktes in der Weisschen Theorie des Ferromagnetismus ³⁾ [auf diese Analogie hat schon Bose hingewiesen], sowie zum Verständnis des Schmelzvorganges, s. Kap. IV, § 8 ⁴⁾ nützlich sein. Wir denken uns N Moleküle von Rotationssymmetrie, die nur

¹⁾ E. Bose, Phys. Zeitschr. 8, 513, 1907; 9, 708, 1908; 10, 230, 1909.

²⁾ Ch. Mauguin, Compt. rend. 154, 1359, 1912.

³⁾ P. Weiss, ebenda 143, 1136, 1906.

⁴⁾ E. Schrödinger, Wien. Ber. 121, 1305, 1912.

zweier entgegengesetzter Lagen fähig sein sollen¹⁾. Wenn von ihnen N_1 die Lage 1, N_2 die Lage 2 annehmen, so soll ein homogenes „Feld“ von der Stärke $(N_1 - N_2) p'$ resultieren, d. h. ein Molekül, das die Richtung 1 hat, soll die potentielle Energie $-(N_1 - N_2) p p'$, wenn es die Lage 2 hat, die entgegengesetzte haben²⁾. Unser ganzes System hat also die potentielle Energie

$$- \frac{1}{2} p p' (N_1 - N_2)^2 + \text{konst.}$$

Wir betrachten nun die Verteilung im Γ -Raum, das heißt, wir fassen unser System als in Verbindung mit einem großen Wärmebad stehend auf. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß N_1 Moleküle die eine, N_2 die andere Lage haben, ist

$$W = A \cdot e^{\frac{p p'}{2kT} (N_1 - N_2)^2} \frac{N!}{N_1! N_2!} \dots \dots \dots (302)$$

Hier wird der dritte Faktor durch die Vertauschbarkeit hereingebracht und hat bei großen N ein sehr hohes Maximum bei $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$, also bei gleichmäßiger Verteilung, seinen kleinsten Wert (1) bei $N_1 = 0, N_2 = N$ oder $N_1 = N, N_2 = 0$; der zweite hat seinen Maximalwert bei $N_1 = 0, N_2 = N$ oder $N_1 = N, N_2 = 0$, vollständiger Parallelrichtung, der die kleinste Energie entspricht, ein Minimum bei gleichmäßiger Verteilung $N_1 - N_2 = 0$; der Einfluß des zweiten Faktors nimmt mit steigender Temperatur ab (siehe Fig. 39 a). Setzt man $x = \frac{N_1}{N}, 1 - x = \frac{N_2}{N}$, logarithmiert und wendet die Stirlingsche Formel an, so wird

$$\ln W = N \left[\frac{\Theta}{T} (1 - 2x)^2 - x \ln x - (1 - x) \ln (1 - x) \right] + \ln A, (303)$$

wo Θ eine Abkürzung für $\frac{1}{2} \frac{N p' p}{k}$ ist.

$\ln W$ ist daher (infolge des Faktors N) eine Zahl, die sich sehr stark ändert, so daß Abweichungen Δx von den Werten, die sie zu einem Maximum machen, nur so weit merklich häufig sind, als $\Delta x < \frac{1}{\sqrt{N}}$ (s. a. Kap. VII, § 10).

In Fig. 39 b ist nun $0,43 \frac{\ln W - \ln A}{N}$ als Funktion von x dargestellt, und zwar für $T = 0,87 \Theta, 1,74 \Theta, 2,17 \Theta$; bei der niedrigsten Temperatur ist noch der Einfluß des Energiefaktors überwiegend, doch liegt das Maximum nicht bei vollständiger Richtung wie bei $T = 0$, sondern bei $x = 0,01$ (oder $x = 0,99$), d. h. 1 Proz. der Moleküle hat im Durchschnitt die entgegengesetzte Richtung; bei der nächst höheren Temperatur, bei $1,74 \Theta$ zeigt sich schon für $x = \frac{1}{2}$, der gleichmäßigen Verteilung, ein zweites Maximum,

¹⁾ W. Lenz, Phys. Zeitschr. 21, 613, 1920.

²⁾ Wenn die Moleküle Dipole sind, gilt dieser Ansatz, wenn p die Stärke eines Dipols, p' diese Größe mal 4π dividiert durch das Volumen ist. Der Faktor $\frac{1}{2}$ muß eingeführt werden, weil sonst jedes Molekül zweimal gezählt würde.

doch ist es niedriger als das Hauptmaximum bei $x = 0,2$ und kommt daher infolge der großen Absolutunterschiede in den Wahrscheinlichkeiten nicht in Betracht. Beim Klärungspunkt ist das äußere Maximum auf die Höhe des mittleren ($\ln W - \ln A = +N \cdot 0,693$) herabgesunken, hier sind beide Zustände, der isotrope und der anisotrope, gleich wahrscheinlich, es kann auch im Innern der Substanz ein schneller Wechsel der beiden eintreten. Steigt endlich die Temperatur noch höher, so ist allein das Maximum bei $x = \frac{1}{2}$ maßgebend, die Substanz ist isotrop.

Fig. 39a.

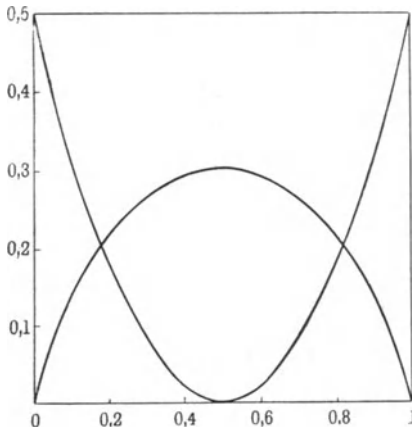
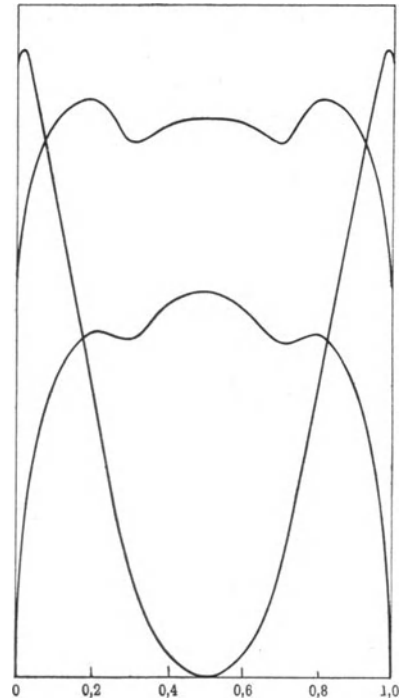


Fig. 39b.



Bei unseren Annahmen tritt im Umwandlungspunkt tatsächlich ein Sprung ein, da der wahrscheinlichste Zustand knapp über und unter demselben ein ganz anderer ist. Denkt man sich die Moleküle frei drehbar und läßt sie genau wie Dipole aufeinander wirken, so fehlt diese (in Wirklichkeit vorhandene) Unstetigkeit¹⁾. Man wird daher anzunehmen haben, daß gekreuzte Lagen wesentlich unwahrscheinlicher sind als der letzteren Annahme entspricht.

Wir haben hier die Verhältnisse stark idealisiert. Oseen²⁾ hat in vier großen Arbeiten sich der Wirklichkeit mehr anzunähern gesucht.

Er läßt die Beschränkung auf zwei Lagen fallen, nimmt die Moleküle frei drehbar und macht über die gegenseitigen Kräfte folgende Annahmen: Die Reichweite der Kräfte soll gering sein [ähnlich wie bei der ursprünglichen Ableitung der van der Waalsschen Gleichung, Kap. III, § 4, b]. Ferner wird vorausgesetzt, daß die Änderung der Orientierung das für die Bewegung der

¹⁾ M. Born, Ann. d. Phys. 55, 177, 1918.

²⁾ C. W. Oseen, Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handlingar 61, No 16, 1921; 63, No 1, 1921; 63, No 12, 1922; Ark. f. Mat., Astr. och Fysik 18, No 4, 1923 (alles in deutscher Sprache).

Mittelpunkte verfügbare Volumen nicht ändert. Was die Drehkräfte betrifft, so wird erstens der allgemeine Fall behandelt (beliebige Abhängigkeit der potentiellen Energie zwischen zwei Molekülen von dem Winkel zwischen ihnen), zweitens ein spezieller Fall, in welchem nur dann orientierende Kräfte wirksam sein sollen, wenn die Lage der beiden betrachteten Moleküle schon nahe dieselbe ist.

Es zeigt sich, daß jedenfalls für genügend hohe Temperatur die gleichmäßige Verteilung der Molekülrichtungen (isotrope Flüssigkeit) die wahrscheinlichste ist. Was geschieht, wenn die Temperatur sinkt, hängt nun durchaus von der Eigenart der herrschenden Kräfte ab. Es kann Parallelagerung aller Moleküle eintreten (wenn die Temperatur genügend tief ist), bei Zwischentemperaturen teilweise „Astasierung“ wie in unserem idealisierten Beispiel (auf diese Astasierung, paarweise entgegengesetzte Lagerung, hat schon Lehmann als möglich hingewiesen), oder auch bei geeigneter Art der Kraftfunktion (Nebenmaxima) gleichzeitiges Vorhandensein von Gruppen, deren Moleküle untereinander parallel sind, wobei aber die ausgezeichneten Richtungen dieser Gruppen untereinander bestimmte Winkel einschließen. Darin, daß z. B. bei einem bestimmten Temperaturintervall nur die eine Hauptrichtung auftritt, in einem anderen eine oder mehrere dazukommen, sieht Oseen den Grund für das Auftreten mehrerer kristallinisch-flüssiger Phasen. (Wenn also bei steigender Temperatur die Möglichkeit verschiedener Achsenlage höheren Einfluß gewinnt als die Wirkung der eine einzige bevorzugenden Minimalenergie.)

Damit wäre alles erledigt, wenn, wie bei festen Kristallen, die „Gestaltungskraft“ so groß wäre, daß sie im ganzen Kristall einschließlich der Oberfläche eine einheitliche Orientierung erzwänge. Das ist hier aber nicht der Fall, und so bewirkt die durch die Umgebung erzwungene Orientierung der Oberflächenmoleküle (z. B. alle senkrecht auf die Oberfläche des kugelförmigen Tropfens), daß zwar in jedem Volumenelement alle Moleküle (bei tiefer Temperatur) dieselbe Orientierung haben, diese aber von Volumenelement zu Volumenelement langsam variiert. Für diese Änderung der Achsenrichtung der parallelen Moleküle werden nun Differentialgleichungen aufgestellt; die Ableitung derselben erfolgt so, daß neben der gegenseitigen potentiellen Energie der Moleküle noch ein Wechselwirkungsglied für die Richtwirkung der umgebenden Flüssigkeit auf die Moleküle des flüssigen Kristalls eingeführt wird ¹⁾ (natürlich wirkt dieser Effekt direkt nur auf die nahe der Oberfläche liegenden ein). Nun wird die Bedingung dafür aufgestellt, daß die potentielle Energie des gesamten Systems ein Minimum ist. Dann wird die potentielle Energie in eine Reihe entwickelt und so aus dem Minimal-(Variations-)Problem die Differentialgleichung abgeleitet, in prinzipiell ähnlicher Weise, wie dies in der Lehre von der Elastizität (Müller-Pouillet, Bd. I) geschieht (durch die Benutzung der potentiellen Energie statt der freien wird demnach das Problem aus einem thermodynamischen zu einem elastischen).

¹⁾ Oseen vertritt dabei die Meinung, daß es auch von der Natur der umgebenden Flüssigkeit abhängt, ob ein Kristall „fließend“ oder „flüssig“ sei.

Er wendet seine Gleichungen nun auf einen speziellen Fall an. Mauguin¹⁾ hat eine einheitliche „Platte“ von kristallinisch-flüssigen Azoxyphenetol hergestellt, die obere Glasplatte verdreht und dabei merkwürdige optische Erscheinungen konstatiert, die mit einer zuerst vermuteten schraubenartigen Anordnung nicht erklärbar waren. Die Oseenschen Gleichungen lauten für Molekeln von Rotations-symmetrie, wenn alles nur von der Entfernung x (z. B. von der unteren Platte gerechnet) abhängt, für die Winkel ϑ (Neigung gegen die Plattennormale) und φ (geographische Länge oder Azimut) der Molekülachsen:

$$\left. \begin{aligned} (A \sin^2 \vartheta + C \cos^2 \vartheta) \left[\frac{d^2 \vartheta}{dx^2} - \sin \vartheta \cos \vartheta \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right] + (A - C) \sin \vartheta \cos \vartheta \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \\ + (A + C - 2B) \sin^3 \vartheta \cos \vartheta \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = 0, \\ (B \sin^2 \vartheta + C \cos^2 \vartheta) \left(\sin \vartheta \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + 2 \cos \vartheta \frac{d\varphi}{dx} \frac{d\vartheta}{dx} \right) \\ + 2(B - C) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta \frac{d\varphi}{dx} \frac{d\vartheta}{dx} = 0. \end{aligned} \right\} (304)$$

A , B , C sind von der Kraftfunktion abhängige Konstante.

Die Lösung gelingt in geschlossener Form. Wenn von vornherein die Molekülachsen schief (unter ϑ_0) gegen die Glasfläche stehen, so sind mehrere Fälle möglich. Es kann ϑ von ϑ_0 an abnehmen und nach einem Minimum wieder bis ϑ_0 ansteigen, es kann statt des Minimums ein Maximum auftreten, es kann endlich ϑ_0 dauernd wachsen, und zwar von ϑ_0 an der unteren bis $\pi - \vartheta_0$ an der oberen Grenzfläche. Diese Verhältnisse erklären die Beobachtungen. Ferner hat er auch die „konischen Störungen“ Lehmanns untersucht.

Wir haben also als für die flüssigen Kristalle wesentlich eine Parallelordnung von langen Molekülen gesehen. Diese Tatsache, eine Art „Faserstruktur“²⁾, äußert sich nun auch im Röntgenbild, das sich so verhält³⁾, als ob die flüssigen Kristalle aus Platten zusammengesetzt werden, jede einzelne Platte aus langen Molekülen (die senkrecht zur Plattenfläche stehen), wobei die Plattendicke (gleich der Moleküllänge) sich in einem bestimmten Falle, z. B. zu $43,5 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt. In der Plattenebene dagegen dürfte keine ganz regelmäßige Raumgitteranordnung vorliegen.

Wir haben hier ganz analoge Verhältnisse, wie sie Langmuir⁴⁾, dessen Untersuchungen wir in Kap. VI, § 6e besprechen werden, in den dünnen Schichten aufgedeckt hat, die z. B. Fettsäuren (die ebenfalls langgestreckte Moleküle haben) bei der Ausbreitung auf Wasser bilden. Die Richtkräfte, die die Umgebung auf die Oberflächenmoleküle von flüssigen Kristallen ausübt, sind ganz analog der Langmuirschen Vorstellung zu deuten, nach welcher die „aktiven Gruppen“, wie die OH-Gruppe, in diesen Molekülen es sind, die ins Wasser hineingezogen werden.

¹⁾ Ch. Mauguin, Bull. soc. franç. de Mineral. **34**, 85, 1911.

²⁾ M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **7**, 149, 1921.

³⁾ M. de Broglie u. E. Friedel, Compt. rend. **176**, 738, 1923; E. Friedel Journ. de phys. (6) **4**, 206, 1924.

⁴⁾ I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917; W. D. Harkins und H. H. King, ebenda **41**, 970, 1919; W. D. Harkins und L. E. Roberts, ebenda **44**, 653, 1922.

Sechstes Kapitel.

Theorie der Lösungen.

§ 1. Lösung oder Gemenge. Um zu erkennen, was für eine Lösung charakteristisch ist, betrachten wir als einfachsten und durchsichtigsten Fall einen kristallisierten Körper, der aus N Molekülen besteht. Diese N Moleküle sollen in ihren Eigenschaften einander vollständig gleich sein, aber N_1 von ihnen sollen irgendwie gegenüber den anderen $N_2 = N - N_1$ gekennzeichnet („rot angestrichen“) sein. Wir denken uns nun einerseits die Komponenten getrennt kristallisiert in zwei Blöcken, deren einer nur die N_1 gekennzeichneten, deren anderer nur die N_2 anderen Moleküle enthält. Wir denken uns andererseits die N Moleküle ohne Rücksicht auf die Kennzeichnung zu einem Kristall zusammengebaut, den wir einen Mischkristall oder eine feste Lösung nennen wollen. Bei diesem Mischkristall gibt es im ganzen $N!$ verschiedene Anordnungen der einzelnen individuellen Atome (Komplexionen), da jedes Atom mit jedem anderen Platz tauschen kann, ohne Rücksicht darauf, ob es sich um Atome der Art 1 oder der Art 2 handelt. Wünschen wir dagegen die beiden Arten getrennt, in zwei reinen Kristallen, zu haben, so gibt es nur $N_1! N_2!$ Komplexionen, weil jedes der N_1 Atome der Art 1 nur mit solchen der gleichen Art Platz tauschen kann, jedes der Atome 2 nur mit anderen der Art 2.

Das Verhältnis der Komplexionenzahl für den Fall der Lösung einerseits¹⁾, den der reinen Kristalle andererseits, ist also $\frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$. Dieser Bruch ist größer als 1, was man so erkennt: $(N_1 + N_2)!$ ist das Produkt aller ganzen Zahlen von 1 bis $N_1 + N_2$. Dividiert man zuerst durch $N_1!$ so fallen die ersten N_1 Faktoren weg und es bleiben die N_2 ganzen Faktoren von $N_1 + 1$ bis $N_1 + N_2$ übrig; diese hat man durch die ebenso zahlreichen ganzen Zahlen von 1 bis N_2 zu dividieren, die aber bloß mit 1 anfangen und mit N_2 aufhören, so daß jeder Faktor des Nenners um N_1 kleiner ist als der entsprechende Faktor des Zählers.

Zu dem gleichen Resultat für das Verhältnis der Zahl der Anordnungen kommt man auch, wenn man keine Rücksicht auf die Individualität der Atome

¹⁾ Hierbei sind, da alle möglichen Anordnungen betrachtet werden, auch diejenigen mitgezählt, die die getrennten reinen Kristalle darstellen; diese bilden aber nur einen vernachlässigbar kleinen Bruchteil aller. Siehe auch Kap. VIII.

nimmt, sondern bloß darauf, ob diese zur Art 1 oder 2 gehören. Dann gibt es für jeden der getrennten Kristalle nur eine einzige Anordnung. Es handelt sich ja um die Verteilung von N_1 ununterscheidbaren Atomen auf N_1 Plätze. Die N_1 Plätze würden $N_1!$ Vertauschungen möglich machen, infolge der Ununterscheidbarkeit der N_1 Atome ist davon aber nur der $N_1!$ -te Teil zu nehmen, also $\frac{N_1!}{N_1!} = 1$. Wenn die Unterscheidbarkeit der Atome fortfällt, gibt es eben nur die eine Möglichkeit. Beim Mischkristall aber sind im ganzen N Plätze vorhanden, auf die N_1 untereinander ununterscheidbare Atome der Art 1 einerseits, N_2 von denen der Art 1 verschiedene, aber unter sich wieder ununterscheidbare Atome 2 andererseits zu verteilen sind. Das gibt im ganzen

$$\frac{N!}{N_1! N_2!} \dots \dots \dots (305)$$

unter sich verschiedene Verteilungen der Atome 1 und 2 über das Gitter. Bildet man zur leichteren Berechnung wieder den Logarithmus und wendet die Stirlingsche Formel an, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} &= \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! = N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 \\ &\quad - N_2 \ln N_2 + N_2 = N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \\ &= N_1 \ln (N_1 + N_2) + N_2 \ln (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \\ &= N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} = - N_1 \ln \gamma - N_2 \ln (1 - \gamma) \end{aligned} \right\} (306)$$

wo $\gamma = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ den sogenannten Molenbruch der Atome 1 bedeutet.

Würde man jetzt die Gleichung $S - const = k \ln W_{ih} = -k [N_1 \ln \gamma + N_2 \ln (1 - \gamma)]$ anwenden [denn unsere Zahl $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ ist tatsächlich das Verhältnis der Häufigkeit des Mischkristallzustandes zur Häufigkeit einer bestimmten Anordnung (reiner Kristall), also die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W_{ih}], so könnten wir aus dieser Formel die charakteristischen Lösungseigenschaften ableiten und so erkennen, daß dieselben an die Vertauschbarkeit der Atome 1 und 2 geknüpft sind. Wir wollen aber lieber die entsprechende Rechnung mit der freien Energie ausführen.

Für die getrennten Kristalle (sie seien mit dem Index R gekennzeichnet) berechnet sich

$$\left. \begin{aligned} e^{-\frac{f_{1R}}{kT}} &= \frac{e^{-\frac{\epsilon_{1R}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2 \pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2 \pi k T}}{2 \pi \nu} \right)^3 \frac{N_1}{N_1} \\ e^{-\frac{f_{2R}}{kT}} &= \frac{e^{-\frac{\epsilon_{2R}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2 \pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2 \pi k T}}{2 \pi \nu} \right)^3 \frac{N_2}{N_2} \end{aligned} \right\} \dots \dots (307)$$

Wenn wir die Atome sich mischen lassen, ändert sich natürlich weder ϵ noch ν , denn nach unserer bisherigen Voraussetzung sollen ja die beiden Atomarten in bezug auf ihre Kräfte sich ganz gleich verhalten. Das einzige, was sich

ändert, ist, daß den Atomen 1 jetzt nicht mehr bloß N_1 , sondern N Plätze zur Verfügung stehen, und den Atomen 2 nicht mehr bloß N_2 , sondern ebenfalls N .

Es wird also die freie Energie der Atome 1 und 2 in der Mischung

$$e^{-\frac{f_1}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{1R}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2\pi k T}}{m} \right)^3 \frac{N_1 + N_2}{N_1}$$

$$e^{-\frac{f_2}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{2R}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2\pi k T}}{m} \right)^3 \frac{N_1 + N_2}{N_2}$$

oder

$$e^{-\frac{f_1}{kT}} = e^{-\frac{f_{1R}}{kT}} \frac{N_1 + N_2}{N_1} \quad e^{-\frac{f_2}{kT}} = e^{-\frac{f_{2R}}{kT}} \frac{N_1 + N_2}{N_2} \dots (308)$$

oder

$$f_1 = f_{1R} + kT \ln \gamma; \quad f_2 = f_{2R} + kT \ln(1 - \gamma) \dots (308')$$

Durch die Verdünnung ist also die freie Energie entsprechend gefallen, wobei aber die Verdünnung natürlich nicht darin besteht, daß die Atome der Art 1 im Mittel jetzt weiter voneinander entfernt sind, sondern in der Vermehrung der Plätze. An den Formeln (306) bzw. (308') hängt all das, was wir als charakteristisch für eine Lösung ansehen. Z. B. erkennt man sofort die Abhängigkeit des Dampfdruckes der Lösung von der Konzentration. Wenn wir das Gleichgewicht zwischen den Atomen 1 im festen Mischkristall und Dampf mit demselben Gleichgewicht zwischen reinem Kristall und Dampf vergleichen, wie es in Kap. IV, § 5 berechnet worden ist, so sehen wir, daß der Vermehrung des Raumes, der einem Atom 1 im Kristall zur Verfügung steht, im Verhältnis $\frac{N_1 + N_2}{N_1}$ eine gleiche Vermehrung des Raumes für die Dampfatome entsprechen muß, wenn sich im Gleichgewicht ihre Zahl nicht ändern soll, d. h. ihre Dichte und damit der Dampfdruck sinkt im Verhältnis ¹⁾ $\frac{N_1}{N_1 + N_2} = \gamma$. In Formeln heißt das

$$e^{-\frac{f_{1R}}{kT}} = e^{-\frac{f_{1g}}{kT}}; \quad e^{-\frac{f_{1s}}{kT}} = e^{-\frac{f_{1g}'}{kT}} \dots (309)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{1R}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2\pi k T}}{m} \right)^3 &= \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{1g}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \frac{v}{N_g} \\ \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{1R}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \left(\frac{\sqrt{2\pi k T}}{m} \right)^3 \frac{N_1 + N_2}{N_1} &= \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{1g}}{kT}}}{[h]^3} \sqrt{2\pi m k T}^3 \frac{v}{N_g} \end{aligned} \right\} (309')$$

¹⁾ Daß hier der Dampfdruck bei beliebigen Konzentrationen proportional dem Molenbruch ist, folgt allerdings nur bei unserer speziellen Annahme über die Kräfte, die zur Folge hat, daß sich die Gesamtenergie beim Mischen nicht ändert, daß also keinerlei Mischungs- oder Lösungswärme beim (irreversiblen) Mischen auftritt.

Und ebenso steht es bei anderen Gleichgewichten. Diese Abhängigkeit von der Konzentration liegt aber nur dann vor, wenn die verschiedenen Atome Platz tauschen können. Wären die Plätze festgelegt, so stünden den Atomen 1 nur N_1 Plätze zur Verfügung wie im reinen Kristall, und der Dampfdruck wäre derselbe wie im reinen Kristall. [Legt man die beiden reinen Kristalle nebeneinander, so hat im ersten Moment jeder für sich den ihm zukommenden Partialdruck; dieser ist bei unseren Annahmen über die Gleichheit der Kräfte in den Atomen 1 und 2 für beide gleich p_0 , der Gesamtdruck ist daher doppelt so groß ($2p_0$) als über einem einzelnen. Doch ist das kein Gleichgewicht, denn die Kristalle vermischen sich, wobei beide Partialdrucke sinken, der erste auf den Wert γp_0 , der zweite auf $(1 - \gamma)p_0$, der Gesamtdruck also auf p_0].

Das sieht man auch, wenn man die statistische durch eine kinetische Untersuchung ergänzt. Wir haben bei der kinetischen Ableitung des Dampfdruckgleichgewichts auf S. 233 gesehen, daß das Gleichgewicht dann erreicht ist, wenn ebenso viele Atome in der Zeiteinheit verdampfen als sich kondensieren. Unter unseren Annahmen über die Kräfte ist der Bruchteil der vorhandenen Atome 1, der wegdampfen kann, ebenso groß wie beim reinen Kristall; da aber die Dichte der Atome 1 im Verhältnis $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$ verändert ist, ist auch die Zahl der pro Sekunde abdampfenden in diesem Verhältnis vermindert. Was die Zahl der sich kondensierenden Atome betrifft, so treffen

auf 1 cm² der Fläche pro Sekunde $N'_1 = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} N_L c_{1g}$ Atome, die sich alle kondensieren; denn an jeder Stelle, wo ein Atom auftritt, kann es bleiben. Wäre der Dampfdruck bzw. die Dampfkonzentration über dem Mischkristall die gleiche wie über dem reinen Kristall, wobei in der Sekunde sich ebensoviel Atome kondensieren als aus dem reinen Kristall verdampfen, so wäre kein Gleichgewicht vorhanden, da sich ebensoviel Atome kondensieren würden wie auf dem reinen Kristall, aber nur der Bruchteil γ verdampfen würde. Um Gleichgewicht zu erzielen, muß daher auch die Zahl der sich kondensierenden Atome um den Faktor γ vermindert werden, und das ist nur so möglich, daß die Dampfdichte über dem Mischkristall sich um den Faktor γ vermindert.

Anders, wenn den N_1 Molekülen bestimmte Lagen im Kristallgitter zugewiesen sind (mechanisches Gemenge). Dann ist die Zahl der pro Zeit und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle 1 zwar dieselbe wie im Falle des Mischkristalls, nämlich der Bruchteil γ der für den reinen Kristall geltenden Zahl. Aber die Zahl der sich kondensierenden Moleküle ist jetzt aus einem anderen Grunde verkleinert. Denken wir uns wieder den Dampfdruck des reinen Kristalls über unserem Gemenge; dann treffen genau so wie vorher

$$\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} N_L c_{1g}$$

Atome auf die Flächeneinheit, ebensoviel wie im Falle des reinen Kristalls, und um den Faktor $\frac{N_1 + N_2}{N_1} = \frac{1}{\gamma}$ mehr als jetzt verdampfen. Aber nun können

sich nicht alle kondensieren, sondern nur diejenigen, die auf einen der für Moleküle der Art 1 erlaubten Plätze treffen; erlaubt ist nur der Bruchteil $\frac{N_1}{N_1 + N_2} = \gamma$ aller Plätze, folglich kondensiert sich nur der Bruchteil γ aller auftreffenden Moleküle, und das Gleichgewicht ist gewahrt. Also zusammengefaßt: Wir haben im Gleichgewicht nur den Bruchteil γ verdampfender Moleküle gegenüber dem reinen Kristall. Da im Falle der Lösung alle Plätze erlaubt sind und sich alle Moleküle kondensieren, muß man die Zahl der auftreffenden durch die Dampfdichtereduktion um den Faktor γ vermindern. Im Falle des Gemenges kondensiert sich nur der Bruchteil γ der auftreffenden, daher ist keine Reduktion der Zahl der auftreffenden Moleküle nötig. Der Dampfdruck ist derselbe wie über dem reinen Kristall.

Dasselbe gilt auch für andere Gleichgewichte, z. B. Löslichkeit usw. In einem Mischkristall von AgCl und NaCl ist die Löslichkeit des ersteren durch das andere vermindert, weil das Silberion sich an weniger Stellen auflöst als bei einem reinen Silberchloridkristall, sich aber an ebenso vielen Stellen, nämlich an allen Stellen der Oberfläche, niederschlagen kann. Bei einem mechanischen Gemenge von AgCl und BaSO₄ ist die Löslichkeit des ersteren nicht beeinflusst, weil sich Silberchlorid an all den und nur an den Stellen niederschlagen kann, wo es sich auflöst, aber nicht an den Stellen, wo sich gerade Bariumsulfat aufgelöst hat.

Damit sich diese für die Lösung bzw. den Mischkristall charakteristische Abhängigkeit der Eigenschaft von der Konzentration (und zwar in unserem Falle gleicher Kräfte bei beiden Komponenten $\sim \gamma$, sonst in dieser Reinheit nur bei verdünnten Lösungen) bemerkbar machen kann, ist die Möglichkeit des Platzwechsels, der Diffusion, also unbedingt nötig, worauf besonders Tammann¹⁾ hingewiesen hat. Wenn der Platzwechsel zu langsam vor sich geht, dann kann es vorkommen, daß sich der Körper nicht wie ein Mischkristall, sondern wie ein Gemenge verhält [bei Nichtgleichgewichtsprozessen, die zur Messung oft nötig sind, z. B. beim Auflösen eines Mischkristalls Silber-Gold, wo das Silber aus der Oberfläche weggelöst wird und nicht schnell genug nachdiffundieren kann, so daß die Oberfläche sich wie reines Gold verhält]^{1) 2)}.

Zur Proportionalität mit γ ist, wie aus der Ableitung folgt, nötig, daß alle Anordnungen gleich häufig auftreten.

Wir wollen nun fragen, was sich ändert, wenn wir die spezielle Annahme fallen lassen, daß sich die Atome 1 und 2 nicht in ihren Kräften, sondern nur durch „Kennzeichnung“ unterscheiden, wie wir das in den letzten Beispielen schon getan haben.

¹⁾ G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 1, 1919. Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 509, 1923.

²⁾ Die weiteren Schlüsse Tammanns, die sich auf die Annahme ausgezeichneter Anordnungen beziehen, stehen mit den Röntgenbefunden im Widerspruch; daß sich die Meßresultate auch ohne die Auszeichnung bestimmter Verteilungen deuten lassen, hat G. Masing, Zeitschr. f. anorg. Chem. **118**, 293, 1921, gezeigt.

§ 2. Theorie der Mischkristallbildung (feste Lösung). Wir denken uns jetzt wieder einen Mischkristall, der aus N_1 Atomen 1, N_2 Atomen 2 aufgebaut ist, und vergleichen ihn mit den beiden reinen Kristallen N_1 und N_2 , wollen aber im Gegensatz zu § 1 jetzt 1 und 2 in ihren Kräften als verschieden annehmen. Wir fragen wieder nach der Änderung der freien Energie, die beim Mischen eintritt. Zuerst sei zur Vereinfachung der Fall behandelt, daß $N_1 \ll N_2$ sei.

a) Verdünnte Lösung. Auch hier ändert sich, wie in § 1, das mittlere Phasenvolumen dadurch, daß mehr Vertauschungen möglich sind, um einen Faktor $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ gegenüber den reinen Komponenten, d. h. es tritt in der freien Energie der Summand $kT [N_1 \ln \gamma + N_2 \ln (1 - \gamma)]$ (306') auf. Aber dies ist jetzt nicht die einzige Änderung in der freien Energie. Erstens wird eine Änderung der Energie beim absoluten Nullpunkt eintreten. Beziehen wir etwa alles auf Atome im Dampfzustand als Nullniveau der Energie, so ist die Energie in den reinen Kristallen $-N_1 \varepsilon_1^0$ bzw. $-N_2 \varepsilon_2^0$. Beim Aufbau des Mischkristalls können wir dann so vorgehen, daß wir zuerst den Kristall 2 zusammenbauen, in ihm aber N_1 Lücken lassen, und dabei die Energie $N_2 \varepsilon_2^0 - N_1 \varepsilon_2^{0'}$ gewinnen, wobei das letzte Glied daher rührt, daß die N_1 Lücken die Energie des Kristalls etwas verändern (durch eine Art „Oberflächenspannung“ der Höhlen).

Nun fügen wir unsere N_1 Atome 1 in die Lücken ein und gewinnen dadurch eine Arbeit $N_1 \varepsilon_{12}^0$, die im wesentlichen durch die Anziehungskräfte zwischen Atomen 1 und 2 bestimmt ist, so wie ε_1^0 durch die der Atome 1 untereinander und ε_2^0 durch die der Atome 2 untereinander. Der ganze Energieunterschied, der beim Aufbau des Mischkristalls gegenüber dem Aufbau der reinen Komponenten gewonnen wird,

$$\left. \begin{aligned} N_2 \varepsilon_2^0 - N_1 \varepsilon_2^{0'} + N_1 \varepsilon_{12}^0 - N_2 \varepsilon_2^0 - N_1 \varepsilon_1^0 \\ = N_1 (\varepsilon_{12}^0 - \varepsilon_2^{0'} - \varepsilon_1^0) = \frac{N_1}{N_L} Q^0 \end{aligned} \right\} \dots (310)$$

ist die Mischungs- oder Lösungswärme¹⁾ von N_1 Atomen 1 in beliebig vielen Atomen der Art 2 (N_2 kommt nicht vor!), umfaßt aber auch ($\varepsilon_2^{0'}$) die Energieänderungen der Atome 2. Für dieses Resultat, nach dem die molare Lösungswärme von der Konzentration unabhängig, die Verdünnungswärme also Null ist (weil die Auflösung von N_1 Atomen 1 in N_2 und N_2 Atomen 2 dieselbe Wärmetönung gibt), ist es wesentlich, daß auf die Atome 1 nur Atome von der Art 2 einwirken; wie viele Atome 2 auf ein Atom 1 einwirken und wie stark, spielt keine Rolle. Das, worauf es ankommt, ist der Umstand, daß auf jedes Atom 1 stets von seiner Umgebung 2 her eine bestimmte Einwirkung erfolgt, unabhängig davon wieviel Atome 1 vorhanden sind, denn nur dann ist die Energieänderung proportional N_1 , der Zahl der Atome 1, multipliziert

¹⁾ Diese Größe ist temperaturunabhängig, da die spezifische Wärme der reinen Komponenten gleich der des Mischkristalls ist.

mit der Energieänderung $\varepsilon_{12}^0 - \varepsilon_2^{0'} - \varepsilon_1^0$, die ein einzelnes Atom 1 hervorbringt. Natürlich wird es auch hier vorkommen, daß zufällig zwei Atome der Art 1 nebeneinander zu liegen kommen, denn es sollen ja alle denkbaren Anordnungen gleich häufig vorkommen; in diesem Falle wird erstens die Energieänderung nicht mehr proportional N_1 sein (siehe den nächsten Abschnitt) und zweitens sind nicht mehr alle Anordnungen gleich wahrscheinlich, aber wenn die Lösung genügend verdünnt ist, $\frac{N_1}{N_2} \ll 1$, ist die Zahl dieser

Anordnungen genügend klein gegen die Zahl der hier allein betrachteten Anordnungen, in denen die gelösten Atome N_1 mit ihren „Höfen“ von Solvatomolekülen der Art 2, deren Energie durch ihre Anwesenheit geändert ist, so weit voneinander entfernt sind, daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen.

Endlich ist als dritte Änderung die Änderung des Schwingungsraumes in der Lösung zu betrachten. Während einem Atom im reinen Zustand im Mittel der Raum

$$\left(\frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_1}}}{2 \pi \nu_1} \right)^3 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_2}}}{2 \pi \nu_2} \right)^3$$

zur Verfügung steht, wird ein Atom der Art 1 im Mischkristall infolge der geänderten Kräfte, die es an seine Umgebung der Art 2 binden, eine andere Schwingungszahl ν_{12} haben; zugleich aber wird auch in der Umgebung, dem „Hof“ von Molekülen 2 die Schwingungszahl geändert sein; wir können im Mittel so rechnen, als ob in jedem „Hof“ N_2' Moleküle der Art 2 eine geänderte mittlere Schwingungszahl ν_2' haben. Es ist daher der mittlere Raum bei einer bestimmten Anordnung im Mischkristall

$$\left(\frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_2}}}{2 \pi \nu_2} \right)^{3(N_2 - N_2' N_1)} \left(\frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_2}}}{2 \pi \nu_2'} \right)^{3 N_2' N_1} \left(\frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_1}}}{2 \pi \nu_{12}} \right)^{N_1} \quad \dots \quad (311)$$

wo der erste Faktor den unbeeinflussten Molekülen 2, der zweite dem Hof, der dritte den gelösten Molekülen 1 zukommt.

Logarithmiert und umgeordnet gibt das

$$3 N_2 \ln \frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_2}}}{2 \pi \nu_2} + 3 N_1 \ln \frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_1}}}{2 \pi \nu_{12}} \left(\frac{\nu_2}{\nu_2'} \right)^{N_2'}$$

gegen

$$3 N_2 \ln \frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_2}}}{2 \pi \nu_2} \quad \text{bzw.} \quad 3 N_1 \ln \frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_1}}}{2 \pi \nu_1}$$

für die reinen Substanzen. Die auf die kinetische Energie bezüglichen Summanden sind in beiden Fällen gleich. Auch hier haben wir die durch Lösung hervorgebrachte Änderung $\sim N_1$, und auch hier ist das an die gleiche Voraussetzung geknüpft wie bei der Energie. So erhalten wir die freie

Energie des Mischkristalls [mit den kinetischen Gliedern] ¹⁾

$$\left. \begin{aligned}
 F = N_2 \varepsilon_2^0 + N_1 (\varepsilon_{12}^0 - \varepsilon_2^0) - 3 N_2 k T \ln \frac{2 \pi k T}{2 \pi \nu_2 [h]} \\
 - 3 N_1 k T \ln \frac{2 \pi k T}{2 \pi \nu_{12} [h]} \left(\frac{\nu_2}{\nu_{12}} \right)^{N_2'} + k T N_2 \ln (1 - \gamma) + k T N_1 \ln \gamma
 \end{aligned} \right\} \quad (312)$$

in der Form, die für die Ableitung aller bekannten Eigenschaften verdünnter Lösungen ²⁾ charakteristisch ist, nämlich: den beiden letzten Ausdrücken in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, die durch die Gleichberechtigung aller möglichen Platzvertauschungen hereinkommen, während alles andere von der Form $N_2 A + N_1 B$ ist; hierfür war hinreichend, daß die gelösten Moleküle aufeinander nicht merkbar einwirken, weder direkt noch indirekt (durch Vermittlung von „Höfen“).

b) Konzentriertere Lösungen. Wir haben nun zu untersuchen, was sich in konzentrierteren Lösungen ändert. Das Wesentliche ist, daß nicht mehr praktisch alle Anordnungen gleiche Energie haben. Denn es wird dann merkbar häufig vorkommen, daß z. B. in der Wand einer Höhlung ein Atom 1 statt eines Atoms 2 liegt. Die Energie des betreffenden Atoms 1 in der Höhlung wird dann nicht denselben Wert haben wie bei einem isolierten Atom, da die Kräfte, die die Atome 1 aufeinander ausüben, andere sind als die, die sie gegenüber solchen der Art 2 ausüben. Wenn in einer bestimmten Anordnung $N_1 - 2 N_1'$ isolierte Atome 1 und N_1' Paare von Atomen 1 vorkommen, wird die Energie

$$N_2 \varepsilon_2^0 + (N_1 - 2 N_1') (\varepsilon_{12}^0 - \varepsilon_2^0) + N_1' (2 \varepsilon_{11}^0 - \varepsilon_2^0) \dots (313)$$

sein. Die Zahl der Paare N_1' wird aber im Durchschnitt nicht proportional der Zahl N_1 der Gesamtzahl der Atome 1 sein, sondern proportional ihrem Quadrat, ganz entsprechend wie die Zahl der Zusammenstöße proportional dem Quadrat der Atomzahl ist. Aber auch das ist nicht ganz richtig; denn jetzt sind nicht mehr alle Anordnungen gleich wahrscheinlich ³⁾, weil ihnen verschiedene Energien zukommen, je nachdem wieviel Atome der Art 1 beisammensitzen (sie müssen nicht unmittelbar benachbart sein, es genügt im allgemeinen schon, wenn sie so nahe sind, daß verschiedene Atome 1 dasselbe Atom 2 beeinflussen). Damit treten auch nicht mehr die beiden Summanden (306') in der freien Energie auf. Man muß dann so rechnen, daß man für jede Anordnung die zugehörige potentielle Energie und das zugehörige Schwingungsvolumen (des ganzen Kristalls) ausrechnet, dann für diese Anordnung den Ausdruck (Π Produkt über $3N$ Freiheitsgrade)

$$e^{-\frac{E^0}{kT}} \prod_{3N} \left(\frac{2 \pi k T}{2 \pi \nu_i [h]} \right) \dots \dots \dots (314)$$

bildet, der nach (308) der relativen Häufigkeit dieser Anordnung proportional

1) Hier ist F ausnahmsweise nicht auf 1 Mol bezogen!
 2) Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Verteilungssatz, osmotischer Druck, siehe z. B. M. Planck, Thermodynamik; K. F. Herzfeld, *Enz. d. math. Wiss.* V, 15 und die § 7, 8.
 3) O. Stern, *Ann. d. Phys.* 49, 823, 1916.

ist, und dann (314) über alle möglichen $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ Anordnungen summiert. So erhält man (Σ Summe über alle Anordnungen, Nummer einer Anordnung s)

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \sum_s e^{-\frac{E_s^0}{kT}} \prod_{sN} \left(\frac{2\pi kT}{2\pi\nu_{is}[h]} \right) \dots \dots \dots (315)$$

Falls wie unter a) (praktisch) oder in § 1 (genau) der Ausdruck (314) für alle Anordnungen gleich ist, ergibt die Summation über gleiche Summanden einfach ihre Zahl $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ als Faktor zu (314).

Im allgemeinen Falle sind die Rechnungen noch nicht durchgeführt. Man erkennt aber leicht, daß die allgemeine Gültigkeit von (312) für beliebige Konzentrationen, wie es die Theorie der idealen Lösungen von Dolezalek¹⁾ verlangt (alle Abweichungen werden auf „chemische Prozesse“ zurückgeführt), nur für Stoffpaare gültig sein kann, deren Atome aufeinander die gleiche Kraft ausüben wie einzeln unter sich, so daß die Zusätze in (310) wegfallen. Allerdings ist es im letzten Grunde eine philologisch formale Frage, ob man die „Schwarmbildungen“, wie sie in dem bevorzugten Auftreten bestimmter Anordnungen infolge ihrer kleineren Energie liegen, als „chemische“ Verbindungen bezeichnen will. Formal sind sie durch dieselben Formeln (Massenwirkungsgesetz) gegeben, wie wir ja schon (S. 155, Anm. 1) darauf hingewiesen haben, daß die Abgrenzung bestimmter Zustände als eigener Stoffe für die statistische Mechanik konventionell ist.

c) Mischkristalle binärer Salze. In einem speziellen Falle hat sich das Problem allerdings vollständig durchrechnen lassen²⁾, nämlich bei Mischkristallen der Art NaCl | KCl oder KCl | KBr. Hier sind die beiden gemischten Ionen (beim ersten Beispiel Na⁺ und K⁺, beim zweiten Cl⁻ und Br⁻) stets durch ein Ion ein und derselben Art (Cl⁻ bzw. K⁺) getrennt, sowohl im Mischkristall wie bei den reinen Komponenten. Es wirken also die beiden in Betracht kommenden Ionenarten, z. B. Na⁺ und K⁺, nicht direkt aufeinander ein, so daß für die Energie die spezielle Anordnung gleichgültig ist; wenn z. B. N_1 Na⁺ und N_2 K⁺ in einer Linie (mit $N_1 + N_2$ Cl⁻ Ionen) angeordnet sind, so kommt für die Energie nur in Betracht, daß es $2N_1$ Verbindungsstrecken Na⁺-Cl⁻ und $2N_2$ Verbindungsstrecken K⁺-Cl⁻ gibt, wobei es gleichgültig ist, ob auf eine Gruppe Cl⁻-Na⁺-Cl⁻ wieder Na⁺ oder K⁺ folgt. Dabei ist allerdings das experimentelle Resultat von Vegard³⁾ benutzt, nach welchem das Gitter des Mischkristalls einheitlich ist und keine Verbiegungen zeigt; der Gitterabstand hängt vom Mischungsverhältnis ab. Kennt man das Gesetz dieser Abhängigkeit, so kann man mit der Bornschen

¹⁾ F. Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 727, 1908; **71**, 191, 1910; **83**, 40, 45, 1913; **93**, 585, 1919. G. N. Lewis, ebenda **61**, 129, 1908. L. Gay, C. R. **151**, 612, 754, 1910.

²⁾ H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **16**, 77, 1923. K. F. Herzfeld, ebenda **16**, 84, 1923.

³⁾ L. Vegard, ebenda **5**, 17, 1921.

Formel (291) die Gitterenergie des Mischkristalls (und damit natürlich auch seine Bildungswärme aus den reinen Komponenten) berechnen.

Auch die Schwingungszahlen sind unter diesen Annahmen von der Anordnung unabhängig und ändern sich mit der Zusammensetzung nur dadurch, daß sich der Gitterabstand und so auch die Kompressibilität ändert. Diese Änderung der ν läßt sich daher durch (269) darstellen.

Endlich sind alle Anordnungen gleich wahrscheinlich, da ihnen gleiche Energie und gleiche ν zukommen, so daß die Abhängigkeit von der Zusammensetzung, soweit sie durch die Zahl der Anordnungen bedingt ist, sich durch (306) darstellt. Man erhält dann aus (291) in Analogie mit (312) für die freie Energie

$$-F = (N_1 + N_2) \frac{1,742 e^2 8'_9}{r(\gamma)} + 3 N_1 k T \ln \frac{k T}{\nu_1(\gamma) [h]} + 3 N_2 k T \ln \frac{k T}{\nu_2(\gamma) [h]} \\ - N_1 k T \ln \gamma - N_2 k T \ln (1 - \gamma).$$

Hieraus läßt sich das ganze Verhalten des Mischkristalls thermodynamisch ableiten, z. B. die Temperatur, bei der die reinen Komponenten eine kleinere freie Energie haben als der Mischkristall und dieser daher zerfällt. Die Bildungswärme ergibt sich bei diesem Typ als negativ, so daß bei genügend tiefer Temperatur jeder Mischkristall zerfällt, während bei genügend hoher Temperatur der Einfluß des durch Mischung vergrößerten Phasenvolumens (mehr Anordnungen) Mischbarkeit, ja bei genügend hoher Temperatur völlige Mischbarkeit erzwingt.

d) Mischkristalle bei tiefer Temperatur¹⁾. Wir haben nun die Frage zu beantworten, die aus prinzipiellen Gründen wichtig ist (Kap. VIII, § 13), ob eine Formel vom Charakter von (312) auch bei beliebig tiefen Temperaturen gültig bleibt. Stern hat gezeigt, daß das prinzipiell nicht der Fall sein kann. (312) beruht ja auf der Grundlage, daß alle (oder praktisch alle) Anordnungen gleich wahrscheinlich sind, und dazu ist nötig, daß in dem allgemeinen Ausdruck (315) jedenfalls $e^{-\frac{E^0}{kT}}$ als gemeinsamer Faktor herausgenommen werden kann. Wenn wir nun die verschiedenen Anordnungen betrachten, so hat genau genommen keine [mit Einschränkungen²⁾] die genau gleiche Energie wie irgend eine andere, denn prinzipiell wirkt jedes Teilchen auf jedes noch so weit entfernte andere ein, und das hat zur Folge, daß jede andere Anordnung der Atome 1 eine andere Energie gibt. Zwar werden im allgemeinen diese Energieunterschiede sehr klein sein, da bei der schnellen Abnahme der Kräfte mit der Entfernung ein Teilchen schon auf das übernächste nur schwach wirkt (— im Falle eines Mischkristalls von der Art $\left. \begin{matrix} \text{Na}^+ \\ \text{K}^+ \end{matrix} \right\} \text{Cl}^-$ wäre der Unterschied etwa von der Größenordnung 0,04 kcal pro Mol, wenn das Gitter unverzerrt bleibt und stets den gleichen Gitterabstand hat), so daß man bei genügend hoher Temperatur die Unterschiede nach der Division durch kT

¹⁾ O. Stern, l. c.

²⁾ Solche liegen z. B. bei zwei spiegelbildlich gleichen Anordnungen vor, die gleiche Energie haben.

neben 1 vernachlässigen kann, dann $e^{-\frac{E^0(\text{gemeinsam})}{kT}}$ als Faktor vornimmt und alle Anordnungen als gleich wahrscheinlich behandelt werden. Aber genau wie wir es bei allen Gleichgewichten besprochen haben, überwiegt mit sinkender Temperatur immer mehr der Energieeinfluß, d. h. sobald die Energieunterschiede von der Größenordnung kT werden, wird die Anordnung mit der kleinsten Energie immer mehr bevorzugt, und sobald die Temperatur genügend klein geworden ist, bleibt in der ganzen Reihe (315) praktisch nur mehr die Anordnung kleinster Energie, also die mit dem größten Faktor $e^{-\frac{E_s^0}{kT}}$ stehen (nämlich sobald die Größe $kT N \ln \frac{1}{\gamma}$ klein gegen die Energieunterschiede ist). Dann verhält sich die Substanz wie ein einheitlicher Stoff, es ist

$$e^{-\frac{F}{kT}} = e^{-\frac{E_{\min}^0}{kT}} \prod_{3N} \left(\frac{kT}{v[h]} \right),$$

das Gitter hat einen bestimmten Aufbau [es kann wie in dem in c) behandelten Fall auch die Anordnung in getrennten Gruppen, den reinen Komponenten diejenige kleinster Energie sein, muß es aber nicht], und bei verdünnten Lösungen ist z. B. die Löslichkeit beider Komponenten in einem anderen Lösungsmittel oder ihr Dampfdruck unabhängig von der Konzentration¹⁾ (kinetisch liegen die Verhältnisse wie bei einem Gemenge). Wenn man den Körper von hoher Temperatur bis in diesen Zustand abkühlt, dann ist seine spezifische Wärme scheinbar vergrößert, denn er gibt nicht nur die zu der Schwingung gehörige Wärme $3k(N_1 + N_2)$ pro Grad ab, sondern noch „Umwandlungswärme“ der verschiedenen Anordnungen untereinander, denn bei hoher Temperatur ist seine mittlere potentielle Energie, abgesehen von der Schwingung, ja \bar{E}^0 , gemittelt über alle Anordnungen, bei tiefer aber nur E_{\min}^0 . Wie groß die spezifische Wärme ist, wird durch die thermodynamische Formel

$$-\frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = C$$

gegeben, wo rechts der allgemeine Ausdruck (314) einzusetzen ist. Allerdings hat Simon²⁾ bei Wasser-Glycerinmischungen oberhalb 9° abs. nichts von diesen abnormen Wärmeentwicklungen finden können.

§ 3. Flüssige Lösungen. a) Allgemeines Verhalten, osmotischer Druck. Das Wesentliche an unseren Entwicklungen können wir nun auch flüssigen Lösungen übertragen. Denken wir uns eine Momentphotographie gemacht, dann ist unter den gleichen Annahmen wie in § 1 und § 2 auch hier eine Vertauschung der Moleküle 1 und 2 untereinander möglich, die (bei verdünnter Lösung oder gleichen Kräften) $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ gleichberechtigte Anordnungen ergibt und somit das Auftreten der charakteristischen

¹⁾ Abgesehen vom Einfluß der Konzentration auf E_{\min}^0 und v .

²⁾ Nach freundlicher mündlicher Mitteilung (siehe auch Kap. VIII, § 13).

Summanden $kT [N_1 \ln \gamma + N_2 \ln (1 - \gamma)]$ in der freien Energie bewirkt, neben anderen Gliedern von der Form $N_1 A + N_2 B$. Das, was wir im Gegensatz zu den festen Lösungen hier nicht angeben können, das ist der Raum, der bei einer bestimmten Anordnung einem Molekül zur Verfügung steht

$$\left[\text{im festen Zustand} \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu} \right)^3 \right].$$

Aus diesem Ausdruck von der Form

$$F = N_1 A + N_2 B + kT [N_1 \ln \gamma + N_2 \ln (1 - \gamma)] \dots (316)$$

folgen rein thermodynamisch die Gesetze verdünnter Lösungen¹⁾ (siehe erste Hälfte dieses Bandes Kap. XIII).

Um das Gesetz des osmotischen Druckes abzuleiten, überlegen wir folgendermaßen: Wenn wir durch die halbdurchlässige Membran 1 Mol der Substanz 2 durchtreten lassen, vermehren wir die freie Energie der Lösung um den Betrag $N_L f_2^{(L)} = N_L B + RT \ln (1 - \gamma)$, wie (318) ergibt, zugleich verschwindet 1 Mol reines Lösungsmittel mit der freien Energie $N_L f_2^R = N_L B$, so daß die gewonnene Arbeit $RT \ln (1 - \gamma)$ ist. Diese Arbeit wird vom osmotischen Druck geleistet und hat den Wert $P \Delta V_2$, wo ΔV_2 die Volumen- zunahme der Lösung bei Zugabe von 1 Mol Lösungsmittel bedeutet. Also ist

$$P = - \frac{RT}{\Delta V_2} \ln (1 - \gamma);$$

¹⁾ Man bekommt die freie Energie der Substanz 1 im Gemisch als die Änderung der gesamten freien Energie bei der Zugabe von einem Molekül zu einer sehr großen Gemischmenge:

$$f_1^L = \frac{\partial F}{\partial N_1} = A + kT \ln \gamma + kT \left[N_1 \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right. \\ \left. + N_2 \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right] = A + kT \ln \gamma \dots (318)$$

und entsprechend

$$f_2^L = \frac{\partial F}{\partial N_2} = B + kT \ln (1 - \gamma) \dots (318')$$

Die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels (2) erhält man dann durch die Überlegung, daß im Gleichgewicht beim Übertritt von einem Molekül aus dem Dampf (Abnahme der freien Energie um $f_2^{(g)}$) in das Lösungsmittel (Zunahme f_2^L) keine Änderung der freien Energie eintreten darf, also

$$-f_2^{(g)} + f_2^L = 0 \dots (319)$$

Im reinen Lösungsmittel gilt

$$-f_2^{(g)} + f_2^R = 0 \dots (319')$$

(319') von (319) abgezogen ergibt

$$f_2^{(g)} - f_2^{(g')} = f_2^L - f_2^R.$$

Die linke Seite ist $kT \ln p - kT \ln p_0$, die freie Energie f_2^R der reinen Substanz $2 (\gamma = 0)$ ist gleich dem B der Gleichung (318'), wie man erkennt, wenn man dort $\gamma = 0$ setzt, also die rechte Seite $kT \ln (1 - \gamma)$. Das ergibt $\frac{p}{p_0} = 1 - \gamma$, $\frac{p_0 - p}{p_0} = \gamma$; entsprechend folgt, wie im Text gezeigt wird, das Henrysche Gesetz (für 1) aus dem Summanden $RT \ln \gamma$.

für verdünnte Lösungen kann man schreiben: statt $\ln(1 - \gamma)$ einfach $-\gamma$, dann für

$$\frac{\gamma}{\Delta V_2} = \frac{N_1}{(N_1 + N_2) \Delta V_2} = \frac{N_1}{N_L V},$$

indem man von der Volumenkontraktion des Lösungsmittels und dem Volumen des gelösten absieht und

$$\frac{(N_1 + N_2)}{N_L} \Delta V_2 = \frac{N_2}{N_L} \Delta V = V,$$

dem Gesamtvolumen der Lösung, setzt. So gilt dann die Gasgleichung

$$PV = \frac{N_1}{N_L} RT.$$

Mit Einstein kann man dies einfacher so ableiten, wie wir es bei den Gasen getan haben. Denken wir uns ein Molekül der Substanz 1 einmal im Volumen v' , das andere Mal im Volumen v'' gelöst, so verhalten sich die dem Mittelpunkt des gelösten Moleküls zur Verfügung stehenden Räume wie

$$\frac{v'}{v''}.$$

Also gilt für die freien Energien

$$e^{-\frac{f''}{kT}} : e^{-\frac{f'}{kT}} = v'' : v',$$

oder

$$f = f_0 - kT \ln V \dots \dots \dots (317)$$

und daraus folgt sofort¹⁾ nach (220)

$$N_L \frac{\partial f}{\partial v} = -P, \quad P = \frac{RT}{V}.$$

Hierbei ist nur vorausgesetzt¹⁾, daß sich mehrere Moleküle gegenseitig nicht stören, d. h. daß man für 1 Mol Moleküle 1 im V -Raum schreiben darf

$$e^{-\frac{F'}{kT}} : e^{-\frac{F''}{kT}} = \left(\frac{v'}{v''}\right)^{N_L}.$$

Wir bemerken, daß hier, wo es sich bloß um den Vergleich zweier verschieden konzentrierter Lösungen handelt, der Vergleich der „makroskopischen“ Volumina genügt, da ihnen die mikroskopischen Volumina, die den gelösten Molekülen in Wirklichkeit zwischen den Molekülen des Lösungsmittels allein zur Verfügung stehen, proportional sind. Wollen wir aber, wie wir das gleich tun werden, ein gelöstes Molekül 1 mit einem im Gaszustand oder festen Zustand befindlichen vergleichen, so ist die Kenntnis der letzteren nötig, d. h. es genügt die Abhängigkeit der freien Energie von einer Änderung von V nicht, sondern es ist auch der Absolutwert erforderlich. Jedenfalls aber haben wir festzuhalten, daß für die Gültigkeit der Gasgleichung für den osmotischen Druck hinreichend und notwendig²⁾ ist, daß die gelösten Moleküle in alle

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 553, 1905.

²⁾ Denn man kann umgekehrt aus

$$P = \frac{RT}{V}$$

ableiten

$$F = F_0 - RT \ln V, \quad e^{-\frac{F}{kT}} = e^{-\frac{F_0}{kT}} V^{N_L}.$$

Teile des (makroskopischen) Volumens gleich oft hineinkommen, ohne sich gegenseitig zu stören.

b) Löslichkeit von Gasen. Wenn wir das Gleichgewicht eines Stoffes 1 zwischen zwei Phasen betrachten, in deren einer er als Gas vorkommt, während die andere eine verdünnte Lösung von 1 in einem großen Überschuß 2 ist, so können wir die Konzentrationsabhängigkeit sofort angeben. Wenn wir ein bestimmtes Molekül 1 auf seinen Wegen verfolgen, so wird jedenfalls seine Aufenthaltsdauer in jeder der beiden Phasen proportional den Rauminhalten der beiden sein, da es sich in jedem gleich großen Raumteil der einzelnen Phasen gleich lange aufhält ¹⁾ (natürlich nicht gleich lange in gleich großen makroskopischen Raumteilen verschiedener Phasen). Hierbei ist natürlich wieder vorausgesetzt, daß verschiedene Moleküle sich nicht gegenseitig stören. Infolgedessen bedeutet Verdoppelung der Gesamtmolekülzahl 1 (bei konstant gehaltenen Räumen) Verdoppelung der Zahl der in jeder Phase befindlichen Molekülzahl 1, Verdoppelung beider Volumina bei Konstanthaltung der Gesamtmolekülzahl unveränderte Verteilung. Es gilt also das Henrysche Gesetz, nach welchem die Konzentration in der Lösung proportional (bei gegebener Temperatur) der Konzentration (oder dem Druck) in der Gasphase ist (siehe erste Bandhälfte Kap. XVI).

$$c_L = K c_g.$$

Natürlich hängt dieses Gesetz thermodynamisch an dem Summanden $kT \ln \gamma$ in (318). Will man die Löslichkeit zahlenmäßig ausrechnen, so muß man wieder ansetzen, daß die Verteilung der gelösten Moleküle zwischen Lösung und Dampfraum den zur Verfügung stehenden Raumteilen proportional ist, korrigiert durch den Faktor $e^{-\frac{Q_0}{RT}}$, wenn Q_0 die Lösungswärme für $T = 0$ ist (die Anteile der kinetischen Energie fallen wieder heraus, da sie in beiden Phasen gleich sind). Also

$$\frac{n_g}{n_L} = \frac{V_g}{V_L} e^{-\frac{Q_0}{RT}},$$

oder (g Gas, L Lösung)

$$\frac{c_g}{c_L} = \frac{V'_L}{V_L} e^{-\frac{Q_0}{RT}} \dots \dots \dots (320)$$

Hier ist V'_L das makroskopische Lösungsvolumen, das zur Berechnung der Konzentration dient, V_L hingegen das mikroskopische Volumen, das der Bewegung des gelösten Moleküls wirklich zur Verfügung steht ($V_L \ll V'_L$), korrigiert noch auf die Volumenverminderung der Moleküle des Lösungsmittels in dem Sinne, daß

$$V_L^{N_1} V_2^{N_2} \dots \dots \dots (321)$$

das im Γ -Phasenraum vorkommende Volumen der Lösung ist, wenn V_2 das einem Molekül 2 des reinen Lösungsmittels zur Verfügung stehende Volumen

ist. $\frac{V_L}{V'_L} e^{\frac{Q_0}{RT}}$ gibt die Löslichkeit, die Temperaturabhängigkeit von V_L nach

¹⁾ Mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Grenzschicht, s. § 5.

(210) die spezifische Wärme der gelösten Substanz [genauer die Differenz der spezifischen Wärmen von Lösung

$$C_L = k \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln (V_L^{N_1} V_2^{N_2})$$

weniger der des darin enthaltenen reinen Lösungsmittels

$$C_2 = k \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln V_2^{N_2}.$$

Will man nun etwa untersuchen, welchen Wert diese Größen haben, so wird man im allgemeinen deshalb nicht genau rechnen können, weil die Lösungswärmen nur bei der Messungstemperatur bekannt sind und mangels Kenntnis der spezifischen Wärmen bis zu tiefen Temperaturen Q_0 aus ihnen nicht berechnet werden können. Bei nichtwässerigen Lösungen [für wässrige siehe unter d] von Gasen aber wird man, ohne einen Fehler in der Größenordnung zu machen, die gemessene Lösungswärme für Zimmertemperatur gleich der bei $T = 0$ setzen dürfen und erhält dann z. B. folgende Tabelle¹⁾, in der zum Vergleich auch wässrige Lösungen aufgenommen sind.

Gas	He	Ra Em	Ra Em	H ₂	H ₂	N ₂	N ₂
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O	Äthylalkohol	H ₂ O	Benzol	H ₂ O	Benzol
V_L/V_L' . . .	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	(3,6)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	(1,14)

Die Zahlen sind folgendermaßen gewonnen: Bei den ersten drei Fällen wurde $\log \frac{c_g}{c_L}$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ aufgetragen und angenähert durch die gemessenen Punkte eine gerade Linie gezogen, deren Neigung als durch Q_0 nach (320) bestimmt angesehen wurde; mit Hilfe des so bestimmten Q_0 wurde nach (320) die letzte Zeile berechnet. In den letzten vier Spalten ist aus dem von Just²⁾ gemessenen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit die Lösungswärme Q nach der thermodynamischen Gleichung berechnet und mit dem Q_0 von (320) identifiziert worden. Daß dies nicht berechtigt ist, zeigen die Werte von Benzol, die größer als 1 herauskommen, was unmöglich ist. Jedenfalls erkennt man, daß $\frac{V_L}{V_L'}$ in nichtwässerigen Lösungen wesentlich größer ist als in wässrigen.

Das kinetische Gleichgewicht bei der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten ist ganz so zu betrachten, wie wir es in § 1 durchgeführt haben. Die Geschwindigkeit, wenn wir weit entfernt vom Gleichgewicht sind, wird aber meist nicht durch den Vorgang in der Oberfläche, sondern durch die langsame Diffusion aus dem Innern an die Oberfläche oder umgekehrt bestimmt werden³⁾.

Auf ein manchmal auftretendes Mißverständnis bei der Betrachtung des kinetischen Gleichgewichts sei noch aufmerksam gemacht. Die Zahl der sich

¹⁾ A. v. Antropoff, Zeitschr. f. Elektr. **25**, 269, 1919; M. Kofler, Wien. Ber. **121**, 2169, 1912; G. Hofbauer, ebenda **123**, 2001, 1914.

²⁾ G. Just, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 342, 1901.

³⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 52, 1904; A. A. Noyes und W. R. Whitney, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 689, 1897.

pro Zeit- und Flächeneinheit kondensierenden Moleküle ist wie in § 1 nur durch die Gasdichte bestimmt. Die Zahl der aus der Lösung von unten her auf die Grenzfläche auftreffenden Moleküle (pro Zeiteinheit) ist allein durch ihre Zahl pro Volumeneinheit gegeben und dieser proportional, nicht aber, wie man manchmal meint, der Zahl der in der Oberfläche liegenden Moleküle 1, die ein ganz unbestimmter Begriff ist.

c) Löslichkeit fester Körper. Hier liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Lösung von Gasen, nur daß das Volumen, welches dem Molekül in festem Zustand zur Verfügung steht, durch einen anderen Ausdrück gegeben ist. Es gilt

$$\frac{N_f}{N_{\text{Lös.}}} = \frac{N_f}{e} \frac{\left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \frac{1}{2\pi\nu} \right)^3}{V_L} e^{-\frac{Q_0}{RT}},$$

bzw.

$$c_L = \frac{V_L}{V_L'} \frac{e}{N_L} \left(\frac{2\pi\nu}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}} \right)^3 e^{\frac{Q_0}{RT}} \dots \dots \dots (322)$$

(N_L rechts ist die Loschmidtsche Zahl). Über die spezifischen Wärmen, die Bedeutung von $\frac{V_L}{V_L'}$ ist dasselbe zu sagen wie unter b), die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit stimmt genau mit der thermodynamisch verlangten

$$\frac{\partial \ln c_L}{\partial T} = -\frac{Q}{RT^2}$$

überein, was man z. B. im Falle des Verschwindens der Differenz der spezifischen Wärmen (d. h. $V_L \sim T^{3/2}$) $Q = Q_0$ ohne weitere Rechnung ersieht.

§ 4. Hydratationswärme, wässrige Lösungen. Wir haben im vorhergehenden gesehen, welche Bedeutung die Lösungswärme für die Löslichkeit hat, und werden daher nach einer genaueren Erkenntnis dieser Größe trachten. Um möglichst einfache Verhältnisse, die für den Lösungsvorgang charakteristisch sind, zu bekommen, betrachtet man die Energiemenge, die frei wird, wenn das vorher selbständige, nicht an andere gebundene, also gasförmige Teilchen in die Lösung aufgenommen wird. Fajans¹⁾ hat die Wärmetönung, die beim Auflösen gasförmiger Ionen in Wasser frei wird, „Hydratationswärme“ genannt. Übertragen wir diese Bezeichnung (bzw. bei anderen Lösungsmitteln Solvatationswärme) allgemein auf die Wärmetönung, die beim Auflösen freier gasförmiger Teilchen, seien es nun Ionen oder Moleküle, entwickelt wird, so ist bei Gasen die ganze Lösungswärme durch diese Größe gegeben. Beim Auflösen neutraler Moleküle eines festen Körpers gilt:

frei werdende Lösungswärme = Hydratationswärme — Verdampfungswärme,

¹⁾ K. Fajans, Verh. d. D. phys. Ges. **21**, 549, 709, 714, 1919.

indem man sich die Substanz einmal direkt gelöst, das andere Mal erst verdampft und hierauf den Dampf gelöst denkt; bei aus Ionen aufgebauten Salzen findet man:

frei werdende Lösungswärme = Summe der Hydratationswärme beider Ionen — Gitterenergie (323)

An und für sich erhält man also aus der Lösungswärme von z. B. KCl nur die Summe der Lösungswärmen von K^+ und Cl^- , und muß zur Aufspaltung zu Abschätzungen greifen. Doch führen plausible Annahmen Fajans¹⁾ zu folgenden Werten²⁾ in kcal pro Mol

H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Zn ⁺⁺
249	92	73	68	62	102	121	82	71	62	455	345	518

Diese hohen Werte sind maßgebend dafür, daß die Salze überhaupt merklich löslich sind, denn die Hydratationswärme liefert die Energie, die zur Überwindung der Gitterenergien nötig ist [ganz bei positiver Lösungswärme, zum größten Teil bei negativer, wo der Rest durch die bei der isothermen Auflösung zuzuführenden Lösungswärme gedeckt wird. Für die letztere liegen dann die Verhältnisse analog wie bei der Verdampfung, wo der größere zur Verfügung stehende Raum den Einfluß der zuzuführenden Energie kompensiert (Kap. IV, § 5, 6)].

Wir müssen uns nun fragen, woher diese hohe Hydratationswärme kommt; zweifellos ist sie einer Einwirkung des Ions auf das Lösungsmittel zuzuschreiben; ob einer „chemischen“ oder „physikalischen“, ist vielleicht bloß ein Streit um Worte, da man nicht mehr daran zweifeln kann³⁾, daß sich auch die „chemischen“ Kräfte auf physikalische, im speziellen hier elektrische, zurückführen lassen. Ganz ähnlich wie beim Auflösungs-vorgang fester Körper, wo der größte Teil der zur Zerteilung derselben nötigen Arbeit (Gitterenergie z. B.) durch die Hydratationswärme gedeckt wird (bei positiver Lösungswärme sogar mehr), liegen die Verhältnisse bei der elektrolytischen Dissoziation in Lösungen, wo ebenfalls die Kräfte zwischen Ionen und Lösungsmittel den größten Teil der Dissoziationsarbeit leisten müssen; hier war schon vor langer Zeit von Nernst und Thomson⁴⁾ die hohe Dissoziationsfähigkeit des Wassers auf seine hohe Dielektrizitätskonstante $[\epsilon]$ zurückgeführt worden⁵⁾. Diesen Gedanken hat

¹⁾ K. Fajans, Naturwiss. 9, 729, 1921.

²⁾ Die Differenzen zwischen je zwei (gleichwertigen) Ionen desselben Vorzeichens ergeben sich unabhängig von jeder Theorie aus rein experimentellen Zahlen, ebenso die Summe für beide Ionen eines Salzes. Die eben angeführten Zahlen nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. Fajans.

³⁾ Besonders wirkungsvoll vertreten durch W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229, 1916.

⁴⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 531, 1894; J. J. Thomson, Phil. Mag. (V) 36, 313, 1893.

⁵⁾ Es sei hier kurz an die für uns wichtigen Punkte der Theorie der Dielektrika erinnert. Man denke sich zwei Kondensatorplatten, eine positiv, die andere negativ geladen. Die Feldstärke \mathcal{G}_0 zwischen ihnen ist bestimmt durch die Größe der Ladungsdichte. Sie würde auch die Kraft auf eine zwischen den Platten befindliche „Probeladung“ e zu $\mathcal{G}_0 e$ bestimmen. Nun fülle man eine Flüssigkeit zwischen die beiden Platten, z. B. Benzol; deren Moleküle werden „polarisiert“, d. h. die in ihnen befindlichen Ladungen so verschoben, daß die Moleküle der positiven Platte

Born¹⁾ quantitativ auf den Auflösungs Vorgang übertragen, indem er das Ion als starre Kugel von der Ladung Ze und dem Radius r auffaßt; die Arbeit, die man gewinnt, wenn man eine solche Kugel in ein Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante $[\epsilon]$ taucht, ist²⁾

$$\frac{Z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{[\epsilon]} \right) \dots \dots \dots (324)$$

Natürlich ist das nur eine Annäherung, da man hier weder mit einem kontinuierlichen Medium noch mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante (siehe gleich das Folgende) rechnen darf und endlich auch die Abstoßungskräfte berücksichtigen muß. Doch ergäbe eine provisorische Anwendung dieser Formel auf die Fajansschen Zahlen folgende Werte:

	Ag ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺
r in 10^{-8} cm	1,61	1,78	2,25	2,41	2,65	2,00	2,31	2,65	1,44	1,91

Jedenfalls erklärt Formel (324) die charakteristische Tatsache, daß die zweiwertigen Ionen eine etwa viermal so große Hydratationswärme haben als einwertige, ebenso wie Salze aus zwei zweiwertigen Ionen eine etwa viermal so große Gitterenergie haben als solche aus einwertigen (Kap. IV, § 12).

Beim Wasser tritt übrigens beim Versuch einer Anwendung von (324) eine Komplikation ein. Debye hat nämlich gezeigt, daß man zwar bei Flüssigkeiten mit kleinem $[\epsilon]$, wie Benzol, mit der alten Auffassung auskommt, daß die dielektrische Polarisierung durch eine dem Felde proportionale gegenseitige Verschiebung der elektrischen Ladungen (Deformation nach Fajans) bewirkt wird, daß aber in Flüssigkeiten so hoher Dielektrizitätskonstante wie Wasser ($[\epsilon] = 81$) noch ein anderer Einfluß dazu kommen muß³⁾.

ein negatives, der negativen ein positives Ende zukehren. Im Innern heben sich diese Wirkungen auf, aber an der positiven Platte liegt jetzt eine Belegung negativer induzierter Elektrizität, an der negativen Platte ein Belag positiver, so daß die vorhandene „freie“ Elektrizität kleiner ist als die „wahre“ (freie = wahre — induzierte). Die Wirkung nach innen ist nun die Differenz der Wirkung der wahren Elektrizität, der elektrischen Verschiebung $\mathfrak{D} = \mathfrak{C}_0$, weniger der Wirkung der induzierten, d. h. der Polarisierung $4\pi\mathfrak{P}$. Also $\mathfrak{C} = \mathfrak{D} - 4\pi\mathfrak{P}$; man definiert

$$[\epsilon] = \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{C}}, \quad \frac{4\pi\mathfrak{P}}{\mathfrak{C}} = [\epsilon] - 1.$$

Die Kraftverminderung zwischen den beiden Platten — die Kraft ist auf den $[\epsilon]$ -ten Teil gesunken — kann man so deuten, daß von der ursprünglichen anziehenden elektrischen Kraft eine Druckwirkung abzuziehen ist, die davon herrührt, daß die dielektrische Flüssigkeit in das Feld zwischen den Platten mit einer Kraft hereingezogen wird, die das $1 - \frac{1}{[\epsilon]}$ -fache der erwähnten ursprünglichen Anziehungskraft ist, so daß nur der Bruchteil $1 - \left(1 - \frac{1}{[\epsilon]}\right)$ bestehen bleibt. Auf der Existenz dieser das Eindringen bewirkenden Kraft beruht die sogenannte Steighöhenmethode (siehe Bd. IV.)

¹⁾ M. Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 45, 1920.

²⁾ Es ist nämlich die elektrische potentielle Energie außerhalb des Mediums $\frac{Z^2 e^2}{2r}$, innerhalb $\frac{Z^2 e^2}{2r[\epsilon]}$. Die Differenz ist die beim Lösen gewonnene Arbeit. Sie stammt aus den in Anm. 5 erwähnten Anziehungskräften des Feldes auf die polarisierbaren Molekeln.

³⁾ P. Debye, Phys. Zeitschr. 13, 97, 295, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 777, 1913; E. Schrödinger, ebenda 15, 1167, 1913; M. Jona, Phys. Zeitschr. 20, 14, 1919; siehe auch A. Gyemant, Zeitschr. f. Phys. 30, 240, 1924.

In solchen Stoffen sind die Moleküle fertige Dipole (S. 177) mit einem positiven und einem negativen Ende, die allerdings ohne äußeres Feld infolge der Wärmerotation alle möglichen Lagen einnehmen. Im Felde wird, genau wie wir es (Kap. III, § 5) nach den Keesomschen Überlegungen besprochen haben, nach der Maxwell-Boltzmannschen Formel ein kleiner Überschuß das positive Ende nach der Richtung der negativen äußeren Ladung kehren, und zwar wird dieser Überschuß bei schwachen Feldern umgekehrt proportional der Temperatur und proportional dem Felde sein und so einen Beitrag zur Dielektrizitätskonstante liefern. Bei sehr starken Feldern hingegen, wie sie in unmittelbarer Umgebung der Ionen herrschen (in $3 \cdot 10^{-8}$ cm Entfernung von einem einwertigen Ion ist das Feld $300 \cdot \frac{4,77 \cdot 10^{-10}}{(3 \cdot 10^{-8})^2} = 1,59 \cdot 10^8 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$), sind die Wasserdipole praktisch vollständig auf das Ion zu gerichtet. So hat jedes Ion um sich einen Hof von Wasserdipolen, deren innerster Ring auf seine Ladung zu gerichtet ist, während nach außen zu die Schärfe der Richtung ganz allmählich abnimmt; bei seiner Wanderung wird es auch diese Wassermoleküle mehr oder weniger vollständig mitnehmen, andererseits auch durch sie gebremst werden¹⁾. Es ist „hydratisiert“. Inwieweit man hierbei von bestimmten chemischen Verbindungen sprechen kann, ob das Ion z. B. die Elektronen einzelner Wassermoleküle so weit zu sich herüberzieht, daß sie dem „deformierten“ Wassermolekül und dem Ion gemeinsam sind²⁾, ist noch nicht spruchreif. Beim H^+ -Ion nimmt Fajans wohl mit Recht eine definierte Verbindung H_3O^+ an³⁾.

Die Drehung der Wassermoleküle durch das Feld bedingt aber beim Wasser eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Hydratationswärme, die Volumina V_L (322) sind sehr klein (sehr starke Verkleinerung der Drehbarkeit der Wassermoleküle) und von T sehr abhängig, so daß man besser mit der allgemeinen Formel (194') rechnen wird. Trotzdem ist zur Berechnung der Tabelle auf S. 288 die Formel (320) angewandt worden, um eine rohe Übersicht zu erhalten.

§ 5. Oberflächenerscheinungen in Lösungen. a) Gibbsscher Satz. Gibbs⁴⁾ hat thermodynamisch abgeleitet, daß gelöste Stoffe, die die Oberflächenspannung der Lösung $\frac{\text{erniedrigen}}{\text{erhöhen}}$, in der Oberfläche $\frac{\text{angereichert werden}}{\text{verarmen}}$ nach der Formel

$$\tilde{n} = -c_i \frac{\partial \sigma}{\partial P} \dots \dots \dots (325)$$

wo \tilde{n} die pro Flächeneinheit der Oberfläche im Überschuß vorhandene Molmenge des gelösten Stoffes gegenüber derjenigen ist, die bei überall gleich-

1) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 221, 1920; Zeitschr. f. El. 26, 401, 1920.

2) K. Fajans, Naturwiss. 11, 165, 1923; C. A. Knorr, Zeitschr. f. anorg. Chem. 129, 126, 1923.

3) K. Fajans, Naturwiss. 9, 729, 1921.

4) J. Gibbs, Trans. Conn. Acad. 3, 392, 1878; Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, S. 271.

mäßiger Konzentration c_i (die zum osmotischen Druck P gehört) vorhanden wäre (siehe die erste Hälfte dieses Bandes Kap. XVIII).

Nach den Überlegungen von S. 256 ist nun die Oberflächenspannung σ nichts anderes als die freie Energie der Flächeneinheit. Wenn ein Molekül des gelösten Stoffes B diese Größe erniedrigt, so heißt dies, daß sein Eintritt in die Oberfläche die freie Energie derselben erniedrigt, d. h. daß dadurch Arbeit geleistet werden kann, wenn dieser Prozeß reversibel geleitet wird. Der Gibbssche Satz heißt also, daß die Konzentration an denjenigen Stellen größer ist, deren reversible Erreichung durch Moleküle B Arbeit liefert. Um noch genaueren Einblick zu gewinnen, sei zuerst angenommen, daß das Vorzeichen der freien und der gesamten Energieänderung der Oberfläche das gleiche ist. Dann bedeutet die Behauptung, daß ein Molekül B die Oberflächenspannung von A vermindert, daß die Energie des Systems durch den Übertritt von B aus dem Innern an die Oberfläche vermindert wird (bei konstanter Temperatur, d. h. bei Ableitung der hierbei entwickelten Wärme) oder daß Kräfte vorhanden sind, die B in die Oberfläche zu ziehen trachten; der Gibbssche Satz wird dann beinahe trivial, denn er sagt aus, daß die Konzentration dort größer ist, wohin die Kräfte die Teilchen B zu ziehen trachten¹⁾.

b) Die Änderung der gesamten Oberflächenenergie. Wir wollen zur Vereinfachung mit H. A. Lorentz die Annahme machen, daß es eine scharfe Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf gibt und daß die Dichte der Flüssigkeit bis an diese Grenzfläche heran die gleiche ist wie im Innern. Genau ist das natürlich nicht, zwischen Flüssigkeit und Dampf besteht ein kontinuierlicher Übergang, eine Kapillarschicht. Wir können uns entweder auf den Standpunkt stellen, daß wir eine bewußte Idealisierung vornehmen, die uns die Rechnung vereinfacht, aber nichts Wesentliches ändert, oder wir können (was in einzelnen Fällen, wie bei Ionenlösungen, zutreffen wird) sagen, daß die tatsächlich vorhandene Kapillarschicht der reinen Flüssigkeit, deren Dicke durch die „Reichweite“ der Kräfte zwischen den Molekülen A gemessen wird, klein ist gegen die „Reichweite“ der Kräfte zwischen Molekülen A und B , die, wie wir im folgenden Unterabschnitt sehen werden, das Vorhandensein einer Übergangsschicht für die Verteilung der gelösten Moleküle bewirkt.

¹⁾ Im entgegengesetzten Falle, in welchem B z. B. die freie Energie der Oberfläche vermindert, die Gesamtenergie vermehrt, muß nach S. 226 dem gelösten Molekül in der Oberfläche ein so viel größeres Volumen zur Verfügung stehen als im Innern der Lösung, daß diese Volumenvergrößerung den Einfluß der Potenz mit der $\frac{\text{Energieänderung}}{k T}$ im Exponenten überwiegt. Dann liegt also die Sache so, daß trotz der entgegengesetzten Kräfte infolge des größeren freien Raumes in der Oberfläche mehr gelöster Stoff pro Bruttovolumen enthalten ist als im Innern. Ein solcher Fall scheint bei den von Langmuir, l. c. sowie W. D. Harkins und seinen Schülern H. H. King und L. E. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 970, 1919 bzw. **44**, 653, 1922, untersuchten Fettsäuren und dergleichen vorzuliegen, die sich an der Oberfläche anammeln, obwohl ihre endständige OH-Gruppe vom Wasser stark angezogen wird. Offenbar ist für diese großen Moleküle der zwischen den Wassermolekülen zur Verfügung stehende Raum so klein, daß der Einfluß des großen verfügbaren Volumens an der Oberfläche den Einfluß der Kräfte überwindet.

Wir denken uns nun, dem Gedankengang der gewöhnlichen Kapillaritätstheorie folgend, eine unendlich ausgedehnte Schicht Moleküle A , die pro Quadratzentimeter $N_L c_A dx$ Moleküle enthält, wenn dx ihre Dicke ist. Die Arbeit, die man gewinnt, wenn man ein Molekül B aus dem Unendlichen bis auf den Abstand x an die Schicht heranbringt, sei $\varepsilon'_p(x) c_A N_L dx$. Hier ist nur angenommen, daß die Anziehungskräfte proportional der Zahl der anziehenden Moleküle sind. (Umgekehrt ist natürlich die Arbeit für ein Molekül B gegenüber einer Schicht von Molekülen A :

$$\varepsilon'_p(x) c_B N_L dx \dots \dots \dots (326)$$

nach dem Satze von der Gleichheit von actio und reactio.)

Betrachten wir nun ein Molekül B , das sich in der Tiefe x_0 unter der Oberfläche der Flüssigkeit befindet, dann wird es von den unterhalb befindlichen Flüssigkeitsschichten nach unten gezogen, von den oberhalb befindlichen nach oben. Die Anziehung der oberhalb befindlichen Schicht von der Dicke x_0 wird gerade kompensiert durch die Anziehung einer gleich starken Schicht unterhalb des Moleküls B , und übrig bleibt eine nach unten wirkende Anziehung aller der Schichten, die tiefer als x_0 unter dem Molekül B , also tiefer als $2x_0$ unter der Oberfläche liegen. Die Gesamtarbeit, die man leisten muß, wenn man das Molekül B tief aus dem Innern der Flüssigkeit, wo es im Mittel von allen Seiten gleich stark angezogen wird, bis zur Höhe x_0 unter der Oberfläche bringt, ist

$$\varepsilon(x_0) = N_L c_{A_i} \int_{x_0}^{\infty} \varepsilon'_p(x) dx \dots \dots \dots (326')$$

Wenn also zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz starke Anziehungskräfte herrschen [$\varepsilon'_p(x) > 0$], wird beim Heranbringen eines gelösten Moleküls in die Oberfläche Arbeit zu leisten sein, d. h. die betreffende Substanz wird die Oberflächenspannung erhöhen. Tatsächlich ist das der Fall bei allen einfachen anorganischen Ionen, deren starke Hydratationswärme ja bekannt ist, und sogar im einzelnen geht die Wirkung auf die Oberflächenspannung parallel der „hydrophilen“ Wirkung¹⁾.

c) Die Verteilung der gelösten Moleküle. Wir wollen nun annehmen, daß die Lösung so verdünnt sein soll, daß wir auf sie die Gesetze der verdünnten Lösungen anwenden können, und zwar auch in der Oberfläche (wenn die Oberflächenspannung erhöht wird, also die Konzentration in der Oberfläche kleiner ist als im Innern, wird die letztere Bedingung durch die erste automatisch erfüllt). Dann gilt für die Verteilung in der Übergangsschicht wieder die Barometerformel

$$c_B(x) = c_{B_i} e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}} \dots \dots \dots (327)$$

wo c_{B_i} die Konzentration im Innern der Lösung ist. Hierbei ist vorausgesetzt, daß den Molekülen B an der Oberfläche, genauer in der Tiefe x

¹⁾ C. Wagner hat die Energie ε elektrostatisch auf Grund der in § 4 und 10 dargestellten Gedanken berechnet, Phys. Zeitschr. 25, 474, 1924.

darunter, der gleiche Bruchteil des Bruttovolumens zur Verfügung steht, wie im Innern der Lösung, sonst muß man noch mit dem entsprechenden Quotienten $\frac{V(x)}{V_i}$ multiplizieren. Wenn nun $\frac{\varepsilon(0)}{kT} \gg 1$, wie es bei den anorganischen Ionen der Fall ist, so sind an der Oberfläche praktisch keine gelösten Teilchen vorhanden. Das ist offenbar die Vorbedingung dafür, daß dieselben keinen merklichen Dampfdruck über der Lösung haben.

Die Hydratationswärme, d. h. die Energiemenge, die zum vollständigen Entfernen eines Teilchens aus der Lösung gebraucht wird, ist $2\varepsilon(0)$, nämlich $\varepsilon(0)$ für das Heranbringen aus dem Innern an die Oberfläche und nochmals $\varepsilon(0)$ für das Entfernen aus der Oberfläche ins Unendliche (siehe die erste Hälfte dieses Bandes Kap. XVIII, ferner Kap. XI, § 13, Stefanscher Satz).

Der Unterschied \tilde{n} der in der Oberfläche pro Quadratzentimeter vorhandenen Molzahl gegenüber dem Fall gleichmäßiger Verteilung ist

$$\tilde{n} = \int_0^\infty [c_B(x) - c_{B_i}] dx = c_{B_i} \int_0^\infty \left(\frac{V(x)}{V_i} e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}} - 1 \right) dx \quad (328)$$

d) Die Änderung der Oberflächenspannung. Durch die Tatsache der Auflösung ist auch die Arbeit, die zur Schaffung einer neuen Oberfläche nötig ist, eine andere als im reinen Lösungsmittel. Zwar ist natürlich die freie Energie eines einzelnen gelösten Moleküls in der Kapillarmantel die gleiche wie im Innern der Flüssigkeit, denn im Gleichgewicht stellt sich ja die Konzentrationsverteilung gerade so ein, daß dies der Fall ist. Aber diese freie Energie hat nicht genau denselben Betrag für zwei Flüssigkeitsmassen, die dieselbe Bruttokonzentration (Zahl der gelösten Moleküle im Gesamtvolumen), aber verschiedene Oberfläche haben. Es sei in einer Lösung das Volumen, das ein Mol Moleküle *B* gelöst hält, *V*, die zugehörige freie Energie

$$F_0 = N_L \left(f'_0 + kT \ln \frac{N_L}{V} \right).$$

Nun schaffe man eine freie Oberfläche *O* neu, wodurch $\tilde{n}O$ Mole aus dem Innern in die neue Oberfläche adsorbiert werden; dann ist die Konzentration im Innern nur mehr $\frac{N_L - \tilde{n}O}{V}$, die (allen gelösten Molekülen gemeinsame) freie Energie

$$F = N_L \left(f'_0 + kT \ln \frac{N_L - \tilde{n}O}{V} \right) = N_L \left[f'_0 + kT \ln \frac{N_L}{V} + kT \ln (1 - \tilde{n}O) \right] \\ = F_0 - RT \tilde{n}O.$$

Es wird also die gesamte freie Energie für 1 cm² Oberfläche um $\tilde{n}RT$ verkleinert, oder ¹⁾ im Einklang mit (325)

$$\sigma - \sigma_0 = -RT \tilde{n} \dots \dots \dots (329)$$

In dieser Auffassung wird die Änderung der Oberflächenspannung aus der (positiv oder negativ) adsorbierten Menge berechnet, die durch (328)

¹⁾ I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.

gegeben ist. Man kann aber ebenso die Gleichung für die Gesamtenergie der Oberfläche, d. h. die Energiedifferenz gegen den Fall, daß die betrachtete Partie im Innern wäre, aufstellen. Die Energiedifferenz in der Tiefe x ist für ein Molekül $\varepsilon(x)$ (326'), für die

$$N_L c_{B_i}(x) dx = N_L c_{B_i} e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}} dx$$

(327) Moleküle der Schicht dx von 1 cm^2 Größe

$$N_L c_{B_i} \varepsilon(x) e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}} dx,$$

im ganzen also

$$N_L \tilde{n} u(x) = N_L c_{B_i} \int_0^\infty \varepsilon(x) e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}} dx \dots \dots \dots (330)$$

Durch Anwendung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung in der Form

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\sigma - \sigma_0}{T} = - \frac{\tilde{n}(u(x))}{T^2} N_L$$

ergibt sich

$$\sigma - \sigma_0 = - RT c_{B_i} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}} - 1 \right) dx \dots \dots \dots (329')$$

was nach (328) mit (329) übereinstimmt¹⁾.

Wie unter b) erwähnt, haben die einfachen anorganischen Ionen infolge der starken Anziehungskräfte zwischen ihnen und dem Wasser positives ε' , d. h. sie werden nach innen gezogen, bzw. erhöhen die Oberflächenspannung. Man kann nun für diesen Effekt einen oberen Grenzwert angeben, wenn man annimmt, die Kräfte wären so stark, daß innerhalb einer Oberflächenschicht von der Dicke δ überhaupt keine Ionen sich finden. Andererseits kann die Dicke δ wegen der kurzen Reichweite der Molekularkräfte nur etwa von der Größenordnung 10^{-7} cm sein. Wir idealisieren daher zur Abschätzung folgendermaßen: $\varepsilon(x) = 0$ für $x > \delta$, $\varepsilon(x) = \infty$ für x zwischen 0 und δ . Dann wird $\tilde{n} = c_{B_i} \delta$, d. h. es fehlen einfach die Ionen, die bei gleichmäßiger Verteilung in der Schicht δ (auf 1 cm^2) enthalten wären, und es wird

$$\sigma - \sigma_0 = + RT c_{B_i} \delta = + P \delta,$$

wo P der osmotische Druck im Innern der Lösung ist. Die Änderung der Oberflächenspannung ist dann einfach die Arbeit, die man mit einer halbdurchlässigen Wand gegen den osmotischen Druck beim Entfernen der Ionen aus der Schicht von der Dicke δ leistet.

Schreibt man $\delta = \delta' \cdot 10^{-7}$, mißt also δ' in 10^{-7} cm , $c'_{B_i} = c_{B_i} \cdot 1000$, mißt also c'_{B_i} in Mol/Liter, so wird $\sigma - \sigma_0$ in erg

$$\sigma - \sigma_0 = 8,3 \cdot 10^7 \cdot 300 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3} \delta' c'_{B_i} \sim 2,5 \delta' c'_{B_i}.$$

¹⁾ K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. **107**, 74, 1923. Fast alle Resultate dieser Arbeit finden sich schon bei Langmuir. Wenn der Verfasser Langmuirs Untersuchung im Original gekannt hätte, hätte er seine Notiz nicht veröffentlicht.

Daß für kleine Konzentrationen $\sigma - \sigma_0$ proportional c'_B ist, ist schon lange bekannt¹⁾. Daß auch der Zahlwert stimmt, zeigen folgende Zahlen²⁾:

Salz	NaNO ₃	MgSO ₄	KF	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂ (1/3 Mol Salz)
$\frac{\sigma - \sigma_0 \text{ für}}{1 \text{ Mol Ion (d. i. } \frac{1}{2} \text{ Mol Salz)}} \text{ Liter}$	2,13	1,87	1,74	2,62	1,81	1,66	2,39

Man erkennt den Zusammenhang mit den Hydratationswärmern. Langmuir hat umgekehrt aus $\sigma - \sigma_0$ die Dicke δ berechnet.

§ 6. Adsorption an festen Körpern. a) Allgemeines. Die Adsorption von Gasen an festen Körpern stellt den einfachsten Fall einer Adsorption dar. Die Natur der Kräfte, die für diese Erscheinung verantwortlich sind, ist viel diskutiert worden; so hat Haber³⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß besonders für die Adsorption an Kristallen die „unabgesättigten Restvalenzen“ der Oberflächenatome verantwortlich sind und besonders Langmuir⁴⁾ hat die chemische Natur der Adsorptionskräfte betont. Tatsächlich sind nach Paneth⁵⁾ an festen Salzen aus Ionenlösungen diejenigen Ionen besonders gut adsorbierbar, die mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des festen Salzes schwer lösliche Verbindungen bilden würden (z. B. an BaSO₄ Pb⁺⁺ viel mehr als Cu⁺⁺, weil PbSO₄ schwer löslich, CuSO₄ leicht löslich ist; am selben BaSO₄ CO₃⁻⁻ viel stärker als NO₃⁻, da BaCO₃ schwer, Ba(NO₃)₂ leicht löslich ist). Das ist darauf zurückzuführen, daß Schwerlöslichkeit im allgemeinen große negative Lösungswärme bedeutet, d. h. die Kräfte, die beide Ionen (z. B. SO₄⁻⁻ und Pb⁺⁺) im schwerlöslichen Salz zusammenhalten (die Gitterenergie), sind groß gegen die Kräfte, die die Ionen in Lösung ziehen (Hydratationswärme), und derselbe Grund bewirkt dann starke Adsorption. Diese Anschauungen hat Fajans weiter ausgebildet und auch in zahlreichen Versuchen⁶⁾ bestätigt. Andererseits betont Eucken⁷⁾ die Schwierigkeit, z. B. bei der Adsorption von Argon auf Kohle „chemische Kräfte“ anzunehmen und möchte lieber an solche von der Art der van der Waalsschen denken⁸⁾. Mir scheint der Unterschied zwischen „chemischen“ und „physikalischen“ Kräften darin zu bestehen, daß bei ersteren die Kräfte eines Atoms nach außen weitgehend abgesättigt sind, wenn eine ganz bestimmte Zahl anderer mit ihm verbunden sind, während bei van der Waalsschen Kräften sich immer weitere Atome anhängen können. Bei der Adsorption ist es nun so, daß die Kräfte, die das Adsorbens auf das Gas ausübt, viel

¹⁾ G. Jäger, Wien. Ber. **100**, 493, 1891; **101**, 158, 1892.

²⁾ A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **33**, 145, 1910. Es sind die Zahlen bei der kleinsten Konzentration benutzt und mit $\sigma_0 = 72 \text{ erg/cm}^2$ umgerechnet.

³⁾ F. Haber, Journ. Soc. Chem. Industr. **33**, 50, 1914.

⁴⁾ I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221, 1916; **39**, 1848, 1917; **40**, 1361, 1918.

⁵⁾ F. Paneth, Phys. Zeitschr. **15**, 924, 1914 in Fortbildung von K. Fajans, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 3486, 1913.

⁶⁾ K. Fajans und K. v. Beckerath, Zeitschr. f. phys. Chem. **97**, 478, 1921; K. Fajans und W. Frankenburger, ebenda **105**, 273, 1923; K. Fajans und O. Hassel, Zeitschr. f. Elektr. **29**, 495, 1923.

⁷⁾ A. Eucken, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 6, 1922, siehe auch S. 313, Anm. 1.

⁸⁾ E. Jaquet, Fortschr. d. Chem., Phys. und phys. Chem. **18**, Heft 7, 1925.

größer sind als die Kräfte, die die Gasmoleküle aufeinander ausüben (bei Dämpfen ist das anders). In der Art der Bindung an die Unterlage (ob ein adsorbiertes Gasmolekül an einem bestimmten Unterlagsmolekül sitzt oder nicht) werden alle Übergänge möglich sein. Bei Adsorption von Ionen an Salzkristallen sitzt nach Fajans ein adsorbiertes Ion an einem bestimmten Ion des Gitters, hier liegen also zweifellos „chemische Kräfte“ vor, und zwar derselben Art, wie sie das Gitter selbst zusammenhalten.

b) Schwache Adsorption. Besonders einfach werden die Verhältnisse, wenn so wenig adsorbiert ist, daß nur ein kleiner Bruchteil der verfügbaren Oberflächenstellen besetzt ist und somit die adsorbierten Moleküle einander nicht stören. Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Gaskonzentration ist dann die gleiche, wie sie es bei gelöstem Gas wäre. Denn es ist der Platz, der einem adsorbierten Atom auf einer Oberfläche mit N_0 „Adsorptionsstellen“ zur Verfügung steht,

$$N_0 \tilde{v},$$

wo $\tilde{v} = \left(\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m}} \right)^3$ dem mittleren von der Schwingung an einer Adsorptionsstelle ausgefüllten Volumen proportional ist. Ist die Arbeit, um ein adsorbiertes Molekül aus der Ruhelage ins Unendliche (ins Gas) zu schaffen, $\frac{W^0}{N_L}$, so ist die freie Energie der adsorbierten Moleküle

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sqrt[3]{2 \pi m k T}^3 \frac{N_0}{N_{\text{ads}}} \tilde{v} e^{+\frac{W^0}{RT}} \dots \dots \dots (331)$$

Das Gleichgewicht mit dem Gas wird gegeben durch

$$\frac{N_0}{N_{\text{ads}}} \tilde{v} e^{+\frac{W^0}{RT}} = \frac{v}{N_{\text{gas}}} = \frac{1}{N_L c}$$

oder

$$\frac{c}{n_{\text{ads}}} = \frac{1}{\tilde{v} N_0} e^{-\frac{W^0}{RT}} \dots \dots \dots (331')$$

Damit ist die Proportionalität der adsorbierten Menge zur äußeren Gaskonzentration ^(c) abgeleitet. Genau wie bei den verdünnten Lösungen hat das Gesetz seinen Grund darin, daß die Anzahl der zur Verfügung stehenden Plätze fest vorgegeben ist, ohne Rücksicht auf die Zahl der Moleküle (des Adsorbats), ebenso wie im Gas das Volumen fest gegeben ist (während beim reinen festen Stoff die Platzzahl der Molekülzahl proportional ist) und die Teilchen sich zwischen der Gas- und der anderen Phase (Lösung oder Grenzfläche) proportional der Platzzahl verteilen. Man kann die Ableitung auch kinetisch vornehmen wie auf S. 277, indem man die Zahl der pro Zeiteinheit sich kondensierenden Atome wie dort zu $N c_L \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m}}$, die Zahl der verdampfenden proportional der Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten ansetzt (Langmuir, l. c.). Man kann daher weder aus der Konzentrationsabhängigkeit noch aus der Temperaturabhängigkeit der aufgenommenen Gasmengen ent-

scheiden, ob das Gas nur an der Oberfläche (Adsorption) oder ob es im Innern (Lösung) aufgenommen wird, da in beiden Fällen (wenigstens für geringe Mengen) dieselben Gesetze herrschen. Die Entscheidung läßt sich nur auf zwei Arten treffen. Man berechnet die absoluten aufgenommenen Molekülzahlen; sind diese so groß, daß sie die ganze Oberfläche ganz oder gar mehrfach bedecken würden (trotzdem die Proportionalität zu c erhalten bleibt), so kann man auf Eindringen des Gases ins Innere schließen. Untersucht man andererseits den Sättigungszustand (siehe später) und findet, daß die Zahl der aufgenommenen Moleküle zu einer einfachen Schicht reicht, so wird man auf Adsorption schließen. Auch wenn z. B. zweiatomige Moleküle bei der Adsorption dissoziiert werden, bleiben die Gesetze ebenso, wie wenn sie bei der Lösung dissoziiert werden (aufgenommene Menge $\sim \sqrt{p}$).

Eucken¹⁾, dem man die in diesem Abschnitt dargestellten Überlegungen verdankt, kommt an Stelle des Faktors $N_0 \tilde{v}$ zu einem anderen Ausdruck. Er nimmt nämlich an, daß auf das adsorbierte Molekül keine Kräfte parallel zur Oberfläche, sondern nur senkrecht dazu wirken, d. h. daß das Molekül nicht an N_0 verschiedene gleich starke Stellen, sondern daß es an die ganze Oberfläche gebunden ist. Die Überlegungen von Volmer (s. S. 235) sprechen wohl dafür, daß die Kräfte parallel zur Oberfläche schwach sind. Ferner beschränkt sich Eucken nicht auf die Kräfte in unmittelbarer Nähe der Ruhelage (quasi-elastisch).

c) Starke Adsorption. Wenn man den Druck immer weiter steigert, so wird allmählich die Zunahme kleiner, die Kurve, die die adsorbierte Menge als Funktion von c darstellt und die vom Nullpunkt aus geradlinig aufsteigt, biegt in die Horizontale ein, d. h. eine weitere Druckzunahme bewirkt keine weitere Adsorption, der Zustand der Sättigung ist erreicht. Über die Frage, worin die Sättigung besteht, gibt es zwei Ansichten.

Langmuir (l. c.) vertritt die Auffassung, daß nicht mehr als höchstens eine Molekularschicht adsorbiert wird. Er begründet das damit, daß, wie schon erwähnt, die Kräfte, die vom Adsorbens auf das Gas ausgeübt werden, viel stärker sind als die der Gasmoleküle aufeinander, daß erfahrungsgemäß die Molekularkräfte eine geringe Reichweite haben²⁾, so daß die Kräfte des Adsorbens durch die erste adsorbierte Molekülschicht hindurch nicht mehr merkbar wirksam sind und daher weitere Schichten nur an die schon adsorbierten Gasmoleküle gekettet wären, was (außer in der Nähe des Kondensationspunktes) kein merkliches Festhalten ergeben könnte. Die Sättigungsadsorption wäre dann erreicht, wenn alle besetzbaren Stellen von Gasmolekülen besetzt wären, diese also eine „Molekülschicht“ bilden. Er stützt seine Auffassung durch eine große Zahl von Versuchen, die im wesentlichen von zweierlei Art sind: Er untersucht erstens die Adsorption von Gasen (O_2 , dann „aktiver Wasserstoff“ H , CO usw.) an Metallen wie Wolfram und an Glas. Dabei zeigt sich, daß an Glas nur eine bestimmte Menge H -Atome adsorbiert werden

¹⁾ A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 345, 1914; Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 6, 1922.

²⁾ Die Folgerungen gelten nicht für Adsorption von Ionen an Salzgittern.

kann, die einer molekularen Schicht ungefähr entspricht. Erhöht man den H-Druck, so nimmt die Menge nicht zu, denn die weiteren auftreffenden H-Atome verzehren die adsorbierten unter Bildung von H_2 . Bei weiteren Versuchen wird ein Wolframdraht in Sauerstoff von sehr geringem Druck ($\sim 1/1000$ mm Hg) geglüht. Es gibt nun ein Oxyd WO_3 , das verhältnismäßig leicht sublimiert. Die Messung seiner Bildungsgeschwindigkeit ergibt, daß bei $\sim 1500^\circ C$ etwa jedes zweite auftreffende O_2 -Molekül WO_3 bildet, das natürlich gleich wegsublimiert. Daraus schließt Langmuir, daß die Metalloberfläche dicht mit einer „chemisch gebundenen“ O_2 -Schicht bedeckt sein muß, da die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Moleküle (die zur Bildung von WO_3 nötig wären) zusammentreffen, sehr gering ist. Allerdings scheint mir, daß die Ausfüllung der Lücken in der Schicht nur dann zu erklären ist, wenn man mit Volmer eine „lockere“ Adsorption mit Fortrollen auf der Unterlage über der eigentlichen festen Schicht annimmt. Weiter ergibt sich, daß zwar reiner glühender Wolframdraht Wasserstoff in Atome zersetzt; sobald aber Sauerstoff vorhanden ist, geschieht dies nicht mehr. Auch reagiert der Sauerstoff nicht mit Wasserstoff, sondern der gasförmige Sauerstoff verbindet sich nur mit dem adsorbierten zu WO_3 — woraus Langmuir wieder schließt, daß der an dem (glühenden) Metall adsorbierte Sauerstoff in seinen Eigenschaften „chemisch“ verändert ist. Ist aber der Verbrauch von O_2 so weit fortgeschritten, daß die adsorbierte Decke aufgebrochen wird, so beginnt sofort die Wirkung des glühenden Wolframs den Wasserstoff in Atome zu dissoziieren, die an der Glaswand mit dem vorher gebildeten WO_3 weiter reagieren. Außer anderen „Vergiftungserscheinungen“ von katalytisch wirksamen Metallen durch monomolekular adsorbierte Schichten mißt Langmuir auch die durch solche hervorgerufene Herabsetzung der Elektronenemission von den glühenden Metallen; der umgekehrte Effekt zeigt sich bei Adsorption einer Schicht Cäsium¹⁾.

In einer weiteren Reihe von Versuchen untersucht er die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Gasdruck, indem er in einem Glasgefäß mit zahlreichen (mit Zwischenräumen übereinandergepackten) Glimmerplatten das Adsorptionsgleichgewicht (bei sehr geringen absoluten Drucken) sich einstellen läßt, dann das Volumen durch Dazuschalten eines zweiten leeren Gefäßes vergrößert und die Druckänderung untersucht; diese ist größer, als der Volumenänderung nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz entspricht, weil bei der Druckabnahme die Glimmerplatten adsorbiertes Gas abgeben. Die Gleichung, der die adsorbierten Gasmengen genügen, lautet

$$\frac{n_{\text{ads}}}{c} = \frac{1}{A + Bc}.$$

Die Ableitung erfolgt folgendermaßen: Bei verdünntem Gas ist die Zahl der sich pro Flächen- und Zeiteinheit kondensierenden Moleküle

$$\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} c N_L, \quad \text{die der verdampfenden} \quad \frac{N_L}{N_0} n_{\text{ads}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \frac{1}{\bar{v}} e^{-\frac{W^0}{RT}}.$$

¹⁾ I. Langmuir und K. H. Kingdon, Science **57**, 58, 1923; Proc. Roy. Soc. **107**, 61, 1925.

Während die letztere Formel auch bei starker Adsorption erhalten bleiben soll, werden jetzt nicht alle auftreffenden Moleküle kondensiert, da von den N_0 Plätzen $N_L n_{\text{ads}}$ schon besetzt, also nur der Bruch $\frac{N_0 - N_L n_{\text{ads}}}{N_0}$ frei ist. Das gibt die Gleichgewichtsbedingung zwischen sich kondensierenden und wieder verdampfenden Molekülen

$$\frac{N_L}{N_0} n_{\text{ads}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \frac{1}{\tilde{v}} e^{-\frac{w^0}{RT}} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} N_L c \left(1 - \frac{N_L}{N_0} n_{\text{ads}}\right)$$

oder

$$N_L \frac{n_{\text{ads}}}{N_0} = \frac{N_L c \tilde{v} e^{\frac{w^0}{RT}}}{1 + N_L c \tilde{v} e^{\frac{w^0}{RT}}} \dots \dots \dots (332)$$

Sie stimmt gut mit den meisten Messungen¹⁾ und gestattet, die Sättigungsmenge für $c = \infty$, $n_{\text{ads max}} = \frac{N_0}{N_L}$, zu bestimmen. N_0 ergibt sich bei den untersuchten Gasen (an Glimmer und Glas) als etwas kleiner als die Zahl der in der Oberfläche sitzenden Moleküle des Adsorbens (0,2 bis 0,9 davon). Es sei noch hervorgehoben, daß bei der Ableitung der Formel eine gegenseitige Einwirkung der nebeneinander adsorbierten Moleküle nicht berücksichtigt (d. h. gegen die vom Adsorbens ausgehende Kraftwirkung vernachlässigt) wurde, die Sättigung und die Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen überhaupt als bloß von der Platzbesetzung herrührend betrachtet wird. Ferner sei hervorgehoben, daß sich nach (332) die Sättigung als unabhängig von der Temperatur ergeben muß, was bei Adsorption von Gasen an Holzkohle nach den Messungen noch nicht festzustehen scheint.

Paneth²⁾ hat in Lösungen die Adsorption von Farbstoffen untersucht und ebenfalls eine einfache Molekülschicht gefunden.

Die Messungen von Ihmori³⁾ für die Aufnahme von Wasser durch Glas deutet Langmuir, wie vorher auch schon Eucken ähnlich angenommen hatte, als Lösung des Wassers im Glas.

Eucken hatte schon in seiner ersten Arbeit hervorgehoben, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen der Adsorption von Gasen und von Dämpfen, d. h. von Gasen bei so hohem äußeren Druck, daß er nicht mehr allzuweit vom Gleichgewichtsdampfdruck bei der gegebenen Temperatur abliegt, zu machen sei. Denn im letzteren Falle genügt schon eine geringe Dichtesteigerung zur Kondensation, und zu dieser geringen Dichtesteigerung genügen auch die schwachen Kräfte des Adsorbens, die über die erste Molekülschicht hinausreichen [bzw. in dieser induziert werden(?)], und dann ist die Adsorption

¹⁾ Bei Abweichungen kann man die Formel erweitern und in Übereinstimmung mit der Erfahrung bringen, indem man verschiedene (in ganzzahligen, stöchiometrischen Verhältnissen stehende) Adsorptionstellen (mit verschiedenem \tilde{v} und W_0) annimmt. Langmuir verweist darauf, daß sich die Substanz dann ähnlich verhält wie ein Salz mit verschiedenen Hydratationsstufen. [Eine andere Verallgemeinerung, auch auf die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Gase, bei D. C. Henry, Phil. Mag. (VI) 44, 689, 1922].

²⁾ F. Paneth u. W. Vorwerk, Zeitschr. f. phys. Chem. 101, 480, 1922.

³⁾ T. Ihmori, Wied. Ann. 31, 1006, 1887.

dickerer Schichten möglich. Diese Annahme hatte Polanyi vor dem Bekanntwerden der Langmuirschen Untersuchungen gemacht¹⁾. Bezeichnet man wieder die Arbeit, die zum Heranbringen eines Moleküls aus dem Unendlichen bis auf die Entfernung x an das Adsorbens gewonnen werden kann, mit $\varepsilon(x)$, so gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = V \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{oder} \quad \varepsilon(x) = \int_{p_{\text{gas}}}^{p(x)} V dp,$$

die für den Fall der idealen Gasgleichung einfach die Gleichungen des § 5 liefert. Polanyi setzt nun allgemein die Zustandsgleichung des betreffenden Stoffes (z. B. die van der Waalssche) ein und kann dann, wenn $\varepsilon(x)$ bekannt ist, den in jedem Abstand x herrschenden Druck, daraus die Dichte und damit, wenn man das jedem Abstand x zugehörige „Adsorptionsvolumen“ $v(x)dx$ kennt, die gesamte adsorbierte Menge berechnen. Das „Adsorptionsvolumen“ wird nämlich bei einer so zerklüfteten Oberfläche, wie es etwa die Holzkohle darstellt, von der Entfernung von der Oberfläche abhängen.

Die gesamte adsorbierte Menge wird dann in Mol

$$\tilde{n} = \int \frac{v(x) dx}{V}.$$

Das Rechenverfahren besteht nun darin, daß aus einer Adsorptionsisotherme, d. h. aus dem Zusammenhang von \tilde{n} und dem äußeren Druck bei einer Temperatur, eine Gleichung zwischen ε und v erhalten wird, die zur Berechnung der Isothermen bei anderen Temperaturen dient. Bei großen T führt die Rechnung natürlich wieder zu geraden Isothermen. Tief unterhalb des kritischen Punktes gestaltet sie sich etwa so: Bei genügend tiefem äußeren Druck kann man das, was noch als Gas adsorbiert ist, vernachlässigen gegen das, was als Flüssigkeitshaut adsorbiert ist. Für diese selbst aber kann man die Dichte ρ_l der gewöhnlichen Flüssigkeit einsetzen. Man erhält dann aus der adsorbierten Menge $M\tilde{n}$ deren Volumen zu

$$\frac{M\tilde{n}}{\rho_l} = \int_0^{x_0} v(x) dx.$$

x_0 ist diejenige Stelle, wo der nach der Gleichung $p(x) = p_{\text{gas}} e^{\frac{\varepsilon(x)}{kT}}$ aus dem Gasraum gegen das Adsorbens zu ansteigende Druck den Wert des zur Beobachtungstemperatur gehörigen Dampfdrucks erreicht. So erhält man eine Reihe zusammengehöriger Werte von ε und $\int_0^x v(x) dx$ (allerdings nicht als Funktionen von x). Es sei folgende Zahlenreihe für die Adsorption von CO_2 an 1g Holzkohle nach Berényi erwähnt:

$N_L \varepsilon(x)$	6100	5300	4470	3860	3420	2500	2390	0	cal
$\int_0^x v(x) dx$ in cm^3	0	2,56	7,22	15,6	25,1	78	93	189	$\cdot 10^{-3}$

¹⁾ M. Polanyi, Verh. d. D. Phys. Ges. 18. 55, 1916; Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 110, 1922; L. Berényi, Zeitschr. f. phys. Chem. 94, 628, 1920.

Da die wahre Oberfläche nicht bekannt ist, läßt sich nicht sagen, ob das wirklich mehreren Molekülschichten entspricht. Einerseits stimmen die Rechnungen sehr gut mit den Messungen, andererseits haben wir die Gründe, die für nur einfache Bedeckung sprechen, früher erörtert.

Jedenfalls ist die Frage, ob der Standpunkt von Langmuir (und Eucken) der allein berechnete ist oder ob unter Umständen auch dann, wenn der äußere Druck noch weit weg vom Kondensationsdruck bei der betreffenden Temperatur ist, sich doch nach Polanyi eine mehrere Moleküle dicke Flüssigkeitshaut bei manchen Gasen und Adsorbentien bildet¹⁾, noch nicht entschieden²⁾; die für die letztere Theorie nötigen großen Reichweiten bilden allerdings eine Schwierigkeit, die vielleicht durch gegenseitige Induktion (wie beim Haften von Eisenstücken an Magneten) überwunden werden kann.

d) Dünne Schichten auf Wasser. Die Ausbreitung dünner Schichten von Fett auf Wasser hat schon früh Interesse erregt, weil sie ein Mittel bot, sehr kleine (gewogene) Stoffmengen über eine große leicht ausmeßbare Fläche kontinuierlich zu verteilen und so die Teilbarkeitsgrenze der Materie als die kleinste Dicke (gegeben durch $\frac{\text{Gewicht}}{\text{spez. Gewicht} \times \text{Fläche}}$) festzustellen, bei der noch zusammenhängende Schichten erhalten werden. Die ältere Literatur ist in der Arbeit von K. T. Fischer³⁾ zusammengestellt. Einen wesentlichen Fortschritt brachten die Untersuchungen von A. Pockels⁴⁾ und Rayleigh⁵⁾. Hierbei wurde auf Wasser, das sich in einer viereckigen Schale befand, eine gewogene Fettmenge aufgebracht und diese dann durch einen Pappstreifen zusammengeschieben; der Pappstreifen war an einem kleinen Rahmen befestigt, an dem an einer über eine feste Rolle geführten Schnur ein kleines Gewicht hing, so daß der Widerstand gegen das Zusammenschieben, d. h. die Differenzen der Oberflächenspannung, gemessen werden konnte. Bei großer Oberfläche ist gar kein Einfluß des Fettes da, es schwimmen freie Schollen auf der Oberfläche; bei einer bestimmten Flächengröße tritt Widerstand auf, der erst zunimmt, dann aber konstant wird; bei weiterem Zusammenschieben wird nämlich die Fläche zerbrochen und die Schollen wie Packeis übereinandergeschoben; man kann dann bei schiefer Beleuchtung kleine Tröpfchen funkeln sehen [Marcelin]⁶⁾. Devaux⁷⁾ hat die Methode verfeinert, indem er die Substanz in einem Lösungsmittel auflöst, das aufgebracht leicht verdunstet und so die Mengenumessung genauer macht; statt mit dem Streifen vereinigt er die Schicht durch Blasen und macht zur Ausmessung ihre Grenze dadurch sichtbar, daß er

¹⁾ Siehe auch die Polemik zwischen Eucken u. Polanyi, Zeitschr. f. Elektr. 28, 110, 257, 1922.

²⁾ M. H. Evans und H. J. George, Proc. Roy. Soc. 103, 190, 1923, haben an Glaswolle berechenbarer Oberfläche die Adsorption von CO₂ und NH₃ unter Drucken von 100 mm Hg gemessen und Dicken von mehreren Molekülschichten gefunden. Allerdings ist es auch möglich, daß hier Lösungen (in einer Wasserhaut?) vorliegen.

³⁾ K. Fischer, Wied. Ann. 68, 414, 1899.

⁴⁾ A. Pockels, Nature 43, 437, 1891.

⁵⁾ Lord Rayleigh, Phil. Mag. (V) 48, 331, 1899.

⁶⁾ A. Marcelin, Ann. de phys. 1, 19, 1914.

⁷⁾ H. Devaux, Journ. de phys. (IV) 3, 450, 1904.

auf die freie Wasseroberfläche Talkum streut. Dieses macht an der Grenze der Fettschicht halt. Kennt man das Molekulargewicht der Substanz und die Loschmidtsche Zahl¹⁾, so ergibt sich, wenn G die Fläche O einnehmen, die von einem Molekül beanspruchte Fläche zu

$$\frac{M O}{G N_L}$$

Langmuir²⁾ hat nun darauf hingewiesen, daß die in einer solchen monomolekularen Schicht unlöslicher Fettsäuren jedem Molekül zur Verfügung stehende Fläche sich als viel kleiner (drei- bis viermal) ergibt, als sie sein müßte,

wenn die Moleküle kugelförmig³⁾ wären $\left[\text{Fläche} \sim 4 \left(\frac{0,74 \cdot 3}{4 \pi} \cdot \frac{M}{N_L \rho} \right)^{2/3} \right]$,

und für verschiedene Säuren fast gleich ist.

Fläche pro Molekül .	$C_{15}H_{31}COOH$, Palmitinsäure 21	$C_{17}H_{35}COOH$, Stearinsäure $22 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
Fläche pro Molekül .	$C_{26}H_{53}COOH$, Cerotinsäure 25	$C_{30}H_{61}OH$, Myricylalkohol $27 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$

Da es aus chemischen Gründen wahrscheinlich ist, daß hier lange Kohlenstoffketten mit demselben Querschnitt (der CH_2 -Gruppe) vorliegen, schließt Langmuir, daß die ungesättigte aktive OH-Gruppe vom Wasser festgehalten wird, während die Ketten dicht gepackt senkrecht auf der Oberfläche stehen, wie bei flüssigen Kristallen S. 273.

§ 7. Kinetische Theorie des osmotischen Druckes. In der Behandlung dieser Frage müssen wir zwei Teile unterscheiden, nämlich erstens die Frage, wie es zustande kommt, daß für den osmotischen Druck verdünnter Lösungen die Gasgleichung gilt, und zweitens die Frage nach dem Mechanismus der osmotischen Erscheinungen. Wir beschränken uns auf verdünnte Lösungen, für konzentrierte siehe z. B. die Theorie von Stern⁴⁾.

Statistisch folgt die Gültigkeit der Gasgleichung aus den Annahmen, die zur Gleichung (317) führen, nämlich: 1. Keine Verdünnungswärme, d. h. Energie und spezifische Wärme sind linear in den Molekülzahlen beider Komponenten. 2. Gleich häufiger Aufenthalt eines gelösten Moleküls in jedem makroskopischen

¹⁾ Setzt man die Kenntnis der Loschmidtschen Zahl nicht voraus, nimmt dagegen an, daß die Schicht die gleiche Dichte habe wie der massive Körper, so ergibt sich ihre Dicke zu $\frac{G}{O\rho}$; will man nun daraus die Loschmidtsche Zahl berechnen, so muß man die Moleküle würfelförmig annehmen; dann ist (bei dichtester Packung) im massiven Körper die Zahl N_L der Moleküle im Molvolumen $\frac{M}{\rho}$:

$$N_L = \frac{M}{\rho \left(\frac{G}{O\rho} \right)^3}$$

²⁾ I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221, 1916; **39**, 1848, 1917; W. D. Harkins, F. E. Brown, E. C. H. Davies, ebenda **39**, 354, 1917; W. D. Harkins, E. C. H. Davies und G. L. Clark, ebenda **39**, 541, 1917; W. D. Harkins, G. L. Clark und L. E. Roberts, ebenda **42**, 700, 1920; W. D. Harkins und Y. C. Cheng, ebenda **43**, 35, 1921; W. D. Harkins und H. H. King, ebenda **41**, 970, 1919.

³⁾ 0,74 ist die Raumerfüllung der dichtesten Kugelpackung.

⁴⁾ O. Stern, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 441, 1913.

Raumteil, d. h. Aufenthalt in einem bestimmten Raumteil bei Vergrößerung des Gesamtvolumens umgekehrt proportional diesem Gesamtvolumen; daher Auftreten des Ausdrucks $-kT \ln V'_L$ in der freien Energie. Dann folgt sofort

$$P = -N_L \frac{\partial f}{\partial V'_L} = N_L kT \frac{1}{V'_L} = \frac{RT}{V'_L} \dots \dots \dots (333)$$

Fragt man, wie dies kinetisch zustande kommt, so erhebt sich die Schwierigkeit, daß das freie Volumen, das den gelösten Molekülen zur Verfügung steht, nur ein Bruchteil des ganzen Raumes ist, also scheinbar in Analogie zum Verhalten eines verdichteten Gases der Druck sehr viel höher sein müßte. Wenn wir uns etwa denken, daß wir ein Gas von N Molekülen, in dem N_1 Moleküle „rot angestrichen“ sind, sehr stark komprimieren, so wird der Druck dieser N_1 Moleküle gegen eine Wand sehr hoch sein; er ist der Bruchteil N_1/N des Gesamtdruckes und die Steigerung dieser Größe über den Wert für das ideale Gas hinaus ist durch das Volumen aller Moleküle, d. h. von $N \gg N_1$, im wesentlichen also durch das Volumen der N_2 Moleküle des „Lösungsmittels“ bedingt. An dieser Schwierigkeit sind zahlreiche Versuche zur kinetischen Erklärung gescheitert, tatsächlich läßt sie sich aber beheben, wenn man beachtet, daß der osmotische Druck nicht, wie es die erwähnte oberflächliche Überlegung darstellt, die Druckveränderung ist, die erfolgt, wenn man in N_2 Molekülen des Lösungsmittels N_1 Moleküle gelöster Substanz unter Konstanthaltung des Volumens des Lösungsmittels auflöst. In Wirklichkeit ist der osmotische Druck als der Überdruck definiert, der auf einer Lösung lasten muß, damit sie, genauer gesagt, das in ihr enthaltene Lösungsmittel, durch eine halb- (d. h. nur für das Lösungsmittel) durchlässige Wand mit reinem Lösungsmittel im Gleichgewicht ist.

Dann ist die Lösung der Aufgabe verhältnismäßig leicht. Schon eine einfache Überlegung, die im wesentlichen von Lorentz¹⁾ stammt und von Nernst²⁾ besonders betont wird, gibt klaren Einblick; sie behebt die Schwierigkeit, die darin besteht, daß die „wirkliche Konzentration“ der gelösten Substanz in dem ihr zur Verfügung stehenden mikroskopischen Raum V_L viel größer ist $\left(\frac{N_1}{N_L V_L}\right)$ als die in die Druckformel einzusetzende „makroskopische“ Konzentration $\left(\frac{N_1}{N_L V'_L}\right)$. Lorentz betrachtet einen Raum vom Gesamtvolumen V'_L , in dem eine Reihe großer Kugeln (Moleküle des Lösungsmittels) hängen, so daß nur der Raum V_L wirklich frei bleibt. In diesem Raume seien N_1 Gasmoleküle (gelöste Moleküle) mit der wahren Konzentration $\frac{N_1}{N_L V_L}$, doch wird vorausgesetzt, daß auch in diesen Zwischenräumen noch genügend Platz sei, daß die Gasmoleküle sich gegenseitig nicht stören, d. h. keinen Platz wegnehmen (während die Lösungsmittelmoleküle, d. h. die großen Kugeln, beliebig

¹⁾ H. A. Lorentz, Ges. Abh. 1, 175, Leipzig 1907; Arch. néerl. 25, 107, 1892.

²⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie, z. B. 8. Aufl., S. 263. Stuttgart 1921. Wir zitieren nur Arbeiten, die auf den Mechanismus des Vorgangs eingehen, zahlreiche andere Ableitungen sind kürzer, aber formaler.

viel Platz wegnehmen können), so daß „mikroskopisch“, d. h. auch in den Zwischenräumen die Gasgleichung gilt. Der wahre Gasdruck wird dann tatsächlich viel höher als (333) verlangt, nämlich

$$P' = RT \frac{N_1}{N_L} \frac{1}{V_L} = P \frac{V'_L}{V_L} \dots \dots \dots (334)$$

Legt man aber willkürlich (d. h. ohne sich gerade die Zwischenräume absichtlich auszusuchen) eine Fläche durch den Raum V'_L , so wird diese Fläche Stellen haben, wo sie „Zwischenräume“ schneidet und den „mikroskopischen“ Druck P' erleidet, und solche, wo sie die Kugeln schneidet und den Druck Null erleidet. Lorentz zeigt, daß sich dann als makroskopischer Druckmittelwert über die Fläche gerade P nach (333) ergibt ¹⁾. Für die Gültigkeit dieser Betrachtung ist wesentlich, daß die Lösungsmittelmoleküle die Wand nicht beeinflussen (weil diese für sie durchlässig ist und bei der Definition des osmotischen Druckes die Einstellung des Lösungsmittelgleichgewichts vorausgesetzt wird) und daher ohne weiteres durch ruhende Kugeln ersetzt werden können.

Noch mehr Einzelheiten bringt die Betrachtung von Jäger ²⁾, welche die bei reinen verdichteten Gasen (und Flüssigkeiten) maßgebenden Überlegungen auf die Lösungen überträgt.

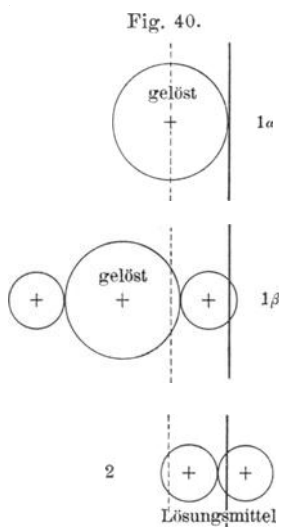
Man denke sich die Wand unendlich dünn, so daß ein gelöstes Molekül, auch wenn es ganz an der Wand liegt, überall gleich dicht von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist und daher keine einseitigen Kräfte erfährt (wie es z. B. der Fall bei einer dicken Wand wäre, wo ein gelöstes Molekül an der Wand nur auf der Seite der Lösung von Lösungsmittelmolekülen angezogen wird, während die Anziehungskräfte auf der anderen Seite fehlen, da die Moleküle des reinen Lösungsmittels zu weit entfernt sind).

Dann erfordert also das Heranbringen der Moleküle des gelösten Stoffes bis an die Wand keine Arbeit, d. h. die Konzentration ist dieselbe wie im

¹⁾ Denn die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein beliebiger Punkt des Raumes V'_L innerhalb des Zwischenraumes V_L liegt, ist $\frac{V_L}{V'_L}$. Folglich ist der Bruchteil aller Punkte einer Fläche (wenn diese willkürlich gewählt ist), der im Zwischenraum liegt, $\frac{V_L}{V'_L}$; also erleidet die Fläche $\frac{V_L}{V'_L} O$ den Druck $P \frac{V'_L}{V_L}$, die restliche Fläche $\left(1 - \frac{V_L}{V'_L}\right) O$ den Druck Null, der Mittelwert ist

$$\frac{\frac{V'_L}{V_L} O \cdot P \frac{V_L}{V'_L} + \left(1 - \frac{V'_L}{V_L}\right) O \cdot 0}{O} = P.$$

²⁾ G. Jäger. Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 275, 1919; siehe auch E. Riecke, ebenda **6**, 564, 1890.



Innern. Wir betrachten nun eine gedachte Ebene, die um den Molekülhalbmesser von der Wand entfernt in der Lösung (links) liegt, so daß der Mittelpunkt eines Moleküls, das an die Wand stößt, gerade in der Referenzebene liegt und diese nicht überschreiten kann. Wir erinnern nun daran, wie der Druck zustande kommt (Kap. I, § 14), d. h. wie die Bewegungsgröße $m\xi$ übermittelt wird. Wir unterscheiden erstens ihren Transport durch solche Moleküle, deren Mittelpunkt dabei die Referenzebene erreicht oder durchschreitet. Dieser Anteil ist RTc , wie groß auch c sein mag (wie klein auch die freie Weglänge sein mag). Zweitens kommt hierzu die „Förderung der Bewegungsgröße“ durch solche Moleküle, die einen Stoß von links erhalten haben, aber bei ihrer Bewegung durch die Referenzfläche hindurch, bevor ihr Mittelpunkt diese noch erreicht hat, aufgehalten werden, indem sie (d. h. ihr schon durch die Referenzfläche durchgetretenes Stück) rechts von dieser auf andere Moleküle stoßen und an sie die Bewegungsgröße weitergeben. Dieser Anteil ist es, der mit abnehmender freier Weglänge das Steigen des thermischen Druckes über den Wert für ideale Gase bewirkt. Wenn wir nun eine Lösung mit halbdurchlässiger Wand haben, so haben wir folgende Anteile zu unterscheiden.

1. Die von der Referenzfläche geschnittenen Moleküle des gelösten Stoffes transportieren Bewegungsgröße

α) direkt durch Stoß ihres Mittelpunktes an die Referenzfläche, im Betrag $P = RTc$,

β) indirekt durch Förderung der Bewegungsgröße in viel höherem Betrag. Bei diesem Vorgang stoßen sie aber rechts nicht auf gelöste Moleküle, sondern auf solche des Lösungsmittels und die Bewegungsgröße, welche diese weitertransportieren, wirkt nicht auf die Wand, weil diese für Lösungsmittelmoleküle durchlässig ist oder, anders gesagt, weil sich für den Transport von Bewegungsgröße von seiten der Lösungsmittelmoleküle durch die Wand hindurch Gleichgewicht von links (Lösung) und rechts (reines Lösungsmittel) hergestellt hat, ohne Rücksicht darauf, daß von rechts her die Lösungsmittelmoleküle nur durch andere Lösungsmittelmoleküle, von links her auch durch Gelöstes gestoßen werden.

Wäre dagegen die Wand auch für das Lösungsmittel undurchlässig, so würde gerade dieser Teil die Erhöhung des „Partialdruckes“ der gelösten Substanz über den für ideale Gase geltenden Wert hinaus ausmachen.

2. Die Bewegungsgröße, die von den durch die Referenzfläche geschnittenen Lösungsmittelmolekülen herrührt, ergibt mit 1. β) zusammen den thermischen Druck des Lösungsmittels an der Wand. Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn sich die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung so eingestellt hat, daß der thermische Druck des Lösungsmittels in der Lösung gleich ist derselben Größe im reinen Lösungsmittel.

Es bleibt also als Drucküberschuß in der Lösung, als osmotischer Druck, nach 1. α) $P = RTc$.

Man kann dasselbe noch in einer nicht so scharfen, aber einfacheren Form ausdrücken: Kämen keine Zusammenstöße vor (wäre die gelöste Sub-

stanz als sehr dünner Dampf allein vorhanden), so würden auf 1 cm^2 in der Sekunde $N_L c \xi$ Stöße von der Stärke $2 m \xi$ erfolgen, und zwar gleichmäßig über die Zeit verteilt. Durch die Anwesenheit des Lösungsmittels wird die Stärke eines Stoßes nicht geändert; ist ein gelöstes Molekül an der Wand, so würde es im Dampf wegfliegen und erst nach längerer Zeit wiederkehren, jetzt hingegen wird es durch die Stöße der Lösungsmittelmoleküle sehr oft hintereinander immer wieder an die Wand zurückgetrieben und überträgt sehr viel mehr Bewegungsgröße an die Wand; hat es aber die unmittelbare Nähe der Wand einmal verlassen, so hindern es die Lösungsmittelmoleküle, so bald zurückzukehren, wie dies im Dampf geschehen wäre; natürlich stoßen statt dessen die Lösungsmittelmoleküle an die Wand, aber das spürt diese nicht. Der Zeitraum, bis das gelöste Molekül wieder an die Wand kommt, ist um denselben Faktor vergrößert, um den früher die Stoßzahl gegen die Wand vergrößert wurde, so daß für „makroskopische“ Zeiten im Durchschnitt der Wert für ideale Gase herauskommt. Man sieht so den Zusammenhang mit der Lorentz-Nernstschen Darstellung. Eine Vergrößerung über den Wert für ideale Gase hinaus würde erst bei so konzentrierten Lösungen eintreten, daß in ihnen eine „Förderung der Bewegungsgröße“ von einem gelösten Molekül auf ein anderes gelöstes merkbar häufig wäre.

Wenn wir nun die Membran abschließen und den Druck über der Lösung vermindern, so dehnt diese sich durch den osmotischen Druck so lange aus, bis der Gesamtdruck gleich dem äußeren Druck geworden ist (eine sehr geringe Dehnung bedeutet infolge der kleinen Kompressibilität der Flüssigkeiten eine bedeutende Druckänderung). Ist der osmotische Druck höher als der äußere (was leicht sein kann, eine Lösung von 1 Mol pro Liter hat $P \sim 24$ Atmosphären), so steht das Lösungsmittel geradezu unter einem Zug (d. h. ein Druck auf seine Grenzflächen von innen) und wird nur durch seine Kohäsionskräfte vor dem Zerreißen bewahrt. Das ist der Grund, warum der osmotische Druck einer Lösung, der sehr hoch sein kann, das Glas nicht zersprengt, denn der Gesamtdruck stellt sich eben auf den kleinen äußeren Wert durch Dehnung ein. Die Lösung ist also gegenüber dem Zustand, in welchem sie mit reinem Lösungsmittel (das unter demselben äußeren Druck steht wie jetzt die Lösung) im Gleichgewicht wäre, gedehnt, der Partialdruck des Lösungsmittels in der Lösung ist kleiner als im reinen Lösungsmittel. Bei Wiederherstellung der Halbdurchlässigkeit der Membran wird Lösungsmittel eindringen, bis der Druck in der Lösung genügend gestiegen ist. Man kann also sagen, daß die Kraft, die in der bekannten osmotischen Anordnung (siehe erste Bandhälfte Kap. XIII) das reine Lösungsmittel in die Lösung zieht, die Stöße der gelösten Moleküle gegen die freie Oberfläche der Lösung (nicht die gegen die Membran) sind, da diese Stöße die Lösung dehnen, wie eine zwischen diese freie Oberfläche und die halbdurchlässige Membran gespannte Feder.

Wenn nun statt der unendlich dünnen Membran eine dickere angenommen wird, die auf die gelöste Substanz Abstoßungs- oder Anziehungskräfte ausübt, so ändert sich dadurch zwar der Mechanismus der Kraftübertragung auf die

Membran, aber nicht ihr Betrag ¹⁾. Stellen wir uns zuerst vor, wir hätten eine dicke Membran, die auf die gelösten Moleküle dieselben Anziehungskräfte ausübt, wie eine reine Lösungsmittelmengende desselben Volumens, dann bleibt die Konzentration der gelösten Moleküle bis an die Membran heran ebenso groß wie im Innern der Lösung und die Druckverhältnisse sind so, wie wir es bisher geschildert haben, der Druck auf die Membran rührt von den direkten Stößen her ²⁾. Werden die Anziehungskräfte der Membran schwächer oder gehen sie gar in Abstoßungskräfte über, so stellt man das am zweckmäßigsten so dar, daß sich über die eben besprochenen Anziehungskräfte Abstoßungswirkungen lagern. Infolgedessen ziehen die gelösten Moleküle von der Membran zurück, und die Kraft, die von direkten Stößen herrührt, nimmt ab; diese Abnahme wird aber genau aufgehoben durch den Druck, der von den Abstoßungskräften herrührt. Bezeichnet nämlich wieder $\varepsilon(x)$ die Arbeit, die nötig ist, ein Molekül aus unendlich großer Entfernung (d. h. tief aus der Lösung) bis zur Entfernung x an die Wand anzunähern, so ist die Konzentration c mit der Konzentration c_∞ tief in der Lösung durch die Gleichung verbunden: $c = c_\infty e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}}$; also ist der Druck an der Wand $P_0 = RTc_0 = Pe^{-\frac{\varepsilon(0)}{kT}}$. Die gelösten Moleküle in der Entfernung x üben einen Abstoßungsdruck auf die Wand aus $-c(x)N_L dx \frac{\partial \varepsilon(x)}{\partial x}$, da die Kraft, die ein Molekül ausübt, $-\frac{\partial \varepsilon(x)}{\partial x}$ ist. Die Gesamtabstoßungskraft ist daher

$$-N_L \int_0^\infty \frac{\partial \varepsilon(x)}{\partial x} c(x) dx = -N_L \int_0^\infty c_\infty e^{-\frac{\varepsilon(x)}{kT}} \frac{\partial \varepsilon(x)}{\partial x} dx = N_L kT c_\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(0)}{kT}}\right);$$

das gibt mit der direkten Stoßwirkung zusammen gerade

$$RTc_\infty e^{-\frac{\varepsilon(0)}{kT}} + RTc_\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(0)}{kT}}\right) = RTc_\infty.$$

Auch auf die freie Oberfläche erfolgt die Druckwirkung indirekt, denn auch hier werden die gelösten Moleküle nicht bis ganz an die Oberfläche herankommen; nur an der Innenseite der so gebildeten Kapillarschicht läßt sich von direkter Druckwirkung reden. An der eigentlichen Außenseite liegen die Verhältnisse so: Stellen wir uns einen Moment die Wärmebewegung der gelösten Moleküle (fast) unterdrückt vor, so werden diese sich infolge der Anziehungskräfte zwischen Gelöstem und Lösungsmittel im Innern der Lösung ansammeln und eine Haut außen ganz frei lassen. In diesem Falle wäre der

¹⁾ K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **64**, 646, 1921.

²⁾ Die Anziehungskräfte der gelösten Substanz auf die Membran werden dadurch kompensiert, daß auf der Lösungsseite das Lösungsmittel einen höheren Kohäsionsdruck (infolge der Anziehungskräfte zwischen Gelöstem und Lösungsmittel) und daher auch einen entsprechend höheren thermischen Druck hat. Innerhalb der Kanäle, die in der dicken Membran aus der Lösung in das reine Lösungsmittel führen, sinkt dann der thermische (und auch der Kohäsions-) Druck des Lösungsmittels von dem Wert in der Lösung auf den Wert im reinen Stoff.

³⁾ Hier bezieht sich der Index 0 auf die Wand.

Druck des Lösungsmittels an der Oberfläche der Lösung derselbe wie im reinen Lösungsmittel. Infolge der Wärmebewegung werden nun die gelösten Moleküle sich über ihre Gleichgewichtslagen hinausheben und in die „verbotene“ Haut eindringen, wie sich ein Gas im Schwerfeld erhebt. Infolgedessen üben sie auf das Lösungsmittel einen Zug nach außen aus, der gerade wie früher berechnet $R T c$ entspricht und eine Verminderung des Kohäsionsdruckes, also Vermehrung des äußeren Druckes bedeutet.

§ 8. Dampfdruckerniedrigung. Genau so wie der osmotische Druck ist auch die Dampfdruckerniedrigung thermodynamisch festgelegt, sobald man den Ausdruck für die freie Energie des Lösungsmittels, genauer deren Verminderung durch die Auflösung eines fremden Stoffes, kennt. Aber man wünscht natürlich einen genaueren Einblick in den Mechanismus dieses Vorganges durch direkte kinetische Überlegung zu gewinnen. Zahlreiche Versuche dieser Art wurden gemacht, die meisten waren, wie wir es auch beim osmotischen Druck gesehen haben, inkorrekt. Der richtige Gedankengang stammt von H. A. Lorentz¹⁾ und ist schon ziemlich alt, auch der Kern der Überlegungen von Jellinek und Jäger kommt wohl auf dasselbe hinaus²⁾. Es liegt wohl auch hier ähnlich wie beim osmotischen Druck, daß der Mechanismus bei solchen gelösten Stoffen, die über der Lösung selbst einen merklichen Dampfdruck haben, anders ist als bei nicht verdampfenden Substanzen, wie es besonders alle gelösten Salze sind.

Wenn wir uns nach Lorentz auf den letzteren Fall beschränken und die in § 5 besprochene Vereinfachung einführen, daß das Lösungsmittel von seinem Dampf durch eine scharfe Grenzfläche getrennt ist, so wird auch auf ein Molekül A , das die Flüssigkeit schon verlassen hat, von den in der Flüssigkeit gelösten Molekülen B noch eine Anziehung ausgeübt werden, die zwar nicht sehr tief in den Dampf hineinreicht, aber doch bewirkt, daß die Dampfdichte weit weg von der Flüssigkeit kleiner ist als unmittelbar an der Oberfläche. Es sind also die Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, die die Dampfdruckerniedrigung bewirken. Allerdings hebt sich ihre Stärke aus dem Resultat heraus, denn je größer sie sind, desto vollständiger werden die gelösten Moleküle ins Innere gezogen, desto weniger kann also ihre Anziehung über die Oberfläche hinausreichen. Formelmäßig ergibt sich Folgendes:

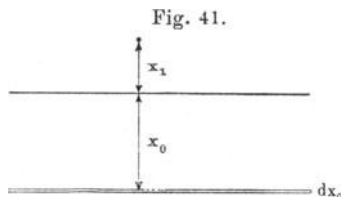
Nach unseren Annahmen ist der Dampfdruck unmittelbar über der Flüssigkeit gleich dem Dampfdruck unmittelbar über dem reinen Lösungsmittel, denn die gelösten Moleküle sind praktisch alle ins Innere gezogen, während die Beschaffenheit der Flüssigkeit an der Oberfläche selbst bei ihrer geringen Kompressibilität durch die Anziehungskräfte der gelösten Moleküle nicht merklich modifiziert wird und beim unmittelbaren Austritt nur Arbeit gegen die Anziehung der anderen Lösungsmittelmoleküle, aber keine merk-

¹⁾ H. A. Lorentz, Arch. neerl. **25**, 107, 1892; Ges. Abh., Leipzig 1907, S. 183.

²⁾ K. Jellinek, Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 169, 1918; G. Jäger, ebenda **93**, 257, 1919.

bare gegen die von seiten der gelösten Moleküle (wegen des geringen Weges durch die scharfe Grenzfläche) zu leisten ist. Die Arbeit gegen letztere macht sich erst bei der Entfernung des Moleküls von der Oberfläche im Dampfraum bis in große Entfernung bemerkbar (und ist natürlich auch hier auf etwa 10^{-7} cm beschränkt).

Es sei ein Dampfmoekül A in der Höhe x_1 über dem Flüssigkeitsspiegel zu betrachten. Dieses erfährt erstens von den Wassermolekülen Kräfte, die dieselben sind wie im reinen Wasser (man erinnere sich an unseren Ansatz über die Reichweite der Kräfte). Zweitens hat man infolge der Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekülen und dem Dampfmoekül bei der Entfernung ins Unendliche Arbeit zu leisten. Um diesen Teil zu berechnen, überlegt man, daß die Arbeit gegen die Moleküle, die in einer Schicht dx_0 in der Tiefe x_0 unter der Oberfläche sitzen, nach (326)



$$\epsilon'_p(x_0 + x_1) N_L c_B(x_0) dx_0$$

ist. Das gibt für die Arbeit gegen die Kräfte von seiten sämtlicher gelösten Moleküle, die zur Entfernung eines Dampfmoeküls aus der Entfernung x_1 bis ins Unendliche nötig ist,

$$\epsilon(x) = N_L \int_{x_0}^0 \epsilon'_p(x_0 + x_1) c_B(x_0) dx_0 \dots \dots \dots (335)$$

Nach Einsetzen von (327) erhält man für die Gesamtarbeit, die zum Entfernen von der Oberfläche ($x_1 = 0$) bis ins Unendliche nötig ist,

$$A = c_{B_i} N_L \int_0^\infty \epsilon'_p(x_0) e^{-\frac{\epsilon(x_0)}{kT}} dx_0 \dots \dots \dots (336)$$

Nun war nach (326')

$$\epsilon'_p(x) = -\frac{1}{N_L c_{A_i}} \frac{d\epsilon}{dx}$$

Es wird also

$$A = -\frac{c_{B_i}}{c_{A_i}} \int_0^\infty \frac{d\epsilon}{dx} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dx = kT \frac{c_{B_i}}{c_{A_i}} \left[e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right]_{\epsilon(x_0=0)=\infty}^{\epsilon(x_0=\infty)=0} = kT \frac{c_{B_i}}{c_{A_i}} \quad (336')$$

Nun ist nach der Barometerformel, wenn p_0 den Dampfdruck unmittelbar an der Oberfläche, also den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bedeutet, p' den Wert im Innern des Dampfes, also das, was man unter dem Dampfdruck der Lösung versteht,

$$\frac{p'}{p_0} = e^{-\frac{A}{kT}} = e^{-\frac{kT}{kT} \frac{c_{B_i}}{c_{A_i}}} = e^{-\frac{c_{B_i}}{c_{A_i}}} \quad \text{oder} \quad \ln \frac{p'}{p_0} = -\frac{c_{B_i}}{c_{A_i}} \quad (337)$$

Die rechte Seite ist der sogenannte Molenbruch, die Formel gibt die gewohnte Dampfdruckformel für die verdünnte Lösung (siehe erste Bandhälfte Kap. XVII).

Die einfachere Ableitung¹⁾, nach welcher die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittel dadurch zustande kommt, daß in der Oberfläche der Bruchteil γ aller Moleküle aus solchen des gelösten Stoffes und nur der Bruchteil $1 - \gamma$ aus solchen des Lösungsmittels besteht, ist nur auf den speziellen Fall anwendbar, daß die Konzentration in der Oberfläche gleich der Konzentration im Innern der Lösung ist. Das ist aber nur dann richtig, wenn auf ein gelöstes Molekül die gleichen Kräfte wirken wie auf ein gelöstes (z. B. bei Isotopen) (§ 1, 5); Stoffe aber, die aus der Lösung nicht merkbar verdampfen, kommen auch nicht merkbar in der Oberfläche vor.

§ 9. Elektromotorische Kräfte. Bekanntlich zeigt die Nernstsche Theorie der elektromotorischen Kräfte, daß eine Metallelektrode dann mit einer Lösung ihrer Ionen von der Konzentration c im Gleichgewicht ist, wenn die elektromotorische Kraft $[E]$ (positiv, wenn die Elektrode positiv geladen ist) durch die Gleichung gegeben ist

$$[E] = \frac{RT}{Z[F]} \ln \frac{c}{c^0} \dots \dots \dots (338)$$

wo c^0 eine Konstante ist ($\frac{n \text{ „Lösungstension“}}{RT}$) und $[F]$ das Faradaysche Äquivalent. Den Sinn dieser Gleichung erkennt man, wenn man sie so umschreibt (für $Z = 1$)

$$\frac{c}{c^0} = e^{\frac{[E]}{kT}} \dots \dots \dots (338')$$

Man kann sie so deuten²⁾: c^0 wäre die Ionenkonzentration, die mit der Elektrode im Gleichgewicht sein würde, wenn diese ungeladen wäre (vorausgesetzt, daß c^0 klein genug ist, um die Gesetze idealer Lösungen anwenden zu können). Ihre Berechnung ist daher ein Problem der Berechnung von gewöhnlichen Löslichkeiten aus der bekannten Wärmetönung (Hydratationswärme — Losreißungsarbeit) und daher noch nicht lösbar³⁾. Die Gleichung bekommt noch einen tieferen Sinn, wenn man berücksichtigt, daß sich in Wirklichkeit der Potentialabfall auf eine längere Strecke (idealisiert als Helmholtzsche Doppelschicht) von der Elektrode in die Lösung erstreckt. Behandelt man die Elektrodenoberfläche als vollkommen leitende, glatte Wand, so hat die ihr unmittelbar anliegende Schicht dasselbe Potential wie die Elektrode, so daß zum Übertritt eines Ions durch die Grenzfläche keine elektrische Arbeit (d. h. keine solche, die von dem Fall $[E] = 0$ verschieden wäre) gehört. An der Elektrode herrscht daher die Konzentration c^0 , während tiefer in die Lösung hinein dieselbe durch die Gleichung

$$\frac{c_+}{c^0} = e^{\frac{[E]}{kT} ([L] - [V])} \dots \dots \dots (339)$$

¹⁾ P. Lenard, Ber. Heidelberg. Ak., Math. nat. Kl. A, Nr. 27, 1914.

²⁾ A. Smits, Zeitschr. f. phys. Chem. 88, 743, 1914; 90, 723, 1915; 92, 1, 1918. Einige Behauptungen sind unrichtig.

³⁾ Wegen Verknennung der Bedeutung des „wahren“ oder „mikroskopischen“ freien Volumens mißglückte Versuche bei K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. 16, 354, 1915; Ann. d. Phys. 56, 133, 1918.

gegeben ist (hier ist das Potential im Innern der Lösung Null gesetzt, an der Platte $[E]$) und in die Lösung hinein zu- oder abnimmt, je nachdem die Platte positiv oder negativ aufgeladen ist. Umgekehrt nimmt die Konzentration der Anionen, die (bei gleicher Wertigkeit) in der Lösung gleich der der Kationen ist, zur Platte hin zu bzw. ab nach

$$\frac{c_-}{c^0} = e^{-\frac{[e]}{kT}([E]-[V])} \dots \dots \dots (339')$$

Dieser Überschuß an Kationen bzw. Anionen bildet dann die Helmholtzsche Doppelschicht¹⁾.

Es sei hervorgehoben, daß stromliefernde Potentialdifferenzen nur dann entstehen können, wenn nicht überall Gleichgewicht herrscht; Konzentrationsketten liefern darum eine Potentialdifferenz, weil an der Berührungsstelle der beiden Lösungen kein Gleichgewicht vorhanden ist.

§ 10. Theorie der starken Elektrolyte. Für gewöhnliche Gleichgewichte in Lösungen kann man die gleichen Überlegungen anstellen, die wir in Kap. III für die Gasdissoziation durchgeführt haben. Nur kennen wir nicht die Absolutwerte der den einzelnen Zuständen zur Verfügung stehenden Phasenvolumina, können also die Absolutwerte der Dissoziations- oder allgemeiner Gleichgewichtskonstante nicht angeben, die Abhängigkeit von der Konzentration (und ihre kinetisch statistische Begründung), d. h. das Massenwirkungsgesetz, bleibt aber bestehen. Versucht man aber die Formeln auf stark dissoziierte Ionenlösungen anzuwenden, so stößt man auf Abweichungen, die man unter dem Namen „Anomalien der starken Elektrolyte“ zusammenfaßt²⁾. Wir wollen uns zuerst einmal klarmachen, wieso die gewöhnliche Unterscheidung in gebundene und freie Atome (z. B. bei der Dissoziation $J_2 \rightarrow 2J$) überhaupt möglich ist, obwohl in Wirklichkeit ja die Kräfte, die ein Atom auf das andere ausübt, gar keine scharfe Grenze haben. Wir können aber praktisch doch zwei Gebiete unterscheiden: Erstens das äußere Volumen, das den größten Teil des Raumes einnimmt und in welchem die Unterschiede der potentiellen Energie, die von der gegenseitigen Einwirkung der Atome herrührt, so klein gegen kT sind, daß sie gar keine Rolle spielen. Zweitens das „Innere“ der Moleküle. Dieses Gebiet ist zwar sehr klein gegenüber dem äußeren Volumen, aber dafür sind die Energieunterschiede gegen außen so erheblich, daß die Häufigkeit, mit der sich ein Atom in diesem Wirkungsbereich eines anderen aufhält, mit der Häufigkeit vergleichbar ist, die dem freien Zustand zukommt. Daneben gibt es noch ein Übergangsbereich am Rande des Moleküls; dieses ist zwar etwas größer als das Innere des Moleküls, aber noch immer klein gegen das äußere Volumen. Die Arbeit aber,

¹⁾ Nähere Rechnungen über ihren Bau bei M. Gouy, Journ. d. Phys. **9**, 457, 1910; D. L. Chapman, Phil. Mag. **25**, 475, 1913; K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. **21**, 23, 61, 1920. Durch Berücksichtigung des Umstandes, daß die Ionenmittelpunkte nur auf Abstände $\sim 10^{-8}$ cm an die Elektrode herankönnen, hat O. Stern die Theorie soweit verbessert, daß sie brauchbare Resultate gibt. Zeitschr. f. Elektr. **30**, 503, 1924; siehe auch G. E. Rudberg und H. v. Euler, Zeitschr. f. Phys. **13**, 275, 1923.

²⁾ Siehe den Bericht von L. Ebert, Jahrb. d. Rad. und El. **18**, 134, 1921.

die ein Atom gewinnt, wenn es von außen in dieses Gebiet tritt, ist nicht groß genug, um seine Häufigkeit (in den in Betracht kommenden Fällen) neben derjenigen eines der beiden anderen Gebiete (inneres mit seinem großen $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ -Faktor, ε negativ, äußeres mit seinem V) in Betracht kommen zu lassen. Wenn es sich statt der im allgemeinen schnell abnehmenden Atomkräfte um elektrische Kräfte handelt, die dem Coulombschen Kraftgesetz $\frac{1}{r^2}$ folgen, also langsam nach außen abnehmen, so nimmt gerade dieses Übergangsgelbiet eine wesentliche Bedeutung an, auch dann, wenn die Temperatur so hoch ist, daß eigentliche Moleküle sich (wegen des kleinen Rauminhalts des „Inneren“) nicht merkbar bilden. Man nimmt daher jetzt mit Bjerrum¹⁾ und Milner²⁾ an — was zuerst Sutherland³⁾ ausgesprochen hatte —, daß wenigstens bis zu mittleren Konzentrationen keine Molekülbildung vorliegt, sondern alle Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen von den elektrischen Kräften herrühren, die die getrennten Ionen aufeinander ausüben. Um diesen Einfluß zu berechnen, geht man am einfachsten so vor, daß man die mittlere potentielle Energie der Ionen aufeinander berechnet.

Hierbei ist der vielfach gemachte Fehlschluß zu vermeiden, daß eine regellose Verteilung der Ionen das gewünschte Resultat liefern und etwa zu einer Formel, wie es die für Kristalle gültige Gitterenergie ist, führen könne, in der dann $r = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$ gesetzt wird⁴⁾. Regellose Verteilung führt nach den Überlegungen der § 2 bis 4 zum Gesetz der verdünnten Lösungen und kann daher nicht eine von der Konzentration abhängige Energie geben. Tatsächlich ergibt dann richtige Rechnung nur eine von der Konzentration abhängige Oberflächenenergie, aber keine dem Gesamtvolumen proportionale Energie⁵⁾.

¹⁾ N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 275, 1920; Zeitschr. f. El. **24**, 321, 1918; Proc. VII Int. Kongr. Appl. Chem. London 1909.

²⁾ S. R. Milner, Phil. Mag. **23**, 551, 1912; **25**, 743, 1913: s. auch P. Hertz, Ann. d. Phys. **37**, 1, 1912.

³⁾ W. Sutherland, Phil. Mag. **14**, 3, 1904.

⁴⁾ J. Ch. Ghosh, Journ. of the Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707, 790, 1918; Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921.

⁵⁾ Denken wir uns nämlich zuerst ein punktförmiges positives Ion und ein ebensolches negatives, so haben wir die potentielle Energie $\frac{e^2}{r}$; wenn wir das letztere im ganzen Raume herumführen, hat es im Mittel (bei einem kugelförmigen Raume, sonst kommt ein Zahlenfaktor dazu) die Energie

$$\int_0^a \frac{e^2}{r} 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi r_a^3}{3} \cdot \frac{3}{2} \frac{e^2}{\sqrt[3]{\frac{3}{4}\pi}}$$

Wenn wir nun je ein weiteres positives und negatives Ion hereinsetzen, so geben diese als mittlere potentielle Energie gegeneinander denselben Betrag, gegen das erste Paar aber nichts, weil der Beitrag des positiven Ions den des negativen gerade aufhebt. Im ganzen ergibt sich

$$u = N \frac{A}{\frac{3}{v}} = \frac{N}{v} A \sqrt[3]{\frac{3}{4}\pi} = B c O.$$

Das gewünschte Resultat erhält man nur, wenn man berücksichtigt, daß Lagen, in denen die Anziehung größer ist, häufiger angenommen werden, also die „Schwarmingbildung“ berücksichtigt. Natürlich wird dieser Einfluß mit steigender Temperatur immer kleiner.

Bei der Rechnung ist nun zu beachten, daß infolge der langsamen Abnahme der Kräfte mit der Entfernung immer sehr viel Ionen gleichzeitig aufeinander einwirken. Man hat dann prinzipiell so vorzugehen, wie es in § 2 b verlangt ist, daß man alle möglichen Anordnungen der Ionen betrachtet und die Häufigkeit jeder solchen Anordnung (ihr Volumenelement im Γ -Raum) mit dem Faktor $e^{-\frac{U}{kT}}$ multipliziert, wo U die gesamte potentielle Energie dieser Anordnung ist. Integriert man dann über alle Anordnungen (über den in Betracht kommenden Teil des Γ -Raumes), so erhält man den Ausdruck für die freie Energie der Lösung. Milners Versuch, die Rechnung so ähnlich auszuführen, ist an mathematischen Schwierigkeiten gescheitert und hat nur zu einer Näherungsformel geführt.

Debye und Hückel¹⁾ ist es gelungen diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem sie bei der Berechnung der mittleren potentiellen Energie eines Ions gegen die Ionen seiner Umgebung diese letzteren „verschmieren“; d. h. anstatt die potentielle Energie aller möglichen Anordnungen der anderen Ionen zu bestimmen und jede mit der zugehörigen Häufigkeit zu rechnen, wird so gerechnet, als sei die Verteilung der Ladungen in der Umgebung eines Ions durch den Zeitmittelwert des Potentials bestimmt.

$$\left. \begin{aligned} c_+ &= c_+^0 e^{-\frac{[e][\bar{V}]}{kT}} \\ c_- &= c_-^0 e^{+\frac{[e][\bar{V}]}{kT}} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (340)$$

Hier ist $[e]$ die Elementarladung, $[\bar{V}]$ das elektrische Potential, c der Zeitmittelwert der Konzentration der positiven bzw. negativen Ionen in der Umgebung des betrachteten Ions, c_+^0 bzw. c_-^0 die Konzentration weit weg. Der Zeitmittelwert des Potentials wird nun aber aus dem Zeitmittelwert der Ladungsdichte $[Q] = [e](c_+ - c_-) N_L$ so berechnet, als wäre die mittlere (im Zeitmittel!) Ladungsdichte hervorgerufen durch eine zeitlich konstante, kontinuierliche Ladung. Es gilt also die Poissonsche Gleichung in der Form

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 [V]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [V]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [V]}{\partial z^2} &= -\frac{4\pi [Q]}{[\epsilon]} = -\frac{4\pi [e]}{[\epsilon]} (c_+ - c_-) N_L \\ &= -\frac{4\pi [e]}{[\epsilon]} N_L c_+^0 \left(e^{-\frac{[e][V]}{kT}} - e^{\frac{[e][V]}{kT}} \right) \end{aligned} \right\} (341)$$

wo $[\epsilon]$ die Dielektrizitätskonstante ist und berücksichtigt wird, daß die Lösung im ganzen neutral ist, $c_+^0 = c_-^0$. Für die Integration entwickeln die Autoren die Exponentialfunktion nach dem Exponenten und brechen nach dem linearen Gliede ab, so daß der Klammerausdruck die Form $-\frac{2[e][V]}{kT}$ annimmt und die Gleichung sich schreiben läßt:

$$\frac{\partial^2 [V]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [V]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [V]}{\partial z^2} = [K]^2 [V] \dots \dots \dots (341')$$

¹⁾ P. Debye und E. Hückel, Phys. Zeitschr. **24**, 185, 305, 1923; P. Debye, Chem. Weekbl. **20**, 562, 1923. Phys. Zeitschr. **25**, 97, 1924. Für nichtwässrige Lösungen: O. E. Frivold, Phys. Zeitschr. **25**, 465, 1924.

$[K]^2 = N_L \frac{8 \pi [e]^2 c^0}{[\epsilon] k T}$, bzw. bei einer aus beliebigen Ionen gemischten Lösung

$$[K]^2 = N_L \frac{4 \pi [e]^2}{[\epsilon] k T} \sum Z_i^2 c_i^0 \dots \dots \dots (342)$$

summiert über alle (positive und negative) Ionen. Man nennt diese Größe die „Ionenstärke“ [ionic strength]¹⁾.

Die Lösung der Gleichung (341') lautet²⁾ für große Verdünnung

$$[V] = \frac{[e]}{[\epsilon]} \frac{1}{r} - \frac{[e]}{[\epsilon]} \frac{1 - e^{-[K]r}}{r} \dots \dots \dots (342')$$

worin der erste Summand das gewöhnliche Coulombsche Potential des betrachteten Ions allein, der zweite den Einfluß der Schwarmbildung oder Ionenatmosphäre mißt. Man erkennt die Bedeutung von $[K]$, wenn man die mittlere Ladungsdichte

$$[Q] = + \frac{[K]^2 [e]}{4 \pi} \frac{1 - e^{-[K]r}}{r}$$

betrachtet. Es mißt $\frac{1}{[K]}$ die Dicke der Ionenatmosphäre insofern, als für $r = \frac{1}{[K]}$ ³⁾ die Ladungsdichte von ihrem Anfangswert $\frac{[K]^3 [e]}{4 \pi} (1 - e^{-[K]r}) \sim [K] r$

für kleine r) auf den Wert $\frac{[K]^2 [e]}{4 \pi} \frac{1 - e^{-1}}{1}$, d. h. auf den $\frac{e}{e-1}$ ten Teil gesunken $\frac{e}{e-1}$

ist. Die mittlere zusätzliche potentielle Energie, die durch die Schwarmbildung entsteht, d. h. die von der Wirkung der Umgebung auf das betrachtete Ion herrührt, ist

$$U_e = - \frac{1}{2} [e] \frac{[e]}{[\epsilon]} \left(\frac{1 - e^{-[K]r}}{r} \right)_{\text{für } r=0} = - \frac{1}{2} \frac{[e]^2}{[\epsilon]} [K] \dots \dots \dots (343)$$

wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ daher rührt, daß man sonst jedes Ion zweimal zählt, als Kern eines Schwarmes und als Schwarmteilnehmer um ein entgegengesetzt geladenes als Kern. Die gesamte Zusatzenergie der Lösung wird dann für 1 cm^3

$$U_e = - \frac{[K]}{2} \frac{[e]^2}{[\epsilon]} \sum c_i Z_i^2 N_L \dots \dots \dots (343')$$

Die Änderung von U_e mit abnehmender Konzentration gibt die Verdünnungswärme. Aus U_e läßt sich der Zusatz, der infolge der elektrischen Kräfte zur freien Energie der Lösung kommt, berechnen, indem man nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung

$$F_e = - T \int_{\infty}^T \frac{U_e}{T^2} dT$$

¹⁾ G. N. Lewis und M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921; Thermodynamics, London 1923; P. Debye, Phys. Zeitschr. **25**, 97, 1924.

²⁾ In Polarkoordinaten lautet die Gleichung (341') bei Kugelsymmetrie

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d[V]}{dr} \right) = [K]^2 [V]$$

mit der Lösung $[V] = \frac{A e^{-[K]r}}{r} + A' \frac{e^{+[K]r}}{r}$; da in großer Entfernung ($r = \infty$) $[V]$ endlich bleiben muß, ist $A' = 0$, ganz nahe am Ion muß das Feld so sein wie bei einem einzelnen Ion, also $A = \frac{[e]}{[\epsilon]}$.

³⁾ Für $c = 10^{-5}$ ($\frac{1}{100}$ Mol. pro Liter) $Z = 1$ (einwertige Ionen) ergibt sich $\frac{1}{[K]} \sim 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$.

setzt (an der unteren Grenze $T = \infty$ verschwindet infolge der gleichmäßigen Verteilung F'_e). Nun ist nach (342)

$$2 [K] d[K] = - \frac{4 \pi [e]^2}{[\epsilon] k} N_L \sum Z_i^2 c_i \frac{dT}{T^2}.$$

Also wird

$$-F'_e = \frac{k T}{12 \pi} [K]^3 \dots \dots \dots (343'')$$

bezogen auf 1 cm³ der Lösung.

Die Verminderung von osmotischem Druck, Dampfdruckerniedrigung usw. folgt dann daraus durch rein thermodynamische Rechnung, für die die Einzelheiten in den zitierten Arbeiten von Debye nachzulesen sind. Die Resultate stimmen für kleine Konzentration gut mit der Erfahrung überein.

Für die weitere Rechnung und den Vergleich mit der Erfahrung siehe Kap. XIII der ersten Bandhälfte sowie den zusammenfassenden Bericht von Hückel¹⁾.

Man kann sich die Größe U_e , die bewirkt, daß die Lösungswärme größer (positiver) wird²⁾, als sie es ohne diesen Effekt wäre, so deuten, als ob die Hydratationswärme der aufgelösten Ionen größer würde. Es ist so, als ob das Lösungsmittel durch die Auflösung der anderen Ionen eine höhere Dielektrizitätskonstante bekommen hätte, denn tatsächlich wirkt die Bildung des entgegengesetzt geladenen Hofes um das neu eintretende Ion gerade so feldabschwächend durch Polarisation wie eine hohe Dielektrizitätskonstante. Dieser Effekt ist von den Ionen anderer Art genau so mitbedingt wie von den Ionen der betrachteten Art selbst, und darum kommt für die Gesamtwirkung auf ein Ion nicht nur die Konzentration der betreffenden Ionenart, sondern auch die aller übrigen, wie sie sich in der „Ionenstärke“ äußert, in Betracht. Diese Erhöhung der Hydratationswärme läßt anschaulich das Auftreten von Verdünnungswärme, die erhöhte Löslichkeit eines Salzes in einer Lösung, die schon andere Ionen enthält³⁾, den verminderten osmotischen Druck⁴⁾ (da die Lösung eine größere Anziehungskraft auf das Ion ausübt als das reine Lösungsmittel) verstehen. All diese Wirkungen wachsen sehr stark mit der Wertigkeit (Z^2 !).

Daß durch die Ionenatmosphäre auch die Leitfähigkeit vermindert wird⁵⁾, hat zwei Gründe. Erstens wird jedes Ion durch seinen entgegengesetzt geladenen Hof direkt nach der anderen Seite gezogen, zweitens erfolgt eine solche Kraftübermittlung auch hydrodynamisch durch Flüssigkeitsreibung.

Geht man zu konzentrierteren Lösungen über, so kann man nach zwei Richtungen verfeinern. Erstens kann man mit Debye berücksichtigen, daß der Hof nicht unmittelbar bis an den Mittelpunkt des betrachteten Ions

¹⁾ E. Hückel, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* **3**, 199, Berlin 1924; ferner E. Hückel, *Phys. Zeitschr.* **26**, 93, 1925. P. Debye u. J. Mc Aulay, ebenda **26**, 22, 1925; O. Halpern u. Ph. Groß, ebenda **25**, 393, 488, 1924.

²⁾ Bisher würde man diesen Effekt als die beim Zusammentritt der Ionen zum Molekül frei werdende Bildungswärme angesehen haben.

³⁾ J. N. Brönsted, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 761, 1448, 1920; **43**, 2266, 1921; **44**, 877, 1922; P. Debye, *Chem. Weekblad* **20**, 562, 1923; O. Schärer, *Phys. Zeitschr.* **25**, 145, 1924.

⁴⁾ P. Debye, *Phys. Zeitschr.* **24**, 334, 1923.

⁵⁾ P. Debye u. E. Hückel, ebenda S. 305, 1923.

heranreicht, sondern nur bis zu einer bestimmten Kugel (deren Radius etwa die Minimaldistanz für die Annäherung zweier Ionen ist). Man bringt so individuelle Ionengrößen herein.

Eine andere Verbesserung bringt Bjerrum¹⁾ an, indem er die Fälle, in denen ein einzelnes Ion entgegengesetzten Zeichens dem betrachteten Ion besonders nahe kommt, für sich berücksichtigt, da sie bei der Mittelbildung und dem darauf folgenden Ersatz von $e^{-\frac{[e][V]}{kT}}$ durch $1 - \frac{[e][V]}{kT}$ bei ihrem besonders großen negativen Potential wesentlich zu schlecht wegkommen, d. h. er führt doch wieder (bei verhältnismäßig großen Konzentrationen, 1 Mol./Ltr.) Molekülbildung ein und kann dann auch diesen Bereich gut darstellen.

¹⁾ N. Bjerrum, Vortrag in der Münchn. Chem. Ges. Frühjahr 1924.

Siebentes Kapitel.

Theorie der Schwankungen.

§ 1. Herstellung kolloidaler Lösungen. Da ein großer Teil der Tatsachen, die in den nächsten Paragraphen besprochen werden, sich auf sogenannte kolloidale Lösungen beziehen, sei zuerst kurz deren Natur und Herstellung erwähnt¹⁾. Der Name stammt von Graham²⁾, der fand, daß manche Stoffe, wie Leim, in „Lösung“ nicht durch Pergament durchdiffundieren, wie es die anderen, die Kristalloide (Kochsalz oder Rohrzucker), tun. Die genauere Erforschung zeigte, daß beim Auflösen von solchen „leimartigen“ Stoffen diese sich nicht zu so kleinen Teilchen zerteilen wie die Kristalloide, daß sie einen „kleineren Dispersitätsgrad“ haben. So bezeichnet man nun als kolloidale Lösungen solche Flüssigkeiten, in denen die „gelöste“ Substanz in kleinen Teilchen etwa von 10^{-7} bis 10^{-5} cm Durchmesser enthalten ist. Doch ist diese Grenze durchaus fließend sowohl nach unten gegenüber den Kristalloiden — die Moleküle von Eiweißverbindungen erreichen diese Grenze, andererseits kann man einen einheitlichen Goldkristall von 10^{-5} cm durchaus als ein Molekül bezeichnen, mit demselben Recht wie ein Molekül S_8 — als auch nach oben, wo sie sich den „Suspensionen“ anschließen. Zur Sichtbarmachung dient die indirekte Beleuchtung durch das Ultramikroskop (s. Bd. II, Optik des Müller-Pouillet), nur Suspensionen (die aber im folgenden mit einbezogen sein sollen) sind noch im gewöhnlichen Mikroskop beobachtbar.

Als Beispiele von einfachen Herstellungsweisen kolloidaler Lösungen seien erwähnt:

1. Man³⁾ läßt zu $n/10$ Bromkaliumlösung (d. h. 1 Mol. zu 10 Litern) $n/20$ Silbernitratlösung langsam zufließen. Dann bildet sich kolloidales Bromsilber, nur muß man mit dem Zufügen aufhören, bevor alles Bromion gefällt ist, da sonst das Kolloid „entladen“ wird und ausfällt. Das Kolloid ist nicht sehr beständig.

2. Man⁴⁾ reduziert Goldchlorid zu metallischem Gold, indem man 120 cm^3 Wasser, das mit Silberkühler in einen Kolben aus Jenaerglas destilliert wurde, zum Kochen bringt und während des Erhitzens $2,5\text{ cm}^3$ einer verdünnten Gold-

¹⁾ Näheres bei R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912; H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., Leipzig 1923; The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung, kolloidaler Lösungen anorganischer Stoffe, 3. Aufl., Leipzig 1922. Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909.

²⁾ Th. Graham, Phil. Trans. **151**, 183, 1861; Liebigs Ann. **122**, 1, 1862.

³⁾ A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 39, 1905; s. auch W. Frankenburg, Zeitschr. f. phys. Chem. **105**, 273, 1923.

⁴⁾ M. Faraday, Phil. Trans. **147**, 154, 1857; R. Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 30, 1898; Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 711, 1901.

chloridlösung (6 g HAuCl_4 , 4 H_2O pro Liter) und 3 cm^3 einer 0,18 normalen K_2CO_3 -Lösung zufügt. Sobald die Mischung kocht, setzt man 3 bis 5 cm^3 Formaldehydlösung (0,3 cm^3 käuflichen F. auf 100 cm^3 H_2O) zu.

3. Man¹⁾ erzeugt unter Wasser zwischen Silber- oder Golddrähten von etwa 1 mm Durchmesser mit 4 bis 5 Amp. einen kurzen Lichtbogen. Der Metalldampf wird im Wasser zu Metallkugeln (ev. nebst Oxyd) kondensiert.

4. Größere Teilchen, die schon mit dem Mikroskop sichtbar sind (2 bis $3,5 \cdot 10^{-5}$ cm), hat Perrin²⁾ für seine gleich zu besprechenden Versuche hergestellt, indem er Gummigutt oder Mastix entweder unter Wasser rieb oder zuerst in Alkohol löste und diese Lösung dann mit viel Wasser verdünnte. Da die beiden Harze in Wasser unlöslich sind, der Alkohol aber mit dem Wasser eine an Alkohol sehr verdünnte Lösung bildet, wird das Harz in kleinen harten Kugeln ausgefällt. Um Kugeln von nahe einheitlicher Größe zu erhalten, zentrifugiert Perrin „fraktioniert“. (Aus 1 kg erhielt er nach einigen Monaten Bruchteile von 1 g einheitlicher Teilchen.) Den Durchmesser bestimmte er entweder, indem er an einer eingetrockneten Emulsion, bei der sich die Teilchen in regelmäßiger Schicht auf dem Objektträger sammeln, die auf eine bestimmte Länge kommenden Teilchen auszählte, oder indem er die in einem bestimmten kleinen Volumen der Lösung enthaltenen Teilchen auszählte und das Gesamtgewicht der in einem großen Volumen enthaltenen Kolloidmenge nach Trocknung direkt wog — diese Methode wird auch bei den anderen Lösungen mit kleineren Teilchen angewandt —, oder mit Hilfe des Stokes'schen Gesetzes. Die Dichte wurde mit dem Pyknometer oder nach der Schwebemethode oder durch Einsetzen der Dichte der massiven Substanz bestimmt. Für ultramikroskopische Teilchen kommt meist nur die letztere Bestimmung in Betracht.

§ 2. Geschichtliches über Brownsche Bewegung. 1827 fand der Botaniker Brown eine zitternde Bewegung von Teilchen, die in Flüssigkeiten suspendiert sind. Die verschiedenen Möglichkeiten, diese Bewegung auf äußere Ursachen zurückzuführen, ließen sich widerlegen, als sich die Bewegung benachbarter Teilchen als unabhängig zeigte^{3) 4) 5)} (keine Strömungen), durch Aufstellung in erschütterungsfreien⁷⁾ oder dunklen Räumen nicht schwächer wurde [Cantoni beobachtete 1 Jahr^{4) 5) 6)}]. Die Bewegung nimmt mit der Größe der Teilchen und mit der Zähigkeit der Flüssigkeit ab. Es ist darum schon früh die Ansicht ausgesprochen worden, daß die Bewegung ein direkter Beweis für die kinetische Theorie der Wärme sei und von den Stößen der Flüssigkeitsmoleküle herrühre, zuerst von Wiener⁴⁾, viel präziser von Delsaulx und Carbonelle⁸⁾, sowie von Gouy⁵⁾, aber ohne allgemeinen Eindruck zu machen. Es scheint sich hier auch eine Schwierigkeit zu ergeben, da das, was man als Geschwindigkeit mißt, viel kleiner ist als die Größe, die man nach der kinetischen Theorie erwartet, wie F. M. Exner⁹⁾ hervorgehoben hat, der die Temperaturabhängigkeit untersuchte.

1) G. Bredig, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 514, 1898; Anorganische Fermente. Leipzig 1901.

2) J. Perrin, Compt. rend. 146, 967, 1908; 147, 475, 530, 594, 1908; Ann. de Chim. et Phys. 18, 1, 1909. Auch deutsch „Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle“. Dresden 1910. Ferner Theorie der Strahlung und der Quanten (Solvay Kongreß 1911), deutsch von A. Eucken, Halle 1914, S. 125.

3) R. Brown, Phil. Mag. 4, 161, 1828; 6, 161, 1829; 8, 41, 1830.

4) Chr. Wiener, Pogg. Ann. 118, 79, 1863.

5) M. Gouy, Journ. d. Phys. 7, 561, 1888; Compt. rend. 109, 103, 1889.

6) G. Cantoni, Nuov. Cim. 27, 156, 1867; Rendic. Ist. Lomb. 1, 56, 1868; 22, 152, 1889.

7) S. Exner, Wien. Ber. 56, 116, 1867.

8) J. Delsaulx, Nature 16, 135, 1877; Rev. des Quest. scientif. 2, 319, 1877; Carbonelle nach Thirion, Rev. des Quest. scientif. 7, 5, 1880.

9) F. M. Exner, Ann. d. Phys. 2, 843, 1900.

Die quantitative Theorie aber, die von Einstein¹⁾ und Smoluchowski²⁾ aufgestellt wurde, hat sich bei der darauf folgenden Prüfung besonders durch Perrin gut bestätigt, so daß heute nicht mehr daran zu zweifeln ist, daß die Brownsche Bewegung einfach die Wärmebewegung der als große Moleküle aufzufassenden kolloidalen Teilchen ist³⁾.

§ 3. Die Energie kolloidaler Teilchen, ihr Druck. Als wir in Kap. I die Eigenschaften der Gase besprachen, haben wir von ihnen nur vorausgesetzt, daß sie aus Molekülen aufgebaut sind, die aufeinander nur bei fast unmittelbarer Berührung Kräfte ausüben; über die Größe dieser Moleküle war nichts vorausgesetzt. Dann haben wir bewiesen, daß bei Mischung zweier Gasarten im Laufe der Zeit infolge der Zusammenstöße der beiden Molekülarten jedes Molekül, unabhängig von seiner Größe, im Zeitmittel dieselbe Energie der fortschreitenden Bewegung, $\frac{3}{2} k T$, annehmen müsse. Wenn wir nun in ein „gewöhnliches Gas“ eine Anzahl N kleiner Kugeln bringen und uns zuerst einmal die Schwerkraft weggeschafft denken, dann gilt all das auch für die Stöße zwischen „gewöhnlichen“ Gasmolekülen und diesen Kugeln, denn diese unterscheiden sich von „gewöhnlichen“ Gasmolekülen nur durch ihre Größe⁴⁾ und erhalten daher eine kinetische Energie des Schwerpunkts von ebenfalls $\frac{3}{2} k T$ im Zeitmittel. Natürlich bedeutet das eine verhältnismäßig kleine Geschwindigkeit. Eine Kugel aus Gold von $\frac{1}{2} 10^{-5}$ cm Durchmesser oder 10^{-15} g hat ein „Molekulargewicht“ von $\frac{10^{-15}}{1,649 \cdot 10^{-24}} = 6,2 \cdot 10^8$, also eine mittlere thermische Geschwindigkeit von $\frac{1869 \cdot 10^8}{\sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^8}{2,016}}}$ cm/sec $\sim 10,6$ cm/sec, ein „Mol“ dieser Kugeln würde $6,2 \cdot 10^8$ g = 620 Tonnen wiegen. Wir können auch sofort ableiten, daß sie auch der Gasgleichung $pV = RT$ genügen werden, wenn sie in so geringer Zahl vorhanden sind, daß der von ihnen eingenommene Raum klein ist gegenüber dem freien Raum, so daß man sie als ideales Gas behandeln kann. Man kann das entweder direkt wie in dem Kap. I, § 1 bis 4 oder statistisch wie in Kap. III beweisen. Freilich wird unter normalem Umstand der Druck sehr klein sein, denn wenn etwa 1 mg Gold in 1 Liter enthalten ist, bedeutet das bei der angenommenen Teilchengröße (dem angenommenen Molekulargewicht der Teilchen), daß 1 Mol, d. h. $6,06 \cdot 10^{23}$ Teilchen, erst in $6,2 \cdot 10^{11}$ Litern vorhanden sind, d. h. bei $T = 273^\circ$ ist der Druck $\frac{22,5}{6,2 \cdot 10^{11}} = 3,6 \cdot 10^{-11}$ Atm.

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905; **19**, 371, 1906.

²⁾ M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906. Dort weitere Literatur.

³⁾ S. auch G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung. Braunschweig 1913.

⁴⁾ In Lösungen läßt sich eine ganz kontinuierliche Reihe, anfangend mit Ionen von einem Durchmesser $\sim 10^{-8}$ cm über Eiweißmoleküle $3 \cdot 10^{-7}$ cm zu kolloidalen Goldteilchen von einigen 10^{-6} cm und größer herstellen.

Auch wenn wir uns die Kugeln jetzt nicht in Luft, sondern in irgend einer Flüssigkeit denken, werden sie nach den allgemeinen statistischen Überlegungen die gleiche mittlere kinetische Energie annehmen. Und auch die Gültigkeit der Gasgleichung können wir ohne weiteres wie bei gelösten „gewöhnlichen“ Molekülen für den osmotischen Druck (gegen eine halbdurchlässige Wand) ableiten, ja bei kleineren Teilchen, wo bei gegebener Gewichtsmenge die allein maßgebende Molzahl größer ist, hat er sich sogar mit einer halbdurchlässigen Membran aus Kollodium oder Pergament direkt messen lassen¹⁾. Allerdings kommt man hier leicht in das Gebiet „konzentrierter Lösungen“.

§ 4. Höhenverteilung im Schwerfeld. a) In Gasen. Am deutlichsten kann man die Gültigkeit unserer Überlegungen zeigen, wenn man eine Suspension kleiner Teilchen im Schwerfeld betrachtet. Ein Teilchen, das sich in der Höhe x über dem Boden befindet, hat die potentielle Energie $\varepsilon_p = mgx$; wenn es im Mittel die kinetische Energie $\frac{3}{2} kT$ hat, dann kann man auf dem in Kap. I, § 7 oder in Kap. II, § 7 beschriebenen Wege, am einfachsten durch die Betrachtung des Druckgleichgewichts, ableiten, daß die Höhenverteilung wie bei einem „gewöhnlichen“ Gas durch die Barometerformel gegeben ist.

$$c = c_0 e^{-\frac{mgx}{kT}} \dots \dots \dots (344)$$

Nur sind jetzt die Höhen x , innerhalb deren die Dichte auf den e -Teil sinkt viel kleiner, weil das Molekulgewicht m viel größer ist; die Dichte sinkt schon in 1 mm Höhe über dem Boden bei Zimmertemperatur auf den e -ten Teil für eine Masse m

$$m \cdot 10^3 \cdot 10^{-1} = kT = 1,3 \cdot 10^{-16} \cdot 300, \quad m = 4 \cdot 10^{-16},$$

d. h. für die im vorigen Paragraph besprochenen Goldteilchen schon in 0,4 mm. Andererseits können feine Sandteilchen oder Wasserbläschen, auch von Luftströmungen abgesehen, schweben bleiben.

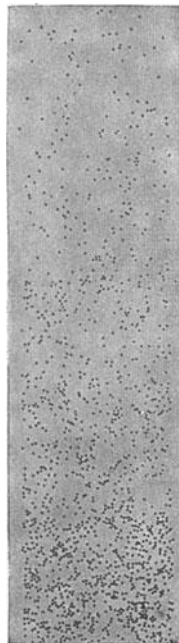
b) In Flüssigkeiten. Genau die gleiche Formel gilt auch in Flüssigkeiten, wo die Versuche leichter durchzuführen sind; nur ist zu beachten, daß die potentielle Energie in der Flüssigkeit nicht mgx ist, sondern um den Auftrieb vermindert werden muß; in (344) ist also für mg , das Gewicht eines Teilchens in der Flüssigkeit, $m'g$ zu schreiben, wo $m' = m \frac{\varrho_\tau - \varrho_f}{\varrho_\tau}$ und ϱ_τ die Dichte des Teilchens, ϱ_f die der Flüssigkeit bedeutet. Wenn man diese letzten beiden Größen nahe gleich wählt, so kann man erzielen, daß die Abnahme mit der Höhe auch bei größeren Teilchen klein ist. Für gleiche Dichte

¹⁾ J. Duclaux, Compt. rend. **140**, 1468, 1544, 1905; Journ. de chim. phys. **5**, 29, 1907; **7**, 430, 1909; W. Biltz u. A. v. Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 357, 1909; **73**, 481, 1910; G. Hüfner u. E. Gansser, Engelmanns Arch. f. Phys., Physiol. Abt. 209, 1907; R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt und A. v. Galecki, Ber. d. D. chem. Ges. **45**, 579, 1912.

$q_\tau = q_f$ ist m' Null, d. h. die Teilchen schweben, für $q_\tau < q_f$ nimmt ihre Zahl nach oben zu, nicht ab, sie werden eine „Atmosphäre“ von der Oberfläche nach unten bilden, statt vom Boden nach aufwärts.

Die Teilchen von Gummigutt, mit denen Perrin¹⁾ experimentiert hat, hatten z. B. in einem bestimmten Falle einen Radius von $3,66 \cdot 10^{-5}$ cm, eine Dichte von 1,1967, daraus folgt $m' = 40,5 \cdot 10^{-15}$ g. Mißt man die Höhenabnahme der Dichte, so kann man daraus k und hieraus N_L berechnen, man findet $6,82 \cdot 10^{23}$. Perrin bestimmt die Höhenabnahme so, daß er in einen horizontalen Objektträger in eine Höhlung von $\frac{1}{10}$ mm einen Tropfen Emulsion bringt und nun mit einem (vertikalen) Mikroskop beobachtet, dessen Objektiv eine möglichst kleine Tiefenschärfe hat, so daß man nur die Teilchen scharf sieht, die in einer etwa $\frac{1}{1000}$ mm dicken Schicht liegen. Hebt man nun mittels Mikrometerschraube das Mikroskoprohr, so stellt man auf immer höhere Schichten ein. Das Bild, das Beobachtung eines vertikalen Troges mit horizontalem Mikroskop bietet, zeigt Fig. 42. Mit einer solchen Anordnung hat Westgren²⁾ beobachtet und an Goldsolen systematisch nachgesucht, ob (344) bei Variation von m' (im Verhältnis 1 : 8) zum selben Wert von k bzw. N_L führt, was sich auch ergab.

Fig. 42.



Wenn man sich nun eine einigermaßen hohe Säule, etwa einige Zentimeter, einer kolloidalen Lösung herstellt, so würde nach (344) folgen, daß am Boden eine sehr hohe Konzentration herrscht, während im oberen Teile praktisch keine Teilchen vorkommen. (Für die vorher besprochenen Goldteilchen sollte bei 4 cm Höhe das Verhältnis $\frac{c}{c_0} = e^{-100} \sim 10^{-43}$ sein.) In Wirklichkeit

findet man (344) nur im oberen Teile bei den üblichen Größen der Teilchen auf Bruchteilen von Millimetern erfüllt, dann folgt nach einem Übergang nahe konstante Konzentration im unteren Teile. Perrin³⁾ hat dies darauf zurückgeführt, daß hier Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen vorliegen und hat versucht, hierauf die van der Waalssche Formel anzuwenden

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Die Anwendung von (22) ergibt hier

$$RT \ln \frac{V_0 - b}{V - b} + bRT \left(\frac{1}{V - b} - \frac{1}{V_0 - b} \right) - 2a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) = -mgxN_L.$$

1) Anm. 2) der S. 320.

2) A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. **93**, 151, 1915.

3) J. Perrin, Compt. rend. **158**, 1169, 1914.

Die Ausmessung durch Constantin¹⁾ hat dann ergeben, daß sich für große V , wo die beiden letzten Ausdrücke zu $R T \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \left(b - \frac{2a}{RT} \right)$ zusammengefaßt werden können, $b - \frac{2a}{RT}$ größer als das direkt aus den Teilchendimensionen berechnete b ergibt (etwa fünfmal so groß), was auf negative a , d. h. Abstoßungskräfte deutet. Zwar ist die van der Waalssche Formel unter der Annahme abgeleitet, daß die Größe a positiv ist (Anziehungskräfte). Man kann die Ableitung aber ohne weiteres auf negative a (Abstoßung) übertragen. Es sei nochmals daran erinnert, daß der Nenner V^2 nicht von der Art der Abnahme der Kräfte mit der Entfernung abhängt. Zur Erklärung der Abstoßung wird daran erinnert, daß nach Gouy²⁾ um jedes der durch Adsorption von Ionen (Kap. VI, § 7) geladenen Kolloidteilchen ein Hof entgegengesetzter Ladung sich bildet, genau so wie wir es bei Ionen gesehen haben (Kap. VI, § 10), und daß sich diese Höfe abstoßen. Constantin fand z. B. in einem bestimmten Falle, daß (344) für die ersten 0,025 mm gut erfüllt war, im Abstand von 0,075 von der Oberfläche aber c nur $\frac{1}{6}$ des „idealen Wertes“ hatte³⁾.

In weiteren Versuchen haben Burton und Currie gezeigt⁴⁾, daß in Röhren von über einem Meter Länge, die gegen schnelle Temperaturänderung geschützt aufgestellt waren, die Konzentration wenigstens von einigen Zentimetern unter der Oberfläche an über 1,25 m konstant bleibt. Daraus folgt das Bestehen von Abstoßungskräften, die aber offenbar nicht der Form $\frac{a}{V^2}$ genügen, sondern wie eine (eventuell temperaturabhängige) Vergrößerung von b wirken⁵⁾. Die Erklärung von Perrin dürfte zutreffen, so daß man das b der van der Waalsschen Gleichung größer ansetzen muß, als aus der direkt gemessenen Teilchengröße folgt.

§ 5. Die Brownsche Bewegung. a) Allgemeines. Unsere bisherigen Überlegungen haben gezeigt, daß die mittlere kinetische Energie eines Teilchens dieselbe ist wie bei einem Gasmolekül, nämlich $\frac{3}{2} k T$ ⁶⁾. Diese

¹⁾ R. Constantin, Compt. rend. 158, 1171, 1914.

²⁾ M. Gouy, Journ. d. Phys. 9, 457, 1910. A. Gyemant, Zeitschr. f. phys. Chem. 103, 260, 1923.

³⁾ Man sehe auch E. F. Burton u. Bishop, Proc. Roy. Soc. 100, 414, 1922; A. W. Porter u. J. J. Hedges, Phil. Mag. 44, 641, 1922.

⁴⁾ E. F. Burton u. J. E. Currie, Phil. Mag. 47, 721, 1924. Die Autoren kennen ebensowenig wie Porter die letztzitierten Arbeiten von Perrin und Constantin.

⁵⁾ Offenbar weil ihre Reichweite nicht groß genug ist, um eine der van der Waalsschen Ableitung für Anziehungskräfte analoge Berechnung dieser Abstoßungskräfte zu rechtfertigen, und die Temperatur nicht hoch genug (die Kräfte zu stark sind), um nach der Debyeschen Ableitung die Teilchen einander genügend oft genügend nahe kommen zu lassen (Kap. III, § 4).

⁶⁾ Wenn ein Teilchen aus N' Atomen besteht, also im ganzen $3 N'$ Freiheitsgrade hat, so werden davon drei für die fortschreitende Bewegung als Ganzes, drei für die Drehung als Ganzes verbraucht, es bleiben also $3 N' - 6$ für innere Bewegungen. Man kann auch in einem festen Körper beliebig N' Atome zu einem Teilchen zusammenfassen, dessen Schwerpunkt mit der kinetischen Energie $\frac{3}{2} k T$ schwankt, während die inneren Schwingungen nur mehr $3 N' - 3$ Freiheitsgrade haben.

Energie wird ihm durch Stöße übermittelt. Hier hat man zwei Fehlschlüsse entgegengesetzter Art zu vermeiden; der erste bestände darin zu sagen: Ein so großes Teilchen wird im Mittel von rechts ebenso viele und ebenso starke Stöße erhalten wie von links, folglich wird es in Ruhe bleiben. Daß es im Zeitmittel ebenso viel Bewegungsgröße von rechts wie von links bekommt, ist richtig, wir werden das auch gleich bei unserer Rechnung benutzen; in einem gegebenen Moment aber ist es nicht richtig, da wird es bald von links, bald von rechts heftiger gestoßen, und das Resultat dieser unregelmäßig abwechselnden Stöße ist gerade die Brownsche Bewegung. Denken wir an ein gewöhnliches momentan ruhendes Gasmolekül. Würde dieses stets gleichzeitig von links und von rechts durch gleichstarke Stöße getroffen, so bliebe es in Ruhe; es erhält seine Bewegung dadurch, daß die Stöße bald von links, bald von rechts kommen.

Das könnte nun den entgegengesetzten Fehlschluß hervorrufen, daß man sagt: Das große Teilchen wird von viel mehr Molekülen getroffen als das eben betrachtete Gasmolekül, folglich wird seine kinetische Energie auch entsprechend größer werden. Das wäre richtig, wenn alle von links kommenden Moleküle auf einmal und dann alle von rechts kommenden Moleküle auf einmal auftreffen würden. Das ist aber nicht der Fall, die Stöße sind ganz unregelmäßig. Die Unregelmäßigkeit hat zur Folge, daß die kinetische Energie gerade eines Gasmoleküls herauskommt, wie sich auf Grund der allgemeinen Statistik (in der übrigens dieses Resultat über die Impulsschwankungen schon enthalten ist) des Kap. II ergibt.

b) Wahrscheinlichkeitstheoretische Vorbereitung. Wir betrachten folgenden idealisierten Fall. Eine Kugel (ein kolloidales Teilchen) kann sich nur eindimensional bewegen, sie sei etwa mit einer Durchbohrung auf einen unendlich langen geraden Draht aufgereiht. Wir messen die Länge von einem willkürlichen Nullpunkt an, in dem die Kugel zur Zeit 0 sei. Nun wollen wir die Kugel jedesmal nach der Zeit Δt um das feste Stück Δx verschieben, aber ob wir sie nach rechts oder links verschieben, soll ganz unabhängig davon sein, wo die Kugel momentan ist und wie wir sie vorher verschoben haben, die Richtung soll z. B. davon abhängen, ob wir bei gleichzeitigem Würfeln eine gerade oder ungerade Augenzahl werfen. Im Mittel wird Δx also verschwinden, weil wir im Mittel ebensooft gerade oder ungerade werfen, bzw. ebensooft nach links wie nach rechts verschieben. Sei nun die Lage der Kugel nach der n -ten Verschiebung, also zur Zeit $n\Delta t$, x_n . Dann wird sie zur Zeit $(n + 1)\Delta t$ durch den Wert $x_n + \Delta x_n$ gegeben sein, wo $\Delta x_n = \pm |\Delta x|$ ist. Also

$$x_{n+1} = x_n + \Delta x_n \dots \dots \dots (345)$$

Wir quadrieren nun und mitteln

$$\left. \begin{aligned} x_{n+1}^2 &= x_n^2 + 2 x_n \Delta x_n + \Delta x_n^2 \\ x_{n+1}^2 &= x_n^2 + \overline{\Delta x_n^2} = x_n^2 + (\Delta x)^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (346)$$

weil Δx_n ebensooft positiv wie negativ ist, also $\overline{\Delta x_n}$ verschwindet (x_n ist als feste Zahl vorgegeben gedacht). Mit der Mittelung ist gemeint, daß man

sehr oft, ausgehend von der festen Lage x_n , die Verschiebung vornehmen soll, dann wird diese gleich oft nach größeren wie nach kleineren x erfolgen, aber zu x_{n+1}^2 tragen die vom Mittelpunkt wegführenden Verschiebungen mehr bei. Denkt man sich jetzt auch über x_n^2 gemittelt, und Gleichung (346) von $n = 0$ ($x_n = 0$) an hingeschrieben, so ergibt sich

$$\overline{x_n^2} = n(\Delta x)^2 = t \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \quad (t = n \Delta t)$$

oder

$$\frac{\overline{x_n^2}}{t} = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = konst \dots \dots \dots (347)$$

Die mittlere Entfernung wächst also mit der Wurzel aus der Zeit, $\overline{x_n}$ selbst ist natürlich 0, weil x_n ebensooft positiv wie negativ ist; $\overline{|x_n|}$ wächst langsamer als die Zeit selbst, weil die Bewegung nicht beständig nach einer Seite geht, sondern oft umkehrt. Wenn man die Möglichkeiten am Anfang verfolgt, wird dies noch deutlicher (Fig. 43).

Es hat daher hier gar keinen Sinn, von einer mittleren Geschwindigkeit zu reden; wohl kann man das während der Zeiten Δt , wenn wir das Teilchen gleichmäßig mit der Geschwindigkeit $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ verschieben. Aber über größere Zeitintervalle hat das keinen Sinn, es ist ja

$$\frac{\overline{x_{n+n'}^2} - \overline{x_n^2}}{t_{n+n'} - t_n} = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t},$$

also

$$\frac{\sqrt{\overline{x_{n+n'}^2}} - \sqrt{\overline{x_n^2}}}{t_{n+n'} - t_n} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\Delta x}{\sqrt{\overline{x_{n+n'}^2} + \overline{x_n^2}}}$$

wird also immer kleiner.

Gehen wir nun zu einer zweidimensionalen Bewegung über. Wenn die Kugel, die anfangs im Koordinatenursprung war, zur Zeit $t_n = n \Delta t$ im Punkt x_n, y_n ist, so soll sie um die feste Strecke Δr verschoben werden, die aber ganz willkürlich liegen soll, d. h.

$$\Delta x_n = \Delta r \cos \varphi_n, \quad \Delta y_n = \Delta r \sin \varphi_n,$$

wo φ_n ganz beliebig sei; dann ist ¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \overline{x_{n+1}} &= \overline{x_n + \Delta r \cos \varphi_n}, & \overline{y_{n+1}} &= \overline{y_n + \Delta r \sin \varphi_n}, \\ \overline{x_{n+1}^2} &= \overline{x_n^2 + 1/2 (\Delta r)^2}, & \overline{y_{n+1}^2} &= \overline{y_n^2 + 1/2 (\Delta r)^2}, \\ \overline{r_{n+1}^2} &= \overline{r_n^2 + (\Delta r)^2} \end{aligned} \right\} \quad (348)$$

und allgemein

$$\frac{\overline{x_n^2}}{t} = 1/2 \frac{(\Delta r)^2}{\Delta t}, \quad \frac{\overline{y_n^2}}{t} = 1/2 \frac{(\Delta r)^2}{\Delta t}, \quad \frac{\overline{r_n^2}}{t} = \frac{(\Delta r)^2}{\Delta t} \dots \dots (349)$$

¹⁾ Weil

$$\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin \varphi d\varphi = 0; \quad \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = 1/2.$$

Übrigens ist auch das Quadrat des mittleren Abstandes zweier Punkte

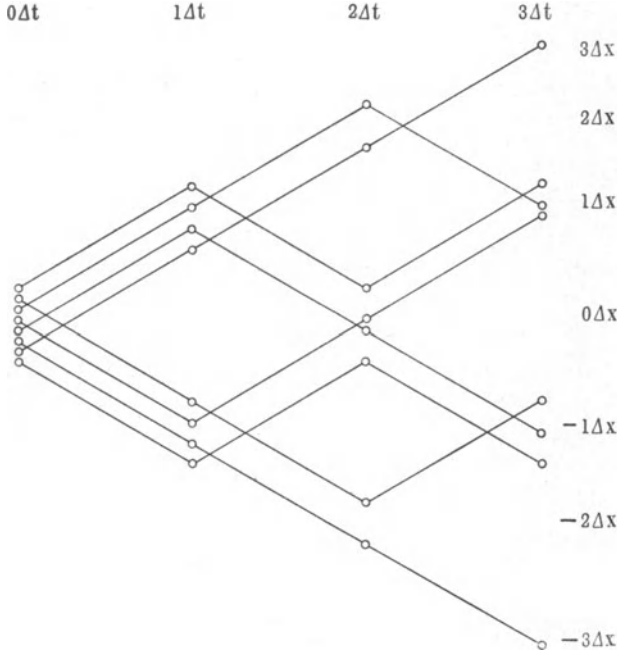
$$\frac{(x_n - x_m)^2 + (y_n - y_m)^2}{\Delta t} (t_n - t_m)$$

durch

gegeben.

Die entsprechenden Gleichungen erhält man auch für den Raum, nur mit dem Faktor $\frac{1}{3}$ für jede Koordinate statt $\frac{1}{2}$.

Fig. 43.



c) Übertragung auf die Brownsche Bewegung, angenäherte Überlegung¹⁾. Wenn wir die Brownsche Bewegung durch einen Vorgang wie den oben behandelten idealisieren wollen, dann können wir das etwa folgendermaßen tun: Das kolloidale Teilchen erhält zur Zeit $n \Delta t = t_n$ einen Stoß, der ihm die Geschwindigkeit w_0 in irgend einer Richtung erteilt. Diese Bewegung wird nun durch die Reibung der umgebenden Flüssigkeit abgedämpft, und zwar nach dem Stokesschen Gesetz, so daß die Änderung der Geschwindigkeit gegeben ist durch

$$m \frac{dw}{dt} = -6 \pi \eta r w$$

oder

$$w = w_0 e^{-\frac{6 \pi \eta r}{m} t} \dots \dots \dots (350)$$

Der zurückgelegte Weg ist

$$s = w_0 \left(1 - e^{-\frac{6 \pi \eta r}{m} t} \right) \frac{m}{6 \pi \eta r}$$

¹⁾ Nach Smoluchowski, etwas abgeändert, Ann. d. Phys. 21, 456, 1906.

Nach Ablauf der Zeit Δt , wo ein neuer Stoß erfolgen soll, ist also der zurückgelegte Weg, den wir Δr genannt haben,

$$\Delta r = w_0 \left(1 - e^{-\frac{6\pi\eta r \Delta t}{m}} \right) \frac{m}{6\pi\eta r} \dots \dots \dots (351)$$

Die mittlere kinetische Energie während dieser Zeit ergibt sich leicht zu

$$\frac{m}{2} \overline{w^2} = \frac{m w_0^2}{2} \left(1 - e^{-\frac{12\pi\eta r \Delta t}{m}} \right) \frac{m}{12\pi\eta r \Delta t} \dots \dots \dots (352)$$

und soll gleich $\frac{3}{2} k T$ sein, was zur Bestimmung von w_0 dient.

Bildet man nun aus (351) $\frac{(\Delta r)^2}{\Delta t}$ und setzt (352) ein, so ergibt sich

$$\frac{(\Delta r)^2}{\Delta t} = kT \frac{1}{3\pi\eta r} 3 \frac{1 - e^{-\frac{6\pi\eta r \Delta t}{m}}}{1 + e^{-\frac{6\pi\eta r \Delta t}{m}}} \dots \dots \dots (353)$$

Wie die genauere Rechnung zeigen wird, ist der Faktor

$$3 \frac{1 - e^{-\frac{6\pi\eta r \Delta t}{m}}}{1 + e^{-\frac{6\pi\eta r \Delta t}{m}}}$$

durch 1 zu ersetzen (s. S. 335), was (mit der Dichte ρ_τ eines Teilchens) auf

$$\Delta t = \frac{0,693 m}{6\pi\eta r} = \frac{0,154 \rho_\tau r^2}{\eta}$$

oder mit

$$\eta = 0,01 \text{ (Wasser) und } r' = 10^{-5} r$$

auf

$$\Delta t = 1,5 \rho_\tau \cdot 10^{-9} r'^2 \text{ sec}$$

führt.

Die wirkliche Bewegung ändert demnach ihre Richtung und Größe innerhalb sehr kurzer Zeiten immer wieder.

Die Bewegung, die wir beobachten, sieht offenbar aus physiologischen Gründen ausgeglichen aus¹⁾. Auch mit kinematographischen Aufnahmen²⁾ kommt man nicht annähernd an die wirkliche Bahn heran, denn bei Zeiten von der Größenordnung 10^{-8} für die wahren Zeiten zwischen merklichen Bewegungsänderungen und ungefähren Längen von

$$\Delta r = 8 \cdot 10^{-9} \sqrt{\rho_\tau r'} \text{ cm}$$

ist es gleichgültig, ob man mit dem Auge 0,1 oder mit dem Apparat 0,03 sec beobachtet. Das, was man wirklich genau beobachten kann, sind dabei eben nur die Punktlagen zu bestimmten Zeiten. Ein Resultat solcher Beobachtungen, in dem die aufeinanderfolgenden Punktlagen willkürlich durch Gerade verbunden sind, gibt Fig. 44.

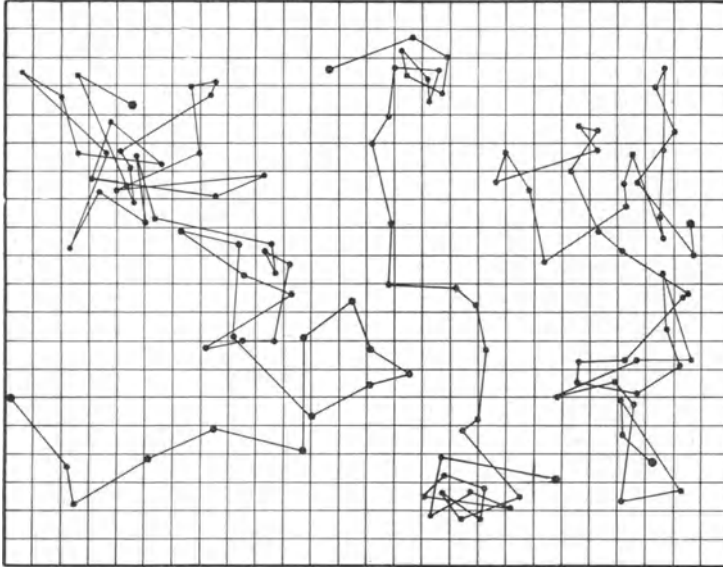
¹⁾ G. L. de Haas-Lorentz, l. c., S. 81.

²⁾ V. Henri, Compt. rend. 146, 1024, 1908.

Eine Quadratseite entspricht etwa 0,0003 cm, die Mastixteilchen hatten Durchmesser von $5,3 \cdot 10^{-5}$ cm, die Zeitabstände zwischen den Beobachtungen waren 30 sec.

Zuerst Seddig¹⁾, dann Perrin (l. c.) und seine Schüler haben die Formel (353) (mit dem Faktor 1) nachgeprüft, und zwar letzterer so, daß die Massen (Gummigutt bzw. Mastixkugeln mit Radien von 2 bis $55 \cdot 10^{-4}$ cm)²⁾ im Verhältnis 1 : 15000, der Reibungskoeffizient der Flüssigkeit (Wasser und

Fig. 44.



wässrige Lösungen von Harnstoff, Zucker und Glycerin) im Verhältnis 1 : 125 variierten. Es wurde die Loschmidtsche Zahl ausgerechnet, die Werte schwanken zwischen $N_L = 6,44$ und $8,0 \cdot 10^{23}$ (wobei eine Serie mit ungenauer Temperaturmessung unberücksichtigt bleibt).

Bei Gasen tritt an Stelle des Stokesschen Widerstandes $6 \pi \eta r$ nach (92) ($m \gg m'$) die Größe

$$\frac{8}{3} \sqrt{\frac{2 k T m'}{m' \pi A}}$$

so daß sich für die rechte Seite von (349)

$$\frac{(\Delta r)^2}{\Delta t} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{k T \pi}{2 m'}} \frac{1}{N_L e' \pi r^2} \dots \dots \dots (354)$$

ergibt, wobei sich die gestrichenen Größen auf das Gas beziehen³⁾. Ehrenhaft⁴⁾ hat die entsprechende Brownsche Molekularbewegung in Gasen zuerst

1) M. Seddig, Phys. Zeitschr. **9**, 465, 1908.
 2) Die großen Körner werden so hergestellt, daß man in die alkoholische Harzlösung Wasser langsam (in feinem Strahl) zufließen läßt. In der Mischungszone bilden sich die Kugeln langsamer und werden daher größer.
 3) Der Zahlenfaktor ist wegen (92) etwas anders als bei Smoluchowski.
 4) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **116**, 1145, 1907.

untersucht und qualitativ mit (354) in Übereinstimmung gefunden, indem er Zigarrettenrauch oder durch elektrische Zerstäubung erzeugten Silberstaub im Ultramikroskop beobachtete.

Im Gas ist infolge der kleineren Reibung natürlich unter sonst gleichen Umständen die Bewegung viel lebhafter als in Flüssigkeiten.

Die Masse des bewegten Teilchens kommt in der Formel nicht vor, weil es zwar bei größerer Masse eine kleinere Geschwindigkeit bekommt, diese aber länger beibehält.

Es sei nun noch ein Punkt besprochen, der in der obigen Rechnung manchmal Bedenken erregt. Dieser betrifft die Anwendung der gewöhnlichen Widerstandsformeln, ein Verfahren, dessen Analogon öfters benutzt wird. Für die Abweichungen in der gleichmäßigen Verteilung der Stoßzahl, die auf das Teilchen Impuls übertragen, kommt es nicht darauf an, ob das Teilchen sich bewegt oder nicht (solange die Bewegung langsam ist), sie rühren von ungleichmäßiger Verteilung der Moleküle her; daneben aber ist der gewöhnliche Widerstand gegen Bewegung des Teilchens vorhanden, der von den im Mittel gleichmäßig verteilten Molekülen herrührt und durch die geringe, gleichzeitig vorhandene Unregelmäßigkeit nicht beeinflusst wird (deren Hauptwirkung ja schon als „Stoß“ für sich angesetzt ist).

Dagegen kann es natürlich zweifelhaft erscheinen, wie weit trotz der unregelmäßigen Bewegung ein der Geschwindigkeit proportionaler Widerstand wie der Stokessche oder wie (92) angesetzt werden darf¹⁾.

§ 6. Brownsche Bewegung und Diffusion. Wir haben in § 5 b die mittlere Entfernung berechnet, die eine eindimensional bewegte Kugel nach n willkürlich positiv oder negativ gewählten Verschiebungen einnimmt. Wir wollen nun unter den gleichen Voraussetzungen die Verteilung der Lagen berechnen, die man erhält, wenn man den Versuch sehr oft, z. B. N mal, macht; d. h. man schiebt die Kugel jedesmal nach der Zeit $n \Delta t$ in den Nullpunkt zurück und notiert jedesmal, bis zu welcher Stelle x'_n die Kugel nach $n \Delta t$ Sekunden gelangt ist.

Wir wollen fragen, wie oft unter den sehr zahlreichen Versuchen die Kugel am Schluß in der Lage

$$x'_n = n' \Delta x$$

ist. Hier kann n' natürlich nicht größer sein als n , die Anzahl der Verschiebungen Δx , und muß sich darstellen als die Differenz der positiven und negativen Verschiebungen, denn die p positiven Verschiebungen geben $p \Delta x$, die q negativen $-q \Delta x$ unabhängig von der Reihenfolge. Nun ist eine positive Verschiebung ebenso wahrscheinlich wie eine negative, hat also die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$. Würden wir die Reihenfolge, in der bei einem be-

¹⁾ G. L. de Haas-Lorentz, l. c., S. 56; G. Jäger, Wien. Ber. **128**, 1278, 1919, wo Beispiele untersucht sind. Doch hat eine Untersuchung von R. Fürth, Ann. d. Phys. **60**, 77, 1919; **63**, 521, 1920 (annähernde) Konstanz des Widerstandes bei Überlagerung von konstanten und oszillierenden Kräften ergeben.

stimmten Versuch positiv und negativ einzutreffen haben, fest vorschreiben und nach der Häufigkeit dieser Reihenfolge fragen, so wäre die Wahrscheinlichkeit dafür einfach [Kap. II, § 5 (133)]

$$\left(\frac{1}{2}\right)^p \left(\frac{1}{2}\right)^q = \left(\frac{1}{2}\right)^{p+q} = \left(\frac{1}{2}\right)^n,$$

da

$$p + q = n$$

die Gesamtzahl der Verschiebungen ist, während

$$p - q = n'$$

ist. Aber die Reihenfolge ist für das Resultat gleichgültig, es kommt nur auf die Gesamtzahlen der p und q an, wir erhalten also das Teilchen an derselben Stelle, wenn wir die Reihenfolge beliebig vertauschen und alle Fälle zusammenzählen, wo p und q dieselben Werte haben. Die Anzahl dieser Vertauschungen, d. h. der gleich häufigen Wege, auf denen das Teilchen nach x'_n gelangen kann, ist nach (134)

$$\frac{n!}{p!q!}$$

also

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{p!q!} \dots \dots \dots (355)$$

Nun wird wieder logarithmiert und die Stirlingsche Formel angewandt, und zwar etwas genauer als in Kap. II, § 5:

$$\ln x! = \left(x + \frac{1}{2}\right) \ln x - x + \frac{1}{2} \ln 2\pi,$$

also

$$\begin{aligned} \ln W &= n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi + \frac{1}{2} \ln n - p \ln p - q \ln q + p + q - \ln 2\pi \\ &\quad - \frac{1}{2} \ln p q - n \ln 2 \\ &= n \ln \frac{n}{2} - p \ln p - q \ln q + \frac{1}{2} \ln \frac{n}{p q} - \frac{1}{2} \ln 2\pi. \end{aligned}$$

Wir führen jetzt

$$n' = p - q, \quad p = \frac{n + n'}{2}, \quad q = \frac{n - n'}{2}$$

ein und erhalten nach leichter Umformung

$$\ln W = \frac{n}{2} \ln \frac{n^2}{n^2 - n'^2} - \frac{n'}{2} \ln \frac{n + n'}{n - n'} + \frac{1}{2} \ln \frac{2n}{\pi(n^2 - n'^2)}. \quad (356)$$

Nun sieht man leicht, daß die Wahrscheinlichkeit sehr klein wird, wenn nicht n' sehr klein gegen n ist; d. h. im allgemeinen ist die Zahl der positiven Verschiebungen nahe ebenso groß wie die der negativen, es kommt sehr selten vor, daß n' so groß wird wie n (so daß z. B. fast nur positive Ver-

schiebungen aneinanderkommen), nach (347) ist ja $\bar{n}^2 = n$. Wir schreiben daher (356) um in

$$\begin{aligned} \ln W &= -\frac{n}{2} \ln \left(1 - \frac{n'^2}{n^2}\right) - \frac{n'}{2} \ln \frac{1 + \frac{n'}{n}}{1 - \frac{n'}{n}} + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi n} - \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{n'^2}{n^2}\right) \\ &= \frac{n}{2} \frac{n'^2}{n^2} - \frac{n'}{2} \frac{n'}{n} - \frac{n'}{2} \frac{n'}{n} + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi n} + \frac{1}{2} \frac{n'^2}{n^2} \sim -\frac{n'^2}{2n} + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi n}; \\ W &= \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{n'^2}{2n}} \dots \dots \dots (357) \end{aligned}$$

und wenn wir, Δx sehr klein annehmend, nach der Wahrscheinlichkeit fragen, daß unser Teilchen zwischen

$$x_{n'} \text{ und } x_{m'} = x_{n'} + dx$$

sitzt, so können wir die Wahrscheinlichkeiten für die zwischen m' und n' liegenden Werte als gleich annehmen, also (357) mit

$$m' - n' = \frac{dx}{\Delta x}$$

multiplizieren. Setzen wir ferner für

$$n' : \frac{x}{\Delta x}, \text{ für } n : \frac{t}{\Delta t} \text{ und für } \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$$

die Abkürzung $2D$ ein, so wird (357)

$$dW = \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx \dots \dots \dots (358)$$

das bedeutet: Wenn wir N Teilchen etwa übereinander anordnen ($x = 0$), so daß sie an parallelen, horizontalen Drähten in der vorhin beschriebenen Weise bewegt werden können und wir warten genügend lange (so daß $\frac{t}{\Delta t} = n$ sehr groß ist), so ist der Bruchteil der Teilchen, der gerade zwischen x und $x + dx$ sitzt, durch (358) gegeben. Die gleiche Formel würde man aber auch erhalten, wenn man formal die Diffusion nach den gewöhnlichen Gleichungen für den Fall berechnen würde, daß die diffundierende Substanz anfangs in einer vertikalen Ebene verteilt wäre und nun von $t = 0$ an mit dem Diffusionskoeffizienten D in der x -Richtung nach beiden Seiten diffundierte. Tatsächlich können wir aus den hier benutzten Vorstellungen die Diffusionsgleichungen auch ohne weiteres ableiten, wie Einstein zuerst gezeigt hat.

Es sei eine Verteilung der Teilchen vorhanden, die (der Einfachheit halber) nur von der x -Richtung abhängt und gegeben sei durch $c(x)$. Wir betrachten eine Schicht (dx) an der Stelle x und beziehen alles auf 1 cm^2 Fläche (in der $y z$ -, der vertikalen Ebene). Die Zahl der Teilchen ist dann

$$N_L c(x) dx.$$

Diese ändert sich dadurch, daß durch die linke Seite Teilchen mehr aus- als eintreten; und zwar kommen im Mittel von links her Teilchen aus einer im

Mittel um $\frac{\Delta x}{2}$ entfernten Schicht, die $N_L c \left(x - \frac{\Delta x}{2}\right)$ Teilchen enthält; von diesen wandert alle Δt Sekunden die Hälfte im Mittel nach rechts, die Hälfte nach links. Folglich treten durch 1 cm^2 der linken Schichtbegrenzung pro Sekunde

$$N_L \frac{1}{2} c \left(x - \frac{\Delta x}{2}\right) \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Teilchen ein. Durch die gleiche linke Begrenzung treten von rechts her die Teilchen aus, die im Mittel aus der Schicht

$$x + \frac{\Delta x}{2}$$

kommen, das sind

$$N_L \frac{1}{2} c \left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Teilchen. Der Überschuß der durch die linke Schichtbegrenzung einwandern über die auswandernden Teilchen ist also (bei Reihenentwicklung)

$$N_L \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\Delta t} \left[c \left(x - \frac{\Delta x}{2}\right) - c \left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \right] = - N_L \frac{1}{2} \frac{2 (\Delta x)^2}{2 \Delta t} \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Entsprechend treten an der rechten Grenze, die an der Stelle $x + dx$ liegt, mehr Teilchen aus wie ein in der Zahl

$$\begin{aligned} & N_L \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\Delta t} \left[c \left(x + dx - \frac{\Delta x}{2}\right) - c \left(x + dx + \frac{\Delta x}{2}\right) \right] \\ &= - N_L \frac{1}{2} \frac{2 (\Delta x)^2}{2 \Delta t} \frac{\partial c(x+dx)}{\partial x} = - N_L \frac{(\Delta x)^2}{2 \Delta t} \left[\frac{\partial c(x)}{\partial x} + \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} dx \right] \end{aligned}$$

und die Gesamtzunahme ist gegeben durch

$$N_L \frac{\partial c}{\partial t} dx = N_L \frac{(\Delta x)^2}{2 \Delta t} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx$$

oder

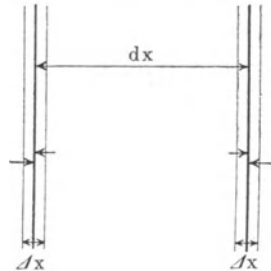
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{(\Delta x)^2}{2 \Delta t} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots \dots \dots (359)$$

Das ist die Diffusionsgleichung mit der Diffusionskonstante

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2 \Delta t} \dots \dots \dots (360)$$

Ein mechanisches Modell, das die Entstehung der Diffusion veranschaulicht, liefert das „Galtonsche Brett“. Es besteht aus einem Brette, das schachbrettförmig mit Nägeln beschlagen ist und schief auf eine Kante gestellt werden kann. Ferner braucht man Kugeln von einem Durchmesser, der etwas kleiner als der Abstand zwischen zwei Nägeln ist, so daß sie zwischen zwei Nägeln gerade durchfallen können. Läßt man die Kugeln von oben herabfallen, so treffen sie nahe zentral auf einen Nagel, und die Wahrscheinlichkeit, nach links oder rechts abgelenkt zu werden, ist gleich. Am unteren Rande des Brettes sind Kasten zum Auffangen der Kugeln an-

Fig. 45.



gebracht; die Verteilung der Kugeln in diesen Kästen entspricht der Verteilung der Moleküle nach längerer Diffusion; läßt man alle Kugeln von derselben Stelle aus fallen, so haben wir Diffusion von einem Punkte aus, wie in Formel (358) angenommen ist.

Wir sehen, wie wir das schon früher behauptet haben (z. B. S. 197, 230), daß die einseitige Diffusion nicht deshalb zustande kommt, weil etwa ein Teilchen sozusagen weiß, daß rechts weniger Moleküle sind; auch in einem Diffusionsgefälle gehen (von links nach rechts etwa) von den Teilchen, die von einer Schicht ausgehen, ebenso viele nach rechts wie nach links, von den Teilchen, die durch diese Schicht durchgehen, gehen aber mehr nach rechts, weil sie von links herkommen und dort die Dichte größer ist, also dort nach allen Seiten mehr Teilchen ausgehen wie aus rechts befindlichen Schichten. Die Fig. 43 zeigt so am deutlichsten, wie die Diffusion entsteht.

Andererseits kann man aber auch die Diffusion noch anders auffassen¹⁾. Man kann sagen, daß in einer Schicht Δx auf die linke Grenzfläche der osmotische Druck P , auf die rechte der Druck

$$-P(x + \Delta x) = -P(x) - \frac{\partial P}{\partial x} \Delta x$$

wirke, daß also jedes der $N_L c \Delta x$ Teilchen durch die scheinbare Kraft

$$\mathfrak{K} = -\frac{1}{N_L c} \frac{\partial P}{\partial x}$$

getrieben werde und dabei die Geschwindigkeit

$$w = B \mathfrak{K} = -\frac{B}{N_L c} \frac{\partial P}{\partial x}$$

annehme. Die Beweglichkeit B ist dabei als die Geschwindigkeit definiert, die das Teilchen in dem reibenden Medium unter dem Einfluß der Kraft 1 annimmt und ist z. B. für Flüssigkeiten nach Stokes (Kap. I, § 24).

$$\frac{1}{6 \pi \eta r}$$

Dann überlegt man weiter, wie es bei der Ableitung der „Kontinuitätsgleichung“ in der Hydrodynamik geschieht und wie wir es auf S. 58, Fig. 21 gemacht haben, daß bei eindimensionalem Gefälle gilt

$$N_L \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (N_L c w) = B \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

oder mit $P = R T c$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = B k T \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

d. h.

$$D = B k T.$$

Daß man den osmotischen Druck wie eine am Einzelteilchen angreifende Kraft behandeln kann, d. h. B denselben Wert wie bei einer solchen erteilen kann, hat Einstein²⁾ so gezeigt, daß er den Fall betrachtet, wo sich unter

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888.

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905.

dem Einfluß der Schwere ein Konzentrationsgefälle herstellt. Dann würde die mittlere Geschwindigkeit nach unten unter dem Einfluß der Schwere

$$- B' m g$$

sein, die unter dem Einfluß des Druckgefälles nach oben

$$- \frac{B}{N_L c} \frac{dP}{dx}.$$

Im stationären Zustand ist dann

$$+ B' m g = - \frac{B}{N_L c} \frac{dP}{dx},$$

andererseits folgt aus der Barometerformel oder der Betrachtung des hydrostatischen Druckes

$$N_L c m g = - \frac{dP}{dx},$$

also

$$B' = B$$

und darauf folgt weiter, daß

$$\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = 2 D = \frac{k T}{3 \pi \eta r} \dots \dots \dots (361)$$

wie in den Bemerkungen zu (353) schon vorausgenommen war.

Unsere Überlegungen haben also zu dem Schluß geführt, daß man den osmotischen Druck so behandeln kann als wäre er eine auf das Einzelteilchen wirkende Kraft. In Wirklichkeit ist er das aber nicht, das Einzelteilchen spürt keinerlei Wirkung, sondern die Betrachtung der auf ein Volumenelement scheinbar wirkenden Druckkräfte¹⁾ gibt eine Zusammenfassung der wirklich nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen erfolgenden Brownschen Bewegung²⁾.

Man kann sich im folgenden, wenn man etwa eine Menge kolloidaler Teilchen in eine beliebige Anfangsverteilung bringt und wissen möchte, wie nach einiger Zeit die Verteilung im Mittel aussieht, die Arbeit dadurch erleichtern, daß man nicht im einzelnen die Wahrscheinlichkeitsüberlegung macht, sondern direkt das Diffusionsproblem löst³⁾. Fig. 46 zeigt die Verteilung der während der Zeit Δt von einem Gummigutteilchen zurückgelegten Wege. Diese sind aus Fig. 44 entnommen, Fig. 46 sollte gleichzeitig das Diffusionsbild einer Anzahl Kugeln aus dem Mittelpunkt heraus sein und stimmt damit auch überein.

L. Brillouin⁴⁾ hat versucht, den Diffusionskoeffizienten einer Gummiguttemulsion zu messen, indem er die Emulsion in Glycerin herstellte. Hier bleiben die Teilchen an der Wand kleben und aus der Zahl der sich abscheidenden Teilchen ließ sich die Diffusionskonstante berechnen. Bei

¹⁾ Die sich sichtbar machen ließen, wenn man das Volumenelement durch bewegliche, halbdurchlässige Wände abgrenzen und aus ihm alle Teilchen entfernen würde.

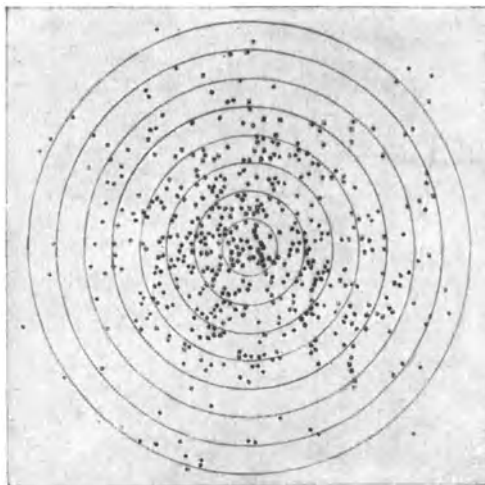
²⁾ Siehe für ein ähnliches Beispiel auch P. Debye, Phys. Zeitschr. 18, 144, 1917.

³⁾ D. h. mathematisch, man setzt die Lösung der Differentialgleichung „quellenmäßig“ aus den Einzellösungen (358) zusammen.

⁴⁾ L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912.

Kenntnis der Teilchenradien kann man k aus D berechnen. Es ergibt sich aber ein k , das etwa $\frac{1}{3}$ des richtigen Wertes hat, was man nach Smolu-

Fig. 46.



chowski¹⁾ darauf zurückführen muß, daß in der Wandnähe B kleiner ist, als es der Stokesschen Formel entspricht, vielleicht auch darauf, daß nicht alle Teilchen hängenbleiben.

§ 7. Diffusion in echten Lösungen. a) Lösungen neutraler Moleküle. Die Überlegungen des vorigen Paragraphen kann man ohne weiteres auf (nicht zu konzentrierte) Lösungen gewöhnlicher Moleküle übertragen, die Art, wie die Diffusion zustande kommt, ist genau die gleiche; auch die Diffusionskonstante D bleibt das Produkt von kT und der Beweglichkeit B . Es tritt aber nun die Frage auf, welcher Wert dieser Größe zu erteilen ist. Hier hat zuerst Jäger²⁾, dann besonders Einstein³⁾ den Gedanken durchgeführt, die für (gegen die Lösungsmittelmoleküle) große Kugeln gültige Stokessche Formel auch auf gewöhnliche gelöste Moleküle zu übertragen.

Das ergibt zwei Folgerungen: Erstens muß die Diffusionskonstante der inneren Reibung des Mediums umgekehrt proportional sein, zweitens läßt sich ein „Radius“ des Moleküls ausrechnen. Die erste Behauptung hat besonders Dummer⁴⁾ genauer geprüft, indem er dieselbe Substanz in verschiedenen organischen Lösungsmitteln diffundieren ließ. Es ergab sich bei einer Änderung von η im Verhältnis 1:7 zwar keine genaue Konstanz von $D\eta$, aber immerhin nur eine Änderung im Verhältnis 1:1,5. Formal

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **124**, 263, 1915.

²⁾ G. Jäger, Wien. Ber. IIa, **108**, 54, 1899.

³⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 239, 1906; Zeitschr. f. Koll. **27**, 137, 1920.

⁴⁾ E. Dummer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 31, 1920.

führt er die Rechnung so, daß er aus den gemessenen Diffusionskonstanten den Radius des Moleküls r nach der Formel

$$r = \frac{k T}{6 \pi \eta D} = \frac{1,842 \cdot 10^{-10}}{\eta D \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right)} \cdot \frac{T}{293} \text{ cm}$$

ausrechnet und sieht, ob derselbe konstant ist. So findet er für Äthylbenzoat als diffundierende Substanz

Lösungsmittel	Benzotrchlorid	Nitrobenzol	Methylalkohol	Äthylacetat	Aceton
η	0,0236	0,0218	0,00658	0,00466	0,00336
r	1,69	1,8	2,1	2,46	$2,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Cohen ¹⁾ hat untersucht, ob bei Temperaturänderung sich die Änderung von D durch die von $\frac{T}{\eta}$ allein darstellen läßt, d. h. ob sich r konstant ergibt. Er findet für Tetrabromäthan in Tetrachloräthan

T . . .	273,1	283,1	288,1	298,1	308,1	323,1
η . . .	0,026557	0,021471	0,019524	0,016374	0,013985	0,011326
r . . .	2,15 ₂	2,15 ₄	2,16 ₄	2,17 ₁	2,18 ₆	$2,21_3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Dieser kleine Gang ist nicht überraschend, denn tatsächlich stellt ja das gelöste Molekül keine Kugel dar, an der die Lösungsmittelmoleküle in einem gegen den Kugelradius verschwindenden Abstand anliegen, wie es in der Formel vorausgesetzt ist. Eine genauere Gleichung kann nur eine vollständigere Flüssigkeitstheorie bringen, der vorderhand die mathematischen Schwierigkeiten entgegenstehen. So gibt das berechnete r nur an, wie groß der Radius einer Kugel sein müßte, die in einer kontinuierlichen Flüssigkeit von der Zähigkeit η ebenso schnell diffundieren würde wie das gelöste Molekül in der wirklichen Flüssigkeit, r wird auch von der Größenordnung des Abstandes der Mittelpunkte: gelöstes Molekül — benachbartes Lösungsmittelmolekül sein, aber man kann noch nicht sagen, welcher molekularen Größe es genau entspricht ²⁾. Die Stokes'sche Formel wird desto genauer anwendbar sein, je größer die gelösten Moleküle sind; für ungefähre Abschätzungen ist sie durchaus geeignet; hierfür hat sie bei großen Teilchen zuerst Herzog ³⁾ ausführlich angewandt. Auch auf in Quecksilber gelöste Metalle sind diese Formeln übertragen worden ⁴⁾.

b) Ionen. Die gleichen Betrachtungen kann man auch auf Ionen ausdehnen. Hier läßt sich die Beweglichkeit B , die Geschwindigkeit unter dem

¹⁾ E. Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. phys. Chem. **103**, 404, 1923.

²⁾ P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 665, 1920, ist der Meinung, daß in diesem Gebiet besser die gaskinetischen Formeln des Kap. 1. § 24a anzuwenden sind, doch beruhen seine Schlüsse auf der Theorie der „idealen Flüssigkeit“, die zu stark zu idealisieren scheint, so daß so weitgehende Folgerungen unsicher sind.

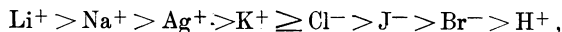
³⁾ R. O. Herzog, Zeitschr. f. Elektr. **16**, 1003, 1910.

⁴⁾ G. Mc. Ph. Smith, Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 381, 1908; **88**, 161, 1914; R. Lorenz, Zeitschr. f. Phys. **2**, 175, 1920.

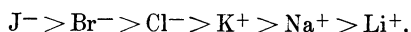
Einfluß der Kraft 1 Dyn pro Ion, besonders leicht aus den „absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten“ unter dem Einfluß der Kraft $\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$ gewinnen (siehe Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. IV, S. 512, und zwar durch Division mit $1,59 \cdot 10^{-12}$ ($[e] = 4,77 \cdot 10^{-10}$ est. E., 1 Volt = $1/300$ est. E.). Dann kann man daraus die „Ionenradien“ berechnen.

Die Proportionalität der Beweglichkeit von bestimmten (größeren) Ionen mit $\frac{1}{\eta}$ hat Walden¹⁾ in zahlreichen organischen Lösungsmitteln (deren η im Verhältnis 1:7 verschieden war) bis auf 5 Proz. bestätigt gefunden, nur in Wasser ist bei kleinen Ionen die Beweglichkeit größer als erwartet. Die Abhängigkeit des berechneten Radius vom Bau ist bei organischen Ionen häufig diskutiert worden²⁾.

Bei den einfachsten Ionen ergibt sich nun die Schwierigkeit, daß man aus den Beweglichkeiten für die Radien auf folgende Reihenfolge schließen müßte:



während man für die wirklichen Größen aus unseren Atombaukenntnissen mit Sicherheit folgende Reihenfolge feststellen kann:



Man kann dies entweder so erklären, daß man (Lenard, Walden) annimmt, das Ion habe eine feste, „chemisch gebundene“, mit ihm wandernde Wasserhülle, deren äußerer Radius mit der wahren Ionengröße nichts zu tun habe (dann erscheinen aber die so berechneten Radien sehr klein), oder man versucht [zuerst Sutherland]³⁾ eine elektrische Erklärung, die man nach Born⁴⁾ folgendermaßen geben kann: Wir haben in Kap. VI, § 4 gesehen, daß ein in Wasser gelöstes Ion die umgebenden Wasserdipole so richtet, daß im Mittel ihre Achsen auf das Ion zu gerichtet sind; bewegt sich nun das Ion, so werden die Achsen dem Ion nachgedreht; beim Drehen der Dipole reiben sich die Wassermoleküle aneinander. Man sieht so, daß das Ion zweierlei Reibungsarbeiten zu leisten hat: erstens die Stokesche, die im Auseinanderschieben der Wassermoleküle, in einer Bewegung ihrer Schwerpunkte, besteht; zweitens eine elektrische, die in der bei der Drehung derselben entwickelten Reibungswärme sich äußert. Diese letztere ist desto größer, je stärker das Feld, also je kleiner das Ion ist, die Stokesche dagegen desto größer, je mehr das Wasser verschoben wird, je größer das Ion ist. Die Summe der beiden wird daher bei bestimmter Ionengröße ein Minimum haben. Bei Ionen, die kleiner sind als dem Minimum

¹⁾ P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 207, 1906; **78**, 257, 1912; Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**, 85, 113, 1920.

²⁾ W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 840, 1888; G. Bredig, ebenda **13**, 191, 1894; R. Lorenz, ebenda **73**, 252, 1910; Zeitschr. f. anorg. Chem. **105**, 175, 1919; **111**, 148, 1920; Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922; R. Lorenz u. J. Posen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**, 265, 1916; **96**, 81, 217, 1916; R. Wegscheider, Wien. Monatshefte **23**, 609, 1902.

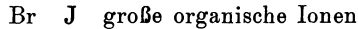
³⁾ W. Sutherland, Phil. Mag. (VI) **14**, 7, 1907.

⁴⁾ M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 221, 1920; Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 401, 1920; H. Schmick, Zeitschr. f. Phys. **24**, 56, 1924.

entspricht, überwiegt die elektrische Reibung; die Gesamtreibung nimmt zu, wenn die Größe abnimmt; das wäre der Fall in der Reihe



ist dagegen das Ion größer als dem Radius beim minimalen Widerstand entspricht, so würde der Widerstand mit dem Radius zunehmen, wie es in der Reihe



statthat. Bei H^+ (und OH^-) liegen ungeklärte Verhältnisse vor.

Eine Schwierigkeit für diese Theorie liegt darin, daß in organischen Lösungsmitteln (mit kleineren Dipolen) die verkehrte Reihenfolge der Beweglichkeiten auch auftritt und die scheinbaren Radien noch größer sind.

c) Innere Reibung von Lösungen. Einstein¹⁾ hat die innere Reibung kolloidaler Lösungen theoretisch untersucht. Er denkt sich eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten genau so, wie wir es in Kap. I, § 18 für Gase gemacht haben, dann erfolgt (durch einen bei Flüssigkeiten nicht im einzelnen verfolgbar Mechanismus) ein Transport von Bewegungsgröße von oben nach unten, dem eine innere Reibung η_0 entspricht. Nun seien in der Flüssigkeit starre Kugeln vom Radius r , und zwar im Volumen V deren N suspendiert. Dann kann man sich klarmachen, daß der Transport der Bewegungsgröße erhöht wird, denn während ein einzelnes Molekül der Flüssigkeit die Bewegungsgröße nur um die in der Flüssigkeit sehr geringe freie Weglänge λ transportiert, also zwischen zwei Stellen mit dem Geschwindigkeitsunterschied

$\lambda \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z}$, herrscht zwischen dem oberen und dem unteren Pol einer Kugel der (sehr viel größere) Geschwindigkeitsunterschied $2r \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z}$. Anders gesagt: Es

wird sich die obere Hälfte der Kugel langsamer, die untere schneller bewegen als sich die Flüssigkeit ohne Vorhandensein der Kugel an dieser Stelle bewegt hätte, und daher wird mehr Reibungswärme entwickelt. Man muß nun rein hydrodynamisch die gestörte Flüssigkeitsbewegung und die von ihr herrührenden Kräfte berechnen; Einstein gelangt so (unter Verbesserung eines zuerst vorgekommenen Rechenfehlers) zu

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{10 \pi N}{3 V} r^3 \right),$$

vorausgesetzt, daß der zweite Summand klein gegen 1 ist. Diese Formel ist von Bancelin²⁾ an kolloidalen Lösungen gut bestätigt worden. Einstein hat sie auch zur Berechnung des Radius von in Wasser gelösten Zuckermolekülen verwendet und gefunden, daß diese in der Lösung 1,5 mal soviel Raum einnehmen als im festen Zustand. Eine weitere Durcharbeitung der zahlreichen Messungen über innere Reibung von Lösungen nach dieser Formel steht noch aus.

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289, 1906; **34**, 591, 1911; Zeitschr. f. Koll. **27**, 137, 1920.

²⁾ M. Bancelin, Compt. rend. **152**, 1382, 1911.

§ 8. Theorie der Koagulation. Wir wollen nun mit Smoluchowski¹⁾ untersuchen, wie oft es vorkommt, daß zwei Teilchen zusammenstoßen und wollen vorderhand annehmen, daß sie beim Zusammenstoß auch aneinander hängenbleiben. Diese Frage hat für die „Koagulation“ Bedeutung. Während nämlich eine kolloidale Lösung, wie in § 4 beschrieben, stabil sein kann, kann man sie durch Elektrolytzusatz zur Koagulation bringen. Man deutet dies so, daß vorher durch adsorbierte Ionen die Kolloidteilchen elektrisch geladen waren und diese elektrische Ladung verhindert hat, daß bei Zusammenstoß die Teilchen aneinander hängenbleiben; Elektrolytzusatz entlädt sie (durch Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen), jetzt können zwei Teilchen sich vereinigen, dadurch ist ein Teilchen der Masse $2m$ entstanden, die kinetische Energie des Schwerpunkts ist aber nicht mehr $2 \cdot \frac{3}{2} kT$, sondern nur $\frac{3}{2} kT$, die Emulsion wird gegen den Boden gepreßt und fällt ganz aus, wenn genügend viel Teilchen zusammengebackt sind.

Wir betrachten nun ein bestimmtes Teilchen und fragen, wieviel andere in der Zeiteinheit mit ihrem Mittelpunkt bis an eine Kugel mit dem Radius r' herankommen. Die Teilchen, die herankommen, bleiben hängen und scheiden daher aus, d. h. in dem Diffusionsproblem ist an der Kugel r' die Dichte c gleich Null zu setzen. Es ergibt sich als Zahl der pro Zeiteinheit herandiffundierenden Teilchen²⁾

$$4\pi D r' N_L c_0.$$

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **15**, 593, 1916; Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 129, 1917.

²⁾ Die Diffusionsgleichung bei Kugelsymmetrie heißt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2}$$

und hat die Lösung

$$c = c_0 \left(1 - \frac{r'}{r} + \frac{2r'}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-r'}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right);$$

die ursprünglich überall gleichmäßig konzentrierte Emulsion (c_0) bekommt um das Teilchen einen sich immer weiter ausbreitenden, verarmten Hof; die Zahl der in der Zeit dt herandiffundierenden Teilchen ist durch die Fläche $4\pi r'^2$ multipliziert mit der durch den Quadratcentimeter diffundierenden Menge

$$N_L dt D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r'}$$

gegeben, also gleich

$$N_L 4\pi D r' c_0 \left(1 + \frac{r'}{\sqrt{\pi Dt}} \right) dt;$$

für die bis zu der Zeit t im ganzen herandiffundierte Menge erhält man

$$N_L 4\pi D r' c_0 \left[t + 2r' \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right];$$

anfangs ist die herankommende Menge größer, weil die Konzentration im ersten Moment bis an die Kugel heran c_0 ist; mit Ausbildung des Hofes stellt sich bald (sobald $\frac{r'}{\sqrt{\pi Dt}} \ll 1$ ist, d. h. für Wasser und $r' = 10^{-5}$ nach 10^{-2} sec, diese Zeit geht mit r'^3) ein stationärer Zustand ein, der durch den ersten Summanden gegeben ist.

Da aber nicht nur die anderen Teilchen, sondern auch das betrachtete sich bewegen, ist an Stelle von D die Summe beider Diffusionskonstanten zu setzen. Nehmen wir zur Verallgemeinerung gleich an, es handle sich um zwei Arten von Teilchen, so wird die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde in 1 cm^3 gegeben sein durch

$$N_L^2 4\pi (D_1 + D_2) r' c_1 c_2 \dots \dots \dots (362)$$

bzw. bei Einsetzen der Werte von D nach dem Stokesschen Gesetz

$$4\pi N_L \frac{RT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) r' c_1 c_2 \dots \dots \dots (362')$$

Für gleiche Teilchen kommt noch ein Faktor $1/2$, dazu, um doppelte Zählung zu vermeiden. Smoluchowski hat seine Formel auch für die weitere Koagulation (Zusammentritt eines weiteren Teilchens mit dem nun entstandenen Doppelteilchen) ausgebaut und mit Messungen von R. Zsigmondy¹⁾ an Goldteilchen verglichen; die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Messungsschwierigkeit genügend, r'/r ergibt sich bei verschiedenen Versuchsreihen zu 2,63, 3,12, 1,4.

Interessant wird die Übertragung der Formel auf thermische Reaktionen zwischen zwei gelösten Molekülen; würde jeder Zusammenstoß zur Verbindung führen, so ergäbe sich die Gleichung

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{2}{3} \frac{RT}{\eta} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) r' c_1 c_2,$$

d. h. bei $1/10$ normalen Lösungen ($c_1 = c_2 = 10^{-4}$), und wenn r_1, r_2, r' von der gleichen Größenordnung sind, ein Ablauf der Reaktion nach $\sim 1,5 \cdot 10^{-7}$ sec.

§ 9. Brownsche Bewegung im Schwerfeld. Wenn man ein kleines Teilchen im reibenden Medium fallen läßt, so überlagert sich bei Ausschaltung von Konvektionsströmen über die gewöhnliche, geradlinige Fallbewegung von der Geschwindigkeit $w_0 = Bmg$ (363) ein von der Brownschen Bewegung herrührendes Zittern, und zwar kann man (wenn man mit einem horizontalen Mikroskop beobachtet und die in der Blickrichtung erfolgende Bewegung nicht berücksichtigt) zwei Effekte unterscheiden: Erstens wird das Teilchen unregelmäßig von der geraden Linie abweichen (horizontale Brownsche Bewegung), zweitens wird seine Fallgeschwindigkeit um den Wert (363) herum schwanken, ja es kann entgegen seiner mittleren von der Schwerkraft verursachten Bewegung manchmal auch aufsteigen (vertikale Brownsche Bewegung). Die erstere hat zuerst Svedberg²⁾ verfolgt, indem er den Weg von im Ultramikroskop beleuchteten fallenden Teilchen nachzeichnete. Die folgenden Forscher verfahren dann meist so, daß sie die Zeit abstoppen, die ein Teilchen braucht, um die Strecke zwischen zwei (vertikalen bzw. horizontalen) Streifen eines Quadrats zurückzulegen. Hier muß man aber zwei verschiedene Beobachtungsmethoden unterscheiden. Die erste, die für die

¹⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 600, 1917.

²⁾ Th. Svedberg, Ark. f. kem., min. och geol. 2, No. 29 u. 34, 1907. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 571, 1910. Th. Svedberg u. K. Inouye, Kolloid. Zeitschr. **1**, Nr. 7, 1910.

Vertikalbewegung allein in Betracht kommt, stoppt ab, wenn das Teilchen nach Passieren eines Streifens zum ersten Male den nächst darunterliegenden passiert; alle anderen (erneuten) Durchschreitungen dieses Streifens, wenn ihn das Teilchen einmal passiert hat und nochmals zurückkehrt, werden nicht mitgezählt (mittlere einseitige Erstdurchgangszeit nach Fürth). Bei horizontaler Bewegung dagegen fragt man zweckmäßiger, wann das von einem (vertikalen) Streifen ausgehende Teilchen den nächsten links oder rechts liegenden zum ersten Male passiert (mittlere doppelseitige Erstdurchgangszeit). Ist der Abstand zweier Streifen x' , so findet man für die einseitige Beobachtung einfach durch Mitteln von (347), unter Berücksichtigung (361)

$$x'^2 \overline{\left(\frac{1}{t}\right)} = 2D \dots \dots \dots (364)$$

Hier ist also für jede Beobachtung $\frac{1}{t}$ auszurechnen und erst über diese Werte zu mitteln. Kommt nun noch die konstante Bewegung w_0 hinzu, so gilt

$$w = \frac{x'}{t} \dots \dots \dots (365)$$

wo also die t selbst zu mitteln sind.

Um jetzt die in (364) vorkommende Mittelung über $1/t$ auszuführen, geht man folgendermaßen vor.

Nennt man die Strecke, die bei einem bestimmten Versuch allein durch die Brownsche Bewegung in der Zeit t zurückgelegt worden wäre, x'' , so ist dann $x' = x'' + w_0 t$, $x'^2 = x''^2 + 2 x'' w_0 t + w_0^2 t^2$; nun dividiere man durch t und erhält

$$x'^2 \frac{1}{t} = \frac{x''^2}{t} + 2 x'' w_0 + w_0^2 t;$$

mittelt man nun, so wird der Ausdruck links $x'^2 \overline{\left(\frac{1}{t}\right)}$, der erste Ausdruck rechts nach (347), (361): $2D$, der zweite Ausdruck verschwindet, da x'' ebensooft positiv wie negativ ist, der letzte Summand wird $w_0^2 \bar{t}$ bzw. nach (365) $\frac{x'^2}{t}$.

Einsetzen in (364) ergibt also¹⁾

$$x'^2 \left[\overline{\left(\frac{1}{t}\right)} - \frac{1}{\bar{t}} \right] = 2D \dots \dots \dots (366)$$

Daß übrigens die Formel (364) und die daraus abgeleitete (366) für die Erstdurchgangszeiten gilt, ist nicht selbstverständlich und erst auf Grund längerer Rechnung nachzuweisen²⁾, indem man³⁾ die Zahl der an eine Platte (den Strich) diffundierenden Teilchen sucht, wenn eine konstante Strömung überlagert ist. Hierbei sollen alle Teilchen, die an die Platte kommen, ausscheiden (weil es sich um Erstdurchgangszeiten handelt und ein Teilchen, das einmal den

¹⁾ E. Weiss, Wien. Ber. **120**, 1021, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 630, 1911; H. Fletcher, Phys. Rev. **33**, 81, 1911 (nicht ganz richtig).
²⁾ E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. **16**, 289, 1915; M. v. Smoluchowski, ebenda **16**, 318, 375, 1915; R. Fürth, Ann. d. Phys. **53**, 177, 1917.
³⁾ Siehe S. 335.

Strich überschritten hat, nicht mehr gezählt wird), d. h. es soll an der Platte die Konzentration Null herrschen. Von denjenigen Teilchen, die zur Zeit $t = 0$ in x sind, trifft während des Zeitabschnitts zwischen t und $t + dt$ der Bruchteil

$$dW = \frac{x}{2\sqrt{\pi Dt^3}} e^{-\frac{(x-w_0t)^2}{4Dt}} dt \dots \dots \dots (367)$$

auf die Platte auf. Aus dieser Größe kann man

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \frac{dW}{dt} dt, \quad \overline{\left(\frac{1}{t}\right)} = \int_0^t \frac{1}{t} \frac{dW}{dt} dt$$

ausrechnen und (366) bestätigen, ebenso für die mittleren doppelseitigen Erstdurchgangszeiten $\frac{x'^2}{t} = 2D$ (für $w_0 = 0$) finden. Die Formeln (366) sind

sehr häufig zur Bestimmung von D und daraus zur Bestimmung der Beweglichkeit B (und weiter zur Bestimmung von N_L) benutzt worden¹⁾. Hierbei haben sich zwei Anomalien gezeigt: Erstens fand sich die Beweglichkeit, aus der Vertikalbewegung berechnet, kleiner wie aus der horizontalen²⁾. Fürth hat in der letzten unter²⁾ zitierten Arbeit³⁾ gezeigt, daß infolge der geringen Zahl von Beobachtungen die verhältnismäßig seltenen kleinen Zeiten zu wenig vertreten sind, diese aber bei der Bildung von $\overline{\left(\frac{1}{t}\right)}$ eine wesentliche Rolle spielen, nicht aber bei der Bildung von \bar{t} . So wird die linke Seite von (366) zu klein. Er gibt eine Korrekturformel, die die Umrechnung gestattet und dann Übereinstimmung für horizontale und vertikale Bewegung liefert.

Zweitens hat Ehrenhaft⁴⁾ gefunden, daß sich beim Vergleich der aus den Fallversuchen nach der Widerstandsformel berechneten Beweglichkeit mit der aus der Brownschen Bewegung bestimmten die erstere bei Metallpartikeln größer, bei Öltröpfchen kleiner findet. Ob das ganz durch die Abweichungen des benutzten Widerstandsgesetzes erklärt wird⁵⁾, ist noch nicht untersucht. Die sich aus (367) ergebende Verteilung der Zeitwerte hat (allerdings infolge einer falschen Formel von Fletscher nicht genau) Konstantinowsky⁴⁾ nachgeprüft.

§ 10. Schwankungen der Teilchenzahl⁶⁾. Wir haben in dem Kap. II, § 1 bis 6 besprochen, daß die im Mittel (bei Abwesenheit äußerer Kräfte und

¹⁾ Literatur bei E. Schrödinger, l. c.; F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 1, 1918.

²⁾ R. v. Neumann-Ettenreich, Wien. Ber. **121**, 1163, 1912; R. Fürth, Ann. d. Phys. **53**, 177, 1917; **59**, 409, 1919.

³⁾ Siehe auch R. Fürth, Phys. Zeitschr. **22**, 625, 1921.

⁴⁾ Siehe z. B. F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 19, 1919; D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **46**, 261, 1915.

⁵⁾ R. Bär, Phys. Zeitschr. **22**, 615, 1921 und die darauf folgende Diskussion. Siehe auch E. Schmid, Wien. Ber. **129**, 813, 1920.

⁶⁾ Siehe die Zusammenfassungen bei M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **17**, 557, 585, 1916; R. Fürth, ebenda **20**. 303, 332, 350, 375, 1919 u. „Schwankungserscheinungen in der Physik“. Braunschweig 1920.

im stationären Zustande) gleichmäßige Verteilung der Moleküle es durchaus nicht im einzelnen Moment ist und haben daran anschließend hervorgehoben, daß die Abweichungen relativ desto stärker werden, je weniger Molekeln vorhanden sind. Denken wir uns etwa ein Gefäß vom Volumen v in zwei Teile v_1 und v_2 geteilt, so ist in Erweiterung von (355) nach (133) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich von den N Molekeln N_1 bestimmte in v_1 , N_2 bestimmte in v_2 befinden

$$\left(\frac{v_1}{v}\right)^{N_1} \left(\frac{v_2}{v}\right)^{N_2},$$

wenn wir aber auf die Individualität der Moleküle nicht achten, sind noch $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ Vertauschungen möglich und die Wahrscheinlichkeit daher

$$\left(\frac{v_1}{v}\right)^{N_1} \left(\frac{v_2}{v}\right)^{N_2} \frac{N!}{N_1! N_2!}.$$

Die häufigste Verteilung ist dann, wie wir wissen, die gleichmäßige mit

$$\tilde{N}_1 = \frac{v_1}{v} N, \quad \tilde{N}_2 = N - \tilde{N}_1 = \frac{v_2}{v} N;$$

in dieser Bezeichnung geschrieben heißt die Formel

$$W = \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N - \tilde{N}_1}{N}\right)^{N - N_1} \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \dots \dots \dots (368)$$

Wir wollen nun annehmen, daß N und $N - N_1$ jedenfalls groß genug zur Anwendung der Stirlingschen Formel seien, von N_1 selbst setzen wir es noch nicht voraus, aber jedenfalls soll $\frac{N_1}{N}$ sehr klein sein, dann gibt eine Rechnung, ganz analog der zu (357) führenden,

$$W = \frac{e^{-\tilde{N}_1} \tilde{N}_1^{N_1}}{N_1!} \dots \dots \dots (369)$$

Bemerkenswert ist, daß hier N ganz verschwunden ist; das besagt, daß die Größe des an v_1 anschließenden Raumes gleichgültig ist, wenn er nur so viel Moleküle $N - N_1$ enthält, daß die Verminderung keine Rolle spielt, die durch die in v_1 vorhandenen Moleküle verursacht ist. Diese Poissonsche Formel hat Smoluchowski¹⁾ auf die Schwankung der Molekülzahl in einem kleinen Raume, der mit einem sehr viel größeren verbunden ist, zuerst angewandt. Nach ihr ergeben sich für die Molekülzahlen 0, 1, 2... die Wahrscheinlichkeiten

$$e^{-\tilde{N}_1}, \quad \tilde{N}_1 e^{-\tilde{N}_1}, \quad \frac{\tilde{N}_1^2 e^{-\tilde{N}_1}}{2} \text{ usw.}$$

Man kann dann als Größe, die die Stärke der Schwankung mißt (ganz so wie man bei einer Messungsreihe den mittleren quadratischen Fehler bildet), für jede Zahl N_1 das Quadrat (um vom Vorzeichen unabhängig zu sein) $(N_1 - \tilde{N}_1)^2$ bilden, jeden dieser Ausdrücke mit der Wahrscheinlichkeit (368)

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Boltzmannfestschrift, Leipzig 1904, S. 626.

seines Vorkommens multiplizieren und über alle N_1 summieren. So bekommt man allgemein die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert¹⁾

$$\overline{\delta'^2} = \sum_{N_1} (N_1 - \tilde{N}_1)^2 \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^{N-N_1} \left. \vphantom{\sum_{N_1}} \right\} (370)$$

$$= \frac{\tilde{N}_1(N-\tilde{N}_1)}{N}$$

und wenn $\tilde{N}_1 \ll N$ ist

$$\overline{\delta'^2} = \tilde{N}_1 \dots \dots \dots (370')$$

das Quadrat der relativen Abweichung wird

$$\delta^2 = \left(\frac{\delta'}{\tilde{N}_1}\right)^2 = \frac{1}{\tilde{N}_1} \left(1 - \frac{\tilde{N}_1}{N}\right) \text{ bzw. } \frac{1}{\tilde{N}_1} \dots \dots \dots (371)$$

Die mittlere Abweichung selbst mit Berücksichtigung des Vorzeichens, $(N_1 - \tilde{N}_1)$, wird natürlich 0, denn so ist \tilde{N}_1 gerade definiert.

Die Formel (369) ist durch Messungen an kolloidalen Lösungen von Svedberg²⁾ so geprüft worden, daß er durch einen schmalen Lichtkegel nur ein bestimmtes Gebiet beleuchtete, und zwar stoßweise, und die bei jedem solchen Lichtblitz gerade vorhandenen Teilchen zählte. Während bei kleinen Konzentrationen (369) genau erfüllt war, zeigten sich bei höheren Abweichungen, die aber, wie Westgren³⁾ bewies, durch unscharfe Begrenzung

¹⁾ Die Rechnung erfolgt auf Grund des Umstandes, daß

$$(a + b)^N = \sum a^{N_1} b^{N-N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!},$$

(binomischer Lehrsatz), also

$$\left(\frac{\tilde{N}_1}{N} + \frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^N = 1 = \sum \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^{N-N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!};$$

man kann (370) schreiben

$$\begin{aligned} & \sum N_1^2 \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^{N-N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \\ & \quad - 2 \tilde{N}_1 \sum N_1 \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^{N-N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \\ & \quad + \tilde{N}_1^2 \sum \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^{N-N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} = [\text{mit } N_1^2 = N_1(N_1-1) + N_1] \\ & = N(N-1) \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^2 \sum \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1-2} \left(\frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^{N-2-(N_1-2)} \frac{(N-2)!}{(N_1-2)!(N-2-N_1+2)!} \\ & - (2\tilde{N}_1-1) N \frac{\tilde{N}_1}{N} \sum \left(\frac{\tilde{N}_1}{N}\right)^{N_1-1} \left(\frac{N-\tilde{N}_1}{N}\right)^{N-1-N_1+1} \frac{(N-1)!}{(N_1-1)!(N-1-N_1+1)!} \\ & \quad + \tilde{N}_1^2 = N(N-1) \frac{\tilde{N}_1^2}{N^2} - (2\tilde{N}_1-1)\tilde{N}_1 + \tilde{N}_1^2 = \frac{\tilde{N}_1(N-\tilde{N}_1)}{N}. \end{aligned}$$

²⁾ Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 547, 1910; Th. Svedberg und K. Inouye, ebenda **77**, 145, 1911.

³⁾ A. Westgren, ebenda **83**, 151, 1913. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **93**, 231, 1915; **95**, 39, 1916. Ark. f. Mat. Astr. och Fys. **8**, 14, 1916. Siehe auch R. Lorenz und W. Eitel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**, 357, 1914.

des Lichtstrahls bedingt waren. Bei Vermeidung dieses Fehlers fand letzterer dann auch bei höheren Konzentrationen (369) sehr gut bestätigt, wie folgende Tabelle beweist:

N_1	0	1	2	3	4	5	6	7
Häufigkeit {beob. . . .	383	568	357	175	67	28	5	2
ber. . . .	380	542	384	184	66	19	5	2

$$\overline{\delta^2} = 0,743 \quad \frac{1}{\widetilde{N}_1} = 0,700.$$

Die Frage nach der Gültigkeit von (369) bzw. (370) ist deshalb sehr interessant, weil zu ihrer Ableitung die gleiche Voraussetzung der Unabhängigkeit der Teilchen voneinander gemacht ist wie bei der Ableitung der Gasgleichung; in der Tat hat Smoluchowski¹⁾ gezeigt, daß man aus den Abweichungen der einen Gleichung auf die der anderen schließen kann (siehe den nächsten Paragraphen). Die Versuche Westgrens haben in Übereinstimmung mit den in § 4 erwähnten solche Abweichungen erst bei Konzentrationen gezeigt, wo die Teilchenabstände nur' mehr das 10fache der Durchmesser betragen²⁾. Im übrigen hat Formel (371) eine sehr viel allgemeinere Bedeutung, sie gilt z. B. für alle Erscheinungen, wo in der Zeiteinheit im Durchschnitt (aber nicht genau) N_1 voneinander unabhängige, durch Wahrscheinlichkeitsgesetze bedingte Ereignisse auftreten, so z. B. beim radioaktiven Zerfall. Hier hat v. Schweidler³⁾ zuerst darauf hingewiesen, daß die Zahl der pro Sekunde zerfallenden Atome und damit die Stärke der Ionisationsströme Schwankungen von der Größe (370) unterworfen sein müßte, und die Messung dieser „Schweidlerschen Schwankungen“ ist dann Kohlrausch⁴⁾ gelungen. Die Theorie ist sehr ausführlich von Schrödinger bearbeitet worden⁵⁾. Auch die Verteilung der einzelnen Emissionen nach (369) hat sich nachweisen lassen⁶⁾. Andere Anwendungen sehe man in dem zitierten Buche von Fürth.

Ist die durchschnittliche Molekülzahl \widetilde{N}_1 in dem beobachteten Raumteil groß genug, daß man auch auf sie die Stirlingsche Formel anwenden kann, so kann man die Veränderung von N_1 , die in Wirklichkeit immer um 1 erfolgt, als kontinuierlich ansehen, d. h. $N_1 = \widetilde{N}_1(1 + \delta)$ setzen und erhält

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908.

2) R. Costantin, Compt. rend. **158**, 1341, 1914.

3) E. v. Schweidler, Congr. Int. de Radiol., Lüttich 1905; siehe auch N. Campbell, Phys. Zeitschr. **11**, 826, 1910.

4) K. F. W. Kohlrausch, Wien. Ber. **115**, 673, 1906; E. Meyer, Berl. Ber. 1910, S. 617; weitere Literatur St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität. Leipzig 1916.

5) E. Schrödinger, Wien. Ber. **128**, 177, 1919.

6) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 78, 1908; Berl. Ber. 1909, S. 948; E. Rutherford und H. Geiger, Proc. Roy. Soc. **81**, 141, 1908; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 738, 1910.

als Wahrscheinlichkeit einer relativen Abweichung vom Mittelwert von einem Betrag zwischen δ und $\delta + d\delta$ in Analogie zu (357)

$$dW = \sqrt{\frac{\tilde{N}_1 N}{2\pi(N - \tilde{N}_1)}} e^{-\frac{\tilde{N}_1 N}{N - \tilde{N}_1} \frac{\delta^2}{2}} d\delta \dots \dots \dots (372)$$

bzw. bei $\tilde{N}_1 \ll N_1$

$$dW = \sqrt{\frac{\tilde{N}_1}{2\pi}} e^{-\frac{\tilde{N}_1 \delta^2}{2}} d\delta \dots \dots \dots (372')$$

Schwieriger als die Frage nach der Größe der Schwankung ist die Frage nach der Geschwindigkeit der Schwankung zu beantworten, weil bei ihr im Gegensatz zur ersteren der Mechanismus eine Rolle spielt (analog wie beim Verhältnis von chemischem Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit).

Auch diese Untersuchung verdankt man Smoluchowski¹⁾. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden, die wir uns am besten wieder bei Betrachtung der bei momentaner Beleuchtung in einem Raumgebiet vorgefundenen Teilchenzahlen klarmachen. Wenn wir die Abstände der einzelnen Beobachtungen sehr groß wählen, so ist im allgemeinen zu erwarten, daß kein Teilchen sich bei einer Beobachtung noch vorfindet, das auch schon bei der früheren da war („keine Nachwirkung“). Dann können die Teilchenzahlen der beiden Beobachtungen N_1 und N'_1 als unabhängige Größen angesehen werden. Die Geschwindigkeit der Änderung von einer Beleuchtung zur anderen ist $N'_1 - N_1$; natürlich ist diese Größe ebensooft positiv wie negativ, man berechnet daher als Maß der Änderungsgeschwindigkeit $\sqrt{(N'_1 - N_1)^2}$; das kann man so umschreiben:

$$\begin{aligned} (N'_1 - N_1)^2 &= [(N'_1 - \tilde{N}_1) - (N_1 - \tilde{N}_1)]^2 \\ &= (N'_1 - \tilde{N}_1)^2 - 2(N_1 - \tilde{N}_1)(N'_1 - \tilde{N}_1) + (N_1 - \tilde{N}_1)^2. \end{aligned}$$

Da die beiden Faktoren des mittleren Ausdrucks voneinander unabhängig gleich oft positiv wie negativ sind, verschwindet der Mittelwert, der erste und letzte Ausdruck ist aber nach (370) jeder gleich $\frac{\tilde{N}_1(N - \tilde{N}_1)}{N}$; folglich ergibt sich die Wurzel aus der mittleren quadratischen Schwankungsgeschwindigkeit zu

$$\sqrt{(N'_1 - N_1)^2} = \sqrt{2 \frac{\tilde{N}_1(N - \tilde{N}_1)}{N}} \dots \dots \dots (373)$$

Bei kürzerer Beobachtung findet Nachwirkung statt, man hat dann die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß nach einer Beobachtung mit N_1 Teilchen bei der um t späteren Beobachtung N'_1 Teilchen zu finden sind. Nun kann (z. B. bei $N'_1 > N_1$) dieses Resultat so erzielt werden, daß alle früheren Teilchen im Beobachtungsraum bleiben und $N'_1 - N_1$ weitere eintreten, oder

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **123**, 2381, 1914; Phys. Zeitschr. **16**, 321, 1915; **17**, 557, 1916.

es kann eines der ursprünglichen Teilchen aus- und dafür $N'_1 - N_1 + 1$ andere eintreten usw. Diese einzelnen Wahrscheinlichkeiten lassen sich durch Betrachtung der Brownschen Bewegung der Teilchen ausrechnen und sind zu addieren und ergeben so die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer gegebenen Differenz $N'_1 - N_1$. Ist die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen in der Zeit t aus dem Beobachtungsvolumen austritt, W' , so ergibt sich, daß man (373) mit $\sqrt{W'}$ zu multiplizieren hat.

Smoluchowski hat die Formeln an Svedbergs¹⁾ Messungen geprüft, Fürth²⁾ hat eine ähnliche Rechnung für folgendes noch einfachere Beispiel ausgeführt: Er beobachtet die Fußgänger, die sich gleichzeitig in einem bestimmten Straßenabschnitt befinden; hier ist klar, daß bei so kurzen Beobachtungszwischenräumen, daß die Zwischenzeit zum Durchschreiten des Straßenstückes nicht reicht, größere Menschengruppen, die sich bei einer Beobachtung gezeigt, auch bei der nächsten noch zu einer hohen Zahl Anlaß geben und so durch Nachwirkung die „Änderungsgeschwindigkeit“ vermindern [aber nicht die mittlere Schwankung (370)].

Die Größe W' hängt natürlich von der Form des betrachteten Volumens ab. Die sich theoretisch ergebende Formel stimmt bei verschiedenen Gefäßformen nach Westgren³⁾ und Buchwald⁴⁾ gut mit der Erfahrung überein.

Letzterer hat die Überlegungen Smoluchowskis erweitert, indem er (s. S. 342) die Wahrscheinlichkeiten unterschied, das ein Teilchen nach Ablauf einer gewissen Zeit überhaupt das betrachtete Volumen verlassen hat, und daß es zum ersten Male das Volumen verlassen hat. Hierbei kann das erstmalige Passieren der Grenze auf die nachfolgenden Ereignisse einwirken.

§ 11. Allgemeine Schwankungen. In Entwicklung einer allgemeinen Idee Einsteins⁵⁾ dem Vorgang Smoluchowskis⁶⁾ folgend, betrachten wir ein Gefäß mit (eventuell nicht idealem) Gas, welches einen zylindrischen Ansatz trägt, der mit Gas von der gleichen Dichte gefüllt ist. Das restliche Gefäß soll von dem (im übrigen geschlossenen) Ansatz durch einen beweglichen Stempel getrennt sein. Wir wollen die Dichteschwankungen des Gases in dem Ansatz untersuchen, wobei wir sie als bedingt durch Brownsche Bewegung des Stempels ansehen. Der Stempel soll verhältnismäßig schwer sein, so daß wir den Vorgang der Kompression als reversibel behandeln können (d. h. so rechnen, als übe das Gas von N_1 Molekülen, wenn sein Volumen v beträgt, den diesem Volumen nach der Zustandsgleichung entsprechenden Druck p auf den Stempel aus). Ist das Volumen des angrenzenden Gefäßes groß genug, daß in ihm die Dichte durch die Bewegung des Stempels nicht merklich geändert wird, so erfährt der Stempel den einseitigen Druck $p - p_0$, wenn er das Gas im Ansatz durch Kompression auf das Volumen v von seinem ursprüng-

¹⁾ Th. Svedberg u. K. Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 145, 1911.

²⁾ R. Fürth, Phys. Zeitschr. **19**, 421, 1918; **20**, 21, 1919.

³⁾ A. Westgren, Ark. f. Mat. Svensk. Vet. Ak. **11**, 14, 1916 u. **13**, 14, 1918.

⁴⁾ E. Buchwald, Phys. Zeitschr. **21**, 329, 1920; Ann. d. Phys. **66**, 1, 1921.

⁵⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 373, 1906.

⁶⁾ M. v. Smoluchowski, ebenda **25**, 203, 1908.

lichen Wert v_0 zusammendrückt. Wir fügen nun zwei entgegengesetzte gleiche Kräfte vom Betrag $O[p(v) - p(v_0)]$ auf den Stempel hinzu, so daß die eine dem Gasüberdruck gerade das Gleichgewicht hält, während die andere allein übrigbleibende als von einer potentiellen Energie ableitbar erscheint

$$\mathfrak{R}' = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial x}, \quad \varepsilon_p = \frac{N_1}{N_L} \int_{V_0}^V (p - p_0) dV,$$

wo N_1 die Molekülzahl des Gases, V das zu v gehörige Molvolumen $= \frac{N_L}{N_1} v$ und $v = O x$ ist, endlich x die Lage des Stempels angibt.

Dann wird nach den allgemeinen Gesetzen der Statistik die Brownsche Bewegung, die die Platte ausführt, gegeben sein durch die Wahrscheinlichkeit, daß ihre Lage zwischen x und dx , d. h. das abgeschlossene Volumen zwischen $\frac{N_1}{N_L} V$ und $\frac{N_1}{N_L}(V + dV)$ liegt:

$$dW = A e^{-\frac{N_1}{RT} \int_{V_0}^V (p - p_0) dV} dV \dots \dots \dots (374)$$

wobei A vom momentanen Volumen natürlich unabhängig ist. Setzt man nun

$$p = p_0 + V_0 \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial p}{\partial V_0} \right) (V - V_0) + \dots = p_0 - \frac{1}{\chi_0} \frac{(V - V_0)}{V_0},$$

so wird

$$dW = A V_0 e^{-\frac{N_1 V_0}{2RT \chi_0} \delta^2} d\delta \dots \dots \dots (374')$$

wo δ wieder die relative Verdichtung ist. Für den Boyle-Mariotteschen Wert $\chi_0 = + \frac{V_0}{RT}$ stimmt dies mit (372') (unabhängige Bewegung der Teilchen) überein, im allgemeinen ergibt sich

$$\bar{\delta}^2 = \frac{RT \chi_0}{V_0 N_1} \dots \dots \dots (375)$$

Man kann also aus der Größe der mittleren Schwankungen der Teilchenzahlen die Kompressibilität χ_0 berechnen und so auf Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz schließen. Ist χ_0 größer als nach diesem, so werden auch die Schwankungen groß, es tritt „Schwarmbildung“ ein, indem eine besonders dichte, schon vorhandene Molekülgruppe infolge der Anziehungskräfte (die sich ja in der Verkleinerung von χ_0 ausdrücken) noch weitere Moleküle anzuhäufen sucht¹⁾. Besonders stark muß das am kritischen Punkt eintreten, wo $\frac{\partial p}{\partial V}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$ verschwinden²⁾; dann muß man die Entwicklung von p bis zum Gliede mit $(V - V_0)^3$ fortsetzen und erhält im Exponenten von (374) $-\frac{N_1}{RT_K} \frac{V_K^4}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_K \delta^4$; ganz ähnlich wie hier besprochen liegen die Verhältnisse auch, wenn man eine Flüssigkeit in einer anderen gelöst hat;

¹⁾ L. S. Ornstein und F. Zernike, Amst. Proc. **17**, 793, 1914; **19**, 1321, 1916; Phys. Zeitschr. **19**, 134, 1918; F. Zernike, ebenda **18**, 1520, 1916.

²⁾ Siehe erste Bandhälfte Kap. VI, § 19.

auch hier sind die Moleküle im Mittel gleichmäßig verteilt, ihre Dichte unterliegt aber Schwankungen, die für weit von der Sättigung entfernte Lösungen wieder durch (374) gegeben sind (χ_0 bezieht sich dann auf den osmotischen Druck) und die bei der „kritischen Entmischungstemperatur“ besonders groß werden. Die Größe dieser relativen Schwankungen ist nach (345) desto größer, je kleiner N_1 ist; sie ist daher bei wenigen kolloidalen Teilchen leicht zu bestimmen, in 1 cm^3 eines normalen Gases dagegen nur $\sqrt{\delta^2} = \sqrt{\frac{1}{2,7 \cdot 10^{19}}} \sim \frac{1}{5} 10^{-9}$.

Aber auch diese kleine Unregelmäßigkeit macht sich durch Zerstreuung des Lichtes beim Durchgang durch genügend lange Schichten bemerkbar, ihr ist das blaue Licht des Himmels zu verdanken¹⁾. Besonders stark müssen nach obigem die Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes bzw. (bei Mischungen) des kritischen Entmischungspunktes sein; hier ist die Opaleszenz schon lange bekannt. Die quantitative Theorie der Erscheinung, die Einstein²⁾ gegeben hat, ist in beiden Fällen gut bestätigt worden³⁾. Auch die blaue Farbe des Meeres wird hierauf zurückgeführt⁴⁾. Es sei hervorgehoben, daß diese Opaleszenzerscheinungen nur molekulartheoretisch erklärt werden können, was sich auch darin äußert, daß aus ihnen die Loschmidtsche Zahl berechnet werden kann (Kap. X, § 1).

Auch die gewöhnliche Zerstreuung des Lichtes in Flüssigkeiten hängt mit Abweichungen von der gleichmäßigen Verteilung zusammen⁵⁾.

Die freie Oberfläche einer Flüssigkeit wird „molekulare Rauigkeit“ zeigen, weil sich infolge der Energieschwankungen Teile der Flüssigkeit entgegen (der Schwerkraft und) der Oberflächenspannung über die mittlere Ruhelage erheben, bzw. unter sie herabsinken werden. Eine solche Oberfläche wird diffuse Reflexion des Lichtes zeigen. Die Erscheinung ist besonders deutlich an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten nahe der Temperatur, wo die beiden sich vollkommen mischen, da dort die Oberflächenspannung besonders klein ist⁶⁾.

Aus (374) erkennt man, daß nur jene Dichteschwankungen eine merkliche Häufigkeit haben, zu deren reversibler Erzeugung eine Arbeit $\frac{N_1}{N_L} \int_{v_0}^v (p - p_0) dV$ von der Größenordnung kT aufgewendet werden muß, und diese alle sind von nahe derselben Häufigkeit; ist dagegen die Arbeit z. B. $10 kT$, so ist die Häufigkeit nur mehr der e^{-10} -te $\sim \frac{1}{2} \cdot 10^{-4}$ -te Teil; das entspricht genau den Verhältnissen beim Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz; es gilt aber viel allgemeiner.

1) Siehe E. Buchwald, Ann. d. Phys. **52**, 775, 1917.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910.

3) W. H. Keesom und H. Kamerlingh Onnes, Leid. Comm. No. 104, 1908.

4) C. V. Raman, Proc. Roy. Soc. **101**, 64, 1922.

5) R. Gans, Zeitschr. f. Phys. **17**, 353; **18**, 238, 1923.

6) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 225, 1908. L. Mandelstam, ebenda **41**, 609, 1913. R. Gans, ebenda **74**, 231, 1924.

Wir wollen nun Formel (374) verallgemeinern und betrachten nun ein beliebiges sehr großes System, das aus mehreren, der Natur nach verschiedenen Teilen bestehen kann. Einen solchen Teil wollen wir speziell herausgreifen und ihn als eigentliches Objekt unserer Untersuchung wählen, während der Rest als „Wärmebad“ oder „Thermostat“ bezeichnet werde. Dann wird sich das herausgegriffene System im wesentlichen so verhalten, wie die im II. Kapitel allgemein behandelten, mit dem einzigen Unterschied, daß seine Energie nicht mehr genau konstant ist, sondern schwankt, weil es nicht abgeschlossen ist; wollen wir etwas über die Größe dieser Schwankungen erfahren, dann können wir es formal so machen, daß wir das ganze Teilsystem als ein großes Molekül ansehen; die Wahrscheinlichkeit, daß seine Koordinaten innerhalb eines Phasenraumelements dV liegen, ist dann

$$dW = A e^{\frac{-E'}{kT}} dV \dots \dots \dots (376)$$

wo E' die Gesamtenergie unseres großen „Moleküls“ ist.

Von diesem allgemeineren Standpunkt aus gesehen, können wir alle die Verteilungsformeln, die wir bisher behandelt haben, durchaus auch als Schwankungsformeln oder Formeln für die Brownsche Bewegung ansehen. Die barometrische Höhenverteilung, die wir in (344) für kolloidale Teilchen gegeben haben, ist ebensogut eine Formel dafür, wie wahrscheinlich es ist, daß die Lage eines Teilchens von seiner wahrscheinlichsten am Boden abweicht. Die Formel für die Verteilung der Lagen quasielastischer gebundener Teilchen, aus welcher dann die von potentieller Energie herrührende spezifische Wärme folgt, ist auch als Formel für die Schwankungen um die thermodynamisch zu erwartende Ruhelage deutbar. Und endlich läßt sich auch das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz als durch die Schwankungen der Stöße um die gleichmäßige Verteilung bedingte Fehlerformel auffassen.

Wenn wir nun (376) zur Ausrechnung wirklicher Beispiele benutzen wollen, erweist sich wieder der Kunstgriff zweckmäßig, einen das „System“ vom Bad trennenden Mechanismus (Stempel) einzuführen, der unter dem Einfluß des „Bades“ eine Brownsche Bewegung ausführt und weiter auf das System einwirkt. Die Lage des Mechanismus soll durch irgend einen Parameter α beschrieben werden, z. B. war es bei (374) das Volumen. Wenn wir α ändern, haben wir gegenüber dem System eine Arbeit zu leisten, die $A(\alpha)$ heiße, und die gleich ist $F(\alpha) - F(0)$, wobei $F(\alpha)$ die freie Energie des Systems in Abhängigkeit von α sei und mit $\alpha = 0$ der Durchschnittszustand bezeichnet sei, der der Ruhelage des Verbindungsmechanismus entspricht. Das System wird also einer Veränderung von α eine Kraft

$$\mathfrak{K} = - \frac{\partial F}{\partial \alpha} \dots \dots \dots (377)$$

entgegensetzen. Wir führen nun wieder auf den Verbindungsmechanismus entgegengesetzt gleiche Kräfte von diesem Betrag ein, deren eine die Rückwirkung des Systems gerade aufhebt, während unter dem Einfluß der anderen übrigbleibenden die Brownsche Bewegung des Verbindungsmechanismus so

erfolgt, als hätte er eine potentielle Energie $F(\alpha) - F(0)$, d. h. die Wahrscheinlichkeit einer Lage zwischen α und $\alpha + d\alpha$ ist durch

$$dW = \frac{e^{-\frac{F(\alpha) - F(0)}{kT}} d\alpha}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{F(\alpha) - F(0)}{kT}} d\alpha} \dots \dots \dots (378)$$

gegeben. Man sieht, daß nur solche Werte $F(\alpha) - F(0)$ häufiger vorkommen, die nicht sehr groß gegen kT sind. Kann man $F(\alpha) - F(0)$ entwickeln, so ergibt sich

$$F(\alpha) - F(0) = \frac{1}{2} F'' \alpha^2 + \dots$$

(wegen $F'(0) = 0$, Definition von $\alpha = 0$ als Gleichgewicht!)

und es wird

$$dW = \sqrt{\frac{F''(0)}{2kT\pi}} e^{-\frac{F''(0)\alpha^2}{2kT}} d\alpha \dots \dots \dots (379)$$

Im besonderen kann α gleich den Schwankungen der Temperatur des Systems sein ¹⁾, $\alpha = T - T_0$; dann wird

$$F = E - TS, \quad \frac{\partial F}{\partial T} = S.$$

Ferner ist definitionsgemäß $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C}{T}$, wobei C diejenige „spezifische Wärme“ ist, die bei der betrachteten Änderung auftritt. Also wird

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{C}{T^2},$$

also

$$dW = \sqrt{\frac{C}{2kT^2\pi}} e^{-\frac{(T - T_0)^2}{2kT^2} C} dT \dots \dots \dots (380)$$

Daraus berechnen sich die mittleren relativen Temperaturschwankungen zu

$$\delta \frac{T}{T} = \frac{k}{C}.$$

Wir sehen auch hier, daß die Abweichungen von der Größenordnung kT bleiben. Das Entscheidende bei unseren Ansätzen ist, daß die Größe einer Schwankung nicht durch Kopplung mit weiteren Systemen geändert wird, wenn nur das erste System genügend groß ist.

§ 12. Irreversibilität. Wir gehen nun, nachdem wir im II. Kapitel gezeigt haben, daß die Molekulartheorie die auf umkehrbare Vorgänge bezüglichen Behauptungen des zweiten Hauptsatzes erklären kann, dazu über, zu untersuchen, wie sie sich zur Existenz nichtumkehrbarer Vorgänge stellt. Die hier für die mechanische Erklärung vorliegende Schwierigkeit,

¹⁾ F. v. Hauer, Ann. d. Phys. 47, 365, 1915; M. v. Laue, Phys. Zeitschr. 18, 542, 1917.

deren Kern in der prinzipiellen Umkehrbarkeit aller mechanischen Vorgänge¹⁾ liegt, hat seinerzeit vielfach zur Ablehnung der Molekulartheorie der Wärme geführt, andererseits Boltzmann seine Ansicht immer schärfer herausarbeiten lassen. Endlich wurden die Schwierigkeiten in zwei Einwänden formuliert:

I. Loschmidtscher Umkehrinwand²⁾: Nehmen wir an, ein System mache momentan eine irreversible Zustandsänderung durch, bei der natürlich die Entropie zunimmt; nun denke man sich die Geschwindigkeitsrichtungen aller Moleküle umgekehrt. Die neue Bewegung ist mechanisch möglich; da aber dann der ganze ursprüngliche Vorgang nach rückwärts abläuft, nimmt dabei die Entropie von selbst ab, im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz.

II. Poincaré-Zermeloscher³⁾ Wiederkehrinwand: Wenn die Koordinaten und Impulse des Systems nie unendlich werden, der dem System im Γ -Raum zur Verfügung stehende Phasenrauminhalt also endlich ist, muß nach Poincaré das System (fast) jedem einmal passierten Punkt nach gewissen „Quasiperioden“ wieder unendlich nahe kommen. Wenn folglich das System von einem Zustand kleiner Entropie ausgegangen ist, muß es, so schließt Zermelo, denselben nach einiger Zeit von selbst wieder annehmen, im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz.

Was sagt darauf die Theorie? Nach den Boltzmanns Überlegungen klarstellenden und präzisierenden Ausführungen von Ehrenfest⁴⁾ und Smoluchowski⁵⁾ sind die positiven Behauptungen der beiden Einwände als richtig anzuerkennen, die Behauptung des Widerspruchs mit dem zweiten Hauptsatz aber zu modifizieren.

Hierbei ist der Charakter der Formel (378) maßgebend, der zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, der vom durchschnittlichen Verhalten um die Energie $\mathcal{A}U$ abweicht, ungeheuer schnell mit steigendem $\mathcal{A}U$ abnimmt. Wir haben demnach zwei Gebiete von Schwankungen zu unterscheiden: Erstens diejenigen, in denen sich die Energie nur um die Größenordnung kT von ihrem mittleren Wert unterscheidet. Sie sind von merklich der gleichen Häufigkeit untereinander und sind bei der Berechnung des Phasenvolumens des mittleren Zustandes (der Entropie) schon mitgezählt; würde man auch sie ausschließen und als Zustand größter Entropie nur streng die wahrscheinlichste Verteilung rechnen, ohne irgendwelche Abweichungen zu gestatten, so würde man überhaupt nur einen verschwindenden Bruchteil der Zustände bekommen, die das System von selbst durchläuft; man muß der Verteilung einen gewissen Spielraum lassen, der allerdings relativ desto enger

¹⁾ Diese hat ihren Grund darin, daß in den rein mechanischen Gleichungen die Zeit nur im Quadrat vorkommt (sei es im zweiten Differentialquotienten bei der Beschleunigung, sei es im Geschwindigkeitsquadrat).

²⁾ J. Loschmidt, Wien. Ber. **73**, 139, 1876; **75**, 67, 1877.

³⁾ E. Zermelo, Wied. Ann. **57**, 485, 1896; H. Poincaré, Acta math. **13**, 67, 1890.

⁴⁾ P. u. T. Ehrenfest, Enz. d. math. Wiss. IV, S. 32.

⁵⁾ M. v. Smoluchowski: in „Vorträge über die kin. Theorie der Mat.“, Leipzig 1914, S. 89; Phys. Zeitschr. **17**, 557, 1916.

gezogen werden kann, je größer die Molekelzahl ist (die Gesamtenergie darf um einige kT schwanken). Andererseits haben wir gar kein Mittel, diese Entropieschwankungen technisch auszunutzen, denn auch unsere Apparate schwanken ebenso (vgl. später). Daß aber bei diesen Schwankungen die Molekulartheorie der Wirklichkeit entspricht, hat dieses Kapitel gelehrt.

Gehen wir andererseits zum Gebiet größerer Energie- und Entropiedifferenzen über, so bemerken wir ein sehr starkes Abnehmen der Wahrscheinlichkeit. Zeichnen wir uns etwa den Verlauf der Energiedifferenzen als Funktion der Zeit auf, und betrachten wir zwei Streifen, der eine begrenzt von den Energiedifferenzen gegen den Normalwert U_1 und $U_1 + \Delta U$, der zweite benachbarte von den Werten $U_1 + \Delta U$ und $U_1 + 2\Delta U$, so hält sich das System im letzteren (wenn $\Delta U > kT$) viel kürzer auf als im ersteren; das heißt aber, daß die Kurve, die den Verlauf darstellt, wenn sie das Gebiet des ersten Streifens einmal betreten hat, meist umkehrt, bevor sie noch in den zweiten höher liegenden kommt.

Damit ist die Antwort auf die Behauptung innerer Widersprüche und auf einen Teil des Loschmidtschen Umkehrinwandes gegeben: Wenn ich im Verlauf der Kurve in einem Moment zunehmender Entropie die Bewegungsrichtungen umkehre, dann wird zwar zuerst die Entropie abnehmen, aber fast immer nur un beobachtbar kurze Zeit, um dann sofort nach Überschreitung des Umkehrpunktes wieder zuzunehmen ¹⁾.

Allerdings gibt es einzelne Stellen, an denen die Entropie merklich abnimmt, die Stellen, die zu sehr stark von den normalen abweichenden Zustandsverteilungen führen. Dieselben sind aber im ungestörten Ablauf ein verschwindender Bruchteil; wenn man für gewöhnlich eine zunehmende Entropie hat, dann ist der Ausgangszustand nicht von selbst entstanden, sondern man hat sich sozusagen künstlich auf eine abnorm hohe Stelle der Abweichungskurve gesetzt, von der es selbstverständlich (fast) immer nur Wege nach abwärts gibt, weil man nach dem vorigen (fast) immer in der Nähe eines Maximums ist.

Die von selbst auftretenden merklichen Abweichungen müssen wir zwar erwarten, da sie bei kleiner Abweichung genau nach den Formeln beobachtet wurden, aber so ungeheuer selten, daß wir sie bei der praktischen Formulierung des zweiten Hauptsatzes nicht einzubeziehen haben.

Smoluchowski hat das noch näher ausgeführt, indem er an dem ganz durchsichtigen Beispiel der Zahlen kolloidaler Teilchen eine „mittlere Wiederkehrzeit“ bestimmter Teilchenzahlen berechnete und zeigte, wie sehr sie bei großen Teilchenzahlen in die Höhe geht; so ist die Zeit, innerhalb deren man erwarten kann, daß sich in 1 cm³ einer Mischung gleicher Teile O₂ und N₂ zwischen den zwei Hälften des Gefäßes eine Entmischung von 1 Proz. von selbst herstellt, $\sim 10^{14}$ sec; bei einem Volumen von $2 \cdot 10^{-5}$ cm³ Seite ist die Zeit 10^{-9} sec! Er zeigte auch, daß, wenn N eine Zahl über der normalen Teilchenzahl ist, die Wahrscheinlichkeit (im ganzen Verlauf der Kurve betrachtet) dieselbe ist,

¹⁾ Siehe hieran auch die Darstellung bei Cl. Schaefer, Einführung in die theor. Physik II, 1. Berlin 1921.

daß die Kurve von N nach $N + N'$ geht, wie daß sie von $N + N'$ nach N herabsteigt (sie muß ja ebensooft hinab- wie hinaufgehen), daß aber die Wahrscheinlichkeit, von N nach $N + N'$ zu kommen, viel kleiner ist als die, von N nach $N - N'$ zu kommen (auch dieses noch größer als die Normalzahl \tilde{N} vorausgesetzt).

Man kann sich die im vorstehenden geschilderten Verhältnisse an unserer Fig. 43, die das Entstehen der scheinbar irreversiblen Diffusion durch lauter reversible Einzelvorgänge erläutert, nochmals klarmachen. Man erkennt, wie ungeheuer selten es ist, daß aus der Endverteilung ($3 \Delta t$) die ursprüngliche Anhäufung wieder entsteht, weil dazu nur ganz wenige Bahnkombinationen unter den vielen vorhandenen eintreffen dürfen.

Wenn man die relative Häufigkeit des Diffusionsprozesses in der „irreversiblen“ Richtung ($0 \rightarrow 3 \Delta t$ nach der Figur) im Laufe des Verhaltens des Systems während sehr langer Zeit betrachtet, dann kommt der Ablauf mit Entropiezunahme (in der Richtung $0 \rightarrow 3 \Delta t$ der Figur) ebensoselten vor wie der entgegengesetzte, weil die Anhäufung aller Moleküle im Ausgangspunkt so selten vorkommt. Nur wenn man die Häufigkeit, mit der die Entropiezunahme erfolgt, wenn im System einmal alle Moleküle versammelt sind, mit der Häufigkeit vergleicht, daß Entropieabnahme erfolgt, wenn die Moleküle irgendwie verteilt sind (was einen unvergleichlich wahrscheinlicheren Zustand vorstellt), findet man die erste Zahl verschwindend klein.

Man kann die Sachlage auch nochmals anders mit den Worten formulieren: Bei Betrachtung des ungestörten Ablaufs findet deshalb ebensooft Entropiezunahme wie Entropieabnahme statt, weil zur Berechnung der Häufigkeit der letzteren die überwiegende Häufigkeit der Zustände mit großer Entropie zu multiplizieren ist mit der sehr kleinen Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand großer Entropie in einen solchen kleiner übergeht; die gleich große Häufigkeit der Entropiezunahme erhält man dagegen durch Multiplikation der sehr kleinen Häufigkeit von Zuständen kleiner Entropie mit der sehr großen Wahrscheinlichkeit, daß ein solcher in einen Zustand großer Entropie übergeht.

Fragt man nun, ob es möglich ist, den zweiten Hauptsatz zu umgehen, d. h. die besprochenen Schwankungen zu wirklicher Arbeitsleistung auszunutzen, so ist dies für die „kleinen Schwankungen“ zu verneinen. Man könnte nämlich an automatische Vorrichtungen denken, die etwa ein kolloidales Teilchen, wenn es aufsteigt, auffangen und nicht zurückfallen lassen, oder an Ventile, die besonders schnelle Moleküle allein durchlassen. Aber diese Vorrichtungen werden selbst Schwankungen vom gleichen mittleren Energiebetrag ausführen, und zwar nicht im Takt mit denen, die sie ausnützen sollen und werden daher im entscheidenden Moment nicht wirken, was einfach auf den im vorigen Paragraphen erwähnten Satz hinauskommt, daß man Schwankungen nicht dadurch verstärken kann, daß man zwei Systeme koppelt. Auch menschliche Mitwirkung nutzt nichts, denn entweder erfordert die zu betätigende Vorrichtung (z. B. einer Trennungswand) Arbeiten, die groß gegen kT sind, dann ist kein Gewinn zu verzeichnen, oder die Arbeiten sind $\sim kT$, dann wird die

Vorrichtung durch die Molekularbewegung des Fingers gegen unseren Willen betätigt. Was die großen Schwankungen betrifft, so scheint mir bezüglich der automatischen Vorrichtungen das gleiche zu gelten. Bezüglich menschlicher Mitwirkung dagegen scheint mir prinzipiell eine Ausnutzung möglich, wenn man die Größe und den Augenblick der Abweichung vorausberechnen würde (aus den Zuständen jedes einzelnen Moleküls) und diesen Augenblick abpassen könnte. Wegen der letzteren Unmöglichkeit und der Zeiträume ist aber natürlich auch das ohne Bedeutung, und der zweite Hauptsatz bleibt in seiner Planckschen Fassung: „Es kann kein Perpetuum mobile zweiter Art geben“ deshalb richtig, weil die kleinen Entropieschwankungen prinzipiell nicht ausgenutzt werden können, und die großen Entropieabweichungen praktisch nur künstlich erzeugt werden können.

Achtes Kapitel.

Quantentheorie.

§ 1. Die Unstimmigkeiten der klassischen Theorie. Wir haben gesehen, daß wir auf Grund unserer Überlegungen die spezifischen Wärmen vieler Körper berechnen können, wir sind beim Vergleich mit der Erfahrung in vielen Punkten auf überraschende Übereinstimmung, in anderen aber auf prinzipielle Abweichungen gestoßen. Wir wollen nochmals das Wesentliche zusammenstellen.

1. Für ideale einatomige Gase ist nach Theorie und Erfahrung $C_v = \frac{3}{2}R$.
2. Für feste Körper fordert die Theorie je $\frac{3}{2}R$ als Anteil der kinetischen und potentiellen Energie, also in Summe $3R = 5,955$ entsprechend dem Dulong-Petitschen Gesetz. Für höhere Temperaturen darf dieser Wert sich ändern entsprechend den Abweichungen vom Hookeschen Gesetz bei stärkeren Dehnungen (Auftreten höherer als quadratischer Glieder in der potentiellen Energie bei großen Schwingungswerten), das ergibt auch die Erfahrung¹⁾. Dagegen sind kleinere Werte als $\frac{3}{2}R$ bei tiefen Temperaturen nicht möglich, denn jedem kinetischen Freiheitsgrad, der überhaupt vorhanden ist, muß (aufs Mol gerechnet) eine spezifische Wärme $\frac{1}{2}R$ zukommen; wenn eine fixe Ruhelage der Atome beim absoluten Nullpunkt möglich sein soll, muß die potentielle Energie als niederste von der Elongation abhängige Potenz mindestens die zweite haben, also muß die der potentiellen Energie zukommende spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen konstant und kann nicht negativ sein, bei hohen Temperaturen kann sie (in Übereinstimmung mit der Erfahrung) sich ändern. Tatsächlich ist bei vielen Körpern bei Zimmertemperatur das Dulong-Petitsche Gesetz $C_v = 6$ erfüllt, aber einige (besonders harte, aus leichten Atomen aufgebaute) Körper bilden Ausnahmen ($C_v = 1,8$ bei Diamant, 3,5 bei Bor); bei sinkender Temperatur nimmt die spezifische Wärme aller Körper ab, desto später, je weicher und von je höherem Atomgewicht der Körper ist, je kleiner also sein ν ist²⁾, und in der Nähe des absoluten Nullpunktes wird die spezifische Wärme aller kristallisierten Körper verschwindend klein. Der Versuch einer Erklärung durch Verschwinden von

¹⁾ Siehe erste Bandhälfte, Kap. VII, § 29.

²⁾ $\nu \sim \sqrt{\frac{\text{Kraft}}{\text{Masse}}}$.

Freiheitsgraden (Bildung starrer Komplexe aus immer mehr Atomen) scheidet daran, daß sich die Größenordnung der Zusammendrückbarkeit bei fallender Temperatur nicht ändert.

3. Zweiatomige Gase. Deren Moleküle sollten, entstanden aus je 2 Atomen von je 3 Freiheitsgraden, ebenfalls 6 Freiheitsgrade (3 Translation, 2 Drehung, 1 Schwingung) haben, also als kinetischen Anteil $C_v = 6/2 R$ und dazu noch als potentiellen der Schwingung $1/2 R$. In Wirklichkeit haben sie bei normaler Temperatur nur $5/2 R$, als ob die Schwingung fehlte; sie verhalten sich also ähnlich wie kristallisierte Körper bei tiefer Temperatur, wo die Schwingungen nicht den berechneten Energieinhalt haben. Bei Temperatursteigerung nimmt die spezifische Wärme gegen den Wert $7/2 R$ hin zu, und zwar desto früher, je lockerer die Bindung ist (z. B. bei J_2), während bei sehr fest gebundenen Molekülen N_2 davon wenig zu spüren ist. Also auch hier ist das Verhalten der Schwingung ähnlich wie bei festen Stoffen. Die klassische Theorie konnte mit Boltzmann den Wert $5/2 R$ dadurch erklären, daß sie die Atome als starr verbunden annahm; sie kann aber nicht den allmählichen Übergang erklären, denn für sie gibt es bei einer Schwingung nur die Extreme vollständiger Starrheit ($C_v = 0$) oder $C_v = R$ bei beliebiger Härte der Bindung. Auch der Ausweg, anzunehmen, daß bei großer aber nicht vollständiger Starrheit die Gleichgewichtseinstellung sehr lange Zeit braucht, wird dadurch verschlossen, daß sich nie ein Zeiteinfluß (bei Zeiten von normaler Dauer; bei sehr kleinen könnte ein solcher vorhanden sein, hier handelt es sich aber um sehr große) bei Messung spezifischer Wärmen hat feststellen lassen.

Aber damit nicht genug. Eucken ¹⁾ hat auch gefunden, daß bei Wasserstoff sogar die Anteile der Rotation bei sinkender Temperatur schwinden, und bei $-193^\circ C$ sich dieses Gas wie ein einatomiges verhält. Auch taucht hier gleich die Frage auf, warum sich denn überhaupt die freien Atome (z. B. Quecksilberdampf) in dieser Beziehung als Punkte auffassen lassen und nicht wie große Kugeln ²⁾ auch noch spezifische Wärme der Rotation zeigen (die sich bei zweiatomigen „Hantelmolekülen“ dann als Rotation um die Verbindungslinie der beiden Atome, als weiterer Rotationsfreiheitsgrad, äußern würde). Dazu kommt noch, daß die Spektralanalyse im Atom selbst zahlreiche Bewegungsmöglichkeiten zeigt, die sich (bei normaler Temperatur) in der spezifischen Wärme in keiner Weise äußern. Die Schwierigkeiten haben sogar Lord Kelvin ³⁾ veranlaßt, an den Grundlagen der Theorie zu zweifeln.

4. Noch augenfälliger ist eine Schwierigkeit, die — oberflächlich gesprochen — darin besteht, daß jedes elektrisch geladene schwingende Gebilde eine zu seiner Schwingungsenergie proportionale Lichtstrahlung seiner Schwingungs-

¹⁾ A. Eucken, Berl. Ber. 1912, S. 141; K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. 40, 473, 1913.

²⁾ Z. B. großen Molekülen oder kolloidalen Teilchen, bei denen die Energie der Rotation sich bestimmen läßt.

³⁾ Lord Kelvin, Vorlesungen über Molekulardynamik, deutsch von B. Weinstein, Leipzig 1909, S. 419 f. „Wolken über der kinetischen Theorie“.

frequenz aussenden müßte. Führt man die Rechnung unter der Annahme durch, daß die Schwingungsenergie kT ist, so ergibt sich für alle Frequenzen (Farben) eine Helligkeit proportional T , und zwar von solchem absoluten Wert, daß bei normaler Temperatur alle Körper hell leuchten müßten. Tatsächlich haben die langsamen Schwingungen (langwelligen Wärmestrahlen) die richtige Intensität, kurzwelligere (z. B. Licht-)Strahlen gewinnen sie aber erst bei viel höherer Temperatur, und zwar desto höherer, je größer ν ist, wieder ganz entsprechend dem Verhalten der anderen erwähnten Abweichungen. Alle Versuche, die früher besonders von Jeans¹⁾ gemacht wurden, dies auf mangelndes Gleichgewicht zurückzuführen, mußten aufgegeben werden.

Zusammenfassend sehen wir, daß überall dort die spezifische Wärme unter dem klassisch berechneten Wert bleibt, wo hohe Schwingungsfrequenzen oder (bei kleinen Energiewerten) hohe Umdrehungszahlen auftreten²⁾, und daß sich bei steigender Temperatur alles dem klassischen Wert nähert.

Nun ist zweifellos an dem Energieansatz nichts falsch; bei der Rotation ist nur die kinetische Energie vorhanden, bei Fällen, wo z. B. das elastische oder das optische Verhalten mit Sicherheit auf Schwingungen hinweist, daneben noch eine in den Amplituden quadratische potentielle. Es kann daher nur der in Kap. II, § 8 gemachte Gleichhäufigkeitsansatz versagen, der sich ja andererseits in anderen Fällen (Translationsbewegung oder hohe Temperatur) gut bewährt. Wir wollen jetzt untersuchen, was an seine Stelle zu treten hat. Die „Quantentheorie“, die hier einsetzt, könnten wir nun axiomatisch in der Form einführen, wie sie sich inzwischen bei der Erforschung anderer Gebiete, insbesondere der Theorie der Spektren, ausgebildet hat³⁾. Wir ziehen es aber vor, uns näher an die historische Entwicklung anzuschließen und wählen eine Darstellung, die im Kern, wenn auch nicht in der Form, dem Weg entspricht, auf dem M. Planck die Quantentheorie⁴⁾ gefunden hat.

§ 2. Die Energie eines Oszillators. a) Empirischer Wert der mittleren Energie und Folgerungen daraus. Wir fassen die experimentellen Ergebnisse über die Energie eines schwingungsfähigen (quasi-elastisch gebundenen) Gebildes von der Schwingungszahl ν pro Sekunde (Oszillators) in die Formel zusammen:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \dots \dots \dots (381)$$

Diese Formel läßt sich am genauesten aus der Helligkeit der Strahlung als Funktion von Frequenz und Temperatur und dem früher erwähnten Zu-

¹⁾ Zum Beispiel J. H. Jeans, Phys. Zeitschr. 9, 853, 1908.

²⁾ Wie bei den Atomen, wo nach der Formel $\varepsilon = \frac{[J]}{2} \nu^2$ (s. S. 37) infolge des kleinen Trägheitsmomentes $[J]$ zu nicht sehr großen ε sehr große ν gehören.

³⁾ Siehe Müller-Pouillet, Lehrb. der Physik, 11. Aufl., Braunschweig 1925, Bd. II. F. Reiche, Die Quantentheorie, Berlin 1921; insbesondere A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924.

⁴⁾ M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. 2, 202, 237, 1900.

sammenhang dieser Größe mit der Energie des Strahlers gewinnen, sie ist aber auch bei allen Messungen von spezifischen Wärmen bestätigt worden, nur ist es hier infolge des Auftretens verschiedener Frequenzen (Kap. IV, § 10) nötig, den Anteil der verschiedenen Freiheitsgrade an der Gesamtenergie zu bestimmen. In (381) bedeutet h , „das Plancksche Wirkungsquantum“, eine Konstante

$$h = (6,545 + 0,009)10^{-27} \text{ erg sec.}$$

Ihre Dimensionen sind Arbeit \times Zeit oder Masse \times (Geschwindigkeit)² \times Zeit oder Masse \times Geschwindigkeit \times Länge oder die Dimensionen einer Fläche in unserer Phasenebene mit den Koordinaten Bewegungsgröße ($m\dot{x}$) und Länge. Dementsprechend ist $h\nu$, da ν eine reziproke Zeit ist, eine Energie, wie es auch sein muß, denn im Exponenten muß eine dimensionslose Größe stehen und kT ist eine Energie. Für Frequenzen, wie sie etwa als Grenzfrequenz in den elastischen Eigenschwingungen eines Kochsalzkristalls vorkommen ($\nu \sim 6 \cdot 10^{12}$), ist $h\nu \sim 4 \cdot 10^{-14}$ erg, $\frac{h\nu}{k}$, wofür man auch $\beta\nu$ schreibt, also ~ 300 ; für grünes Licht von der Wellenlänge 5000 Å.-E. ist

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{5000 \cdot 10^{-8}} = 6 \cdot 10^{14}, \quad h\nu \sim 4 \cdot 10^{-12}, \quad \beta\nu \sim 30\,000.$$

Die Formel (381) erklärt tatsächlich die im vorigen Paragraphen besprochenen Tatsachen, denn für tiefe Temperaturen ist $h\nu > kT$, also der Exponent $\frac{h\nu}{kT}$ groß gegen 1, damit auch die Potenz groß gegen 1, man kann dies im Nenner daneben vernachlässigen und erhält

$$\varepsilon = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \dots \dots \dots (381')$$

eine Funktion, die für kleine T asymptotisch nach Null geht.

Für große T hingegen wird der Exponent klein, und die e -Potenz ist nur wenig größer als 1, so daß der Nenner des Bruches in (381) klein, dieser selbst also groß ist. Zur Auswertung entwickelt man in eine Reihe

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \dots$$

$$\varepsilon = \left. \begin{aligned} & \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \dots} - 1 = \frac{h\nu}{kT + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \dots} \\ & = \frac{h\nu}{kT \left(1 + \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \dots\right)} = \frac{kT}{1 + \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} \dots} \end{aligned} \right\} (381'')$$

und erhält so, wenn man die höheren Potenzen vernachlässigt, den von der klassischen Theorie geforderten Wert kT .

Wenn wir nun fragen, welchen Häufigkeitsansatz wir zu machen haben, um zu (381) zu kommen, so berechnen wir mit Ehrenfest¹⁾, der zuerst die

¹⁾ P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **36**, 103, 1911; K. F. Herzfeld, Wien. Ber. **121**, 1449, 1912.

Eindeutigkeit dieses Weges bewiesen hat, die freie Energie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung zu

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{f}{T} &= - \int_0^T \frac{\epsilon}{T^2} dT = - \int_0^T \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \frac{dT}{T^2} \\
 &= + \int_0^T \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d \frac{h\nu}{T} = k \int_0^T \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} d \frac{h\nu}{kT} \\
 &= k \int_0^T \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} d \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) = k \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (382)$$

wobei wir noch eine für unsere jetzige Absicht bedeutungslose Konstante addieren könnten. Daraus folgt dann

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \dots \dots \dots (382')$$

statt des klassischen Wertes

$$\frac{\sqrt{2\pi m kT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{[h]} = \frac{kT}{[h]\nu}$$

wobei wir vorderhand noch nichts von einem Zusammenhang der beiden mit h und $[h]$ bezeichneten Größen wissen. Für hohe Temperaturen wird auch (382') $\frac{kT}{h\nu}$, wie man wieder durch Entwicklung zeigt.

Nun haben wir Kap. II, § 12 gesehen, daß ein Gebilde, in dessen Phasebene verschiedene Teile $\mathcal{A}\Omega_r$ mit der Energie ϵ_r als gleich häufig für unendlich hohe Temperatur zu gelten haben, die freie Energie

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sum \frac{\mathcal{A}\Omega_r}{[h]} e^{-\frac{\epsilon_r}{kT}} \dots \dots \dots (383)$$

besitzt. Die einzige Art¹⁾, wie sich der Ausdruck (382') auf diese Form bringen läßt, besteht darin, daß man ihn in eine Potenzreihe nach $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ entwickelt; es ist

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = 1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} \dots \dots (383')$$

ebenso wie $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 \dots$ ist.

¹⁾ Man nennt Reihen von der Form (383) Riemannsche ζ -Funktionen; die betreffenden Entwicklungen sind eindeutig. Siehe auch A. Smekal, *Enz. d. math. Wiss.* V, 26.

Das bedeutet also: Wir dürfen die Phasenebene nicht in beliebige geformte und beliebige große Gebiete teilen, denn dann könnten wir ja diese Gebiete so klein wählen, daß die Summe in ein Integral übergeht und wir den klassischen Wert bekommen. Die Wahl der möglichen Einzelgebiete ist im Gegenteil genau vorgeschrieben. Es sind nur diejenigen Bewegungen des Oszillators möglich, die als Energie die Energiequanten

$$\varepsilon_0 = 0, \quad \varepsilon_1 = h \nu, \quad \varepsilon_2 = 2 h \nu, \quad \varepsilon_3 = 3 h \nu, \dots$$

haben. Diese Bewegungen haben aber untereinander die gleiche a priori-Häufigkeit, was wir daran erkennen, daß die zu ihnen gehörenden e -Potenzen alle den gleichen Faktor 1 haben.

Die weitere Untersuchung geht in zwei Richtungen: 1. Wie sehen diese allein erlaubten Bewegungen aus? 2. Wieso kommt es zustande, daß durch das Alleinvorhandensein der getrennten Energiewerte $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$ statt einer kontinuierlichen Verteilung die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen so stark herabgesetzt wird?

b) Die Quantenbahnen in der Phasenebene. Der Oszillator hat kinetische Energie vom Betrage $\frac{m}{2} \dot{\xi}^2 = \frac{1}{2m} (m \dot{\xi})^2$ und potentielle vom Betrage $\frac{m}{2} 4 \pi^2 \nu^2 x^2$. Wenn er sich ungestört, also mit konstanter Energie bewegt, so gilt der Energiesatz

$$const = \varepsilon = \frac{1}{2m} (m \dot{\xi})^2 + \frac{m}{2} 4 \pi^2 \nu^2 x^2 \dots \dots \dots (384)$$

In der Phasenebene mit $m \dot{\xi}$ als Ordinate und x als Abszisse beschreibt also der Bildpunkt des Systems eine Ellipse, wenn der Oszillator gerade eine volle Schwingung macht (x einmal hin und her geht). Die eine Achse

der Ellipse hat die Größe $\sqrt{2m\varepsilon}$, die andere die Größe $\frac{\sqrt{2\varepsilon}}{2\pi\nu} \frac{m}{m}$, wie man sofort erkennt, wenn man die obige Energiegleichung in die gewöhnliche Form der Ellipsengleichung umschreibt. Die Fläche, die innerhalb der Ellipse von der Energie ε liegt, ist π mal dem Produkt beider Achsen, also

$$\pi \sqrt{2m\varepsilon} \frac{\sqrt{2\varepsilon}}{2\pi\nu} = \frac{\varepsilon}{\nu} \dots \dots \dots (385)$$

In der klassischen Theorie wären alle Energiewerte möglich, die Phasenebene wäre dicht erfüllt von solchen Ellipsen, Bahnkurven, deren Energie vom Koordinatenanfangspunkt nach außen kontinuierlich zunimmt. Die relative Häufigkeit der Bahnen, deren Energie zwischen ε und $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ liegt, ist, abgesehen von der e -Potenz, proportional der Fläche, welche die zugehörigen Bahnen bedecken, also da diese Fläche nach (385) $\frac{\Delta\varepsilon}{\nu}$ ist, proportional

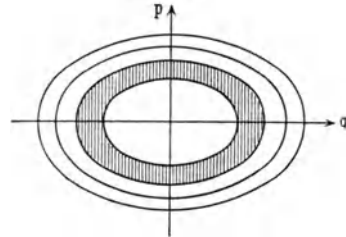
$$\frac{\Delta\varepsilon}{\nu} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \dots \dots \dots (385')$$

Nach der Quantentheorie hingegen verläuft zwar die ungestörte Bewegung genau so wie eben beschrieben, die Bahnkurven sind genau solche Ellipsen, aber es sind nicht mehr alle Ellipsen erlaubt, die Phasenebene ist nicht mehr dicht mit Bahnkurven bedeckt, sondern es liegen in ihr nur die Ellipsen mit

der Energie $\varepsilon_n = n h \nu$, d. h. mit den Achsen $\sqrt{2 n h \nu m}$, $\frac{\sqrt{2 n h \nu}}{2 \pi \nu}$, getrennt durch leerbleibende elliptische Ringe. Da die Fläche, die innerhalb der n -ten Bahn mit der Energie $\varepsilon_n = n h \nu$ liegt, nach (385) gleich $\frac{n h \nu}{\nu} = n h$ ist,

so liegt zwischen der n -ten und der $n + 1$ -Bahn die Fläche $(n + 1) h - n h = h$ und wir finden: Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden „erlaubten“ Quantenbahnen liegt in der Phasenebene die gleiche Fläche h (Fig. 47). Wir können dies in Zusammenhang bringen mit der früher erwähnten Tatsache, daß die einzelnen Quantenbahnen die gleiche a priori-Häufigkeit haben; denn nach der klassischen Theorie haben gerade gleich große Flächen der Phasenebene gleiche a priori-Häufigkeit, während ganz bestimmte Bahnen, wie es unsere Quantenbahnen sind, klassisch nur verschwindend selten sein sollten, weil sie eben bloß lineare Gebilde ohne Flächeninhalt sind. Wir können also sagen: Für die statistischen a priori-

Fig. 47.



Häufigkeiten wird die ganze, in Wirklichkeit leerbleibende Fläche zwischen zwei Quantenbahnen der einen von ihnen zugerechnet; welcher von beiden Grenzen, der äußeren oder inneren, kann man bei Betrachtung der innersten Bahn, d. h. hier derjenigen mit $\varepsilon_0 = 0$, die natürlich ein Punkt ist, entscheiden; diese hat keine Fläche in sich, sondern liegt in der Mitte des ersten Ringes. Tritt die Bahn $\varepsilon_0 = 0$, d. h. die Ruhelage des Systems auf, was hier der Fall ist, so kann man ihr daher nur den ersten Ring zuordnen und daraus folgt dann, wenn man weiter nach außen geht, daß jeder Ring zu der Bahn gehört, die ihn innen begrenzt.

Mit der Erkenntnis, daß nur Flächeneinheiten von der Größe h auftreten, haben wir ein natürliches Maß für die Einheit der Phasenebene gefunden und werden fortan die bisher willkürliche Einheit, die wir schon früher mit $[h]$ bezeichnet haben, dem Planckschen Wirkungsquantum gleichsetzen.

Wir heben zum Schluß noch hervor, daß in der klassischen Theorie nicht nur die Größe der Gebiete beliebig war, in die wir die Phasenebene zerlegen konnten, sondern auch ihre Form; wir konnten ohne weiteres z. B. Quadrate wählen, wodurch die einzelnen Bahnkurven der Bildpunkte in der Phasenebene zerschnitten werden, so daß in jedem Gebiet (unendlich) viele Bahnkurvenstücke, aber keine Bahn ganz liegt. In der Quantentheorie hingegen sind die Gebiete nach Größe und Form fest vorgeschrieben, so daß zu jedem Gebiet nur eine Bahnkurve, diese aber ganz gehört.

c) Anschauliche Darstellung des Einflusses auf die Energie. Wir gehen nun an die Beantwortung der zweiten Frage, wie es kommt, daß die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen dadurch so viel kleiner wird, daß an die Stelle der kontinuierlich verteilten¹⁾ Bahnkurven eine Schar getrennter²⁾ tritt. Wir benutzen einen Vergleich und denken uns eine große Stadt, von der eine Bahnstrecke ausgeht, die zu Ausflügen viel benutzt wird. An der Strecke liegen sehr zahlreiche Stationen (kontinuierlich verteilte Bahnkurven). Die Einwohner (Oszillatoren) dehnen nun ihre Ausflüge je nach der Höhe ihres Einkommens verschieden weit (zu Bahnkurven verschiedener hoher Energie) aus. Die mittlere Entfernung dieser Ausflüge (mittlere Energie) wird proportional dem Durchschnitt aller Einkommen (der Temperatur) sein. Nun schafft plötzlich die Eisenbahnverwaltung alle kleinen Stationen ab und läßt nur z. B. jede fünfte bestehen (getrennte Bahnkurven der Quantentheorie). Die Folgen, die das für die Ausflüge hat, werden sehr verschieden sein, je nachdem die durchschnittliche Einkommenshöhe groß ist, oder klein ist. Ist die durchschnittliche Einkommenshöhe groß, sagen wir so hoch, daß vor der Stationseinsparung die Ausflüge im Mittel bis zur 32. Station gingen, so werden jetzt alle die Leute, die bisher Ausflüge bis zur 30., 31., 32., 33., 34. Station machten, nur mehr solche bis zur (früher) 30. machen, da die Zwischenstationen weggefallen sind und sie die Fahrt bis zur nächsten, der 35., nicht mehr zahlen können, alle Leute, die bisher zur 20. bis 24. fuhren, fahren nur mehr bis zur 20. usw. Die mittlere Reiseentfernung nimmt daher im allgemeinen um $2\frac{1}{2}$ Stationsentfernungen ab, aber das ist prozentisch nicht sehr viel und wir können noch immer angenähert die Reiseentfernung proportional den mittleren Einkommen setzen. (Das heißt also, bei hoher Temperatur behält die mittlere Energie nahe ihren klassischen Wert proportional der Temperatur. Über die konstante Abnahme, die den $2\frac{1}{2}$ Stationen entspricht, vgl. später.) Anders bei kleinem mittleren Einkommen. Da ist die Wirkung der Abschaffung der nahen Stationen sehr bedeutend. Denn wenn die Mehrzahl der Leute nur ein Einkommen hat, das ihnen einen Ausflug bis zur 4., 3., 2. oder 1. Station ermöglichte, so ist ihnen jetzt jeder Ausflug überhaupt unmöglich gemacht, und nur die wenigen, die zur 5., 6., 7., 8. oder 9. Station fahren konnten, können jetzt wenigstens bis zur 5. Station fahren. Die Zahl derer, die bis zur 10. und darüber hinaus gelangen können, wollen wir vernachlässigen. So ist jetzt die mittlere Länge der Ausflüge unvergleichlich stark gesunken, die meisten Einwohner machen nur Ausflüge von der Länge Null und drücken dadurch den Durchschnitt so stark herab. Welches Einkommen sie dabei haben, ist gleichgültig, solange es nicht reicht, um bis zur jetzt ersten, früher fünften Station zu kommen. Eine Erhöhung des mittleren Einkommens hat daher nur insofern Bedeutung, als es die Zahl derjenigen erhöht, die bis zur (früher) fünften Station fahren können. Die mittlere Reiseentfernung ist gar nicht mehr proportional dem

¹⁾ Mathematisch gesprochen „überall dicht liegender“ oder „nicht abzählbar unendlich vieler“.

²⁾ Abzählbar unendlich vieler.

mittleren Einkommen. Genau so verhält es sich mit dem Energieinhalt bei sehr tiefen Temperaturen. Dasselbst haben praktisch fast alle Oszillatoren die (Temperatur-)Energie Null (abgesehen natürlich von einer eventuellen hinzukommenden potentiellen Energie) und nur einige wenige die Energie ε_1 , während die Zahl derjenigen mit noch höherer Energie ganz zu vernachlässigen ist. Die gesamte Energie der Wärmebewegung sitzt also in den Oszilla-

toren mit der Energie ε_1 ; ihre Zahl pro Mol ist $N_1 = N_L \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}$, während

die Zahl der ruhenden Oszillatoren $N_0 = N_L \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}$ beträgt. Die Gesamt-

energie ist daher

$$U = N_L \left[0 \cdot \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}} + \varepsilon_1 \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}} \right] = N_L \frac{\varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}} \sim N_L \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}.$$

d) Die Nullpunktenergie. Die Analogie im Verhalten der Energie eines Oszillators mit dem obigen Beispiel geht so weit, daß sogar die Tatsache und das Ausmaß der (konstanten) Energieverminderung auch bei hohen Temperaturen sich wiederfindet. Wenn man nämlich etwas genauer rechnet, so zeigt sich, daß bei hohen Temperaturen die Energie nach der Quantentheorie um den halben Wert des Energiesprunges, also um $\frac{h\nu}{2}$ (entsprechend $\frac{5}{2}$ Stationen) hinter dem klassischen Wert zurückbleibt. Wir hatten nämlich für hohe Temperaturen als Energie gefunden:

$$\varepsilon = \frac{kT}{1 + \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots} \dots \dots \dots (381'')$$

Das läßt sich in die Form umschreiben

$$\varepsilon = kT \left[1 - \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{12} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \right] = kT - \frac{h\nu}{2} + \frac{1}{12} h\nu \frac{h\nu}{kT} \quad (381''')$$

Prozentuell nimmt die Abweichung von kT mit steigender Temperatur ab, absolut bleibt sie aber konstant. Daß kT nicht erreicht wird, ist schon daraus klar, daß die quantentheoretische spezifische Wärme stets unterhalb der klassischen bleibt, und daher der Wert der klassischen Energie nicht erreicht werden kann, da beide Kurven von demselben (Null-)Punkt ausgehen. In Fig. 48 stellt Kurve I die klassische Energie kT , III die nach (381) aus der Quantentheorie folgend dar.

Stellt man die Forderung auf, daß bei hoher Temperatur der klassische Wert nicht nur prozentuell, sondern absolut immer genauer angenommen wird, so muß man die Kurve III um $\frac{h\nu}{2}$ höher legen¹⁾, wie es in Kurve II ge-

¹⁾ M. Planck, Ann. d. Phys. 37, 653, 1912.

zeichnet ist, d. h. man muß annehmen, daß die Kurve nicht vom Nullpunkt ausgeht, sondern daß eine „Nullpunktsenergie“ $\frac{h\nu}{2}$ bei $T = 0$ vorhanden ist und bei allen Temperaturen zu dem Wert von Formel (381) dazukommt.

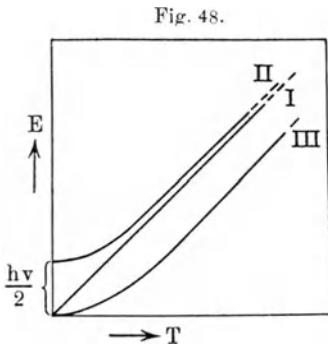


Fig. 48.

Dann ist bei jeder Temperatur der quantentheoretische Energieinhalt II höher als der klassische (in unserem Beispiel würde gleichzeitig mit der Stationsabschaffung eine Gratisbeförderung für die $2^{1/2}$ fache ursprüngliche Stationsentfernung eingeführt), Kurve II nähert sich der Kurve I von oben. Bei Messungen der spezifischen Wärme, bei denen nur T variiert wird, die Nullpunktsenergie also ungeändert bleibt, kann man nichts über deren Anwesenheit erfahren (die spezifische

Wärme ist ja durch die Neigung der Kurve definiert, die bei II und III gleich ist), sondern nur durch Änderung von ν (z. B. Verdampfen).

§ 3. Die spezifische Wärme fester Körper. Den Gedanken, die ursprünglich nur für die Strahlung abgeleitete Plancksche Formel auf die spezifische Wärme fester Körper auszudehnen, hat zuerst Einstein¹⁾ ausgesprochen, nachdem schon Nernst²⁾ das Gleichwerden (aber nicht das Verschwinden) aller C_v für $T = 0$ verlangt hatte. Durch Differentiation von (381) ergibt sich (bei einfacher Addition der Beiträge aller $3 N_L$ -Freiheitsgrade)

$$C_v = 3 R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \dots \dots \dots (386)$$

Für tiefe Temperaturen ist das

$$C_v = 3 R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \dots \dots \dots (386')$$

für hohe

$$C_v = \left. \begin{aligned} & \frac{3 R \left[1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \right]}{\left[1 + \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \right]^2} \right\} \dots \dots \dots (386'') \\ & = 3 R \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

Jedenfalls ergibt sich der Verlauf als Funktion von $\frac{h\nu}{kT}$ allein; bezeichnet man die Größe $\frac{h\nu}{k}$, die die Dimension einer Temperatur hat, mit Θ , so hängt der Verlauf nur von $\frac{T}{\Theta}$ ab, d. h. man müßte alle experimentellen Kurven für die

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 180, 800, 1907.

2) W. Nernst, Gött. Nachr. S. 1, 1906.

spezifischen Wärmen zur Deckung bringen können, indem man für jede den Temperaturmaßstab geeignet wählt, denn für gleiche Werte der „reduzierten Temperatur“ $\frac{T}{\Theta}$ ist auch C_v gleich. Für $\frac{T}{\Theta} = 2$ ist $C_v = 3 R \cdot 0,979$, für $\frac{T}{\Theta} = 1:3 R \cdot 0,921$, für $C_v = \frac{T}{\Theta} = \frac{1}{5}$: $C_v = 3 R \cdot 0,134$, für $\frac{T}{\Theta} = \frac{1}{10}$: $C_v = 3 R \cdot 4,54 \cdot 10^{-3}$. Θ geht dabei von 85 (Ar) bis 1860 (Diamant).

Genauerer Vergleich¹⁾ mit den zahlreichen von Nernst und seinen Schülern durchgeführten Messungen zeigt, daß die Formel zwar bei vielen einfachen Körpern recht gut stimmt, daß aber bei ganz tiefen Temperaturen die wahren Werte stets höher liegen. Hier paßt sich die empirische Formel von Nernst und Lindemann²⁾ den Messungen besser an, nach der gilt

$$U = 3 R \left(\frac{1}{2} \frac{h \nu}{e^{kT} - 1} + \frac{1}{2} \frac{\frac{h \nu}{2}}{e^{\frac{kT}{2}} - 1} \right).$$

In diesem Ausdruck bewirkt der zweite Summand dadurch, daß für ein bestimmtes (kleines) T $\frac{2 k T}{h \nu}$ größer ist als $\frac{k T}{h \nu}$, einen langsameren Abfall. Die Autoren sprachen die Vermutung aus, daß es sich hierbei um halbe Quanten handeln könne.

Die richtige Erklärung liegt aber darin, daß wir einem festen Körper nicht eine einheitliche Schwingungszahl zuschreiben dürfen³⁾. Für hohe Temperaturen spielt das keine Rolle, die Abhängigkeit von der Temperatur bleibt dieselbe.

Wenn wir in der Formel (381''') einfach die Summe über alle Schwingungszahlen bilden, so erhalten wir

$$U = 3 R T - \frac{h}{2} \sum \nu + \frac{1}{12} \sum \frac{h \nu^2}{k} \frac{1}{T} \dots \dots \dots (381''''')$$

also

$$C_v = 3 R - \frac{1}{T^2} \frac{h}{k} \frac{\sum \nu^2}{12},$$

es tritt einfach der Mittelwert von ν^2 auf, und wir können durch geeignete Wahl dieses Mittelwertes den experimentellen Verlauf darstellen und formal ein $\bar{\nu}$ einführen:

$$\bar{\nu} = \sqrt{\frac{\sum \nu^2}{3 N_L}}.$$

Anders bei tiefen Temperaturen, bei denen infolge des Faktors $e^{-\frac{h \nu}{kT}}$ die kleinen ν -Werte stark bevorzugt werden; sie liefern einen unverhältnismäßig hohen Beitrag zur Summe und auf ihre Verteilung kommt es besonders an.

Nahezu gleichzeitig sind, wie wir schon (Kap. IV, § 10) beschrieben haben, zwei Wege zu ihrer Auffindung beschrritten worden. Debye⁴⁾ ersetzt den wirk-

1) E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 20, 420, 450, 474, 497, 523, 1919, wo weitere Literatur und genauere Angaben zu finden sind.
 2) W. Nernst und F. A. Lindemann, Berl. Ber. 1911, S. 494.
 3) A. Einstein, Ann. d. Phys. 35, 679, 1911.
 4) P. Debye, Ann. d. Phys. 39, 789, 1912.

lichen Körper durch ein Kontinuum, bei dem zwischen den Frequenzen ν und $\nu + \Delta\nu$ $4\pi V \nu^2 \Delta\nu \left(\frac{2}{w_l^3} + \frac{1}{w_l^3}\right)$ Eigenschwingungen liegen, und berücksichtigt die molekulare Struktur dadurch, daß er das Spektrum mit der $3N$ -ten Eigenschwingung abbricht. Einer solchen Eigenschwingung von der Frequenz ν ist dann die Energie (381) zuzuschreiben. Für alle Eigenschwingungen von N_L Teilchen ergibt sich dann bei Ersetzung der Summation durch ein Integral

$$U = 4\pi V \left(\frac{2}{w_l^3} + \frac{1}{w_l^3}\right) k \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\frac{h\nu}{k}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \nu^2 d\nu \dots \dots \dots (387)$$

Mit Berücksichtigung von (267) läßt sich das schreiben

$$U = 9RT \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \nu^2 d\nu$$

und mit den Abkürzungen $x = \frac{h\nu}{kT}$, $x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_{\text{Deb}}}{T}$

$$U = 3RT \cdot \frac{3}{x_{\max}^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \dots \dots \dots (387')$$

Auch hier hängt der Faktor, mit dem der klassische Wert zu multiplizieren ist, nur von $\frac{kT}{h\nu_{\max}} = \frac{T}{\Theta_{\text{Deb}}}$ ($\Theta_{\text{Deb}} = \frac{h\nu_{\max}}{k}$) ab. Für große T (kleine x_{\max}) kann man entwickeln und erhält

$$U = 3RT - \frac{9}{8} N_L h\nu_{\max} + \frac{3}{20} R \frac{h^2 \nu_{\max}^2}{k^2 T} \dots \dots \dots (387'')$$

Für kleine Temperaturen hingegen ist, wie schon erwähnt, die ganze Energie praktisch in den niederen Schwingungszahlen konzentriert, die Energie der Eigenschwingungen mit großem ν ist trotz ihrer größeren Anzahl infolge der in (387') auftretenden e -Potenz verschwindend. Infolgedessen ist es gleichgültig, ob wir das Spektrum bei der $3N_L$ -ten Eigenschwingung abbrechen oder ins Unendliche erstrecken, da die schnellen Eigenschwingungen doch nichts beitragen. Mathematisch heißt das, daß wir das Integral statt bis zu dem sehr großen Wert x_{\max} bis ins Unendliche erstrecken. Dann ist es aber eine bloße Zahl, nämlich 6,495; es ergibt sich ¹⁾

$$U = 3RT \cdot 19,485 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \dots \dots \dots (387''')$$

$$C_v = 3R \cdot 77,95 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \dots \dots \dots (387''''')$$

(für $T < \frac{\Theta}{12}$ mit etwa 1 Proz. Genauigkeit).

¹⁾ Unsere Formeln beziehen sich auf N_L Teilchen im ganzen!

Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt bei chemisch einfach gebauten Körpern mit regulärer Symmetrie vorzüglichen Anschluß an die Messungen, besonders bei tiefen Temperaturen, wo, wie schon mehrfach erwähnt, die langen Wellen die Hauptrolle spielen, die über die Molekularabstände glatter hinwegstreichen, während sich bei höheren Temperaturen (mit dem aus dem Wert für kleine T entnommenen Θ) die feineren Bauunterschiede für die dann überwiegenden kurzen Wellen bemerkbar machen. Bei einfachen Salzen haben Hopf und Lechner¹⁾ die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit w von der Orientierung in Rechnung gezogen.

Debye hat auch gezeigt, daß die Nernst-Lindemannsche Formel eine Annäherung an seine eigene darstellt.

Planck und Cl. Schaefer²⁾ haben endlich darauf aufmerksam gemacht, daß für ganz tiefe Temperaturen die Gesetze (387''') versagen; sobald man nämlich zu so extrem tiefen Temperaturen übergeht, daß für die ganz langsamen Schwingungen, die Grund- und die ersten Oberschwingungen, $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ schon klein gegen 1 wird, verhalten sich benachbarte Schwingungen schon merkbar verschieden, und man darf nicht mehr die Verteilung derselben als kontinuierlich ansehen und die Summe durch ein Integral ersetzen. Dann nimmt die spezifische Wärme wieder wie bei der Einsteinschen Formel ab, aber diese ganz langsamen Schwingungen sind gar nicht mehr bloß von der Menge der Atome, sondern auch von der Form des Körpers abhängig, hier verliert die Trennung in Volumen- und Oberflächenenergie und damit der Begriff der Molekularwärme seine Bedeutung, doch macht sich das erst für $T < 10^{-6}$ Grad bemerkbar.

Für komplizierter gebaute Substanzen hat man versucht, die Schwingungen der Moleküle als Ganzes durch Debyesche Ausdrücke, die Schwingungen der einfachen, von verschiedenen Teilchen besetzten Gitter gegeneinander (Schwingungen innerhalb des Moleküls, s. Kap. IV, § 10) durch additive Einsteinfunktionen auszudrücken, und dabei Erfolg erzielt³⁾.

Verfeinerungen, die nicht vollkommen⁴⁾ Übereinstimmung durch Berücksichtigung einer Temperaturabhängigkeit von Θ zu verbessern, sind versucht worden⁵⁾, haben aber mangels genügender Daten für einheitliche Kristalle keinen Erfolg gehabt. Es kommt diese Temperaturabhängigkeit von Θ (also ν_{\max}) auf die in Kap. IV, § 11 behandelten Abweichungen vom Hookeschen Gesetz hinaus.

Es ist nun noch die Frage zu besprechen, wie weit sich Θ oder ν_{\max} aus anderen Größen berechnen lassen.

1) L. Hopf und G. Lechner, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 643, 1914.

2) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., Leipzig 1921, S. 217; Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **7**, 287, 1921.

3) W. Nernst, in: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, Leipzig 1914, S. 79, 81.

4) W. Nernst und F. A. Lindemann, Berl. Ber. 1912, S. 1160; W. Keesom und H. Kamerlingh Onnes, Amst. Proc. **17**, 894, 1915; **18**, 484, 1916.

5) A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 571, 1913.

Wir haben schon in Kap. IV, § 10 gesehen, daß die Schwingungszahl mit den elastischen Konstanten zusammenhängt, und Debye hat die strenge Formel aus der Kontinuumstheorie der Elastizität abgeleitet. In Wirklichkeit aber handelt es sich um kristallinische oder mikrokristallinische Stoffe (wie die Metalle), und hier sind zur Rechnung mehr als die von Debye für isotrope Körper allein eingeführten Größen Kompressibilität und Querkontraktion bei Dehnung nötig, aber meist nicht bekannt (siehe jedoch die Rechnung von Hopf und Lechner). Die hierher gehörigen Rechnungen sind von Försterling¹⁾ verfeinert und in bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung gebracht worden. Auf den Zusammenhang mit Reststrahlfrequenzen ist ebenfalls schon in Kap. IV, § 10 hingewiesen. Endlich kommt noch die Lindemannsche Schmelzpunktsformel (Kap. IV, § 8) in Betracht, sowie die Beziehung von Grüneisen.

Wesentlich tiefer dringt, wie wir schon einmal (Kap. IV § 10) besprochen haben, im Prinzip die Born-Kármánsche Auffassung²⁾ ein, die die Eigenschwingungen des Körpers aus den Kräften zwischen den Teilchen und der Gitterstruktur abzuleiten versucht. Hier sind es die großen mathematischen Schwierigkeiten, die einer weiteren Ausbildung hemmend in den Weg treten. Nur in den einfachsten Fällen konnten sie für nicht zu tiefe Temperaturen (bei sehr tiefen kann man ohne weiteres nach Debye rechnen, da die dann maßgebenden langen Wellen über die Gitterstruktur hinweggehen) überwunden werden, und zwar wurde die Rechnung von Born³⁾ für Diamant und von Thirring⁴⁾ für Alkalihalogenide und Kupfer sowie Flußspat und Pyrit durchgeführt.

Im allgemeinen unterscheiden sich die Resultate von den Debyeschen Ansätzen — abgesehen davon, daß bei nicht kubischen Kristallen für verschiedene Richtungen verschiedene Konstanten in Betracht kommen — darin, daß für die kurzen Wellen Dispersion eintritt, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nimmt mit der Wellenlänge ab; für kubische Kristalle wird man zwar in Annäherung mit einer Debyeschen Funktion rechnen können, dagegen müssen wir bei nichtregulären Körpern für jede der drei Hauptrichtungen eine verschiedene Grenzfrequenz ansetzen.

Für mehratomige Körper sind, wie schon erwähnt, für ein (chemisches) Mol neben dem eben beschriebenen Spektrum, das wir als die Schwingung der N_L Elementarparallelepiped des Gitters⁵⁾ deuten können, noch $a - 1$ (für a Atome im Elementarparallelepiped, was höchstens a Atome im Molekül bedeutet) andere davon verschiedene Spektren vorhanden, die sich als Schwingungen der entsprechenden einfachen Gitter gegeneinander (als Schwingungen der

¹⁾ K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920; Zeitschr. f. Phys. **3**, 9, 1920; **8**, 251, 1922.

²⁾ M. Born und Th. v. Kármán, Phys. Zeitschr. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 65, 1913; M. Born, ebenda **15**, 185, 1914; D. A. Goldhammer, ebenda **14**, 1185, 1913; M. Brillouin, Ann. de phys. (9) **1**, 433, 1914.

³⁾ M. Born, Ann. d. Phys. **44**, 605, 1914.

⁴⁾ H. Thirring, Phys. Zeitschr. **14**, 867, 1913; **15**, 127, 180, 1914.

⁵⁾ Siehe Kap. IV, § 2.

Atome im Molekül) auffassen lassen, und deren jedes bei genügend stark verschiedenen Atommassen aus N_L in der Frequenz gleichen Schwingungen besteht; so wird der vorhin erwähnte Ansatz von Nernst gerechtfertigt, der die spezifische Wärme aus einer Debyefunktion für die Schwingung des ganzen Moleküls und Einsteinfunktionen für die Schwingung der Atome innerhalb desselben darstellt. Doch ist auch das natürlich nur eine Näherung, wie man daran erkennt, daß bei nahe gleichen Atomen, z. B. bei KCl, sich der Kristall von N_L Molekülen nahe so verhalten muß wie ein Kristall von 2 Mol eines einatomigen Elements ($2 N_L$ gleiche Atome).

§ 4. Verallgemeinerung der Quantentheorie auf Rotation bei einem Freiheitsgrad. Wenn wir nun die Überlegungen von einem gewöhnlichen schwingenden Gebilde auf ein rotierendes übertragen wollen, so müssen wir zuerst nach der dort geltenden Form der Quantengesetze, nach den dann erlaubten Bahnen fragen. Hier hat sich herausgestellt¹⁾, daß gerade die Formulierung, die die Verhältnisse in der Phasenebene beschreibt, die allgemein geeignete ist. Wenn wir mit einem eindimensionalen Gebilde zu tun haben, dessen momentane Bewegung sich also durch die Angabe einer Koordinate und einer Geschwindigkeit beschreiben und demnach in einer Phasenebene zeichnerisch darstellen läßt, so sind die erlaubten oder Quantenbahnen so zu wählen, daß in der Phasenebene zwischen je zwei benachbarten die Fläche h liegt. Dabei müssen wir nur die Koordinaten der Phasenebene so aussuchen, daß das möglich ist, d. h. daß sich die Dimension Energie mal Zeit ergibt. Das geschieht, wenn wir die Angabe der Lage willkürlich wählen (z. B. statt des Ausschlags x bei der Schwingung im Fall der Rotation den Drehungswinkel φ), dadurch, daß wir als zweite Koordinate nicht die Geschwindigkeiten, sondern, wie wir es auch bisher schon getan haben, die sogenannten Impulse wählen. Diese erhält man folgendermaßen: Nennen wir die gewählte Koordinate allgemein q und die zugehörige Geschwindigkeit $\frac{dq}{dt} = \dot{q}$. Z. B. sei ein schwerer Punkt gegeben, der sich an einem masselosen Stab von der Länge r um eine feste Achse bewegen kann, wie wenn er am Ende eines Uhrzeigers säße. Die momentane Lage bezeichnen wir durch den Winkel φ von einer bestimmten Ruhelage aus, die zugehörige Winkelgeschwindigkeit, die dem allgemeinen \dot{q} entspricht, ist $\dot{\varphi}$. Nun bildet man die kinetische Energie ε_{kin} , die die Geschwindigkeiten \dot{q} enthält und differenziert partiell nach \dot{q} . Diesen partiellen Differentialquotienten nennt man das zu q gehörige Moment oder den zu q gehörigen Impuls p ,

$$p = \frac{\partial \varepsilon_{\text{kin}}}{\partial \dot{q}},$$

und benutzt ihn in der Phasenebene als zweite Koordinate neben q statt \dot{q} .

In unserem Falle ist

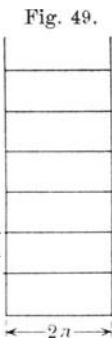
$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{m}{2} r^2 \dot{\varphi}^2, \quad p_{\varphi} = \frac{\partial \varepsilon_{\text{kin}}}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \dot{\varphi}.$$

¹⁾ M. Planck, Ann. d. Phys. 50, 385, 1916.

Hier ist p_φ diejenige Größe, die man das Impulsmoment der Rotation nennt und für die der Flächensatz gilt ¹⁾.

Bei dieser Wahl ergibt sich tatsächlich die Phasenebene von der richtigen Dimension, denn ein rechteckiges Flächenstück ist proportional dem Produkt der beiden Koordinaten, also von der Dimension $[p][q]$, wo die eckigen Klammern Dimensionen bedeuten. Nun folgt aus der Formel für die Dimension von p : $\frac{\text{Energie}}{[\dot{q}]}$, andererseits ist $[q] = \left[\frac{dq}{dt}\right][t] = [\dot{q}] \text{Zeit}$, also die

Dimension des Produktes $p \cdot q$ tatsächlich Energie \times Zeit. In unserem speziellen Fall ist die Dimension des Impulsmomentes (der Winkel ist dimensionslos, φ daher von der Dimension t^{-1}) ml^2t^{-1} , die Koordinate q ist dimensionslos, also die Fläche $ml^2t^{-1} = ml^2t^{-2} \cdot t$, wie es sein muß.



Hätten wir statt des Impulses als zweite Koordinate der Phasenebene etwa die (Linear-)Geschwindigkeit $r\dot{\varphi}$ gewählt, so hätten wir für die Fläche lt^{-1} bekommen. Das war auch der Grund, warum wir seinerzeit schon immer $m\xi$ und nicht ξ selbst als zweite Koordinate in der Phasenebene wählten.

Das Impulsmoment $mr^2\dot{\varphi}$ kann man auch $[J]\dot{\varphi}$ schreiben, wo $[J]$, wie in Kap. III, § 7, das Trägheitsmoment bedeutet, und diese Formel bleibt, wie man sich leicht überzeugt, auch bestehen, wenn man ein „Hantelmolekül“ der dort beschriebenen Form um eine Achse senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Atome rotieren läßt. Wie sieht hier die Bahnkurve in der Phasenebene aus? (Fig. 49.) Es ist keine potentielle Energie vorhanden, infolgedessen bleibt bei ungestörter Bewegung die kinetische Energie für sich allein konstant

und damit auch das Moment (denn es ist $\epsilon_{\text{kin}} = \frac{mv_\varphi^2}{2[J]}$), was man auch als Folge des Flächensatzes auffassen kann. Der Winkel selbst geht von 0 bis 2π . Infolgedessen ist die „Bahnkurve“ in der Phasenebene eine horizontale Gerade mit der Ordinate p_φ , die von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 2\pi$ reicht. (Man kann sie auch länger ziehen und muß dann nur berücksichtigen, daß das Stück von 2π bis 4π ein nochmaliges Durchlaufen derselben Bahn bedeutet, so, als wenn wir beim Oszillator zweimal um die Ellipse herumgehen würden; oder man kann sich auch den Streifen 0 bis 2π zum Zylinder zusammengebogen denken, so daß sich 2π wieder an 0 anschließt.)

Die Fläche, die zwischen einer Bahnkurve und der Abszissenachse liegt, ist ein Rechteck von der Fläche

$$p_\varphi \cdot 2\pi \dots \dots \dots (388)$$

Wenn zwischen der n -ten und der $n + 1$ -ten erlaubten Quantenbahn gerade h liegen soll, so muß gelten

$$\begin{aligned} (p_{\varphi, n+1} - p_{\varphi, n}) 2\pi &= h, \\ \text{oder} \quad p_\varphi &= n \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (389) \end{aligned}$$

¹⁾ Siehe Müller-Pouillet, Band I (Mechanik).

Das ist die bekannte Gleichung für das gequantelte Rotationsmoment, die in der Bohrschen Theorie eine so große Rolle spielt.

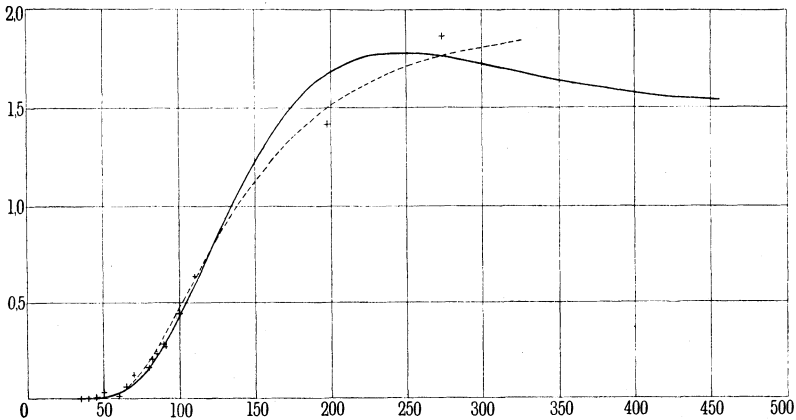
Als mögliche Energiestufen ergeben sich

$$\epsilon_n = \frac{1}{2[J]} p_{\varphi, n}^2 = \frac{1}{2[J]} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 n^2 \dots \dots \dots (390)$$

Dieselben sind also nicht ganze Vielfache eines Energiequantums.

Wenn man die mittlere Energie berechnen will ¹⁾, so muß man beachten, daß ein bestimmter Wert ϵ_n zu zwei Zuständen gehören kann, nämlich zu einer Rotation im Sinne des Uhrzeigers (p negativ) oder zu einer Rotation

Fig. 50.



entgegengesetzt dem Sinne des Uhrzeigers; zu jeder dieser beiden Zustände gehört die gleiche Fläche h , zusammen also $2h$. Nur für die Ruhelage $n = 0$ hat man diese Unterscheidung nicht zu machen, sie kommt also a priori nur halb so häufig vor als die anderen Energiewerte. Man erhält so

$$U = \frac{\epsilon_1 \cdot 2 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + 4 \epsilon_1 \cdot 2 e^{-\frac{4 \epsilon_1}{kT}} \dots + n^2 \epsilon_1 \cdot 2 e^{-\frac{\epsilon_1 n^2}{kT}} \dots}{1 + 2 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + 2 e^{-\frac{4 \epsilon_1}{kT}} + \dots + 2 e^{-\frac{\epsilon_1 n^2}{kT}} \dots}$$

wo

$$\epsilon_n = \epsilon_1 n^2 = \frac{1}{2[J]} \frac{h^2}{4 \pi^2} n^2$$

ist. Für hohe Temperaturen ergibt sich der klassische Wert, denn dort kann man statt der Summation über n die Integration setzen, für tiefe ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie beim Resonator, nur mit dem doppelten Wert, nämlich

$$U = 2 \epsilon_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}.$$

Den Verlauf der spezifischen Wärme erkennen wir an der von Ehrenfest gezeichneten Kurve (Fig.50); das merkwürdige Maximum ist zu beachten. In der Natur kommen eindimensionale rotierende Gebilde nicht vor.

¹⁾ P. Ehrenfest, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 451, 1913.

§ 5. Die freie Energie eines Oszillators nach der Quantentheorie. Gasgleichgewichte. Klassisch haben wir für die freie Energie eines eindimensionalen Oszillators erhalten

$$\left. \begin{aligned} e^{-\frac{f}{kT}} &= \frac{1}{[h]} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{\xi^2}{kT}} m d\xi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2} \frac{4\pi^2 \nu^2 x^2}{kT}} dx \\ &= \frac{1}{[h]} \sqrt{2\pi m kT} \frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{2\pi\nu} \end{aligned} \right\} \dots \dots (391)$$

Die quantentheoretische Formel ergibt sich zu

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{1}{[h]} \sum_{n=0}^{n=\infty} h e^{-n \frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \dots \dots \dots (392)$$

in Übereinstimmung mit (382'), wobei die dort stillschweigend weggelassene Integrationskonstante sich tatsächlich zu Null ergibt (infolge unserer Wahl der Einheit der Phasenebene, die wir dem quantentheoretischen h gleichgesetzt haben).

Vergleichen wir (391) mit (392), so sehen wir zuerst, daß die letztere Formel nicht ohne weiteres in ein Produkt, dessen Faktoren sich auf Geschwindigkeit und Lage beziehen, zerlegt werden kann. Das liegt daran, daß im klassischen Fall die Gestalt der Stücke, in die wir die Phasenebene zerlegen, ganz willkürlich ist und daher auch rechteckig gewählt werden kann. Bei dieser Wahl, die die Fläche als Produkt Ordinate (= $m\xi$) und Abszisse (x) darstellt, kommt zum Ausdruck, daß die Verteilung z. B. über die Geschwindigkeiten ganz unabhängig von der Verteilung über die Lagen ist, daß z. B. die gleiche Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung für die Gesamtheit aller Oszillatoren gilt, wie für diejenige Teilmenge, die gerade einen Ausschlag zwischen x_0 und $x_0 + dx_0$ hat (S. 137). Das ist im Quantenfall anders; hier ist die Form der Gebiete fest vorgegeben, und zwar nicht als Quadrate, sondern als Ringe, begrenzt von den Bahnkurven.

Zwar kommen auch hier alle Geschwindigkeitswerte vor, denn auf jeder Bahnkurve (bei jedem Energiewert) kommen alle Geschwindigkeiten zwischen Null und einem Maximalwert vor, aber diese Verteilung ist jetzt viel komplizierter und ist auch nicht dieselbe für die verschiedenen oben erwähnten Teilmengen mit gegebenem Ausschlag, weil eben die Phasenebene von den möglichen Bahnkurven nicht erfüllt wird.

Für hohe Temperaturen läßt sich annähernd so rechnen, weil dann die Verteilung der Bildpunkte über die verschiedenen Bahnkurven gleichmäßiger ist und das von Bildpunkten erfüllte Stück der Phasenebene so groß ist, (soviel Elementargebiete h hineinfallen), daß man es doch in rechtwinklige Stücke teilen kann, deren jedes groß gegen h ist, so daß man die in der Quantenvorschrift liegende Struktur nicht zu berücksichtigen braucht.

Es ist so, als wenn man die Phasenebene mit ihren schwarzen auf weißes Papier gezeichneten Bahnkurven aus großer Entfernung anblickt und

sie dann gleichmäßig grau sieht. Natürlich muß aber, damit man aus dieser Entfernung überhaupt etwas sieht, ein genügend großes Stück der Ebene bedeckt, also die Temperatur hoch sein.

Bei tiefer Temperatur, wenn nur die Bahnen kleiner Energie in Betracht kommen, muß man so nahe herangehen, um überhaupt etwas zu sehen, daß die Quantenstruktur bemerkbar wird.

Formelmäßig wird bei hoher Temperatur (Entwicklung nach $\frac{h\nu}{kT}$)

$$\frac{f}{T} = k \ln \left[\frac{h\nu}{kT} - \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots \right] = k \ln \frac{h\nu}{kT} - \frac{1}{2} \frac{h\nu}{T} + \dots \quad (392')$$

$$f = kT \ln \frac{h\nu}{kT} - \frac{h\nu}{2}$$

bzw.

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{kT}{h\nu} \cdot e^{+\frac{h\nu}{2kT}} \dots \dots \dots (392'')$$

Der erste Faktor entspricht durchaus dem klassischen Wert. Dem zweiten gegenüber kann man zwei verschiedene Standpunkte einnehmen. Entweder man sagt, daß auch der Energieinhalt selbst für hohe Temperaturen hinter dem klassischen Wert um die konstante Größe $\frac{h\nu}{2}$ zurückbleibt und wundert sich dann nicht, daß dies auch für die freie Energie gilt. Oder man verlangt¹⁾, daß die klassischen Ausdrücke nicht nur mit relativ steigender Genauigkeit, sondern mit absoluter bei steigender Temperatur erreicht werden, und kompensiert dann die e -Potenz durch einen Faktor $e^{-\frac{h\nu}{2kT}}$, der von der durch diese Auffassung geforderten Nullpunktsenergie herrührt.

Geht man nun mit der Temperatur hinunter, so wird klassisch, entsprechend der konstanten spezifischen Wärme, $C_v = 1R$, das mittlere Phasenvolumen proportional T kleiner, und verschwindet für $T = 0$ ganz, $\frac{f}{T}$ wird logarithmisch unendlich; dementsprechend wird thermodynamisch für konstante spezifische Wärme die Entropie $S = \frac{U - F}{T}$ bei $T = 0$ negativ unendlich.

Quantentheoretisch nimmt für hohe Temperatur (d. h. solange C_v praktisch konstant ist) das Phasenvolumen ebenso ab. Sobald aber C_v kleiner zu werden beginnt, wird auch die Abnahme des Phasenvolumens langsamer und sobald praktisch C_v verschwindet, wird auch das mittlere Phasenvolumen praktisch konstant; der Wert, dem es sich nähert, ist nicht Null, sondern im CGS-System h bzw. in unseren Einheiten 1. Dementsprechend nähert sich $\frac{f}{kT}$ dem Wert $\ln 1$ oder Null (bzw. wenn man das Energienullniveau anders legt, dem Wert $\frac{\epsilon_0}{kT}$) und S dem Wert Null²⁾. Allgemein muß für beliebige

¹⁾ O. Stern, Phys. Zeitschr. 14, 629, 1913,

²⁾ Die Quantentheorie verlangt also, daß sich für $T = 0$ S einem konstanten, endlichen Wert nähert. Daß dieser 0 sein soll, ist willkürlich und nur durch unsere Einheitenwahl bedingt.

eindimensionale Systeme für hohe Temperaturen das mittlere Phasenvolumen den klassischen Wert, für die Temperatur 0 den Wert h bzw. 1 haben. Die speziellen Quantengesetze haben nur einen Einfluß darauf, wie der Übergang erfolgt, d. h. wie für mittlere Temperaturen C_v verläuft. Andererseits muß man von allen empirischen Gesetzen für die spezifische Wärme verlangen, daß sie das Phasenvolumen vom Wert h bzw. 1 in den klassischen Wert für das betreffende Modell überführen.

Man kann das zusammenfassend auch so sagen: Wir messen das mittlere Phasenvolumen in Einheiten von der Größe h , es ist daher gegeben durch die um 1 vermehrte mittlere Quantenzahl (Durchschnitt der Quantenzahlen, die sehr viele Resonatoren in einem Augenblick haben oder die einer in sehr langer Zeit annimmt). Diese ist natürlich im allgemeinen keine ganze Zahl, steigt mit der Temperatur und ist im speziellen Fall des Oszillators definiert durch

$$n + 1 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

während ihre Bedeutung allgemein durch das mittlere Phasenvolumen

$$e^{-\frac{f}{kT}} = (\bar{n} + 1) e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \dots \dots \dots (393)$$

bestimmt ist. Für hohe Temperaturen ist im Fall des Oszillators

$$\bar{n} + 1 = \frac{kT}{h\nu} \dots \dots \dots (393')$$

bei abnehmender Temperatur nimmt \bar{n} ab und erreicht für $T = 0$ allgemein den Minimalwert $\bar{n}_{\min} = 0$. Die mittlere Energie berechnet sich im Fall des Oszillators zu

$$\bar{u} = h\nu \bar{n},$$

wie man durch Einsetzen leicht sieht. $n + 1$ steht deshalb in der Formel für die freie Energie, weil auch der Quantenzahl 0 ein Stück der Phasenebene von der gleichen Größe h zugehört wie allen anderen Quantenzahlen.

Die Anwendung der Quantenformeln auf die Formeln für die Gasdissoziation ergibt sich nun von selbst. Wir hatten jedem Freiheitsgrad der Schwingung das mittlere Phasenvolumen (jetzt in CGS-Einheiten gemessen)

$$\frac{kT}{\nu} = (\bar{n} + 1)h$$

zugeschrieben. Auch jetzt bleibt das Phasenvolumen $(\bar{n} + 1)h$, nur ist der Wert dieser Größe

$$(n + 1)h = \frac{h}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

und insbesondere für $T = 0$: h .

Es heißt also die Formel für das Gleichgewicht $A + B \rightleftharpoons AB$ für beliebige Temperaturen (solange die Rotationsenergie den klassischen Wert hat):

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = e^{\frac{W_0}{kT}} \frac{\sqrt{kT \cdot m}}{2 d^2 \sqrt{2\pi}} \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{h} \dots \dots \dots (246'')$$

An und für sich ist die direkte Ableitung für tiefe Temperaturen sogar noch einfacher als für hohe, denn im ersteren Fall brauchen wir nicht einmal zu wissen, daß es sich um quasielastische Kräfte handelt, sondern können das Phasenvolumen ohne weiteres zu h bzw. 1 ansetzen (siehe auch § 7). Bemerkenswert ist noch, daß für die Zahlenabschätzung, die wir in Kap. III, § 8 vorgenommen haben, der Übergang zu Temperaturen, bei denen die Schwingung „eingefroren“ ist, nicht sehr viel ausmacht, denn $h\nu$ ist bei den in Betracht kommenden Kräften von solcher Größenordnung, daß

$$\bar{n} + 1 = \frac{kT}{h\nu}$$

nicht sehr groß gegen 1 ist (d. h. $\frac{h\nu}{k} = \beta\nu$ ist von der Größenordnung einiger Hundert). Wenn man also von etwa 1000° abs. zu 50° abs. übergeht, so ändert sich $\bar{n} + 1$ z. B. von 3 auf 1, weil es nicht kleiner werden kann als 1, während in der klassischen Theorie (wo nicht 1 addiert wird) das Phasenvolumen auf den zwanzigsten Teil, von $2h$ auf $\frac{1}{10}h$, herabginge.

§ 6. Mehrere Freiheitsgrade. a) Die Energie zerfällt in Summanden, deren jeder nur von einem Freiheitsgrad abhängt. Wenn wir zu Gebilden übergehen, die mehrere Freiheitsgrade besitzen, so ist der in der Überschrift genannte Fall der einfachste. Ein solcher liegt z. B. bei dreidimensionalen Resonatoren vor, also z. B. bei Atomen, die, an feste Ruhelagen durch quasielastische Kräfte gebunden gedacht, mit den drei Schwingungszahlen ν_1, ν_2, ν_3 nach der x, y, z -Richtung schwingen können. Zur Beschreibung der Bewegung ist ein sechsdimensionaler Phasenraum nötig; in der Koordinatenebene, die durch die x - und die $m\xi$ -Achse gelegt ist, haben wir als Projektion der Bahnkurve eine solche Ellipse, wie beim eindimensionalen Oszillator, von der Form

$$\frac{1}{2m} (m\xi)^2 + \frac{m}{2} 4\pi^2\nu_1^2 x^2 = \varepsilon^{(1)},$$

entsprechend in der Ebene durch die y - und $m\eta$ -Achse eine Ellipse

$$\frac{1}{2m} (m\eta)^2 + \frac{m}{2} 4\pi^2\nu_2^2 y^2 = \varepsilon^{(2)}$$

und eine entsprechende dritte Gleichung. $\varepsilon^{(1)}, \varepsilon^{(2)}, \varepsilon^{(3)}$ sind die Energien der einzelnen Schwingungen, aus denen sich additiv die Gesamtenergie

$$\varepsilon = \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \varepsilon^{(3)}$$

zusammensetzt; die drei Bahnen werden in ungleichen Zeiten (nämlich $\frac{1}{\nu_1}, \frac{1}{\nu_2}, \frac{1}{\nu_3}$) durchlaufen (in der x, y -Ebene ergibt sich eine sogenannte Lissajous-Figur); die Energien können unabhängig voneinander die Werte

$$\varepsilon_n^{(1)} = h\nu_1 n^{(1)}, \quad \varepsilon_n^{(2)} = h\nu_2 n^{(2)}, \quad \varepsilon_n = h\nu_3 n^{(3)} \dots \dots \dots (394)$$

annehmen, die Gesamtenergie also

$$\varepsilon = h\nu_1 n^{(1)} + h\nu_2 n^{(2)} + h\nu_3 n^{(3)} \dots \dots \dots (395)$$

wo $n^{(1)}$, $n^{(2)}$, $n^{(3)}$ drei beliebige ganze Zahlen sind. Man kann sich nun die verschiedenen möglichen Energiewerte ihrer Größe nach geordnet denken (wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß die ν nicht in rationalem Verhältnis stehen, so daß man einen bestimmten möglichen Energiewert ε nur durch eine einzige Wahl der ganzen Zahlen $n^{(1)}$, $n^{(2)}$, $n^{(3)}$ erreichen kann). Unsere nächste Frage ist nun, welches Volumen des Phasenraumes man einem bestimmten Energiewert, d. h. einem bestimmten Quantenzustand, charakterisiert durch die drei Quantenzahlen $n^{(1)}$, $n^{(2)}$, $n^{(3)}$, zuzuschreiben hat.

In der x -, $m\xi$ -Ebene liegt natürlich zwischen benachbarten Quantenbahnen, d. h. solchen mit den Quantenzahlen $n^{(1)}$ und $n^{(1)} + 1$, die Fläche h . Ebenso liegt in der y -, $m\eta$ -Ebene zwischen benachbarten Bahnen (mit den Quantenzahlen $n^{(2)}$ und $n^{(2)} + 1$) die Fläche h .

Wir werden dann jedem Zustand, charakterisiert durch die drei Quantenzahlen $n^{(1)}$, $n^{(2)}$, $n^{(3)}$, das (leere) Phasenvolumen h^3 zuschreiben. Anschaulicher kann man sich das machen, wenn man die Koordinaten des Raumes auf die Hälfte reduziert, indem man nicht x und $m\xi$ für sich, sondern schon die Flächen zwischen benachbarten Bahnen aufträgt. Im eindimensionalen Fall sieht das folgendermaßen aus: Wir haben bloß eine Koordinatenachse, auf der wir als Koordinate, die eine Bahn charakterisiert¹⁾, die Fläche auftragen, die zwischen dieser Bahn und dem Nullpunkt liegt. Im Fall des Resonators ist das einfach $\frac{\varepsilon}{\nu}$, aber wir können und werden diese Darstellung im allgemeinen wählen. Für die klassische Theorie ist dann die a priori-Häufigkeit einer bestimmten Bahngruppe einfach proportional der Länge, die die Bildpunkte der Bahngruppe auf der Koordinatenachse erfüllen, denn wir haben diese Länge ja proportional der Fläche im Phasenraum gewählt, welche durch die Bahngruppe bedeckt wird.

In der Quantentheorie ist die Achse nun nicht kontinuierlich mit Bahnkurven bedeckt, sondern möglich sind nur die Punkte mit den Koordinaten nh , die in gleichen Abständen h voneinander liegen. Zu jedem Punkte rechnet man nun für die Wahrscheinlichkeitsbestimmung das ganze leere Stück h , das zwischen ihm und dem (rechten) Nachbar liegt.

Im dreidimensionalen Falle gehen wir entsprechend vor; wir brauchen drei Achsen; auf der ersten zeichnen wir für jede Bahn diejenige Fläche auf, die in der x -, $m\xi$ -Ebene zwischen ihr und dem Nullpunkt liegt usw.

Dann bekommen wir den ganzen Raum (genauer den ersten Oktanten) ausgefüllt durch ein kubisches Gitter. Dem Quantenzustand mit den Quantenzahlen $n^{(1)}$, $n^{(2)}$, $n^{(3)}$ entspricht der Punkt mit den Koordinaten $n^{(1)}h$, $n^{(2)}h$, $n^{(3)}h$; denn in der x -, $m\xi$ -Ebene liegt innerhalb der Ellipse, die der Bahnkurve dieses Quantenzustandes entspricht, die Fläche $n^{(1)}h$, innerhalb derjenigen Ellipse in der y -, $m\eta$ -Ebene, die die betreffende y -Schwingung darstellt, die Fläche $n^{(2)}h$ usw.

¹⁾ Wir stellen hier also die ganze Bahn durch einen Punkt dar und verzichten darauf, die momentane Lage des Punktes auf der Bahn anzugeben.

Wir können uns nun den ganzen Oktanten aus Würfeln von der Größe h^3 aufgebaut denken. Im klassischen Fall wären diese Würfel kontinuierlich erfüllt von den Punkten, welche alle möglichen Bahnkurven mit allen möglichen Energien darstellen.

Im Quantenfall gehört zu jedem Würfel nur ein ¹⁾ Eckpunkt, der eine mögliche Bahn darstellt, während der übrige Würfel leer ist, aber mit seinem Volumen (oder „Gewicht“) dieser einzigen möglichen Bahn zugerechnet wird, wenn man die a priori-Häufigkeit berechnen will. Dementsprechend gehört also tatsächlich zu jedem Quantenzustand ein Würfel h^3 . Die freie Energie eines solchen dreidimensionalen Gebildes wird dementsprechend

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{h^3}{h^3} \sum_{n(1)} \sum_{n(2)} \sum_{n(3)} e^{-\frac{\epsilon_{n(1)}, n(2), n(3)}}{kT} \dots \dots \dots (396)$$

Nun können wir schreiben

$$\epsilon_{n(1), n(2), n(3)} = \epsilon_{n(1)}^{(1)} + \epsilon_{n(2)}^{(2)} + \epsilon_{n(3)}^{(3)},$$

und dann kann man, wie leicht ersichtlich, die dreifache Summe in ein Produkt von drei einfachen Summen zerlegen ²⁾,

$$e^{-\frac{f}{kT}} = (\sum e^{-\frac{\epsilon_n^{(1)}}{kT}}) (\sum e^{-\frac{\epsilon_n^{(2)}}{kT}}) (\sum e^{-\frac{\epsilon_n^{(3)}}{kT}}) \dots \dots \dots (396')$$

denn in (396') tritt jede Kombination der drei Quantenzahlen auf.

Das bedeutet aber, daß man die freie Energie in drei Summanden zerlegen darf, deren jeder nur von einem Freiheitsgrad abhängt:

$$f = f^{(1)} + f^{(2)} + f^{(3)}, \quad e^{-\frac{f}{kT}} = \sum e^{-\frac{\epsilon_n^{(1)}}{kT}}, \quad e^{-\frac{f_2}{kT}} = \sum e^{-\frac{\epsilon_n^{(2)}}{kT}} \text{ usw.} \quad (397)$$

und damit setzen sich auch alle anderen thermodynamischen Größen (Gesamtenergie, spezifische Wärme, Entropie) additiv aus unabhängigen Beiträgen der einzelnen Freiheitsgrade zusammen.

Ebenso wie jede einzelne Summe nimmt auch das Produkt für hohe Temperaturen den klassischen Wert an (eventuell bis auf die Faktoren $e^{-\frac{h\nu}{2kT}}$, die durch Nullpunktsenergie zu kompensieren sind), während es sich bei sehr tiefer Temperatur statt auf den klassischen Wert 0 auf 1 vermindert, denn dann kommt nur die niedrigst mögliche Energie vor, zu der ein Würfel der Größe h^3 gehört. Der Übergang von letzterem Wert zum klassischen erfolgt nach der thermodynamischen Formel

$$\frac{f}{kT} = \left(\frac{f}{kT}\right)_{T=0} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT,$$

¹⁾ Ein Eckpunkt, nicht acht, weil an jeden Eckpunkt wieder acht Würfel stoßen; man kann daher jedem Würfel statt acht Achteleckpunkte einen ganzen zuschreiben, so wie wir in der Ebene dem Ring h , der zwei Grenzlinien hat, die er aber jede mit einem anderen Ring teilt, eine ganz zuordnen können.

²⁾ In dieser Formulierung tritt das Problem zuerst bei F. Hasenöhrl, Phys. Zeitschr. **12**, 931, 1911 auf.

wo der letztere Summand wie stets die Zunahme des Logarithmus des Phasenvolumens angibt.

b) Die Energie zerfällt nicht in Summanden. Der nächst komplizierte Fall liegt dann vor, wenn man die Energie nicht in Summen zerlegen kann, die nur je einem Freiheitsgrad zukommen. (Für die kinetische Energie allein hingegen läßt sich das immer machen, und darum konnten wir in der klassischen Theorie den Satz über die Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade allgemein aussprechen. In der Quantentheorie hingegen muß man in der Statistik kinetische und potentielle Energie zusammenfassen, weil man bei der Einteilung der Phasenebene den Bahnkurven folgen muß.) Dieser Fall liegt z. B. bei der (relativistischen) Bewegung eines Elektrons in einer festen Ebene um einen positiv geladenen Kern vor. Hier beschreibt man (zweidimensional!) die Bewegung durch zwei Quantenzahlen ¹⁾, siehe § 10, aber diese beiden kommen in dem Energieausdruck für einen bestimmten Zustand ($c =$ Lichtgeschwindigkeit, $[e]$ Elektronenladung)

$$\varepsilon_{n^{(1)} n^{(2)}} = m_0 c^2 \left\{ -1 + \left[1 + \frac{4 \pi^2 [e]^4}{h^2 c^2} \left(n' + \sqrt{n''^2 - \frac{4 \pi^2 [e]^4}{h^2 c^2}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (398)$$

in einer Weise vor, die ein Trennen in zwei Summanden, deren erster nur von n' , deren zweiter nur von n'' abhängt, unmöglich macht. In unserem „reduzierten“ Phasenraum, der diesmal nur zwei Dimensionen hat, liegen aber die Verhältnisse noch ebenso wie früher. Es ist auch jetzt jeder Zustand durch Quantenzahlen n', n'' eindeutig charakterisiert und jeder Kombination solcher (positiver) ganzer Zahlen entspricht eindeutig ein Zustand; die möglichen Zustände werden daher wieder durch die Eckpunkte eines (im zweidimensionalen Fall ebenen quadratischen) Netzes dargestellt, zu jedem Zustand ist das Volumen h^2 (hier die Fläche des zugehörigen Quadrates h^2) zu rechnen. Die freie Energie wird

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{h^2}{h^2} \sum_{n'} \sum_{n''} e^{-\frac{\varepsilon_{n' n''}}{kT}} \dots \dots \dots (399)$$

aber diese Doppelsumme läßt sich jetzt nicht in ein Produkt von zwei einfachen Summen zerlegen und dementsprechend sind auch die thermodynamischen Größen F, U, C_v, S nicht aus unabhängigen Beiträgen der einzelnen Summanden aufzubauen.

c) Entartete Systeme. Eine weitere Schwierigkeit tritt bei bestimmten Eigentümlichkeiten der mechanischen Eigenschaften des Systems auf, die man „Entartung“ nennt. Um uns das klarzumachen, betrachten wir das Beispiel einer ebenen Schwingung, z. B. eines Knopfes, der an einer (auf Biegung zu beanspruchenden) Stange sitzt, wie er zur Darstellung der Lissajousschen Schwingungsfiguren benutzt wird. Ist die Stange rechteckig oder elliptisch,

¹⁾ A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51, 1, 1916; Atombau und Spektrallinien, Braunschweig, 4. Aufl., 1924, S. 417.

so hat der Körper zwei getrennte, senkrecht aufeinanderstehende Schwingungen mit den Schwingungszahlen ν_1 und ν_2 als Freiheitsgrade; in der Quantentheorie hat jeder von diesen eine bestimmte Quantenzahl $n^{(1)}$, $n^{(2)}$, und das Netz der möglichen Zustände kann in der reduzierten Phasenebene (Ebene, da die Bewegung zweidimensional) genau so gezeichnet werden wie in a). Wird dagegen die schwingende Stange kreisrund und damit die beiden Frequenzen gleich ($\nu_1 = \nu_2$), so ist die Lage der Achsen, nach denen man die Schwingung zerlegen muß, nicht mehr fest; man kann in der Phasenebene das Koordinatenkreuz mitsamt allen Punkten beliebig verdrehen. Entsprechend ist im Energieausdruck, in welchem zu jedem möglichen Energiewert

$$\varepsilon_{n^{(1)}, n^{(2)}} = h(\nu_1 n^{(1)} + \nu_2 n^{(2)})$$

früher eindeutig eine ganz bestimmte Kombination von Quantenzahlen $n^{(1)}$, $n^{(2)}$ gehört hat, jetzt im entarteten Fall

$$\varepsilon_{n^{(1)}, n^{(2)}} = h\nu(n^{(1)} + n^{(2)}),$$

durch den Energiewert nur die Summe der beiden Quantenzahlen festgelegt, ohne daß man sagen könnte, wie groß die einzelnen Werte sind; man kann eine bestimmte Quantensumme $n = n^{(1)} + n^{(2)}$ auf $n + 1$ verschiedene Arten bekommen, nämlich durch

$$\begin{aligned} n^{(1)} = 0, \quad n^{(2)} = n; & \quad n^{(1)} = 1, \quad n^{(2)} = n - 1; \\ \dots n^{(1)} = n, \quad n^{(2)} = 0. & \end{aligned}$$

Bohr vertritt den Standpunkt ¹⁾, daß in solchen Fällen überhaupt nur die Quantensumme physikalische Bedeutung hat, man also einfach zu schreiben hat

$$\varepsilon_n = h\nu n,$$

wie bei eindimensionaler Schwingung.

Weil aber zu diesem Energiewert jetzt $n + 1$ verschiedene Quantenkombinationen gehören, hat man ihm in der Phasenebene $n + 1$ Quadrate von der Fläche h^2 zuzuordnen, also das „Gewicht“ $n + 1$ zu erteilen; die freie Energie wird dann

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sum_{n=0}^{n=\infty} (n + 1) e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \dots \dots \dots (400)$$

Dasselbe kommt in diesem speziellen Fall auch heraus, wenn man statt der einen Summe das Produkt zweier Summen schreibt (was hier infolge der Formel $\varepsilon_n = \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} = h\nu n^{(1)} + h\nu n^{(2)}$ geht),

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \left(\sum_{n^{(1)}} e^{-\frac{h\nu n^{(1)}}{kT}} \right) \left(\sum_{n^{(2)}} e^{-\frac{h\nu n^{(2)}}{kT}} \right)$$

ausmultipliziert und alle Glieder zusammenfaßt, die denselben Exponenten $\frac{\varepsilon_n}{kT}$ haben. Für einen dreidimensionalen Resonator ergibt sich durch eine ähnliche Überlegung, daß die Energie $\varepsilon_n = h\nu n = h\nu(n^{(1)} + n^{(2)} + n^{(3)})$

¹⁾ N. Bohr, Abh. über Atombau, Braunschweig 1921, S. XV.

auf $\frac{(n+2)(n+1)}{2}$ verschiedene Arten zustande kommen kann¹⁾. Daher wird die freie Energie

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sum \frac{(n+2)(n+1)}{2} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \dots \dots \dots (401)$$

was man auch in der Form darstellen kann

$$\left(\sum e^{-\frac{h\nu n}{kT}} \right)^3.$$

In diesem Fall ändert die Entartung nichts an der additiven Berechnung der thermodynamischen Funktionen aus Beiträgen der einzelnen Freiheitsgrade.

Ein komplizierterer Fall ist derjenige der allgemeinen Keplerbewegung, den wir im vorigen Absatz b) künstlich zu einem nichtentarteten dadurch gemacht haben, daß wir die Lage der Bahn in einer festen Ebene vorgeschrieben haben. Im Raum aber brauchen wir eine dritte Quantenzahl $n^{(3)}$, um die Orientierung dieser Ebene festzulegen (s. § 10).

Als diese Fragen noch in Entwicklung begriffen waren, wußte man nicht²⁾, daß man stets bei entarteten Problemen einfach die Zahl der Möglichkeiten zusammenzuzählen hat, die in dem entsprechenden nichtentarteten Fall gelten, wie wir es oben getan haben, daß man also das zu einem bestimmten Zustand gehörige Volumen im reduzierten Phasenraum stets aus Würfeln zusammensetzen hat. In dem früher besprochenen Fall des zweidimensionalen Resonators gehören, wie erwähnt, zu $\epsilon = h\nu n$ die $n+1$ Quadrate, an deren linker unterer Ecke jeweils die Punkte $n^{(1)} = 0, n^{(2)} = n$ bis $n^{(1)} = n, n^{(2)} = 0$ liegen. Statt dessen hätte man damals eventuell dieser Energie die Fläche zugeordnet, die zwischen den beiden Viertelkreisen mit dem Radius $\frac{\epsilon_n}{\nu} = hn = h\sqrt{n^{(1)2} + n^{(2)2}}$ und $\frac{\epsilon_{n+1}}{\nu} = h(n+1)$ gelegen wäre, also die Fläche $\frac{\pi}{4} h^2 (2n+1)$. Der allgemeine Gang ist derselbe, aber die Zahlfaktoren sind verschieden.

d) Spezifische Wärme der Rotation. Ein wichtiges Beispiel, wo diese Fragen auftreten, ist die räumliche Rotation eines „Hantelmoleküls“. Nernst³⁾ hatte schon vorausgesagt, daß sich auch bei den Anteilen der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase, die der Rotation zuzuschreiben sind,

1) Für die Quantenzahl $n^{(3)} = 0$ gibt es $n+1$ verschiedene Verteilungen auf $n^{(1)}$ und $n^{(2)}$; für die Quantenzahl $n^{(3)} = 1$ bleibt für die Summe $n^{(1)} + n^{(2)}$ der Wert $n-1$ übrig, also n verschiedene Fälle usw.; endlich für $n^{(3)} = n$ gibt es nur die eine Möglichkeit $n^{(1)} = n^{(2)} = 0$; also hat man im ganzen

$$\sum_0^{n+1} n' = \frac{(n+2)(n+1)}{2}.$$

2) Siehe z. B. K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 51, 261, 1916; Phys. Zeitschr. 18, 389, 1917; A. Sommerfeld, Münch. Ber. 1917, S. 83; N. Bohr, Abhandl. über Atombau, Braunschweig 1921, S. 140 ff.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 265, 1911.

bei tiefer Temperatur ein Quantenabfall zeigen müsse, und Eucken¹⁾ hat das am Wasserstoff aufgefunden und messend verfolgt. Die Theorie verläuft folgendermaßen: Wenn wir die ungestörte Rotation einer solchen frei im Raum schwebenden Hantel betrachten, so kann es sich auch hier nur um eine Rotation mit konstanter Geschwindigkeit um eine Achse handeln, die senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Atome liegt²⁾. Wir haben also als einzigen Unterschied gegenüber der Rotation bei einem Freiheitsgrad, daß die Ebene der Rotation nicht von vornherein festgelegt ist (und damit auch nicht die darauf senkrechte Rotationsachse oder die Richtung des „Vektors des Drehimpulses“). Dagegen ist die Größe des Drehimpulses genau so wie bei einem Freiheitsgrad durch

$$p = n \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (389')$$

und die Energie durch

$$\epsilon_n = \frac{1}{2[J]} p_n^2 = \frac{1}{2[J]} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 n^2 \dots \dots \dots (390')$$

gegeben.

Nun ist die Frage, welchen Phasenraum wir dem Zustand zuordnen wollen, der der (Gesamt-) Quantenzahl n , d. h. dem Drehimpuls (389') oder der Energie (390') entspricht. Im ebenen Fall war die Berechnung leicht, aber hier ist zu berücksichtigen, daß die Drehachse noch verschiedene Lagen im Raum annehmen kann. Nach der klassischen Rechnung erhält man als Phasenraum eines Rotators, dessen Drehimpuls zwischen den Grenzen p und $p + dp$ liegt³⁾,

$$8\pi^2 p dp,$$

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

2) Hierbei ist vorausgesetzt, daß das nichtrotierende Molekül nicht infolge innerer (d. h. Elektronenbewegungen) schon selbst Kreiseigenschaften hat. In diesem Fall wäre nämlich die Bewegung des Moleküls als Ganzes keine einfache Rotation mehr (s. hierfür F. Krüger, Ann. d. Phys. 50, 346, 1916; 51, 450, 1916; A. Kratzer, ebenda 67, 127, 1922; 71, 72, 1923; H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. 13, 343, 1923; H. A. Kramers und W. Pauli jr., ebenda 13, 351, 1923; M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74, 1, 1924). Solche Elektronenbewegungen mit resultierendem Kreismoment erzeugen aber auch ein magnetisches Moment, machen also ein Gas paramagnetisch und sind daher bei dem diamagnetischen Wasserstoff ausgeschlossen.

3) Die Rechnung verläuft folgendermaßen: Nach (238) ist der Phasenraum, der einer Rotation mit den Winkelgeschwindigkeiten $\dot{\vartheta}$, $\dot{\varphi}$ und den momentanen Lagen ϑ und φ zukommt, $[J]^2 d\dot{\vartheta} d\dot{\varphi} \sin^2 \vartheta d\varphi d\vartheta$. Nun wollen wir die an Stelle von $\dot{\vartheta}$, $\dot{\varphi}$ den Drehimpuls p und seine Richtung einführen. Aus dem Vergleich von (236) und (390') folgt

$$\frac{p^2}{[J]^2} = \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 + \dot{\vartheta}^2,$$

d. h. man kann graphisch $\frac{p}{[J]}$ darstellen als die Resultante zweier aufeinander senkrechter Komponenten $\dot{\vartheta}$ und $\sin \vartheta \dot{\varphi}$. In der entsprechenden Zeichnung (Koordinatenebene des Phasenraums) kann man daher als Koordinaten zur Beschreibung des Impulses seine Größe bzw. $\frac{p}{[J]}$ und seine Richtung ψ einführen, definiert durch

$$\frac{p}{[J]} \cos \psi = \sin \vartheta \dot{\varphi}, \quad \frac{p}{[J]} \sin \psi = \dot{\vartheta}.$$

Für das Flächenelement der Impulsebene erhält man so statt $d\dot{\vartheta} \sin \vartheta d\dot{\varphi}$ $\frac{p}{[J]} d\psi d\frac{p}{[J]}$ und für das Element des ganzen Phasenraums $[J]^2 \frac{p}{[J]} d\frac{p}{[J]} d\psi \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$.

und der Phasenraum, der zwischen den Impulsen p_{n+1} und p_n liegt, ist demnach

$$4\pi^2(p_{n+1}^2 - p_n^2) = 4\pi^2\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 [(n+1)^2 - n^2] = h^2(2n+1) \quad (402)$$

bzw. in Einheiten von der Größe h^2 gemessen $2n+1$. Das gäbe für die freie Energie

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sum (2n+1) e^{-\frac{\varepsilon_1 n^2}{kT}} \dots \dots \dots (403)$$

Für hohe Temperaturen läßt sich die Summe durch ein Integral ersetzen und liefert den klassischen Wert (238), die zwei Freiheitsgrade, d. h. die Proportionalität zu T , kommt durch das mit n ansteigende Gewicht der höheren Quantenzahlen zustande. Für tiefe Temperaturen aber ergibt sich in der Kurve für die spezifische Wärme im Gegensatz zur Erfahrung ein Maximum, wenn man die Summation bei $n = 0$ anfangen läßt; dieses verschwindet, wenn man $n = 0$, den rotationslosen Zustand, ausschließt. Aber auch in diesem Fall werden die Messungen nicht genau wiedergegeben. Um die Betrachtung zu verfeinern, gehen wir noch tiefer auf den Sinn von (403) ein.

Wenn ein Atom, dessen Elektronen im ganzen einen Drehimpuls bei ihrer Bewegung um eine gemeinsame Achse liefern, das also ebenso wie unser rotierendes Hantelmolekül sich wie ein Kreisel verhält, in ein äußeres Feld gebracht wird (z. B. ein magnetisches), so zeigt die Quantentheorie¹⁾, daß nicht nur der gesamte Drehimpuls durch eine Gleichung von der Form (389') gegeben ist, sondern auch die Projektion p_H dieses Impulsvektors auf die Feldrichtung durch eine analoge Gleichung

$$p_H = n_1 \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (404)$$

Das bedeutet natürlich, daß nur bestimmte Winkel zwischen Impulsvektor und Feldrichtung erlaubt sind, deren Gleichung durch

$$\cos \vartheta = \frac{p_H}{p} = \frac{n_1}{n} \dots \dots (405)$$

gegeben ist (Fig. 51 für $n = 3$).

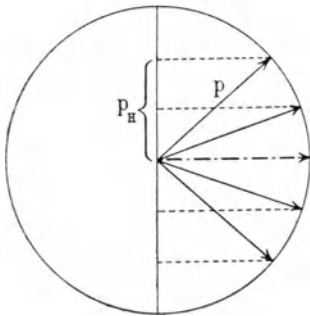
Zählt man nun die möglichen Fälle ab, so sieht man, daß es genau $2n+1$ gibt, nämlich n verschiedene Lagen, bei denen der Winkel zwischen p und der Feldrichtung ein spitzer ist, eine Lage, wo p senkrecht auf dem Feld steht, und n weitere mit stumpfem Winkel, die aus den ersten n hervorgehen, wenn man die Richtung des Feldes (oder die von p , d. h. die Drehrichtung) umkehrt. Daß die Verhältnisse bei Atomen tatsächlich so liegen, erkennt man an den Erscheinungen des Zeemaneffekts²⁾.

Integriert man nun über die Orientierung des Impulses p (d. h. ψ von 0 bis 2π), ferner wie in (233) über ϑ von 0 bis π und über φ von 0 bis 2π , so erhält man den Phasenraum, der zu einem Impuls zwischen p und $p+dp$ gehört, zu $p \cdot dp \cdot 2\pi \cdot 2 \cdot 2\pi$.

¹⁾ Näheres s. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924, 4. Aufl. Kap. VIII, § 3.

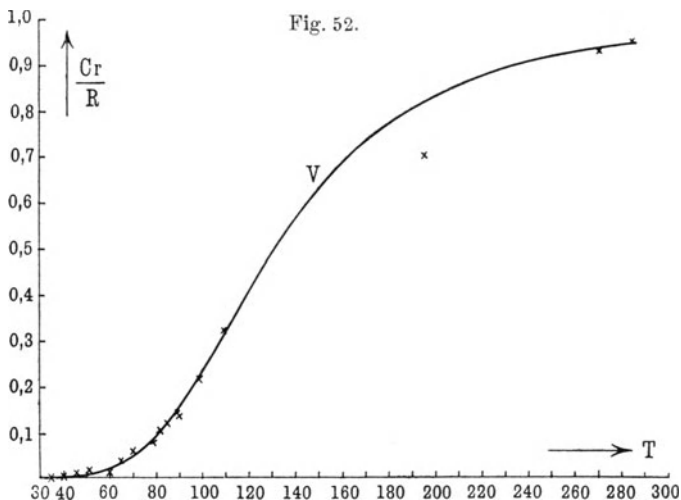
²⁾ Näheres bei Sommerfeld, l. c.

Fig. 51.



Moleküle werden sich in Feldern ähnlich verhalten. Tatsächlich steht jedes Molekül stets unter dem Einfluß des von seinen Nachbarn herrührenden Feldes, das zwar so schwach ist, daß es keine merkliche gegenseitige Energie bedingt, die quantenmäßige in einem bestimmten Moment mögliche Richtung aber doch festlegt. Natürlich wird sich diese Feldrichtung im Raum mit der Zeit langsam (d. h. gegen die Zeit einer Umdrehung langsam) verändern.

So kommt dann der klassisch erhaltene „Gewichtsfaktor“ $2n + 1$ quantentheoretisch als die Zahl der gleichberechtigten, zur Gesamtquantenzahl n gehörigen Orientierungen heraus. Nun könnte man annehmen, daß die beiden Orientierungen, die sich nur durch den Umlaufssinn unterscheiden (p_H nach oben oder unten), als eine zu zählen sind, das gäbe dann $n + 1$ statt $2n + 1$.



Endlich wäre es noch möglich, daß Rotationen senkrecht zur Feldrichtung (p_H horizontal) ausgeschlossen sind, dann wären $2n$ bzw. bei einfacher Zählung der beiden Umlaufsrichtungen n Fälle möglich, was als freie Energie

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sum_0^{\infty} 2n e^{-\frac{\epsilon_1 n^2}{kT}} \dots \dots \dots (406)$$

bzw.

$$\sum_0^{\infty} n e^{-\frac{\epsilon_1 n^2}{kT}} \dots \dots \dots (406')$$

liefern würde. Die letzten beiden Fälle ergeben gleiches C_v , doch ergeben die Gewichte n bzw. $n + 1$ für hohe Temperaturen nur den halben Wert (238), was sich bei chemischen Gleichgewichten äußern würde (ein Summand $RT \ln 2$ in der freien Energie des Mols). Reiche¹⁾ hat die aus den verschiedenen Möglichkeiten der Gewichtswahl sich ergebende Temperaturabhängigkeit von C_v geprüft und gefunden, daß die Wahl (406) bei hohen und tiefen Temperaturen den besten Anschluß gibt, bei -80° aber zu hohe Werte liefert (Fig. 52).

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

Diese Rechnung ist von Kemble und van Vleck¹⁾ verfeinert worden. Bei höheren Temperaturen steigt nämlich die spezifische Wärme des Wasserstoffs über $\frac{5}{2}R$, den Wert, den man als Summe der Beiträge von Translation ($\frac{3}{2}R$) und Rotation des starren Moleküls (R) klassisch erwarten sollte. Man wird dies natürlich als Auftreten der Schwingung der zwei Atome gegeneinander deuten. Dann darf man aber das Molekül nicht mehr als starr rotierend auffassen; die Zentrifugalkraft wird entgegen den Anziehungskräften zwischen den Atomen, die durch die Atomschwingungszahl ν gemessen werden, die Atome auseinander treiben, so daß mit steigender Umdrehungszahl auch das Trägheitsmoment zunimmt. Ferner wird aber auch die Schwingung (Atome bald nahe, bald weit) die Drehbewegung und auch umgekehrt die letztere die Schwingung, wenn man die Anziehungskräfte nicht rein quasielastisch ansetzt (s. Kap. IV, § 11), beeinflussen. Es wird sich also die innere Energie eines Moleküls nicht additiv nach

$$\varepsilon = \frac{1}{2[J]} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 n^2 + n' h \nu$$

aus Rotations- und Schwingungsanteil zusammensetzen. Kratzer hat diese Überlegungen durchgeführt (für die Theorie der Bandenspektren) und die Energie in Reihen entwickelt (s. Bd. II, Optik). Kemble und van Vleck wählen einen Kraftansatz, für den sich die Gleichungen integrieren lassen und finden

$$\varepsilon = \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{2[J]} \left(\frac{4\pi^2 \nu [J]}{h} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{\left\{ \frac{h}{4\pi^2 \nu [J]} n' + \sqrt{1 + \left(\frac{h}{4\pi^2 \nu [J]} \right)^2 m^2} \right\}^2} \right]$$

Der statistische Ansatz ist derselbe wie bei Reiche (2n), das Trägheitsmoment, mit dem die Erfahrung am besten wiedergegeben wird, etwas kleiner ($[J] = 1,975 \cdot 10^{-41} \text{ gm}^2$ gegen 2,095; d. h. der Kernabstand 0,488 $\cdot 10^{-8} \text{ cm}$ gegen 0,506). Den Vergleich mit der Erfahrung²⁾ zeigt die Tabelle

	Temperatur in Graden												
	60	65	80	100	110	196,5	273	289	333	625	1000	1349	2005,6
C_p rot u. schw. gem.	0,01 ³⁾	0,06	0,16	0,44	0,64	$\frac{1,41}{1,401}$	1,86	1,897	1,935	2,10	2,36	2,64	3,26
C_p Reiche	0,03	0,05	0,17	0,44	0,60	1,61	1,83	—	—	—	—	—	—
C_p K. u. V. } theor.	0,02	—	0,13	0,40	0,52	1,58	1,87	1,898	1,948	2,07	2,28	2,66	3,53

Bei tiefen Temperaturen stimmt die Reichesche Formel⁴⁾ fast besser, die neue stimmt bei hohen Temperaturen sehr gut, beide zeigen eine starke Ab-

¹⁾ E. C. Kemble und J. H. van Vleck, Phys. Rev. **21**, 653, 1923.

²⁾ Nach A. Eucken, Berl. Ber. 1912, S. 141; K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913; W. Escher, ebenda **42**, 761, 1913, und einer Interpolationsformel von Kemble und van Vleck für die Messungen von M. Pier, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 356, 1909.

³⁾ Offenbar Meßfehler; bei 50° schon 0,03.

⁴⁾ Siehe auch Schrödinger, Zeitschr. f. Phys. **30**, 341, 1924, der die Quanten halbzahlig nimmt.

weichung bei 196°. Der dort gemessene Wert paßt in gar keine glatte Kurve gut, ist andererseits aber von zwei Autoren gemessen.

§ 7. Der Dampfdruck bei tiefen Temperaturen. Wir hatten Kap. IV, § 5 bei hoher Temperatur die Dichte des (der Einfachheit halber einatomigen) Dampfes, der mit einem festen Körper im Gleichgewicht ist, so erhalten, daß wir entweder formal die freien Energien (bei konstantem Druck) gleichsetzten oder den Umstand beachteten, daß die Teilchenzahlen in den beiden Phasen sich verhalten wie die entsprechenden Phasenräume, korrigiert durch den Faktor $e^{-\frac{E_0 + pV}{RT}}$ mit Rücksicht auf den Energieunterschied. Wollen wir jetzt zu tiefen Temperaturen übergehen, dann können wir entweder thermodynamisch rechnen¹⁾, da der Verlauf der spezifischen Wärmen bekannt ist, und zwar nach der Formel, die aus der Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung folgt:

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{Q_g^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT, \quad (407)$$

oder wir können, tiefer eindringend, gleich die Bedeutung dieser Formel angeben, indem wir wieder die Molekülzahlen proportional den mittleren Phasenräumen setzen und dabei daran erinnern, daß die letzten beiden Ausdrücke der obengenannten Formel die Logarithmen der Verhältnisse dieser Größen für T und T_0 angeben, und zwar bezieht sich $\frac{5}{2} R \ln \frac{T}{T_0}$ auf das Gas (bei konstantem Druck), der letzte Ausdruck auf den festen Körper. Für das Gas gilt allgemein als mittleres Phasenvolumen

$$\sqrt{2 \pi m k T^3} v,$$

für den festen Körper ist diese Größe bei hoher Temperatur

$$\frac{N}{e} \sqrt{2 \pi m k T^3} \left(\frac{\sqrt{2 \pi k T}}{2 \pi \bar{v}} \right)^3 = \left(\frac{k T}{\bar{v}} \right)^3 \frac{N}{e} \dots \dots \dots (408)$$

wird bei beliebiger Temperatur²⁾

$$h^3 \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)^3 \frac{N}{e} \dots \dots \dots (408')$$

um bei tiefer Temperatur in den Wert $\frac{N}{e} h^3$ überzugehen, letzteres sogar unabhängig von der Voraussetzung, daß rein harmonische Schwingungen möglich sein sollen.

1) O. Stern, Phys. Zeitschr. 14, 629, 1913.

2) Für ein einheitliches ν ; allgemein $h^3 \sqrt[3]{\prod_{NL} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}}$.

Bei diesen tiefen Temperaturen kann man dann die Dampfdruckformel ebenso direkt, ja mit noch weniger Voraussetzungen ableiten wie bei hohen. Es ist

$$\frac{N_g}{N_f} = \frac{\sqrt{2 \pi m k T^3} v}{h^3 \frac{N_f}{e}} e^{-\frac{Q_g^0 + R T}{R T}} \dots \dots \dots (409)$$

oder mit $c = \frac{N_g}{v N_L}$

$$c = \frac{\sqrt{2 \pi m k T^3}}{N_L h^3} e^{-\frac{Q_g^0}{R T}} \dots \dots \dots (409')$$

$$p = \frac{R T \sqrt{2 \pi m k T^3}}{N_L h^3} e^{-\frac{Q_g^0}{R T}} \dots \dots \dots (410)$$

Das stimmt mit der aus (407) durch Einsetzen der spezifischen Wärme gewonnenen Formel genau überein und ergibt die sogenannte wahre chemische Konstante j , die definiert ist durch

$$\log p = - \frac{Q_g^0}{2,3 \dots R T} + \frac{5}{2} \log T - \frac{1}{2,3 \dots R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{p f} dT + j \quad (411)$$

zu

$$j = \log \frac{(2 \pi)^{3/2} h^{5/2}}{N_L^3 h^3} + \frac{3}{2} \log M = - 1,587 + 1,5 \log M \dots \dots (412)$$

(siehe S. 225). Für mehratomige Dämpfe ist entsprechend der Dampfdruck abzuleiten, wenn man über die Schwingungen im Kondensat Bescheid weiß.

Auf einen Punkt ist noch aufmerksam zu machen: Geht man von der Formel, die für hohe Temperaturen gültig ist, aus und integriert über die spezifischen Wärmen nach (407), so erhält man zu (410) noch den Faktor $e^{\frac{3 h \nu}{2 k T}}$, den man als Nullpunktsenergie zu deuten hat; dann ist die wirkliche aufzuwendende Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt gleich der zu leistenden Arbeit gegen die potentielle Energie weniger der Nullpunktsenergie, die dabei frei wird, also $Q_g^0 - \frac{3 h \nu}{2}$. Hält man andererseits an (381) fest, so bekommt die

Formel bei hohen Temperaturen den Faktor $e^{-\frac{3 h \nu}{2 k T}}$ dazu, d. h. die Sublimationswärme bei hoher Temperatur berechnet sich aus der Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt, die in diesem Fall Q_g^0 ist, zu

$$Q_g^T = Q_g^0 - \left(3 R T - 3 N_L \frac{h \nu}{2} \right) + \frac{3}{2} R T,$$

weil dann im Gegensatz zur klassischen Theorie die Energie der Wärmebewegung des festen Körpers nicht $3 R T$, sondern nur $3 R T - 3 N_L \frac{h \nu}{2}$ beträgt. Eine definitive Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ist noch nicht gefallen, doch scheint die erste Alternative wahrscheinlicher ¹⁾.

¹⁾ Siehe z. B. K. Bennewitz und F. Simon, Zeitschr. f. Phys. 16, 183, 1923.

§ 8. Dampfdruck von Isotopen¹⁾. Isotope sind Elemente mit der gleichen Ordnungszahl (Kernladung), aber verschiedenem Atomgewicht. Infolge der gleichen Kernladung haben sie auch die gleiche Elektronenhülle und üben demgemäß auch die gleichen Kräfte nach außen aus, denn die Unterschiede, die von der verschiedenen Kernstruktur herrühren, sind für die bisherigen experimentellen Mittel zu vernachlässigen. Man wird also zu erwarten haben, daß die Kräfte, die Atome zweier Isotope aufeinander ausüben, gleich sind, dementsprechend auch der potentielle Energieunterschied zwischen festem und gasförmigem Stoff²⁾. Wenn wir nun fragen, was das für die Verdampfungserscheinungen zur Folge hat, müssen wir den Effekt für die Verdampfungsgeschwindigkeit und den für das Gleichgewicht unterscheiden. Die erstere ist, wie schon in Kap. IV, § 9 besprochen, beim leichteren Atom größer, und zwar $\sim \frac{1}{\sqrt{m}}$, weil die Geschwindigkeit der Wärmebewegung entsprechend größer ist. Der Dampfdruck dagegen ist nach der klassischen Theorie für Isotope gleich, weil es hier nicht auf die Molekülgeschwindigkeit, sondern auf die Molekülenergie ankommt, die für beide Isotope gleich ist; die Verdampfungswärme ist ja ebenfalls gleich. Man kann es auch so formulieren, daß man sagt, beim leichteren Atom sind Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit im gleichen Verhältnis durch die vergrößerte Molekulargeschwindigkeit vergrößert.

Formelmäßig kommt dies so heraus, daß beim Vergleich der Phasenvolumina von Gas und Kondensat sich der bei beiden Gasen identische Anteil der kinetischen Energie $\sqrt{2 \pi m k T^3}$ für die Gleichgewichtsfrage heraushebt;

es bleiben noch die „gewöhnlichen“ Räume V und $\left(\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m}}\right)^3$; infolge der Gleichheit der Kräfte ist aber bei den beiden Isotopenarten die Schwingungszahl ν verschieden, und zwar schwingt das leichtere Atom schneller nach der Formel $\frac{\nu_1^2}{\nu_2^2} = \frac{m_2}{m_1}$. Das heißt aber:

$$\frac{1}{\nu_1 \sqrt{m_1}} = \frac{1}{\nu_2 \sqrt{m_2}} \dots \dots \dots (413)$$

und daher ist für die beiden Atomarten

$$\frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_1}}}{2 \pi \nu_1} = \frac{\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m_2}}}{2 \pi \nu_2} \dots \dots \dots (413')$$

damit ist also die Gleichheit des Dampfdrucks bewiesen.

Anders wird das, wenn wir die Quantentheorie einführen; dann kann sich die Verschiedenheit der ν geltend machen. Wir wollen nun zuerst die Verhältnisse qualitativ überlegen.

¹⁾ F. A. Lindemann und F. W. Aston, Phil. Mag. **37**, 523; **38**, 173, 1919.

²⁾ K. Fajans, Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig 1915, S. 623; siehe auch K. Fajans, Radioaktivität. 4. Aufl., Braunschweig 1922, Kap. XI.

Bei hoher Temperatur ist ohne Nullpunktsenergie die kinetische Energie der Teilchen im festen Körper kleiner als im klassischen Fall, und zwar (relativ) um Glieder erster Ordnung in $\frac{h\nu}{kT}$; es ist dieser Mangel an kinetischer Energie desto größer, je größer ν , also (bei gleichen Kräften) je leichter das Teilchen ist. Dementsprechend ist auch der Dampfdruck kleiner als im klassischen Fall, und zwar ist die Korrektur in erster Ordnung von $\frac{h\nu}{kT}$; der Dampfdruck des leichteren Isotops weicht mehr von dem klassischen Wert ab und ist darum niedriger als der des schweren Isotops.

Mit Nullpunktsenergie liegt die kinetische Energie des festen Körpers über der klassischen, sie schließt sich aber der klassischen asymptotisch an, die Abweichungen sind quadratisch in $\frac{h\nu}{kT}$; auch hier ist die Abweichung also desto größer, je höher ν , je leichter das Atom ist, nur liegen sie in der entgegengesetzten Richtung. Der Dampfdruck ist hier höher als der klassische Wert; wie ohne Nullpunktsenergie ist die Abweichung vom klassischen Wert beim leichteren Isotop größer, aber infolge der umgekehrten Lage gegen die klassische Theorie bedeutet dies, daß das leichtere Isotop den höheren Dampfdruck hat. Bei tiefer Temperatur ist ohne Nullpunktsenergie die kinetische Energie der beiden Isotope gleich Null (der relative Unterschied ist von der Größenordnung $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$), der Dampfdruck des leichteren allerdings größer [s. Formel (416)], dagegen hat bei Nullpunktsenergie dasjenige Isotop, das eine höhere Schwingungszahl hat, also das leichtere, eine größere Energie als das andere und damit einen wesentlich höheren Dampfdruck. Die beiden Dampfdrucke stehen im Verhältnis

$$e^{+\frac{3h(\nu_1-\nu_2)}{2kT}} = e^{+\frac{3h\nu_1\left(1-\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\right)}{kT}}.$$

Infolge der geschilderten Verhältnisse ist die zu messende Verdampfungswärme (unter der Annahme gleicher Kräfte) bei hoher Temperatur mit Nullpunktsenergie gleich (und zwar gleich dem klassischen Wert), ohne diese beim leichteren Isotop größer um $\frac{3N_L}{2}h(\nu_1-\nu_2) = \frac{3N_L}{2}h\nu_1\left(1-\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\right)$. Bei tiefen Temperaturen ist sie mit Nullpunktsenergie für das leichtere um diesen Betrag kleiner als für das schwere Isotop, ohne Nullpunktsenergie für beide gleich.

In Formeln lautet das folgendermaßen, wenn wir logarithmieren: Es ist der Dampfdruck

$$\ln p = -\frac{Q_g^0}{RT} + \left\{ \frac{3h\nu}{2kT} \right\} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) + \ln \frac{(2\pi)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} + 3/2 \ln m \quad (414)$$

wobei das geschwungen Eingeklammerte mit Nullpunktsenergie zu setzen, ohne solche zu streichen ist. Wir haben nun den Summanden $+ 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$ zu beachten.

Dieser gibt, bei hoher Temperatur entwickelt,

$$\begin{aligned}
 &+ 3 \ln \left[\frac{h\nu}{kT} - \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^3 \right] = + 3 \ln \frac{h\nu}{kT} \\
 &+ 3 \ln \left[1 - \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \right] = 3 \ln \frac{h\nu}{kT} - \frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{8} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2,
 \end{aligned}$$

und unsere Formel wird jetzt

$$\ln p = - \frac{Q_g^0}{RT} + 3 \ln \frac{h}{kT} + 3 \ln \nu \sqrt{m} + \left\{ \frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT} \right\} - \frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT} \left. \vphantom{\frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT}} \right\} + \frac{1}{8} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \ln \frac{(2\pi)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \quad \dots (415)$$

Wir sehen nun: Das in der chemischen Konstante vorkommende m wird gerade durch das „klassische“ $\ln \nu$ kompensiert, denn es ist ja $\nu \sqrt{m}$ bei gleichen Kräften gleich. Ohne Nullpunktsenergie ist dann der Ausdruck $-\frac{3h\nu}{2kT}$ maßgebend, der erster Ordnung und negativ ist, natürlich desto mehr, je größer ν . Nullpunktsenergie kompensiert gerade diesen Einfluß und der erste dann stehengebliebene Einfluß der verschiedenen Massen steckt in dem quadratischen, positiven $\frac{1}{8} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2$. Messungen sind an festen Körpern noch nicht angestellt und infolge der sofort eintretenden Entmischung wohl auch nur an reinen Isotopen anzustellen. Für Flüssigkeiten ist die Theorie des Dampfdrucks nicht entwickelt. Hier haben Untersuchungen von H. G. Grimm ergeben, daß sich beim Siedepunkt der Dampfdruck von zwei Tetrachlorkohlenstoffarten, deren Molekulargewicht um zwei Einheiten verschieden ist (z. B. C 3 Cl₃₅ 1 Cl₃₇ und C 2 Cl₃₅ 2 Cl₃₇), um höchstens $\frac{1}{20}$ mm Hg unterscheidet.

Bei tiefen Temperaturen heißen die Formeln

$$\ln p = - \frac{Q_g^0}{RT} + \left\{ \frac{3h\nu}{2kT} \right\} + \ln \frac{(2\pi)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} + \frac{3}{2} \ln m \quad \dots (416)$$

§ 9. Zustandsgleichung des festen Körpers¹⁾. Wir wählen als idealisierten Fall den einer einheitlichen Frequenz, die Verallgemeinerung ist leicht. Die freie Energie lautet

$$\frac{f}{kT} = \frac{\varepsilon_p(V)}{kT} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \dots \dots \dots (417)$$

Den Druck bekommen wir nach (283) zu

$$p = - N_L \frac{\partial f}{\partial V} = - N_L \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V} - \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V} \frac{h N_L}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots (418)$$

Es tritt also einfach an Stelle des klassischen Wertes kT in (283), (284) der Quantenwert (381).

¹⁾ S. Ratnowsky, Ann. d. Phys. **38**, 637, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 75, 1913; L. S. Ornstein, Amst. Proc. **14**, 983, 1912; P. Debye, Phys. Zeitschr. **14**, 259, 1913; M. Born, Enz. d. math. Wiss. **V**, 25, Nr. 29.

Da nach den zu (287) führenden Entwicklungen die bei Temperaturänderung beim Druck 0 erfolgende Ausdehnung hier durch

$$\frac{1}{\chi_0} (V - V_0) = -3 N_L \varepsilon \frac{\partial \ln v}{\partial \ln V} \quad [\varepsilon \text{ nach (381)}]$$

gegeben ist, gilt der Grüneisensche Satz

$$\frac{\alpha V}{\chi_0 C_v} = - \frac{\partial \ln v}{\partial \ln V} \sim \text{konst} \dots \dots \dots (287')$$

auch hier, wo die spezifische Wärme nach der Quantentheorie den Wert $3R$ wesentlich unterschreitet.

§ 10. Anwendungen auf Elektronen¹⁾. Das einfachste Atom, dessen Bewegung wir allein vollständig beherrschen, ist das Wasserstoffatom, bestehend aus einem einfachen geladenen positiven Kern und einem Elektron, das um ihn herumläuft, und zwar nach den Keplerschen Gesetzen für Planetenbahnen, denn die Coulombsche Kraft geht wie die Newtonsche mit $\frac{1}{r^2}$. Die einfachst mögliche Bahn ist die Kreisbahn, aber hier sind nicht alle Werte des Radius möglich; genau wie bei dem auf einer Kreisbahn umlaufenden Atom eines Hantelmoleküls nur diejenigen, die das Impulsmoment

$$m' r^2 \dot{\varphi} = p_\varphi = \frac{h}{2\pi} n'$$

geben (m' Elektronenmasse). Mit der Gleichsetzung von Coulombscher und Zentrifugalkraft

$$\left(\frac{[e]^2}{r^2} = m' r \dot{\varphi}^2 \right)$$

gestattet diese Gleichung die Berechnung aller interessierenden Größen, vor allem der Energie

$$\varepsilon_n = - \frac{2 \pi^2 m' [e]^4}{h^2 n'^2} = \frac{\varepsilon_1}{n'^2} \dots \dots \dots (419)$$

Aber neben Kreisbahnen sind noch Ellipsenbahnen möglich; genauere Rechnung gibt, daß diese gruppenweise fast dieselbe Energie haben wie je eine der Kreisbahnen; der Unterschied macht sich erst bemerkbar, wenn man berücksichtigt, daß die mittlere Geschwindigkeit auf den letzteren etwas anders ist als auf den Kreisbahnen; es ist daher nach der Relativitätstheorie auch die Masse des Elektrons etwas verschieden. Nun sind nicht alle Ellipsenbahnen erlaubt, sondern nur solche, deren Achsenverhältnis den Wert $\frac{n''}{n' + n''}$ hat, wo n'' eine andere ganze Zahl ist (für den Kreis $n'' = 0$). Die

Energie wird

$$\varepsilon_n = - \frac{2 \pi^2 m' [e]^4}{h^2 n^2} \left\{ 1 + \frac{4 \pi^2 [e]^4}{h^2 c^2} \left(\frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right) + \dots \right\} \dots \dots (398')$$

Hier ist $n' + n'' = n$, der Hauptquantenzahl nach Bohr, gesetzt, von ihr hängt die Energie in erster Linie ab; sie bestimmt die große Hauptachse der

¹⁾ Näheres siehe bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924, Kap. 2, § 3, 6, 8; Kap. 6, § 1, 2.

Ellipse. Die „azimutale Quantenzahl“ n' für sich geht nur in ein Korrekturglied ein, denn die Größe $\frac{4\pi^2 [e]^4}{h^2 c^2}$ ist nur $5,315 \cdot 10^{-5}$. So kann, wenn wir von den kleinen Differenzen absehen, ein Energiewert ε_n durch n verschiedene Bahnen, d. h. durch n verschiedene Kombinationen von Quantenzahlen n', n'' dargestellt werden; es sind nur n , weil $n' = 0$ eine „Pendelbahn“ gäbe, die mit dem Kern zusammenstoßen würde und daher ausgeschlossen ist. Das gilt, wenn wir die Betrachtung auf die Ebene beschränken. Aber für den Raum sind noch mehr Fälle möglich. Da lehrt die Anwendung des schon in § 6 d als Hilfsmittel eingeführten Richtfeldes, daß wieder nur die ausgezeichneten Lagen möglich sind, in denen die Projektion des Vektors des Drehimpulses

$$p_\varphi = n' \frac{h}{2\pi}$$

auf die Feldrichtung ein ganzes Vielfaches n_1 von $\frac{h}{2\pi}$ ist, d. h. in denen zwischen Feld und Normaler auf die Bahnebene der Winkel ϑ besteht, wo

$$\cos \vartheta = \frac{n_1}{n'}$$

Die Bahn mit $n_1 = n'$ steht senkrecht auf der Bahnrichtung, doch ist auch $n_1 = -n'$ möglich, was eine Umkehrung des Umlaufsinnes bedeutet; dagegen scheint die Bahn $n_1 = 0$, bei der das richtende Feld in der Bahnebene läge, nicht vorzukommen.

So ergeben sich zu jeder azimutalen Quantenzahl n' eine Anzahl von n' bzw. $2n'$ (wenn man die beiden Umlaufsrichtungen getrennt zählt) Bahnlagen; da zu jeder Hauptquantenzahl n alle n' Werte zwischen 1 und n möglich sind, ergeben sich zu jeder Hauptquantenzahl n im ganzen

$$\sum_1^n n' = \frac{(n+1)n}{2}$$

Quantenzahlenkombinationen, d. h. Entstehungsmöglichkeiten, deren jeder das Phasenvolumen h^3 zukommt; der Energie ε_n kommt also das Phasenvolumen $\frac{(n+1)n}{2} h^3$ ¹⁾, bzw. $(n+1)n h^3$ bei Berücksichtigung beider Umlaufsrichtungen zu ²⁾. Wir wollen die letztere Annahme machen, ohne die andere für ganz ausgeschlossen zu halten. Es ist dann $(n+1)n$ das „Quantengewicht“ der Hauptquantenzahl n . Man kann die Rechnung auch klassisch führen, doch ist sie kompliziert. Schreibt man nun die freie Energie hin ³⁾,

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sum_1^\infty (n+1)n e^{-\frac{\varepsilon_1}{n^2 kT}} \dots \dots \dots (420)$$

$$\varepsilon_1 = -\frac{2\pi^2 m' [e]^4}{h^2} = -\text{Rydbergfrequenz} \cdot h,$$

¹⁾ K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 51, 261, 1916; Phys. Zeitschr. 18, 389, 1917; A. Sommerfeld, Münchn. Ber. 183, 1917; N. Bohr, 3 Aufsätze über Atombau.
²⁾ W. Schottky, Phys. Zeitschr. 22, 1, 1921; 23, 9, 148, 1922; R. Becker, ebenda 24, 485, 1923; Zeitschr. f. Phys. 18, 325, 1923.
³⁾ M. Planck, Ann. d. Phys. 75, 673, 1924.

so bemerkt man, daß die Reihe nicht konvergiert, was bedeutet, daß infolge der langsamen Zunahme der Energie nach außen die Elektronen fast stets auf weit entfernten Bahnen sitzen würden. In Wirklichkeit ist das aber nicht der Fall, da die Bahnen mit so großem n , die sich vom Kern sehr weit entfernen, durch die Gefäßwände oder andere Moleküle unmöglich gemacht werden. Im Ansatz muß man das so berücksichtigen, daß man für große n im Energieausdruck zu $\frac{\varepsilon_1}{n^2}$ noch ein stark ansteigendes Wechselwirkungsglied addiert^{1) 2)}. Dann kann man für nicht zu große n die Reihe irgendwo praktisch abbrechen. Für tiefe Temperaturen überwiegt das erste Glied alle anderen, d. h. alle Elektronen laufen praktisch auf der innersten Bahn. Für höhere Temperaturen erscheint in der zweiten Bahn der Bruchteil

$$\frac{3 \cdot 2 e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}}}{2 + 3 \cdot 2 e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}}}$$

(bei 5000° $8 \cdot 10^{-10}$, bei 10000° $5 \cdot 10^{-5}$, bei 20000° weniger als 0,01) Elektronen. Der steigenden Zahl an Elektronen in den Außenbahnen entspricht dann ein höherer Energieinhalt, d. h. eine von Null verschiedene 'spezifische Wärme, die für nicht zu hohe Temperaturen

$$3 R \left(\frac{3 \varepsilon_1}{4 k T} \right)^2 e^{-\frac{3(-\varepsilon_1)}{4 k T}}$$

beträgt. Dieser nach der Quantentheorie in endlichen Sprüngen zunehmende Betrag an Umlaufenergie des Elektrons entspricht genau der Rotationsenergie der zweiatomigen Moleküle (hier ist das „Molekül“ aus den zwei „Atomen“ Kern und Elektron aufgebaut; der Unterschied in der Form des Gesetzes besteht darin, daß hier bloße Zentrifugalkräfte an Stelle der abstoßenden Kräfte zwischen gewöhnlichen Atomen treten und daher kein festes Trägheitsmoment vorliegt). Infolge der kleinen Elektronenmasse wird die spezifische Wärme erst bei sehr hohen Temperaturen merkbar. Darum braucht bei normaler Temperatur keine Rotation des Atoms (S. 188) berücksichtigt zu werden.

Betrachtet man nun die Ionisierung, d. h. die Dissoziation des Atoms in Kern und Elektron, so kann man sich zur Vereinfachung zuerst auf den Fall beschränken, daß alle nicht ganz abdissoziierten Elektronen auf der innersten Bahn sitzen [das hat deshalb einen Sinn, weil die Arbeit, die zum Entfernen des Elektrons bis zur zweiten Bahn nötig ist, schon $\frac{3}{4}$ der Ionisierungsarbeit (ε_1) beträgt und das dem abdissoziierten Elektron zur Verfügung stehende Volumen wesentlich größer ist]. Nimmt man ferner die Temperatur so hoch, daß man das Gemisch aus Kernen und Elektronen als ideales Gas behandeln kann [wann das der Fall ist, lehrt die hierher über-

¹⁾ Siehe A. Smekal, Phys. Zeitschr. **19**, 137, 1918.

²⁾ Die vom Verfasser zuerst gewählte Form, das „Gewicht“ beeinflussen zu lassen, widerspricht, wie J. H. Burgers, Diss. Leiden 1918, § 42 bemerkt hat, den Vorschriften der Statistik (Kap. II, § 5, 6, 7). Für die Einführung der Energie siehe H. C. Urey, Astrophys. Journ. **59**, 1, 1924; E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **26**, 54, 1924.

tragbare Theorie der starken Elektrolyte ¹⁾, Kap. VI, § 10], so erhält man als Verhältnis der freien Elektronen N_e zur Zahl der gebundenen, d. h. der Atome, N_A bis auf die e -Potenz das Verhältnis der zur Verfügung stehenden Räume; diese betragen: für die freien Elektronen $V\sqrt{2\pi m' k T}^3$, für die zu bindenden an jedem freien Kerne für jede Umlaufsrichtung eine Bahn mit $n = 1$, also $\frac{2 h^3 N_K}{e}$; das gibt die Gleichung

$$\frac{N_e}{N_A} = \frac{V\sqrt{2\pi m' k T}^3}{2 h^3 N_K} e^{+\frac{\epsilon_1}{k T}} \dots \dots \dots (421)$$

oder

$$\frac{c_e c_K}{c_A} = \frac{\sqrt{2\pi m' k T}^3}{2 h^3 N_L} e^{k T \epsilon_1} \dots \dots \dots (421')$$

Das hätte man auch erhalten, wenn man in der üblichen Dissoziationsformel die gewöhnliche Formel für die chemische Konstante auf Elektron, Atom und Kern angewandt hätte ²⁾. Nur der Faktor 2 weicht ab, auf ihn kommen wir noch zu sprechen.

Berücksichtigt man nun noch die anderen (höheren) möglichen Bahnen, so ist das so anzusetzen, daß noch andere Möglichkeiten der Bindung bestehen, es tritt zum Nenner von (421) bzw. (421') als Faktor die Reihe

$$\sum_1^\infty \frac{(n+1)n}{2} e^{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_n}{k T}}$$

(der Faktor 2 ist nach vorn genommen), die genau dem thermodynamischen Einfluß der zunehmenden spezifischen Wärme des Atoms entspricht.

Geht man nun zu anderen Atomen über, so liegen bei ihnen die Energiewerte gleicher Gesamt-, aber verschiedener azimuthaler Quantenzahl nicht mehr so nahe beieinander; die Terme verschiedener „Spektralserien“ unterscheiden sich gerade durch n' . Man muß daher jede Energie durch zwei Quantenzahlen charakterisieren, $\epsilon(n, n')$; die Art, wie die Energie von diesen abhängt, läßt sich allgemein formelmäßig nicht angeben. Ja, neben diesen beiden Quantenzahlen tritt noch eine dritte auf, die „innere Quantenzahl“ n_i , und diese scheint für den Gesamtdrehimpuls und daher auch für die Anzahl der Einstellungsmöglichkeiten im Feld, d. h. auch für das Quantengewicht, maßgebend zu sein.

Man hat also als freie Energie anzusetzen

$$e^{-\frac{f}{k T}} = 2 \sum_n \sum_{n'} \sum_{n_i} n_i e^{-\frac{\epsilon_n n' n_i}{k T}} \dots \dots \dots (422)$$

[bei ungeraden n_i statt $2 n_i : (2 n_i + 1)$];

die Häufigkeit einer Bahn ist

$$2 n_i e^{-\frac{f - \epsilon_n n' n_i}{k T}} \dots \dots \dots (423)$$

bzw.

$$(2 n_i + 1) e^{-\frac{f - \epsilon_n n' n_i}{k T}}$$

¹⁾ Siehe W. Wessel, Phys. Zeitschr. **25**, 270, 1924.

²⁾ K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. **16**, 354, 1915; A. H. Fowler hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Massen von Atom und Kern nicht genau gleich sind, weshalb noch der Faktor $\left(\frac{m - m'}{m}\right)^{3/2}$ zu (421) hinzukommt, was man auch durch Berücksichtigung der Kernmitbewegung direkt ableiten kann.

Das, was über die Häufigkeit höherer Bahnen für Wasserstoff gesagt wurde, gilt auch hier, doch kann es hier vorkommen, daß zwei verschiedene Energiewerte so nahe liegen, daß sie auch bei mäßiger Temperatur mit vergleichbarer Häufigkeit vorkommen. Entsprechend gilt als Dissoziationsgleichgewicht zwischen Elektron, Ion und Atom

$$\frac{c_e c_K}{c_A} = \frac{\sqrt{2 \pi m' k T}^3}{2 n_i h^3} e^{\frac{\varepsilon}{k T}} \text{ bzw. } 2 n_i + 1 \text{ im Nenner} \quad \dots (421'')$$

wo $-\varepsilon$ die Ionisierungsarbeit, d. h. die negative Energie der energieärmsten Bahn, der „Grundbahn“, bedeutet. Diese Formel (ohne $2 n_i$) hat M. N. Saha im Anschluß an Überlegungen von Eggert¹⁾ mit sehr großem Erfolg auf astrophysikalische Probleme angewandt²⁾, indem er in der Sonne und in Sternen das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Elektronen, den verschiedenen anwesenden Atomen und Ionen untersuchte und mit seinen Resultaten erklärte, warum im Spektrum sehr heißer Sterne die Absorptionslinien der Atome (die „Bogenlinien“) bei leicht dissoziierbaren Atomen nicht auftreten, dafür die Linien der positiven Ionen (die „Funkenlinien“) und wie sich diese Verhältnisse bei kälteren Sternen quantitativ ändern.

§ 11. Verfeinerung der Gleichgewichtsbetrachtungen³⁾. Wir haben in dem § 5 das Dissoziationsgleichgewicht, in § 7 das Dampfdruckgleichgewicht besprochen und dabei den Begriff der chemischen Konstante benutzt und diese Größe berechnet. Nun haben wir im vorigen Paragraphen einen in den damaligen Formeln fehlenden Faktor 2 erhalten und das bringt uns auf die Frage, ob wir seinerzeit (Kap. III, § 8; Kap. IV, § 5) nicht Resultate der Quantentheorie schon stillschweigend angewendet haben. Diese Frage muß bejaht werden. Wenn wir nämlich zur Dampfdruckberechnung das Phasenvolumen für das Gasatom zu

$$V \sqrt{2 \pi m k T}^3,$$

für das feste zu

$$\left(\frac{\sqrt{2 \pi k T}}{m} \sqrt{2 \pi m k T} \right)^3$$

angesetzt haben, so haben wir nur auf die Bewegung des Atomschwerpunktes Rücksicht genommen; wir haben also jedenfalls vorausgesetzt, daß keine kinetische Energie der Rotation existiert; genauer gesagt, wir haben vorausgesetzt, daß diejenigen Koordinaten des Phasenraumes, die den inneren Atombewegungen entsprechen und als Faktor auftreten (bei s Elektronen also von der Dimension h^{3s} sind), in beiden Zuständen in gleicher Weise auftreten und sich also beim Bilden des Bruches (bzw. beim Bilden der Differenz der freien Energien, wobei logarithmiert wird) herausheben. Wenn dies auch im

¹⁾ J. Eggert, Phys. Zeitschr. **20**, 570, 1919.

²⁾ M. N. Saha, z. B. Zeitschr. f. Phys. **6**, 40, 1921; Phil. Mag. **40**, 472, 1920; **41**, 267, 1921; Proc. Roy. Soc. **99**, 135, 1921; H. N. Russel, Astrophys. Journ. **55**, 121, 1921.

³⁾ W. Schottky, Phys. Zeitschr. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 448, 1922.

allgemeinen zutrifft, so muß doch untersucht werden, ob nicht ganzzahlige Faktoren stehenbleiben. Betrachten wir zuerst den festen Zustand, so haben wir zu beachten, daß im Kristallgitter die Atome auch in bezug auf die Elektronenumlaufsrichtungen orientiert sein werden; wir haben hier zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: Infolge gegenseitiger Einwirkung können auch die Umlaufsrichtungen aller Atome eines einheitlichen Kristalles so gekoppelt sein, daß sie nur gemeinsam umgeklappt werden können. Dann ist die bisherige Berechnung der freien Energie des festen Körpers unverändert beizubehalten, denn die Möglichkeit des gemeinsamen Umklappens bedeutet nur für den ganzen Phasenraum (I -Raum) des festen Körpers den Faktor 2, für seine ganze freie Energie also den Summanden $-kT \ln 2$ (der neben den anderen Gliedern von der Größenordnung NkT verschwindet), bzw. für ein Atom

$$-\frac{k}{N} T \ln 2.$$

Oder es kann jedes einzelne Atom für sich 2, allgemein s verschiedene gleichwertige Lagen annehmen, wofür die Theorie des Paramagnetismus spricht¹⁾, dann bekommt der μ -Raum den Faktor s , die freie Energie jedes Atoms den Summanden $-kT \ln s$, und infolge der vermehrten Zustandsmöglichkeiten des festen Körpers sinkt hierbei der Dampfdruck auf den s -ten Teil²⁾.

Gehen wir nun zur Betrachtung des Dampfes über, und zwar zuerst bei einatomigen Gasen, so haben wir hier nach den Überlegungen des vorigen Paragraphen im allgemeinen zu dem Phasenvolumen des Atomschwerpunktes noch den Faktor $2n_i$ für gerade n_i , $2n_i + 1$ für ungerade zu setzen, wenn die innere Quantenzahl n_i den Gesamtimpuls des Atoms charakterisiert, so daß infolge der vermehrten Orientierungsmöglichkeiten des Gasatoms der Dampfdruck um diesen Faktor steigt. Es wird also zur Dampfdruckformel noch der Faktor

$$\frac{2n_i}{s} \quad \text{bzw.} \quad \frac{2n_i + 1}{s}$$

hinzukommen, bzw. zu der aus dem Dampfdruck in üblicher Weise berechneten chemischen Konstanten der Summand

$$\log \frac{2n_i}{s} \quad \text{bzw.} \quad \log \frac{2n_i + 1}{s}.$$

Nun hat die Messung ergeben³⁾, daß bei Na und K die chemische Konstante um $\sim 0,3 = \log 2$ über dem ursprünglich erwarteten Wert liegt. Da hier zweifellos $n_i = 1$ ist, hat man $s = 1$ zu setzen (gegen diese Auffassung ist allerdings vorzubringen, daß festes Natrium und Kalium paramagnetisch sind, man müßte daher zur Erklärung dieser Tatsache an das Umklappen größerer Komplexe denken). Bei Ar, Hg, Zn, Cd ergibt sich⁴⁾ nahezu der

¹⁾ W. Lenz, Phys. Zeitschr. 21, 613, 1920.

²⁾ Bei ganz tiefen Temperaturen werden allerdings die gegenseitigen Einwirkungen eine einheitliche Orientierung erzwingen, sogar die aller Atome eines Kristalles gegen seine Umgebung. Vgl. die ähnlichen Überlegungen Kap. VI, § 2 d. Es tritt dann im Übergangsgebiet „Umwandlungswärme“ auf.

³⁾ R. Ladenburg und R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. 8, 137, 1922.

⁴⁾ F. Simon, Zeitschr. f. phys. Chem. 110, 572, 1924.

ursprünglich erwartete Wert. Bei diesen Substanzen ist $n_i = 0$, daher $2n_i + 1 = 1$, also $s = 1$. Dagegen findet Simon bei anderen Stoffen eine merkwürdige Zunahme mit der Verdampfungswärme, die aber wahrscheinlich auf hohe Werte von n_i zurückzuführen ist.

Geht man nun zu mehratomigen Molekülen, so sind zwei Dinge zu unterscheiden: Die bei so hohen Temperaturen, daß die Rotationswärme den klassischen Wert hat, in den Nenner kommenden (also den Dampfdruck vermindernden) Symmetriezahlen s' (siehe S. 190) und die im Zähler auftretende Größe $2n_i$ bzw. $2n_i + 1$ für das Impulsmoment, das von der Elektronenbewegung im Molekül herrührt. Bei so tiefen Temperaturen, daß die Rotation nur mehr die niederste Quantenzahl hat, fällt die „Symmetriezahl“ fort, denn dann ist das Phasenvolumen jedenfalls h , und die Frage, ob schon nach einer halben Umdrehung die ursprüngliche Lage wieder erreicht, spielt nur in der Zerlegung von h in das Produkt: Drehimpuls \times Winkelbereich eine Rolle. Es kommt nur der von den beiden Umlaufsrichtungen herrührende Faktor 2 hinzu.

Beim diamagnetischen Wasserstoff ist $n_i = 0$, also $2n_i + 1 = 1$, der Summand zum Dampfdruck daher $\log \frac{2}{s}$; er ergibt sich ~ 0 .

Für die Vereinigung von Atomen zu Molekülen gelten ganz ähnliche Überlegungen, und zwar für das Molekül das, was wir hier über den festen Körper sagten, für die Atome das, was wir hier von den Gasatomen behaupteten (siehe den übernächsten Paragraphen). Jedenfalls ist hier experimentell und theoretisch noch viel Arbeit zu leisten.

§ 12. Gasentartung. In diesem Paragraphen wollen wir die Frage erörtern, ob sich auch bei der Translationsbewegung einatomiger Gase die Quantentheorie irgendwie bemerkbar macht. Die Erscheinungen, die zu erwarten sind, wenn man diese Frage bejaht¹⁾, bezeichnet man als „Gasentartung“²⁾. Sie lassen sich qualitativ nach Nernst³⁾ folgendermaßen formulieren:

Jedes Gas gelangt bei Abkühlung unter konstantem Volumen in einen Zustand verschwindender Wärmekapazität, wenn es gelingt, Kondensation zu vermeiden. Der Abfall von C_v beginnt bei desto höherer Temperatur, je größer die Konzentration ist.

Wendet man die Quantenregeln zuerst auf ein „eindimensionales“ Gas an, so wird man wieder anzusetzen haben, daß der von einer Bahn umschlossene Flächeninhalt der Phasenebene $n h$ ist. Man kann im einfachsten Falle die Bewegung eines Moleküls als geradlinige Bewegung mit dem Impuls $m\xi$ von Ort $x = 0$ bis zum Ort $x = l$ und dann zurück mit dem Impuls $-m\xi$ ansehen. Die umschlossene Fläche ist ein Rechteck von der Länge l und

¹⁾ D. Enskog, Ann. d. Phys. 72, 321, 1923, verneint sie zum Beispiel.

²⁾ Hier hat das Wort „Entartung“ also eine ganz andere Bedeutung wie in Kap. VIII, § 6c, wo es sich auf den mechanischen Charakter der Bahn bezog.

³⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 357, 1914.

der Höhe $2 m \xi$ (die Grenzlinien liegen im Abstand $+ m \xi$ und $- m \xi$ von der Abszissenachse). Also ist

$$2 m \xi_n l = n h \dots \dots \dots (424)$$

$$\varepsilon_n = \frac{m}{2} \xi^2 = \frac{h^2}{8 m l^2} n^2 = k \Theta n^2 \dots \dots \dots (425)$$

mit der Abkürzung

$$\Theta = \frac{\varepsilon_1}{k} = \frac{h^2}{8 m k l^2} = \frac{1,89 \cdot 10^{-13}}{M l^2} \dots \dots \dots (426)$$

Die freie Energie wird ¹⁾

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{e}{N_L} \sum_n e^{-\frac{\Theta n^2}{T}} \frac{L}{l}.$$

Der Faktor $\frac{L}{l}$ kommt hinzu, weil auf der ganzen dem Molekül zur Verfügung stehenden Strecke L die Zahl der für die Quantelung maßgebenden Stücke $\frac{L}{l}$ ist. Für hohe Temperaturen ($\frac{\Theta}{T} \ll 1$) kann man die Summation über n durch eine Integration über eine kontinuierliche Variable n ersetzen und erhält

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{T}{\Theta}} \frac{e}{N_L} \frac{L}{l} = \frac{1}{h} \sqrt{8 \pi m k} \sqrt{T} e \frac{L}{N_L}.$$

Das Hauptproblem besteht nun in der Bestimmung der Strecke l . Je größer diese wird, desto kleiner werden die Geschwindigkeitsunterschiede aufeinanderfolgender Quantenzustände, desto näher kommt man daher dem Verhalten des Gases nach der klassischen Theorie mit ihrer kontinuierlichen Veränderlichkeit von w , bei desto tieferer Temperatur treten daher die Abweichungen auf.

Bevor wir auf diese Frage eingehen, wollen wir aber erst die Formeln für den dreidimensionalen Fall ableiten. Die Quantelungsbedingung und damit die Größe der Energiewerte bleibt unverändert. Dagegen gehören jetzt zur Quantenzahl n nicht mehr $\frac{L}{l}$, sondern $\frac{V}{l^3}$ Raumgebiete; ferner aber gehört zu dieser Quantenzahl zwar ein Geschwindigkeitsbetrag, aber mehrere mögliche Geschwindigkeitsrichtungen, deren Orientierung im Raume allerdings nicht festgelegt ist, denn hier handelt es sich um ein in mechanischer Beziehung entartetes Problem in bezug auf die Richtung.

Um die Zahl der Richtungen festzulegen, die (bei Festlegung der drei Achsen) möglich sind, wenn der Betrag der Geschwindigkeit gegeben ist, gehen wir ganz ähnlich vor wie auf S. 239 und finden $\frac{4\pi}{8} n^3$ als Zahl der Gitterpunkte in dem Kugelschalenoktanten zwischen den beiden Flächen $w = w_{n-1}$ und $w = w_n$. (Es ist nur der Oktant zu nehmen, weil wir Hin- und Rückgang als eine Quantenbahn gezählt, also je zwei entgegengesetzte Ge-

¹⁾ Die folgende Darstellung etwas geändert nach E. Schrödinger, Phys Zeitschr. 25, 41, 1924.

schwindigkeitsrichtungen zusammengefaßt haben.) Es ergibt sich demnach als Zustandssumme

$$e^{-\frac{f_v}{kT}} = \frac{4\pi V}{8 l^3 N_L} e \sum n^2 e^{-\frac{\theta n^2}{T}} \dots \dots \dots (427)$$

wobei die Summe bei 1 beginnt. Für hohe Temperaturen kann man die Summe durch ein Integral ersetzen

$$\sum n^2 e^{-\frac{\theta n^2}{T}} = \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2} = \frac{\sqrt{\pi} (8ml^2kT)^{3/2}}{4 h^3} \quad (428)$$

was bei Einsetzen in (427) mit dem klassischen Wert übereinstimmt.

Für tiefere Temperaturen kann man (427) nach Planck¹⁾ folgendermaßen auswerten: Man schreibt erstens

$$\sum n^2 e^{-\frac{\theta n^2}{T}} = -T \frac{d}{d\theta} \sum e^{-\frac{\theta n^2}{T}}.$$

Das Integral $\int_0^\infty e^{-\frac{\theta n^2}{T}} dn$ ergibt $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{T}{\theta}}$. Die kontinuierliche Kurve, deren

Fläche durch die Integration bestimmt wird, ist bei der Summation durch eine Treppenkurve zu ersetzen; die Differenzen der Flächen kann man in Näherung als Dreiecke von der Höhe $e^{-\frac{\theta n^2}{kT}} - e^{-\frac{\theta(n+1)^2}{kT}}$ auffassen, deren Grundlinie $n + 1 - n = 1$ ist. Summiert man die Flächen aller dieser Dreiecke, so erhält man: $\frac{1}{2} e^{-\frac{\theta}{T}}$. Ferner fällt der ganze erste Streifen weg und die Summe wird in erster Näherung

$$-T \frac{d}{d\theta} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{T}{\theta}} - 1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{\theta}{T}} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2} - \frac{1}{2} e^{-\frac{\theta}{T}} \dots (429)$$

und die freie Energie wird

$$\begin{aligned} -f_v &= -kT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V e}{N_L} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\theta}{T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\theta}{T}} \right] \right\} \dots (430) \\ &= -f_{v \text{ klass}} + \frac{2k}{\sqrt{\pi T}} \theta^{3/2} e^{-\frac{\theta}{T}}, \quad \theta = \frac{1,89 \cdot 10^{-13}}{M l^2} \end{aligned}$$

$$p = -\frac{\partial f_v}{\partial V} = p_{\text{klass}} + \frac{2k}{\sqrt{\pi T}} \left(\frac{3}{2} - \frac{\theta}{T}\right) e^{-\frac{\theta}{T}} \theta^{1/2} \frac{\partial \theta}{\partial V} \dots (431)$$

Nun bleibt noch die Wahl von l zu erledigen. Hier sind drei Möglichkeiten gegeben:

a) ²⁾ $l = \sqrt[3]{V}$. l wird von der Größenordnung cm , θ unmeßbar klein. Gegen diese Wahl spricht, daß dann die freie Energie nicht nur von der Konzentration, sondern vom Absolutbetrag von V abhängt.

¹⁾ M. Planck, Berl. Ber., Februar 1925, S. 49.
²⁾ P. Scherrer, Gött. Nachr. 159, 1916; E. Brody, Zeitschr. f. Phys. 6, 79, 1921.

b) $l = \lambda$, der freien Weglänge. Diesen Vorschlag macht Schrödinger (l. c.). Beim Normalvolumen wird $\Theta \sim 1^0$.

c) $l \sim \sqrt[3]{\frac{V}{N_L}}$. Dies ist die meist vertretene Form. Nur bei ihr gilt das Nernstsche Wärmetheorem auch für Gase. Denn für sehr tiefe Temperatur wird

$$-f_v = -k\Theta + kT \ln \left(\frac{\pi}{2} \frac{V e}{l^3 N_L} \right) \dots \dots \dots (432)$$

$k\Theta$ spielt die Rolle einer Nullpunktsenergie, der Logarithmus verschwindet, wenn

$$\frac{2 l^3}{\pi} = \sqrt[3]{\frac{V^{N_L}}{N_L!}}, \quad \Theta = \frac{h^2}{8mk} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{2/3} \sqrt[3]{\frac{N_L!}{V^{N_L}}} \dots \dots \dots (433)$$

gewählt wird. Hier wird Θ verhältnismäßig groß. Die Erfahrung erlaubt noch keine eindeutige Entscheidung¹⁾. Planck (l. c.) hält diese Quantelung²⁾ für die allein sachgemäße, weil nur bei ihr die Zustände als nicht unterscheidbar angesehen würden, bei denen individuelle Moleküle untereinander vertauscht werden (s. S. 150, 411), während die Quantelung a) sich auf ein System beziehe, in dem N_L Moleküle in N_L getrennten Gefäßen vom Volumen V enthalten sind.

Unter allen drei Annahmen wird $\Theta \sim \frac{1}{V^{2/3}}$. Mache³⁾ hat gezeigt, daß dann und nur dann der „Grüneisensche Satz“ (287') über die Proportionalität von Ausdehnungskoeffizient und C_p besteht.

Einige andere Ansätze seien noch kurz erwähnt:

Nernst⁴⁾ macht die Annahme, daß bei tiefer Temperatur die geradlinige Bewegung der Gasmoleküle in eine kreisförmige übergehe. Eine andere⁵⁾ Gruppe von Untersuchungen überträgt die beim festen Körper bewährte Methode der elastischen Schwingungen auf das Gas.

Beide Ansätze führen zu c).

Endlich hat Einstein⁶⁾ eine Theorie der Gasentartung entwickelt, deren statistische Grundlagen von den in diesem Buche angenommenen abweichen.

§ 13. Das Nernstsche Wärmetheorem. Wir wollen nun noch versuchen, das Nernstsche Wärmetheorem und die Aussagen, die es über das Verhalten der Körper bei tiefen Temperaturen macht, zu verstehen.

¹⁾ Siehe dagegen z. B. W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1. Aufl., S. 170, Halle 1918.

²⁾ In Wirklichkeit rechnet Planck anders, indem er die Gesamtenergie quantelt. Sein Θ unterscheidet sich von unserem nur durch den Faktor $3^{2/3}$, dagegen sind in der Zustandssumme die Exponenten nicht Θn^2 , sondern $\Theta n^{2/3}$; die Faktoren der e -Potenzen sind entsprechend gleich 1, ebenso ist das Resultat anders.

³⁾ H. Mache, Zeitschr. f. Phys. 5, 363, 1921.

⁴⁾ W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 83, 1916.

⁵⁾ W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. 14, 669, 1913; H. Tetrode, ebenda, S. 214; A. Sommerfeld und W. Lenz, in Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, S. 125. Leipzig 1914.

⁶⁾ A. Einstein, Berl. Ber., S. 261, 1924.

Wir betrachten dazu die freie Energie im festen Zustand nach der klassischen Theorie

$$e^{-\frac{f}{kT}} = \frac{1}{h^3} \left(\frac{kT}{v} \right)^3 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \dots \dots \dots (434)$$

und sehen, daß, abgesehen von dem Faktor $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$, der Phasenraum sich bei sinkender Temperatur zu Null zusammenzieht, entsprechend der konstanten spezifischen Wärme (konstanten Potenz von T). Das bedeutet, da

$$\frac{E - F}{RT} = \frac{\varepsilon_0 + \int_0^T 3k dT - f}{kT} = \frac{S}{R}$$

ist, das logarithmische Unendlichwerden der Entropie. Vergleichen wir ferner ein Atom in verschiedenen festen Zuständen, z. B. Kohlenstoff in verschiedenen Modifikation oder Natrium im Metallgitter und im Kochsalzgitter, so möge sich f nach (434) auf die eine Form, dagegen f' (434') auf die andere beziehen.

$$e^{-\frac{f'}{kT}} = \frac{1}{h^3} \left(\frac{kT}{v'} \right)^3 e^{-\frac{\varepsilon'_0}{kT}} \dots \dots \dots (434')$$

Division liefert

$$e^{-\frac{f-f'}{kT}} = \left(\frac{v'}{v} \right)^3 e^{-\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'_0}{kT}} \dots \dots \dots (434'')$$

Bis auf die e -Potenz, ist das Verhältnis der beiden Phasenvolumina temperaturunabhängig (gleiche Potenz von T , d. h. gleiches C_v), aber von 1 verschieden. In anderen Worten

$$R \left\{ \frac{\varepsilon_0 + \int_0^T 3k dT - f}{kT} - \frac{\varepsilon'_0 + \int_0^T 3k dT - f'}{kT} \right\} = S - S', \quad (435)$$

die Differenz der Entropien, ist zwar wegen der gleichen spezifischen Wärmen endlich, aber nicht Null, sondern wie Einsetzen von (434'') in (435) zeigt, $S - S' = 3R \ln \frac{v'}{v}$, bzw. allgemein

$$S - S' = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT + S_0 - \int_0^T \frac{C'_v}{T} dT - S'_0, \quad \dots \dots \dots (436)$$

da

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T} \dots \dots \dots (437)$$

ist [siehe erste Bandhälfte Kap. IV, Gl. (66 a)].

Wenn wir die beiden Forderungen des erweiterten Nernstschen Theorems: Nichtunendlichwerden der Einzelentropie für $T = 0$ und Verschwinden aller Entropiedifferenzen¹⁾ erreichen wollen, müssen wir die Phasenvolumina so einrichten, daß sie erstens für $T = 0$ endlich werden, zweitens dieser endliche Wert für alle Zustände und Verbindungen, die ein Atom in festen ungemischten Körpern annehmen kann, der gleiche ist.

¹⁾ Für das gleiche Atom in verschiedenen Zuständen bei ungemischten festen Körpern.

Beiden Forderungen genügt die Quantentheorie¹⁾; der ersten, indem sie das Phasenvolumen nicht unbeschränkt abnehmen, sondern sich bei sinkender Temperatur dem Wert h^s für s Freiheitsgrade bzw. bei der Messung in Einheiten h^s dem Wert 1 nähern läßt; der zweiten, insofern als dieser Wert universell ist; dabei sind die Einheiten so gewählt, daß er gerade 1, der Logarithmus, nämlich die Entropie, also Null wird (s. § 5, 6a). Daß man allen reinen festen Körpern für $T = 0$ die Entropie Null zuschreiben kann, beruht demnach darauf, daß beim absoluten Nullpunkt und in seiner Nähe nach der Quantentheorie nur eine einzige Anordnung im Phasenraum möglich ist²⁾. Zwar haben wir in den vorigen Paragraphen gesehen, daß bei etwas höherer Temperatur möglicherweise zu der Zahl 1 noch ein ganzzahliger Faktor durch verschiedene Orientierungen hinzukommt, aber bei ganz tiefer Temperatur müssen sich die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Zuständen bemerkbar machen und einen einzigen Zustand, den energieärmsten, auszeichnen. Im Übergangsgebiet wird dann beim Abkühlen Wärme frei, die spezifische Wärme des Körpers ist höher als über und unter diesem Temperaturgebiet. Ähnliches gilt, wie die Betrachtungen des Kap. II, § 2 d lehren, auch von Mischungen, die bei tiefer Temperatur den Mischungscharakter verlieren bzw. sich entmischen und dann eine einzige Anordnung haben. Auch hier zeigt sich dann eine (von der Konzentration abhängige) Erhöhung der spezifischen Wärme im Übergangsgebiet. Allerdings liegt scheinbar dieses Gebiet manchmal bei extrem tiefen Temperaturen³⁾, so daß Schottky⁴⁾ die Frage erörtert, ob man nicht neben der prinzipiellen Gültigkeit des Nernstschen Theorems bei allen kondensierten Systemen von einer für praktische Anwendungen beschränkten Gültigkeit sprechen solle.

Hierbei sei hervorgehoben, daß die im vorigen Paragraphen besprochenen Abweichungen der experimentell bestimmten Konstanten von den anfangs berechneten, d. h. die Einfügung von Zahl Faktoren im Phasenvolumen, nichts mit der Gültigkeit des Nernstschen Theorems zu tun haben; dieses ist erfüllt, wenn ein Atom in allen festen Formen (sei es als freies Element, sei es in einem Ionengitter oder in einem Gitter, das aus vorher gebildeten Molekülen aufgebaut ist) gleichviel Orientierungen hat. Wieviel Orientierungsmöglichkeiten es im gasförmigen, mehratomigen Molekül hat, beeinflusst nicht die Gültigkeit des Theorems, sondern nur den Zahlenwert der chemischen Konstante des Moleküls (das Phasenvolumen, das ihm zur Verfügung steht).

1) Zuerst von A. Sackur, Ann. d. Phys. **34**, 455, 1911 bemerkt.

2) Für Flüssigkeiten scheint das nicht zu gelten, so daß auf solche das Nernstsche Theorem wohl nicht anwendbar ist (G. N. Lewis und G. E. Gibson, Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 1529, 1920; G. E. Gibson, G. S. Parks u. W. M. Latimer, ebenda S. 1542). Nernst selbst (Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl., Halle 1924) und M. v. Laue (Handb. der Radiologie VI, S. 453, Leipzig 1925) scheinen die Gültigkeit des Theorems auch auf reine Flüssigkeiten auszudehnen.

3) G. E. Gibson, G. S. Parks und W. H. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1542, 1920; F. Simon, nach freundl. Mitteilung.

4) W. Schottky, Ann. d. Phys. **68**, 481, 1922.

Nun hat Eucken¹⁾ in allerletzter Zeit gezeigt, daß man beim Vergleich der Dampfdruckdaten mit solchen für Gasgleichgewichte zu Widersprüchen gegen das Nernstsche Theorem zu kommen scheint. Berechnet man nämlich die multiplikative Konstante der Dampfdruckformel (S. 225) und vergleicht sie mit derjenigen aus Gasgleichgewichten (S. 196), so ergeben sich Abweichungen, wie Tabelle 2 auf S. 197 zeigt.

Versucht man diese Tatsache zu erklären, so liegen, wenn die Grundlage der Theorie richtig ist, daß für extrem tiefe Temperatur das Phasenvolumen pro Freiheitsgrad h wird, folgende zwei Möglichkeiten vor: Das zusammengesetzte Molekül hat im festen Zustand bei der tiefsten Temperatur, bis zu der sich die Messung erstreckt, noch mehrere Lagemöglichkeiten. Unterscheiden dieselben sich auch noch so wenig in der Energie, so muß bei noch tieferer Temperatur die spezifische Wärme nochmals steigen (Umwandlungswärme), bevor die Orientierung eindeutig wird, und die Entropie wird dann erst unterhalb dieser Umwandlungstemperatur Null, genau so, wie wir es vorher besprochen haben.

Dagegen müßte man im zweiten Fall genauer Energiegleichheit verschiedener Zustände von prinzipieller Ungültigkeit des Nernstschen Theorems sprechen. Die bisherige Prüfung an den Messungsergebnissen erlaubt noch keine endgültige Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten.

Mit den obigen Überlegungen ist auch die Frage beantwortet, ob das Theorem für ganz tiefe Temperaturen bei Gasen gültig sein kann; man sieht, daß dies nur dann der Fall ist, wenn die Gasmoleküle ganz bestimmte Zustände annehmen (bis auf die $N!$ Vertauschungen untereinander), d. h. sich statistisch wie ein Kristall verhalten.

¹⁾ A. Eucken, F. Fried und C. Karwat, Zeitschr. f. Phys. **29**, 1, 36, 1924. F. Simon (Zeitschr. f. Phys. **31**, 224, 1925) bringt diesem Befund Zweifel entgegen, hiergegen nehmen A. Eucken und F. Fried (ebenda **32**, Heft 2, 1925) Stellung.

Neuntes Kapitel.

Weiterbildung der statistischen Methode.

§ 1. Die Gibbssche Methode. Wir wollen hier noch eine Methode besprechen, die zwar schon von Boltzmann¹⁾ eingeführt, aber besonders von Gibbs²⁾ weiter ausgebildet wurde. Sie zeichnet sich durch große mathematische Einfachheit aus, aber ihre physikalische Bedeutung ist weniger durchsichtig als bei unserer Behandlungsart.

Die Gibbssche Methode arbeitet mit dem in § 3 des Kapitels III eingeführten Γ -Raum. Sie ist nicht auf Systeme beschränkt, die aus sehr vielen gleichen Teilen zusammengesetzt sind. Es sei allgemein der Zustand des Systems durch $3N$ Koordinaten festgelegt, die wir mit $q_1 \dots q_{3N}$ bezeichnen; im Falle eines Gases wären das etwa die $3N$ rechtwinkligen Koordinaten aller Moleküle $x_1 \dots x_{3N}$. Diese $3N$ Koordinaten fixieren also die momentane Lage aller Bestandteile des Systems. Um auch ihre Bewegungen zu beschreiben, benutzen wir nicht die zugehörigen Geschwindigkeiten \dot{q} , sondern die Impulse $p_1 \dots p_{3N}$. Diese sind ebenso zu fixieren wie wir es in § 4 des Kapitels VIII gemacht haben. Man bildet nämlich die kinetische Energie des ganzen Systems als Funktion der q und \dot{q} und definiert dann die Größen p durch die Gleichung

$$p_s = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_s} \dots \dots \dots (438)$$

Im Falle eines Gases hätten die Impulse also die Bedeutung

$$p_1 = \frac{\partial}{\partial \dot{\xi}_1} \left(\frac{m}{2} \dot{\xi}_1^2 + \dots \right) = m \dot{\xi}_1 \dots \dots \dots (439)$$

Als Koordinaten im Γ -Raum benutzen wir jetzt die $6N$ Größen q und p . Der momentane Zustand des Systems, d. h. die Lage und die Bewegungen aller seiner Bestandteile ist dann durch die Lage des „Bildpunktes“ im Γ -Raum vollkommen festgelegt. Wenn sich der Zustand des Systems, sei es durch die natürliche Bewegung seiner Bestandteile, sei es durch äußere Einflüsse ändert, so beschreibt der Bildpunkt im Γ -Raum eine Bahn, die Phasenbahn, so, daß stets seine $6N$ Koordinaten den momentanen Zustand des Systems angeben. Nun betrachtet die Gibbssche Methode nicht einen einzelnen Bildpunkt, sondern eine ganze Menge von nahe beieinander befindlichen Bildpunkten. Jeder dieser Bildpunkte für sich stellt in seiner Bewegung die Aufeinanderfolge der Zustände eines bestimmten Systems dar. Die verschiedenen Bildpunkte und damit die verschiedenen Systeme sind aber vollständig unabhängig voneinander und stehen auch nicht etwa in irgend einem Energieaustausch miteinander. Jeder Bildpunkt bewegt sich so, als ob die anderen nicht vorhanden wären. Die gleichzeitige Betrachtung verschiedener unabhängiger Systeme können wir auf zweierlei Weise rechtfertigen. Entweder sagen wir, daß wir bei einem bestimmten in der Natur vorhandenen System nicht wissen können, welches die augenblicklichen wirklichen Lagen und Geschwindigkeiten seiner Bestandteile sind, daß wir also, wenn wir etwa aus einer größeren Menge Gases einen Liter abschließen, nicht wissen, welche der zahlreichen denkbaren Lagen des betreffenden Bildpunktes den im Moment der Abschließung vorhandenen Zustand des Gases darstellt. Aus diesem Grunde betrachten wir alle

¹⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **63**, 679, 1871.

²⁾ J. W. Gibbs, Elementary Principles in statistical mechanics, New Haven 1902, deutsch von E. Zermelo. Leipzig 1905.

möglichen Lagen des Bildpunktes, also eine ganze Reihe verschiedener Systeme, weil wir nicht wissen, welchem speziellen dieser Systeme unser herausgegriffenes System entspricht, und suchen nach dem gemeinsamen Verhalten aller dieser. Oder wir sagen, daß wir die verschiedenen gleichzeitig vorhandenen voneinander unabhängigen Systeme als Abbilder der von einem System in aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten eingenommenen Zustände ansehen.

Jedenfalls wollen wir aber voraussetzen, daß die verschiedenen voneinander unabhängigen Systeme vollkommen gleichgebaut sind; auch die Gleichungen, die die Zustandsveränderungen beherrschen, sind natürlich gleich, nur die Konstanten der Bewegung unterscheiden sich für die verschiedenen Einzelsysteme.

§ 2. Der Liouvillesche Satz¹⁾. Wir wollen nun eine Reihe von Systemen betrachten, die in einem gegebenen Moment t_0 nahe gleiche Lagen- und Impulskordinaten haben, d. h. deren Bildpunkte im I' -Raum nahe beieinander liegen. Sie sollen innerhalb eines kleinen $6N$ -dimensionalen Parallelepipeds liegen, d. h. es soll die erste Koordinate Werte haben, die zwischen q_1 und $q_1 + d q_1$ liegen, die zweite Koordinate aller Systeme zwischen q_2 und $q_2 + d q_2$ usw.; entsprechend sollen die Impulse zwischen p_1 und $p_1 + d p_1$ liegen usw. Das Parallelepipid hat demnach das Volumen

$$dV = d q_1 d q_2 \dots d q_N d p_1 d p_2 \dots d p_N \dots \dots \dots (440)$$

Infolge der Bewegung ändern sich die Koordinaten jedes einzelnen Bildpunktes. Da wir aber annehmen, daß die Art der Bewegung stetig von den Koordinaten des Ausgangspunktes bzw. den Anfangsgeschwindigkeiten abhängt, werden diejenigen Bildpunkte, die anfangs nahe beieinander lagen, auch nach der Zeit Δt nahe beieinander liegen, d. h. all die Bildpunkte, die zur Zeit t_0 in dem Parallelepipid dV lagen, werden zur Zeit $t_0 + \Delta t$ wieder beisammen in einem kleinen Volumelement liegen, dessen Größe wir jetzt berechnen wollen. Dazu müssen wir die Koordinaten und Impulse derjenigen Systeme berechnen, die zur Zeit t_0 an den Grenzen des ursprünglichen Volumelementes lagen. Bei einem System, dessen erste Koordinate zur Zeit t_0 den Wert q_1 hatte, hat diese zur Zeit $t_0 + \Delta t$ den Wert $q_1 + \dot{q}_1 \Delta t$ und entsprechendes gilt für die anderen Koordinaten. Bei demjenigen System, das an der anderen Seite des ursprünglichen Volumelementes lag, und dessen erste Koordinate daher anfangs den Wert $q_1 + d q_1$ hatte, ist dieser jetzt $q_1 + d q_1 + (\dot{q}_1 + d \dot{q}_1) \Delta t$. Entsprechendes gilt dann für die Impulskordinaten. Es liegen demnach alle Systempunkte jetzt innerhalb eines Volumelementes so, daß die erste Koordinate zwischen den Werten $q_1 + \dot{q}_1 \Delta t$ und $q_1 + d q_1 + (\dot{q}_1 + d \dot{q}_1) \Delta t$ liegt und entsprechendes gilt für die anderen Koordinaten, während die Impulse zwischen $p_1 + \dot{p}_1 \Delta t$ und $p_1 + d p_1 + (\dot{p}_1 + d \dot{p}_1) \Delta t$ sein müssen. Das neue Volumelement hat daher die Größe

$$dV' = (d q_1 + d \dot{q}_1 \Delta t) (d q_2 + d \dot{q}_2 \Delta t) \dots (d p_1 + d \dot{p}_1 \Delta t) \dots$$

Wenn wir ausmultiplizieren, behalten wir wegen der Kleinheit von Δt nur die linearen Glieder bei und erhalten also für die Größe des neuen Volumelementes

$$\begin{aligned} dV' &= d q_1 \left(1 + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} \Delta t\right) d q_2 \left(1 + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} \Delta t\right) \dots d p_1 \left(1 + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} \Delta t\right) \dots \\ &= dV \left[1 + \Delta t \left(\frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} + \dots + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \dots\right)\right] \dots \dots \dots (440') \end{aligned}$$

Nun gilt aber nach den sogenannten Hamiltonschen Gleichungen der Mechanik

$$\left. \begin{aligned} \dot{p}_s &= - \frac{\partial E}{\partial q_s} \\ \dot{q}_s &= \frac{\partial E}{\partial p_s} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (441)$$

Daraus folgt aber

$$\frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_s \partial p_s}, \quad \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} = - \frac{\partial^2 E}{\partial p_s \partial q_s}, \quad \frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} + \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} = 0 \dots \dots (442)$$

Setzt man dies in Formel (440') ein, so fällt der Faktor von Δt weg und es ergibt sich

$$dV' = dV \dots \dots \dots (443)$$

¹⁾ J. Liouville, Journ. de Math. 3, 348, 1838.

d. h. also, daß bei der Bewegung der Bildpunkte im Γ -Raum die Größe des Volumelementes, welches von bestimmten nahe beieinanderliegenden Systempunkten eingenommen wird, ungeändert bleibt. Wenn wir das in einem einfachen Falle anschaulich darstellen wollen, so heißt das folgendes: Wenn wir in irgend eine strömende Flüssigkeit etwa einen Tropfen Tusche fallen lassen, dann macht dieser die Bewegung mit und wird während der Bewegung in seiner Form irgendwie verzerrt. Sein Voluminhalt aber bleibt unverändert. Wenn wir den Begriff der Dichte ρ im Γ -Raum einführen und darunter die Zahl der Bildpunkte verstehen, die in einem bestimmten Volumelement liegen, dividiert durch die Größe dieses Volumelements, so können wir unseren zuerst von Liouville aufgefundenen Satz auch so formulieren, daß jeder bestimmte Wert der Dichte die Strömung längs der Bahnkurve mitmacht. Wenn wir wünschen, daß an einem bestimmten Orte der Bahnkurve die Dichte in der Zeit konstant bleibt, so müssen wir unsere Systeme auf der Bahnkurve so verteilen, daß in einem gegebenen Moment die Dichte auf der Bahnkurve gleichmäßig ist. Dann garantiert unser Satz, daß sie gleichmäßig bleibt und sich auch ihrem Absolutwert nach mit der Zeit nicht ändert. Ein einfaches Beispiel¹⁾ für dieses Verhalten haben wir schon in § 7 des ersten Kapitels kennengelernt, als wir die Bewegung einer Gruppe von Molekülen entgegen der Schwerkraft berechnet haben. Hier zeigte es sich, daß die Breite der Geschwindigkeitsstreuung beim Aufsteigen dieser Moleküle, also mit abnehmender Geschwindigkeit, immer größer wurde. Dagegen wurden sie im Raume immer mehr zusammengedrängt, so daß das Produkt aus der Breite der Geschwindigkeitsstreuung dw und der Breite des Raumteils dx , über den sie sich erstreckten, konstant blieb. Eine spezielle Form dieses allgemeinen Satzes haben wir auf S. 57 benutzt, als wir zeigten, daß die Größe der Geschwindigkeitsstreuung beim Stoß zweier Moleküle nicht geändert wird. — Vorderhand haben wir nur eine Aussage über das Verhalten der Dichte auf der Bahnkurve gemacht. Wir können aber natürlich nicht die Dichte auf verschiedenen Bahnkurven vergleichen, denn wir haben ja kein Mittel, dieselben ineinander überzuführen. Die auf S. 118, 132 erwähnte Quasiergodenhypothese macht nun folgende Annahme: Es ist klar, daß für jedes unserer Systeme die Energiegleichung gilt, weil wir dem System ja keine Energie zu- oder abführen. Es besteht demnach zwischen den Koordinaten und Impulsen dieses Systems also mindestens eine Beziehung, nämlich die Energiegleichung

$$E(q_1 \dots q_{3N} p_1 \dots p_{3N}) = E^* \dots \dots \dots (444)$$

wobei E^* der Zahlwert der Energiekonstante ist.

Diese Beziehung bedeutet geometrisch im $6N$ -dimensionalen Γ -Raum ein $6N-1$ dimensionales Gebilde, die „Energiefläche“. Auf dieser muß die Bahnkurve, die natürlich ein eindimensionales Gebilde ist, verlaufen. Wir machen nun die Annahme, welche den Inhalt der Quasiergodenhypothese bildet, daß die Bahnkurve diese Energiefläche dicht erfüllt. Wenn wir dann annehmen wollen, daß die Dichte der Phasenpunkte eine stetige Funktion des Ortes im Γ -Raum ist, so folgt, daß sich ein bestimmter Wert der Dichte im Laufe der Bewegung über die ganze Energiefläche fortpflanzt und, wenn wir die Dichte an einem bestimmten Punkte unabhängig von der Zeit haben wollen, so haben wir die Dichte auf der gesamten Energiefläche konstant zu wählen²⁾. Dann ist also die Zahl der

¹⁾ Andere einfache Fälle in dem auf S. 1 zitierten Buche von A. Wassmuth nach G. Bryan, Phil. Mag. 39, 531, 1895.

²⁾ Wir wollen hier noch klar machen, daß es kein Widerspruch ist, wenn wir einerseits behaupten, daß gleichviel Systeme in gleich großen Gebieten des Phasenraums liegen und andererseits nach dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz sehr schnelle Moleküle selten sind. Der Unterschied liegt darin, daß wir bei der letzteren Behauptung keine Rücksicht auf die Geschwindigkeit der anderen Moleküle nehmen, während in der ersten Aussage Angaben über den gleichzeitigen Zustand aller Moleküle gemacht werden. Betrachten wir etwa ein System, das aus nur drei eindimensional bewegten Gasmolekülen besteht, und nehmen wir auf die Lagenkoordinaten keine Rücksicht. Dann haben wir einen dreidimensionalen Impulsraum, die Energiefläche

$$E \equiv \frac{m}{2} (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) = E^*$$

ist eine Kugelfläche. Der Aussage, die wir im Texte gemacht haben, entspricht hier die Behauptung, daß gleich große Flächenstücke dieser Kugelfläche gleich häufig vorkommen. Das ist vereinbar mit dem Maxwell'schen Gesetz, denn dieses

Systeme, deren Koordinaten und Impulse in einem gegebenen Moment innerhalb des Volumelements dV liegen, gleich einer Konstanten mal der Größe dieses Volumelements. Dieses Resultat war es, das uns in § 8 des Kapitels II veranlaßte, gleich große Gebiete des Phasenraums als gleich wahrscheinlich anzusetzen.

§ 3. Die mikrokanonische Verteilung. Wir haben bisher unter der Dichte der Bildpunkte (ρ_T) die Raumdichte verstanden. Wenn wir nur Systeme betrachten wollen, die die gleiche Energie haben, also alle auf derselben Energiefläche liegen — und das müssen wir, wenn wir die Gesamtheit unserer Systeme als Repräsentanten der zeitlich aufeinanderfolgenden Zustände ein und desselben isolierten Systems ansehen wollen —, so müssen wir zur Flächendichte ρ_E übergehen. Um das zu tun, denken wir uns zuerst zwei Energieflächen, bei denen sich der Zahlenwert E^* der Energiekonstanten um einen kleinen Betrag δE^* unterscheidet, der Abstand dieser beiden Energieflächen ist natürlich nicht konstant, sondern wie die Flächentheorie lehrt, gegeben durch

$$\frac{\delta E^*}{\sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial q_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial p_1}\right)^2 + \dots}} = \Delta.$$

Denken wir uns nun ein Volumelement von der Größe dV zwischen den beiden Energieflächen, dann besteht zwischen der Flächengröße dO , die dieses Volumelement auf der Energiefläche ausschneidet, seiner Höhe Δ und seinem Voluminhalt folgende Beziehung

$$dV = dO \cdot \Delta, \quad \rho_T dV = \rho_E dO \delta E^* \dots \dots \dots (445)$$

Wir bekommen demnach für die Flächendichte der Bildpunkte auf der Energiefläche die Gleichung

$$\rho_E = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial q_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial p_1}\right)^2 + \dots}} \times const \dots \dots \dots (446)$$

wie wir schon S. 172 erwähnt haben.

Wir wollen im folgenden

$$|\nabla E| = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial q_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial p_1}\right)^2 + \dots} \dots \dots \dots (447)$$

als Abkürzung schreiben.

Es soll nun berechnet werden, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß die Koordinaten und Geschwindigkeiten aller Teilchen des Systems innerhalb von Grenzen liegen, die beliebig vorgegeben sind. Wir wollen zur Abkürzung den betreffenden Zustand, der durch den erwähnten Spielraum der Bestimmungsgrößen p und q definiert ist, den Zustand A nennen. Diese Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch das Verhältnis der Zahl jener Punkte, die innerhalb der verlangten Grenzen liegen, zur Gesamtzahl aller Punkte. Zur Berechnung führen wir zuerst eine Hilfsgröße ein, die wir $V(E^*)$ nennen und so definieren, daß sie gleich dem Inhalt aller derjenigen Gebiete unseres T -Raumes ist, die von der Energiefläche

$$E(p_1 \dots q) = E^*$$

eingeschlossen werden. Wenn wir als Beispiel die Berechnung dieser Größe für ein gewöhnliches einatomiges Gas durchführen, so ergibt sich folgendes: Die Energiefläche hat die Gleichung

$$E = \frac{1}{2m} \sum_1^{3N} p_r^2 = E^*,$$

ferner soll angenommen werden, daß die Gasmoleküle in den Volumen v enthalten sind. Dann sind die Lagenkoordinaten jedes Moleküls über das Volumen v zu

verlangt, daß große Geschwindigkeiten, z. B. des Moleküls 3, selten sind. Eine bestimmte Geschwindigkeit des Moleküls 3 ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeiten der anderen Moleküle bedeutet aber, daß der Bildpunkt innerhalb eines Kreisrings liegt, der den Abstand p_3 von der $p_1 p_2$ -Ebene hat. Nun sieht man sofort, daß dieser Kreisring für große Geschwindigkeiten nahe dem oberen Pole der Kugel, für kleine Geschwindigkeiten nahe ihrem Äquator liegt und daher im ersteren Falle eine viel kleinere Fläche hat.

integrieren; das Integral über die Impulskoordinaten ist über das Innere der von der Energiefläche eingeschlossenen $3N$ -dimensionalen Kugel zu erstrecken, deren Radius gleich $\sqrt{2mE^*}$ ist. Das Volumen dieser Kugel ergibt sich¹⁾ zu

$$\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3}{2}N\right)!} \sqrt{2mE^*}^{3N} \dots \dots \dots (448)$$

demnach wird die Größe

$$V(E^*) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3}{2}N\right)!} (2mE^*)^{\frac{3N}{2}} v^N \dots \dots \dots (449)$$

Wir erhalten demnach das Volumen im Phasenraum, das zwischen den beiden Energieflächen mit dem Zahlenwert der Energiekonstante E^* und $E^* + \delta E^*$ liegt, zu²⁾

$$\Omega(E^*) \delta E^* = \frac{\partial V(E^*)}{\partial E^*} \delta E^* = \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3}{2}N-1\right)!} (2mE^*)^{\frac{3}{2}N-1} v^N m \delta E^* \dots (450)$$

Das Verhältnis der Zahl derjenigen Bildpunkte, die im Zustand A sind, zur Gesamtzahl derjenigen, die zwischen den beiden Energieflächen E^* und $E^* + \delta E^*$ liegen, ist also nach (445), (446) gegeben durch den Ausdruck

$$W = \frac{1}{|\nabla E|} \frac{\int dO}{\Omega(E^*)} \dots \dots \dots (451)$$

Hierbei ist das Integral im Zähler über denjenigen Teil der Energiefläche zu erstrecken, die dem Zustand A entspricht.

Wir wollen nun weiter von unserem Gesamtsystem, das durch $3N$ Größen p und $3N$ Größen q bestimmt wird, einen Teil abgrenzen, der sehr viel weniger Bestimmungsstücke erfordert, etwa $3N'$ Größen p und $3N'$ Größen q , wo $N' \ll N$ sein soll, und fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß dieses Teilsystem in einem bestimmten Zustand sich befindet, den wir B nennen wollen und der dadurch definiert sein möge, daß die auf das Teilsystem bezüglichen Koordinaten und Geschwindigkeiten (sie seien mit q' und p' bezeichnet) innerhalb bestimmter Grenzen liegen, ohne Rücksicht darauf, welche Werte diejenigen Koordinaten haben, die sich nicht auf das Teilsystem beziehen. Nur die Bedingung für die Gesamtenergie soll natürlich gewahrt bleiben. Die physikalische Deutung dieser Fragestellung kann z. B. darin bestehen, daß wir als Gesamtsystem ein Gebilde betrachten, welches aus dem Körper besteht, für welchen wir uns im Grunde interessieren, und aus einem Wärmebad, in welches dieser Körper zur Konstanthaltung der Temperatur gehängt wird, wobei das Gesamtsystem nach außen hin isoliert ist, so daß die Gesamtenergie konstant bleibt. Dasjenige Gebiet der Energiefläche, welches dem Zustand B entspricht, ist dann so zu berechnen, daß die Koordinaten p' und q' innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen bleiben, während die anderen Koordinaten alle diejenigen Werte annehmen können, die unter diesen Umständen möglich sind, ohne daß die Energiefläche verlassen wird. Es ist also dann für die Koordinaten des Restsystems, die wir p'' und q'' nennen wollen (so daß die p' , q' und die p'' , q'' zusammen die Gesamtmenge der früheren p und q ausmachen), das gesamte Gebiet erlaubt, das der Energie $E^* - E'^*$ entspricht, wenn E'^* die Energie des Teilsystems im Zustand B ist. Wir erhalten demnach die Wahrscheinlichkeit für den Zustand B zu³⁾

$$W' = \frac{\int dq'_1 dq'_2 \dots dp'_1 \dots dp'_{3N'}}{\Omega(E^*)} \Omega''(E^* - E'^*) \dots (452)$$

¹⁾ H. A. Lorentz, Ges. Abh. I, S. 151, Leipzig 1907; A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **33**, 663, 1910.

²⁾ Die Größe Ω ist durch (450) definiert und hat nichts mit dem auf S. 143 eingeführten Volumenelement des μ -Raumes $d\Omega$ zutun.

³⁾ Siehe z. B. P. Hertz, Repertorium d. Physik I 2, S. 500.

Hierbei ist das Integral über denjenigen Spielraum der p' und q' zu erstrecken, der den Zustand B definiert. Ferner hat Ω'' die Bedeutung

$$\Omega'' = \frac{dV''}{dE},$$

wo V'' die auf das Restsystem bezogene Funktion $V(E^*)$ ist, also Ω'' den Phasenraum mißt, der dem Restsystem zur Verfügung steht. Als Energiewert des Restsystems ist dabei $E^* - E^{*'}$ einzusetzen.

Man kann nun den Ausdruck $\Omega''(E^* - E^{*'})$ in eine Reihe entwickeln, wenn $E^{*'} < E^*$, also die Energie des Teilsystems klein gegen die Gesamtenergie ist.

$$\Omega''(E^* - E^{*'}) = \Omega''(E^*) - \frac{d\Omega''}{dE^*} E^{*'} + \frac{1}{2} \frac{d^2\Omega''}{dE^{*2}} (E^{*'})^2 + \dots \quad (453)$$

Wenn nun Ω'' von der Form ist, die sie bei einem aus N'' gleichen Teilen zusammengesetzten System hat:

$$\Omega''(E^*) = (E^*)^{aN''} \bar{\Omega} \dots \dots \dots \quad (454)$$

wo $\bar{\Omega}$ irgend eine Funktion z. B. von v ist, aber E^* nicht enthält, und a irgend eine Konstante bedeutet (die nicht klein gegen 1 sein darf), so ist

$$\frac{d\Omega''}{dE} = \frac{aN''}{E} \Omega''; \quad \frac{d^2\Omega''}{dE^2} = \frac{(aN'' - 1)}{E} \frac{d\Omega''}{dE}; \quad \frac{d^3\Omega''}{dE^3} = \frac{aN'' - 2}{E} \frac{d^2\Omega''}{dE^2},$$

und kann man wegen der Größe von aN angenähert schreiben

$$\frac{d^n\Omega''}{dE^n} = \frac{aN''}{E} \frac{d^{n-1}\Omega''}{dE^{n-1}} \quad \text{oder} \quad \frac{d^n\Omega''}{dE^n} = \left(\frac{aN''}{E}\right)^n \Omega'' \dots \quad (455)$$

Dann wird aber die Reihe (443)

$$\left. \begin{aligned} \Omega''(E^* - E^{*'}) &= \Omega''(E^*) \left\{ 1 - \frac{aN''}{E^*} E^{*'} + \frac{1}{2} \left(\frac{aN''}{E^*} E^{*'}\right)^2 + \dots \right\} \\ &= \Omega''(E^*) e^{-\frac{aN''}{E^*} E^{*'}} = \Omega''(E^*) e^{-\frac{E^{*'}}{\theta}} \end{aligned} \right\} \quad (453')$$

mit $\theta = \frac{E^*}{aN''} \sim \frac{E^{*'}}{aN''}$; diese Größe hängt nur vom „Wärmebad“ ab. Einsetzen in (452) ergibt

$$W = \frac{\Omega''(E^*)}{\Omega(E^*)} e^{-\frac{E^{*'}}{\theta}} \int dq'_1 \dots dp'_1 \dots \dots \dots \quad (452')$$

Das ist die Formel, die zuerst von Boltzmann¹⁾ abgeleitet wurde und auf die wir auf S. 172 schon hingedeutet haben.

Von der Betrachtung des Teilsystems gehen wir wieder zur Betrachtung des Gesamtsystems zurück. Die Größe $\Omega(E^*) \delta E^*$ mißt den gesamten Phasenraum, der dem System zur Verfügung steht, wenn seine Energie zwischen den Werten E^* und $E^* + \delta E^*$ liegt und entspricht daher dem Ausdruck W_{th} von S. 122. Wir können daher als Formel für die Entropie in Analogie zu Gleichung (219') hinschreiben

$$S = k \ln \Omega(E^*) + (k \ln \delta E^*) + const \dots \dots \dots \quad (456)$$

Auch diese Formel steht schon bei Boltzmann, ist dann von Gibbs wieder abgeleitet und wird als die dritte Gibbs'sche Entropiedefinition bezeichnet. Setzt man den vorher für das einatomige Gas abgeleiteten Ausdruck ein, so erhält man die richtige Abhängigkeit von Energie und Volumen.

In einem solchen speziellen Falle, in welchem das Gesamtsystem aus sehr vielen gleichen Teilen (Molekülen) besteht, ist noch ein Punkt zu beachten: Unter den Gebieten auf der Energiefläche gibt es verschiedene, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die Koordinaten und Geschwindigkeiten, welche in dem einen Gebiet einem bestimmten Molekül, z. B. dem Molekül 1 zukommen, in dem anderen Gebiet dem Molekül 2 zukommen und umgekehrt, so daß die betreffenden Gebiete ihre Rolle vertauschen, wenn man die beiden Moleküle ihre Rolle vertauschen läßt, und zwar haben, wie eine leichte Überlegung lehrt, die meisten Stellen auf der Energie-

¹⁾ L. Boltzmann, Wien. Ber. **63**, 679, 1871, Ges. Abh. I, 285; A. Einstein, Ann. d. Phys. **9**, 422, 1902; **11**, 175, 1903; P. Hertz, l. c. S. 510 für das ideale Gas W. Lenz, Phys. Zeitschr. **11**, 1175, 1260, 1910.

fläche $N! - 1$ anderer solcher Stellen (kongruenter Stellen), in welche sie dadurch übergehen können, daß je zwei Moleküle ihre Rolle tauschen. Ehrenfest bezeichnet darum den Phasenraum als T -Stern, weil er so wie ein Stern durch Drehung um einen bestimmten Winkel in eine kongruente Lage übergeht. Planck¹⁾ ist nun der Meinung, daß man zur Berechnung der Entropie nach Formel (456) alle diese $N!$ kongruenten Stellen nur einmal rechnen dürfte, da ihre Unterscheidung nicht unterscheidbaren Zuständen entspreche, so daß die Formel für die Entropie eines aus N gleichen Molekülen bestehenden Gases

$$S = k \ln \frac{\Omega(E^*)}{N!} \dots \dots \dots (457)$$

zu lauten hätte, während

$$S = k \ln \Omega(E^*)$$

die Entropie eines Systems wäre, in dem jedes Molekül für sich in einem Gefäß mit dem Volumen v eingeschlossen ist. — Für ein System von sehr viel Freiheitsgraden ist neben der soeben eingeführten Gibbsschen dritten Entropiedefinition noch eine andere möglich, die man als die zweite Gibbssche bezeichnet, obgleich auch sie sich schon bei Boltzmann findet. Es ist nämlich bei einem geometrischen Gebilde von sehr hoher Dimensionszahl der Logarithmus des Volumens von der gleichen Größenordnung wie der Logarithmus einer Schale an seiner Oberfläche, d. h. in unserem speziellen Falle ist der Logarithmus von $V(E^*)$ von derselben Größenordnung, wie der Logarithmus von $\Omega(E^*)$. Das liegt daran, daß sich der Hauptanteil von V desto mehr gegen die Oberfläche zu anhäuft, je mehr Dimensionen das Gebilde hat. Man sieht es direkt am Beispiel des vorhin behandelten Gases, wo sich ergibt

$$\ln \Omega(E^*) = N \ln v + \frac{3N}{2} \ln \pi + \ln 2m + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln(2mE^*) - \ln\left(\frac{3}{2}N - 1\right)!$$

$$\ln V(E^*) = \ln \Omega(E^*) + \ln \frac{2E^*}{3N}.$$

Man kann demnach auch mit genügender Genauigkeit folgende Gleichung hinschreiben:

$$S = k \ln V(E^*) + const \dots \dots \dots (458)$$

§ 4. Die kanonische Verteilung. Die eben besprochene mikrokanonische Verteilung ist zur Rechnung nicht sehr bequem, wie wir ja auch schon gesehen haben, weil sie auf eine Fläche beschränkt ist. Die kanonische Verteilung sucht die Rechnung zu erleichtern, indem sie nicht nur Systeme betrachtet, die eine vorgegebene Energie haben, sondern die Systeme über den ganzen Phasenraum verteilt, aber so, daß sie sich bei einem bestimmten Energiewert sehr stark anhäufen. Dann tragen bei Berechnung von Mittelwerten über alle Systeme nur die Systeme dieses ausgezeichneten Energiewertes Merkliches bei. Die Verteilung, die Gibbs hierbei wählt und die kanonische nennt, ist dadurch definiert, daß in ein Gebiet dV des Phasenraums eine Zahl von Bildpunkten

$$\frac{\psi - E}{e^{\frac{\psi - E}{\Theta}}} dV$$

fällt. Hierbei sind die Größen ψ und Θ so zu definieren: Θ bestimmt diejenige Energie, bei welcher sich die Systeme häufen (siehe das Folgende), während die Größe ψ so gewählt ist, daß sie den absoluten Betrag der Punktdichte mißt und dafür sorgt, daß die Gesamtzahl aller Punkte richtig herauskommt. Wenn wir die jetzt hingeschriebene Formel mit der Formel (199) vergleichen, so sehen wir, daß sich in unserer Gesamtheit von unabhängigen isolierten Systemen die Größen ψ und Θ so verhalten wie früher die freie Energie f und das Produkt kT in einem System, das aus zahlreichen gleichen Molekülen besteht. Dementsprechend lassen sich auch für die Größen ψ , Θ und die mittlere Energie der Gesamtheit dieselben Beziehungen ableiten, wie wir es in Kapitel II für die freie Energie, die (mit k multiplizierte) Temperatur T und die Energie eines einzigen Systems abgeleitet hatten. Der Ausdruck $-\frac{\psi - E}{\Theta}$, welchen Gibbs den Wahrscheinlichkeits-exponenten nennt, verhält sich daher entsprechend der (mit k multiplizierten) Entropie eines Systems, dessen Temperatur $\frac{\Theta}{k}$ wäre (erste Gibbssche Entropie-definition).

¹⁾ M. Planck, Ann. d. Phys. 66, 365, 1922, siehe auch S. 150.

Daß, wie früher behauptet wurde, sich die Bildpunkte sehr stark bei einem bestimmten Werte der Energie häufen (und zwar bei demjenigen Werte der kinetischen Energie, der durch $E_{kin} = \frac{3N}{2} \Theta$ gegeben ist), kann man erstens durch direkte Rechnung zeigen. Wir können es aber auch in Analogie zu den in § 8 des ersten Kapitels behandelten Fällen erschließen. Dort hatte die Kurve für die Energieverteilung für einen Freiheitsgrad kein Maximum, bei zwei Freiheitsgraden trat das Maximum schon auf und sprach sich bei drei Freiheitsgraden schärfer aus und so geht das bei steigender Zahl der Freiheitsgrade immer weiter; zugleich rückt das Maximum immer näher an die Stelle heran, die dem oben erwähnten Werte entspricht.

Alle die Rechnungen, die wir im Hauptteil des Buches durchgeführt haben, lassen sich auch unter Zugrundelegung der Gibbsschen Methode, und zwar mathematisch meist einfacher, durchführen. Das Zustandsintegral, das zur Berechnung der freien Energie dient, nimmt dann z. B. die Form an:

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int e^{-\frac{E}{\Theta}} dV \dots \dots \dots (459)$$

§ 5. Die Methode von Darwin und Fowler¹⁾. Der mathematische Apparat, der zu den Formeln des Kapitels II führte, kann wesentlich verbessert werden, wie Darwin und Fowler zeigten; wir hatten das durchschnittliche Verhalten des betrachteten Körpers bestimmt, indem wir seinen wahrscheinlichsten Zustand aufsuchten und mit der Begründung, daß er im Durchschnitt überwiegend häufig sei, die dem wahrscheinlichsten Zustand entsprechenden Größen als Mittelwerte für das gesamte Verhalten ansetzten. Hierbei war die bedenkliche Benutzung der Stirlingschen Formel nötig.

Wenn es verschiedene Zustände mit den a priori-Wahrscheinlichkeiten $g^{(1)} \dots g^{(s)}$ gibt, so ist nach S. 121 die thermodynamische Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung

$$W_{th} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_s!} g^{(1)N_1} \dots g^{(s)N_s} \dots \dots \dots (460)$$

Darwin und Fowler haben nun bemerkt, daß dieser Ausdruck ein Summand in dem Polynom ist, das bei der Ausrechnung von

$$(g^{(1)} + \dots + g^{(s)})^N$$

resultiert. Jede mögliche Verteilung liefert einen Summanden.

Nun seien zwei Systeme von Planckschen Resonatoren gegeben, die wir durch einen und zwei Striche unterscheiden wollen, ebenso die Gesamtenergie

$$E = \varepsilon_1'(1 \cdot N_1' + 2 \cdot N_2' + \dots) + \varepsilon_1''(1 \cdot N_1'' + 2 \cdot N_2'' + \dots) \dots \dots (461)$$

Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung ist

$$W_{th} = \frac{N!}{N_1'! N_2'! \dots N_s'!} \frac{N''!}{N_1''! N_2''! \dots} \dots \dots \dots (460')$$

Die Gesamtzahl aller Verteilungen, die der Zustandssumme entspricht und mit $e^{-\frac{\tilde{F}}{\Theta}}$ bezeichnet werde, ist

$$e^{-\frac{\tilde{F}}{\Theta}} = \sum \frac{N!}{N_1'! N_2'! \dots N_s'!} \frac{N''!}{N_1''! N_2''! \dots} \dots \dots \dots (462)$$

summiert über alle mit (461) verträglichen Verteilungen.

Wenn man nun die folgende Potenzreihe betrachtet

$$(1 + x^{\varepsilon_1'} + x^{2\varepsilon_1'} + \dots)^{N'} (1 + x^{\varepsilon_1''} + x^{2\varepsilon_1''} \dots)^{N''},$$

so ist der Koeffizient der Potenz $x^{\varepsilon_1'(N_1' + 2N_2' + \dots) + \varepsilon_1''(N_1'' + 2N_2'' + \dots)}$, der sich beim Ausmultiplizieren und Umordnen ergibt, gerade W_{th} nach (460'). Beim Zusammenziehen aller der Glieder mit dem gleichen Exponenten (aber mit verschiedener

¹⁾ C. S. Darwin und R. H. Fowler, Phil. Mag. **44**, 450, 823, 1922; Proc. Camb. Phil. Soc. **21**, 262, 1922; 392, 730, 1923; R. H. Fowler, Phil. Mag. **45**, 1, 497, 1923.

Unterteilung auf $N_1', N_2')$ E (nach (461), wird der Koeffizient von x^E gerade der in (462) rechts stehende Ausdruck. Zur Berechnung dieses Koeffizienten aber kann man nach dem Cauchyschen Lehrsatz der Funktionentheorie das komplexe Integral verwenden

$$e^{-\frac{\tilde{F}}{\Theta}} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dx}{x^{E+1}} (1 + x^{\varepsilon_1'} + x^{2\varepsilon_1'} \dots)^{N'} (1 + x^{\varepsilon_1''} + x^{2\varepsilon_1''} + \dots)^{N''}.$$

Im allgemeinen Falle [mögliche Energiewerte $\varepsilon^{(r)}$, a priori-Gewichte $g^{(r)}$] bildet man die Funktion $f' = \sum g^{(r)} x^{\varepsilon^{(r)}}$, wo die g, ε sich auf das gestrichene System beziehen, und erhält

$$e^{-\frac{\tilde{F}}{\Theta}} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dx}{x^{E+1}} f'^{N'}(x) \cdot f''^{N''}(x) \dots \dots \dots (463)$$

Die mittlere Energie folgt dann aus

$$e^{-\frac{\tilde{F}}{\Theta}} \bar{E}' = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dx}{x^{E+1}} \left[x \frac{d}{dx} (f'^{N'}(x)) \right] \cdot f''(x) \dots$$

Die Auswertung dieser Integrale erfolgt nach der Methode „of steepest descents“ oder Methode der Sattelpunkte¹⁾; d. h. nur gewisse Stellen des Integranden tragen zum Integral merklich bei und das sind gerade diejenigen, die der häufigsten Ver-

teilung entsprechen. Für sie ist dann $x = e^{-\frac{1}{\Theta}}$; $\Theta = kT$, $\tilde{F}' \sim$ gleich der freien Energie. Die Autoren haben nach ihren Methoden in eleganter und gleichzeitig strenger Weise die zahlreichen Rechnungen durchgeführt.

¹⁾ P. Debye, Math. Ann. 67, 535, 1910.

Zehntes Kapitel.

Zahlenwerte. Geschichtliches.

§ 1. Methoden zur Bestimmung der Loschmidtschen Zahl N_L .

Eine der hauptsächlichsten Stützen der Atomtheorie besteht darin, daß die Zahl der Moleküle in einem Mol (also z. B. in 32 g O₂), die sogenannte Loschmidtsche Zahl (auch manchmal Avogadrosche Zahl genannt), sich nach sehr verschiedenen Methoden bestimmen läßt und dabei innerhalb der Fehlergrenze sich stets dasselbe Resultat ergibt. Diese Methoden seien prinzipiell zusammengestellt:

1. Eine der einfachsten und genauesten Methoden besteht in der Bestimmung der Größe der Elementarladung [des Elektrons]¹⁾:

Man erzeugt in einem Gas, in dem kleine Kügelchen schweben (Wasser-, besser Öltröpfchen oder Metallkugeln; Radius 10^{-4} bis 10^{-5} cm; hervorgebracht durch Zerstäubung bzw. Lichtbogen), Ionen, von denen bald jede Kugel eines oder mehrere aufnimmt; man bestimmt nun die Kraft, die auf ein Teilchen wirkt, durch seine Geschwindigkeit bei der durch Reibung verzögerten Bewegung durch das Gas nach dem Stokes'schen Gesetz (S. 86). Läßt man nur die Schwerkraft wirken, so erhält man den Radius des Teilchens aus der Gleichung

$$\mathfrak{R} = \frac{4 \pi r^3}{3} \rho g = 6 \pi \eta r w,$$

wenn die Dichte ρ bekannt ist. Schaltet man nun ein entgegengesetztes elektrisches Feld \mathfrak{E} ein, so kommt eine Kraft $[e]n \mathfrak{E}$ hinzu, also

$$[e] \mathfrak{E} n - \frac{4 \pi r^3}{3} \rho g = 6 \pi \eta r w'.$$

Die Zahl der Ladungen n bestimmt man aus dem kleinsten gemeinsamen Teiler verschiedener Ladungen $[e]n$. Aus dem elektrochemischen Äquivalent, der Ladung eines Mols,

$$[F] = 96494 \text{ Coulomb} = N_L [e],$$

erhält man somit

$$[e] = 1,591 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb } N_L = 6,06 \cdot 10^{23} \text{ } ^2).$$

¹⁾ Nach dem Vorbild von J. J. Thomson (1903), von Ehrenhaft und besonders R. Millikan seit 1909 ausgebildet.

²⁾ Die Zahl nach R. A. Millikan, Das Elektron. Braunschweig 1924.

Die Methoden 2, 3 und 4 beruhen darauf, daß man weiß, daß die von radioaktiven Stoffen ausgesandten α -Teilchen doppelt positiv geladene Heliumatome (-kerne) sind. Ferner kann man durch Messung der Intensität ihrer Strahlung bequem auch der Größenordnung nach verschiedene Mengen derselben radioaktiven Substanz miteinander vergleichen. Nun nimmt man zuerst eine so geringe Menge, daß man direkt (durch Szintillation oder durch Verstärkung der Ionisationswirkung) die Zahl der vom Präparat (z. B. Emanation) entsandten α -Teilchen zählen kann. Dann wählt man eine viel größere direkt wägbare Menge, deren α -Teilchen viel zu zahlreich sind, um direkte Zählung zu gestatten; doch läßt sich diese Zahl durch Vergleich der Intensitäten bestimmen.

2. Man schließt die Emanation in eine so dünne Glaskugel, daß sie die α -Strahlen noch durchläßt, aber natürlich kein Gas und bringt diese in ein weiteres Gefäß. Die α -Strahlen bleiben im Zwischenraum, es sammelt sich eine in Kubikmillimeter meßbare Heliummenge, von der man weiß, aus wieviel α -Teilchen sie entstanden ist (1 g Ra erzeugt im Jahre $167 \text{ mm}^3 \text{ He}$). Das gibt $N_L = 6,13 \cdot 10^{23}$ ¹⁾.

3. Drittens kann man im höchsten Vakuum die Aufladung bestimmen, die in bestimmter Zeit erfolgt, daraus $[e]$ und wie unter 1. N_L berechnen ²⁾.

$$N_L = 6,2 \cdot 10^{23}.$$

4. Durch Vergleich der Halbwertszeit (der Zerfallgeschwindigkeit) mit der Zahl der von einer meßbaren Menge Substanz entsandten α -Teilchen kann man die Gesamtmenge α -Teilchen berechnen, die diese Substanz bis zum vollständigen Zerfall aussenden würde. Die letzte Messung ³⁾ ergibt $6,6 \cdot 10^{23}$.

Die folgenden Methoden benutzen schon Resultate der kinetischen Gastheorie.

5. Loschmidt selbst nahm an, daß in Flüssigkeiten die Moleküle den Raum nahe ausfüllen. Man erhält so aus dem Volumen von einem Mol

$$V = a N_L \frac{4\pi}{3} r^3,$$

wo $a > 1$, aber nicht sehr groß ist; andererseits kann man aus der inneren Reibung (Kap. I, § 18) den Querschnitt der Moleküle eines Mols $N_L \pi r^2$ berechnen. Die beiden Zahlen kombiniert ergeben N_L und r ; statt des Molvolumens lassen sich die kritischen Daten verwerten. $N_L = 5,95 - 6,8 \cdot 10^{23}$ ⁴⁾.

Eine Abart bildet die Untersuchung von Einstein ⁵⁾, der aus der Diffusion von Zuckermolekülen in wässriger Lösung nach der Stokeschen Formel das Produkt von Loschmidtscher Zahl und Molekülradius, aus der Erhöhung der inneren Reibung der Lösung das Produkt aus N_L und dem Molekülvolumen ermittelt und so N_L zu $6,56 \cdot 10^{23}$ findet (Kap. VII, § 7c).

¹⁾ Die Zahl nach F. Paneth und G. v. Hevesy, Radioaktivität, Leipzig 1924, S. 19.

²⁾ E. Rutherford und H. Geiger, Phys. Zeitschr. 10, 42, 1909.

³⁾ V. F. Hess und R. W. Lawson, Wien. Ber. 127, 405, 1918.

⁴⁾ A. Eucken, Phys. Zeitschr. 14, 324, 1913.

⁵⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 289, 1906; 34, 591, 1911.

Die folgenden Methoden (6 bis 8) stützen sich auf den Gleichverteilungssatz Kap. I, §§ 4, 16; Kap. II, § 15 bzw. seine Erweiterung S. 359, nach dem jedes selbständig bewegliche Teilchen die gleiche kinetische Energie hat, nämlich $\frac{3k}{2} T$, unabhängig von seiner Größe; nun kennt man aus Messungen der spezifischen Wärmen oder des Gasdruckes die Energie eines Mols

$$\frac{3}{2} R T = N_L \left(\frac{3}{2} k T \right);$$

kann man also die Energie eines Moleküls bestimmen, so ist auch N_L bekannt. (6. und 7. zuerst von Perrin.)

6. Direkte Messung der Höhenverteilung der Teilchen einer kolloidalen Lösung (S. 322). Die Teilchen einer kolloidalen Lösung liegen infolge ihrer Wärmebewegung nicht ruhig am Boden; die Höhe, bis zu der sie aufsteigen, ist bestimmt durch das Verhältnis der kinetischen Energie zur potentiellen der Schwerkraft. Die Dichte nimmt auf dem e -ten Teile in der Höhe z ab, die gegeben ist durch $m'gz = kT$ (m' , die um den Auftrieb verminderte Masse, kann durch direkte Messung des Radius bestimmt werden). $N_L = 6,05 \cdot 10^{23}$ [Au in Wasser]¹⁾ bzw. $6,4^2)$.

7. Man kann die kinetische Energie nach Einstein und Smoluchowski auch aus der Entfernung finden, die ein Teilchen ohne Einwirkung äußerer Kräfte, nur unter dem Einfluß der Wärmebewegung, in einer bestimmten Zeit zurücklegt. Hier gilt die Formel

$$\frac{z^2}{t} = \frac{kT}{3\pi\eta r} \text{ (Kap. VII, § 6).}$$

Hier schwanken die Resultate stärker:

$$N_L = 6,09^3); 5,94; 6,83; 9,00 \cdot 10^{23} 4).$$

8. Überträgt man den Begriff des Freiheitsgrades auf die Eigenschwingungen eines Hohlraums, so kommt auf jede Eigenschwingung der Schwingungszahl ν die Energie

$$kT \cdot \frac{\beta \nu}{e^{\beta \nu} - 1}$$

Die im zweiten Faktor auftretende Konstante β kann man aus der Frequenz- oder Temperaturabhängigkeit der Energie leicht finden. Mißt man dann die Intensität eines Spektralbezirkes, so läßt sich der Beitrag einer Eigenschwingung berechnen, da eine einfache Beziehung angibt, wie viele Eigenschwingungen in einen bestimmten Frequenzbereich fallen. Die neuesten Messungen ergeben bei dieser zuerst 1900 von Planck benutzten Methode⁵⁾ $N_L = 6,0 \cdot 10^{23}$.

¹⁾ A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. **93**, 231, 1915.

²⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys. **53**, 177, 1917.

³⁾ A. Westgren, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **13**, 414, 1918.

⁴⁾ A. Fürth, Ann. d. Phys. **59**, 409, 1919.

⁵⁾ Nach Landolt-Börnstein, S. 798, 1923.

9. Rayleigh (1899) hat darauf aufmerksam gemacht, daß man das von der Atmosphäre zerstreute Sonnenlicht, das „Himmelsblau“, als von den Luftmolekülen selbst zerstreut ansehen könne (wenigstens in größerer Höhe, wo kein Staub und Wasserdampf mitwirkt). Wären nun die Luftmoleküle vollständig regelmäßig in Gittern angeordnet wie in einem idealen Kristall, so würde gar kein Licht zerstreut, da die vom einzelnen Molekül ab gebeugten Wellen durch Interferenz vernichtet würden. Die Zerstreung kommt erst dadurch zustande, daß sich infolge der vollkommen unregelmäßigen Bewegung der Gasmoleküle stellenweise „Schwärme“ bilden¹⁾. Diese Schwarmbildung aber hängt von der absoluten Teilchenzahl ab und ist ihrer Wurzel proportional, ebenso die resultierende Lichtamplitude, die Intensität also der Teilchenzahl selbst. Die von einem Teilchen ab gebeugte Lichtmenge läßt sich aus dem Brechungsexponenten erschließen und gestattet so aus dem Vergleich der Helligkeit des Himmelsblaus mit der direkten Sonnenstrahlung in staubfreier Höhe N_L zu berechnen. Man findet²⁾ (Kap. VII, § 11)

$$N_L = 6,43 \cdot 10^{23}.$$

10. Eine Modifikation dieser Methode benutzt die Intensitätsmessung der Streustrahlung, die nach Einstein von Flüssigkeiten nahe am kritischen Punkt emittiert wird, wo die „Schwarmbildung“ besonders stark ist. So ergeben sich Zahlen³⁾ zwischen $6,2$ bis $7,7 \cdot 10^{23}$, doch gehen hier noch andere, nicht sehr genau gemessene Größen in die Rechnung ein (Kap. VII, § 11).

11. Eine sehr genaue Bestimmung gestattet die Bohr-Sommerfeldsche Theorie der Spektrallinien; die sogenannte Rydbergzahl, die in den Spektralgesehenen auftritt und auch die Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms regelt, ist nämlich

$$\frac{2 \pi^2 m' [e]^4}{h^3},$$

wo m' die Elektronenmasse bedeutet. Die „Feinstrukturkonstante“, die vom relativistischen Energieunterschied auf Ellipsen- und Kreisbahnen herrührt und durch den Komponentenabstand einer Linie gegeben wird (S. 380), ist

$$\frac{2 \pi [e]^2}{h c}$$

(c Lichtgeschwindigkeit). Ihre Kombination gestattet m' und (sei es wieder spektroskopisch, sei es unter Benutzung der $\frac{[e]}{m}$ -Bestimmung an Kathodenstrahlen) N_L zu $6,07 \cdot 10^{23}$ zu berechnen⁴⁾.

12. Prinzipiell, wenn auch praktisch viel zu ungenau, wäre auch folgendes Verfahren möglich: Bei einem Steinsalzkrystall gestatten die Ausmessungen der Röntgeninterferenzbilder direkt den Abstand je zweier Ionen zu bestimmen, wenn die Wellenlänge der Röntgenstrahlen bekannt ist. Diese

¹⁾ Die genauere Theorie bei E. Buchwald, Ann. d. Phys. 52, 775, 1917.

²⁾ H. Dember, Ann. d. Phys. 49, 590, 1916.

³⁾ Zahlen nach Landolt-Börnstein, S. 798, 1923.

⁴⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924, 4. Aufl., S. 475; siehe auch L. Flamm, Phys. Zeitschr. 18, 515, 1917.

läßt sich aber, wenn auch sehr ungenau, aus den Beugungsbildern an einem keilförmigen Spalt ermitteln¹⁾.

13. Eine Reihe von älteren Methoden beruht auf der Bestimmung der feinst möglichen Unterteilung der Materie, z. B. der Dicke der feinsten herstellbaren Flüssigkeitshäutchen oder Glimmerschichten. Sie führen auf die richtige Größenordnung, sollen aber hier nicht näher angeführt werden²⁾, ebenso solche Methoden, die sich auf spezielle Vorstellungen über den Bau der Flüssigkeiten gründen³⁾. (Die letzteren geben $N_L = 6,12$ bzw. $6,85 \cdot 10^{23}$).

§ 2. Absolute Dimensionen der Moleküle⁴⁾. Im folgenden sollen Zahlenwerte für molekulare Größen gegeben werden, hierbei sind die experimentellen Daten den Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Auflage, Berlin 1923, entnommen.

Die erste Tabelle gibt freie Weglängen von Gasmolekülen, berechnet aus der inneren Reibung nach der Formel (76'). Für 0° C lautet sie zahlenmäßig

$$A_{273} = 0,1867 \frac{\eta_{273}}{\sqrt{M}} \text{ bei 1 Atm. Druck} \dots \dots \dots (464)$$

Die erste Spalte enthält das Gas, die zweite η_{273} , die vierte A_{273} in Zentimetern. Nach S. 48 ist aber diese freie Weglänge durch Anziehungskräfte verkürzt; die freie Weglänge, die bei geradliniger Bahn vorhanden wäre, findet man hieraus durch

$$A_\infty = A_{273} \left(1 + \frac{C}{273,1} \right),$$

wo C die Sutherlandsche Konstante ist. A_∞ wäre die freie Weglänge bei $T = \infty$ und der Gasdichte, die bei $273,1^\circ$ den Druck 1 Atm. gibt ($V = 22390$), wenn man die Gasmoleküle wirklich als unendlich harte Kugeln auffassen könnte. In der dritten Spalte findet man den benutzten C -Wert, in der fünften den Faktor $1 + \frac{C}{273,1}$, in der sechsten A_∞ .

Gas	$\eta_{273} \cdot 10^7$	C	$A_{273} \cdot 10^5$	$1 + \frac{C}{273,1}$	$A_\infty \cdot 10^5$
H ₂	849	83	1,116	1,304	1,456
N ₂	1678	118	0,592	1,432	0,848
O ₂	1920	138	0,634	1,505	0,954
HCl	1379	—	0,426	—	—
CO	1672	100	0,590	1,366	0,806
CO ₂	1380	239,7	0,389	1,877	0,730
He	1879	70	1,753	1,256	2,201
Ne	2981	56	1,238	1,205	1,492
Ar	2102	142	0,622	1,520	0,945
Kr	2334	188	0,478	1,688	0,807
X	2107	252	0,345	1,923	0,664

¹⁾ B. Walter und R. Pohl, Ann. d. Phys. **25**, 715, 1908; **29**, 331, 1909; P. P. Koch, ebenda **38**, 507, 1912; A. Sommerfeld, ebenda **38**, 473, 1912.

²⁾ Siehe z. B. die Zusammenstellung bei K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Rad. und El. **19**, 259, 1922.

³⁾ G. Jäger, Wien. Ber. **120**, 635, 1911; G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 1, 1914.

⁴⁾ Siehe den Bericht K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Rad. u. El. **19**, 259, 1922.

Aus A_∞ kann man dann den Moleküldurchmesser nach der Formel finden

$$d^2 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N_L c} \cdot \frac{1}{A \left(1 + \frac{C}{T}\right)} = 8,323 \cdot 10^{-21} \frac{1}{A_\infty} \left. \vphantom{d^2} \right\} \dots (465)$$

$$= 4,561 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{\sqrt{M}}{\eta_{273}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C}{273,1}}$$

Hierbei ist so gerechnet, als ob die Moleküle kugelförmig wären. Für mehratomige Moleküle, deren Daten in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, hat Rankine¹⁾ Annahmen über die Form gemacht (z. B. Rotationsellipsoide bestimmter Exzentrizität für zweiatomige Elemente) und so gerechnet, als wäre in (76') der Querschnitt der Kugel durch einen mittleren Querschnitt des Ellipsoids zu ersetzen. Wir geben aber in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle die Zahlen so, als ob die Moleküle kugelförmig wären. In den nächsten beiden Spalten ist d aus der van der Waalsschen Größe b berechnet nach

$$d^3 = \frac{3b}{2\pi N_L}, \quad d = \sqrt[3]{b} \quad 0,9234 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die Größe b ist aber infolge der nicht genauen Gültigkeit der van der Waalschen Gleichung nicht eindeutig berechenbar (siehe erste Bandhälfte Kap. VI).

Man kann sie entweder aus $\frac{V_k}{3} = \frac{M}{3 \rho_k}$ berechnen oder aus $b = \frac{R T_k}{8 p_k}$; das erste ist bei der Berechnung der dritten, das andere bei der Berechnung der vierten Spalte geschehen. In der fünften Spalte finden sich die Durchmesser, die aus der Annahme dichtester Kugelpackung im verflüssigten Gase folgen würden. Hierbei ist als Dichte diejenige bei der tiefsten gemessenen Temperatur eingesetzt:

$$d^3 = \frac{6 M}{\pi \rho_i} \frac{0,74}{N_L} \quad d = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho_i}} \quad 1,326 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

0,74 ist die Raumerfüllung der dichtesten Kugelpackung, die Temperatur ist zugefügt²⁾.

Mehratomige Moleküle, Dimensionen in 10^{-8} cm.

	d aus η	d aus b		d aus V_l bei $t^\circ\text{C}$	Kernabstand d' aus $[J]$ opt
		b aus p_k, T'_k	b aus V_k		
H ₂ . . .	2,39	2,81	2,50	3,94 — 258	0,48
N ₂ . . .	3,13	3,18	2,86	4,23 — 202	1,10
O ₂ . . .	2,96	3,00	2,45	3,88 — 227	0,85
HCl . . .	—	3,25	2,85	4,18 — 83	1,28
CO . . .	3,22	3,22	2,86	4,25 — 205	1,14
CO ₂ . .	3,39	3,29	2,92	4,60 — 34	1,95

¹⁾ A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. London **98**, 360, 369, 1921; **99**, 331, 1921.

²⁾ Die Zahlen der entsprechenden Zeile in der zitierten Arbeit, Jahrb. f. Rad.

u. El. **19**, 290, 291, 1922, sind um den konstanten Faktor $1,585 = \sqrt[3]{4}$ zu groß!

In der sechsten Spalte findet sich der Abstand der Kerne, berechnet aus dem optischen bestimmten Trägheitsmoment nach der Formel

$$[J] = d'^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ oder } \log d' = \frac{1}{2} \log [J] + \frac{1}{2} \log \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} + 11,89131.$$

Hierbei ist CO_2 als stabförmig mit dem C-Atom in der Mitte zwischen den beiden O-Atomen gerechnet, es ist der Abstand zwischen den O-Atomen gegeben.

In der folgenden Tabelle sind Zahlen für einatomige Gase zusammengestellt, die ersten vier Spalten haben dieselbe Bedeutung wie bei den zweiatomigen Gasen, die fünfte Spalte ergibt sich aus derjenigen Größe b , welche die Diskussion der Isothermen bei höherer Temperatur nach Zwicky (Kap. III, § 5) liefert, wobei für He der gegenüber langsamen Molekülen wirksame Durchmesser eingesetzt ist. Die sechste Spalte entspricht der fünften aus obiger Tabelle, die siebente gibt den Abstand der Atommittelpunkte im festen Gitter des kondensierten Gases¹⁾. Die letzte Spalte endlich zeigt die Abstände der Ionenmittelpunkte bestimmter Salze, deren Ionen nach Bohr den gleichen Bau haben wie das betreffende Edelgas (also z. B. Na^+ und F^- denselben Bau wie Ne), wobei aber das positive Ion (z. B. Na^+) unter dem Einfluß seiner um eins größeren Kernladung (11 gegen 10 bei Ne) etwas kleiner ist als dieses, das negative F^- infolge seiner etwas kleineren Kernladung (9) etwas größer ist, da die Elektronenbahnen weniger zusammengezogen werden²⁾.

Einatomige Gase, d in 10^{-8} cm.

	d aus η	d aus b			d aus V_1 bei $t^\circ \text{C}$	d aus dem Gitterabstand in festem Zustand	Ionen- abstand
		b aus p_k, T_k	b aus V_k	nach Zwicky			
He . .	1,88	2,71	2,52	2,78	4,00 — 271,5	—	Salz
Ne . .	2,36	2,43	—	—	—	—	Na F 2,322
Ar . .	2,97	3,00	2,92	2,42	4,04 — 189	3,84	K Cl 3,140
Kr . .	3,23	3,22	—	—	4,48 — 146	—	Rb Br 3,441
X . .	3,54	3,21!	3,10	—	4,43 — 102	—	Cs J 3,94

§ 3. Entwicklung der Atomhypothese³⁾. Die Annahme, daß die Materie aus kleinen, harten, unveränderlichen, in dauernder Bewegung begriffenen Körperchen aufgebaut sei, wurde zuerst, soweit wir wissen, von dem griechischen Philosophen Leukipp⁴⁾ aufgestellt, dann von Demokrit⁵⁾ ausgebaut und von Epikur⁶⁾ weiter entwickelt. Die von den griechischen

1) F. Simon und Cl. v. Simson, Zeitschr. f. Phys. 25, 160, 1924.

2) Siehe z. B. H. G. Grimm, Zeitschr. f. phys. Chem. 98, 390, 1921.

3) Als Quellen für die griechische Philosophie dienen: Th. Gomperz, Griechische Denker, Leipzig 1902 bis 1904; für die Zeit bis Newton: K. Lasswitz, Geschichte der Atomistik, Berlin 1890. Für die biographischen Daten: J. E. Poggendorff, Handwörterbuch, Leipzig 1863.

4) Geboren um 500 v. Chr. zu Milet, hielt eine Schule zu Abdera.

5) Geboren 470 v. Chr. zu Abdera, Nachfolger seines Lehrers Leukipp als Schulhaupt.

6) Geboren 342 v. Chr. in der Nähe von Athen, hielt dort Schule, gestorben 270.

Philosophen schon lange verhandelte Frage, zu deren Beantwortung diese Anschauung dienen sollte, ging nach der Vereinbarkeit der scheinbar entgegengesetzten, aber gleichzeitig sich aufdrängenden Prinzipien der Erhaltung des Stoffes und seiner ständigen Änderung und Verwandlung. Heute glauben wir, in der Atomistik, befreit von allzu scharfen Begriffsbestimmungen, tatsächlich ein geeignetes Mittel zur Erklärung zahlreicher Erscheinungen der unbelebten Natur zu besitzen, das nicht in höherem Grade hypothetischen Charakter hat als die Behauptung, die Sonne sei ein Ball aus glühender Materie. Damals aber war die Atomhypothese eine kühne Spekulation, die Tatsachen zu ihrer Begründung im einzelnen waren nicht bekannt oder falsch gedeutet. Zudem haben ihre Väter in der bei solchen Fällen häufigen Art den Gültigkeitsbereich der Theorie weit überspannt und alles ausnahmslos auf die Bewegungen der Atome zurückführen wollen; die Atomtheorie reicht aber desto weniger aus, je mehr man sich vom Unbelebten entfernt und dem Menschen nähert. Gerade dieser letztere aber, sein moralisches und soziales Verhalten, stand im Mittelpunkt des Interesses derjenigen philosophischen Richtung, die von den Sophisten und Sokrates gepflegt, damals überragte, und blieb neben dem Interesse am Begriffe, nicht am Körper, auch für Plato und — wenn auch weniger — für Aristoteles die Hauptsache. So schwand das Verständnis für die Atomistik, wobei noch logische Einwände des Aristoteles gegen die prinzipielle Möglichkeit des vollkommen leeren Raumes und die Unteilbarkeit der Atome eine Rolle spielten.

In noch höherem Maße standen im Mittelalter die Fragen, die sich auf theologische und allgemein auf geistige Dinge erstreckten, im Mittelpunkt der Gedankentätigkeit, naturwissenschaftliche desto weniger, je weiter ab ihr Gegenstand vom Menschen lag — so sind die zoologisch-botanischen Kenntnisse und Leistungen Alberts des Großen wesentlich größer als seine physikalischen —, und gerade hierfür ist die Atomlehre ungeeignet, die noch durch die materialistischen, die Selbständigkeit des Geistigen leugnenden Systeme ihrer Urheber Mißtrauen erweckte. Mit der Frage, ob ein Kontinuum vom begrifflichen Standpunkt aus aus unteilbaren Einheiten aufgebaut zu denken sei, hat sich aber die mittelalterliche Philosophie beschäftigt. Der erste, der wieder mit Betonung von Atomen spricht, ist der Kardinal Nikolaus von Cues¹⁾.

Mit dem Beginn der Renaissance aber wendet sich die allgemeine Gedankenrichtung wieder der Naturforschung mehr zu; so sehr auch der materialistische Geist als solcher die Menschheit in die Irre führt, so hat er doch auf seinem eigensten Gebiet, dem Gebiet der Materie, der Erkenntnis neue Antriebe gegeben und auch die Atomtheorie neu belebt. Doch sind hier zwei Formen zu unterscheiden, deren eine nur allgemeiner den Aufbau der Körper aus kleineren Teilchen lehrt, die in Bewegung sind und deren Mischung die verschiedenen Körpereigenschaften bedingt, während die andere schärfer ihre Unzerstörbarkeit und Unteilbarkeit betont.

¹⁾ Geboren 1401, Bischof von Brixen, gestorben 1464.

Zuerst wurde die Atomlehre von einer Reihe von Ärzten aufgenommen [G. Cardano, 1501 bis 1576, der die Wärme als Bewegung auffaßt; D. Sennert¹⁾, der die Verdampfung des Wassers atomistisch deutet; Lubin, D. v. Goorle, S. Basso], ferner sind die Chemiker v. Helmont, Baco von Verulam, Magnesius zu erwähnen. Auch für Galilei ist die Wärme eine Bewegung; er führt den Gegensatz zwischen fest und flüssig darauf zurück, daß in der Flüssigkeit die Teilchen unbegrenzt teilbar sein sollten. Giordano Bruno hatte den Atomismus in seiner extremen Form aufgenommen und ihn mit pantheistischen Vorstellungen verknüpft und so neuen Widerstand dagegen wachgerufen. Eine konsequente Durchführung einer kinetischen Physik versuchte dann R. Descartes²⁾ — nicht einer atomistischen, denn er verwarf den leeren Raum und ließ die unbegrenzte Teilbarkeit zu; die schon bei Demokrit wichtige Wirbelbewegung spielt bei ihm eine große Rolle. Zur Durchsetzung der eigentlichen Theorie unteilbarer Atome mit leeren Zwischenräumen trugen die Schriften von Pierre Gassendi³⁾ wesentlich bei, der sorgfältig die Übertreibung dieser Auffassung durch Beschränkung auf das rein Materielle zu vermeiden wußte, hier aber das ganze damalige Gebiet umfaßte. Die Wärme ist zwar für ihn an besondere, besonders kleine und runde Wärmeatome gebunden, aber deren Bewegung ist es erst, die für die wirkliche Wärme maßgebend ist. Dieselbe weise Einschränkung finden wir bei dem Chemiker R. Boyle⁴⁾, der die Korpuskulartheorie besonders zur Erklärung der Tatsache benutzte, daß die chemischen Bestandteile einer Verbindung sich aus ihr stets wieder gewinnen lassen. R. Hookes⁵⁾ Untersuchungen haben dann den neuen Gedanken gebracht, daß die Raumerfüllung nicht bloß durch die Undurchdringlichkeit der starren Atome als solche, sondern daß sie auch durch ihre Schwingungen mitbedingt sein könnte. Chr. Huyghens⁶⁾ endlich hat die Theorie in mathematische Formen gefaßt und die Regelmäßigkeit des Kristallaufbaues mit Atomeigenschaften verbunden, ein Gedanke, den Haüy⁷⁾ 1784 nach mehreren Vorläufern (C. F. G. H. Westfeld 1767, T. Bergman 1773) in der Form eines lückenlosen Aufbaues der Kristalle aus polyedrischen Molekeln benutzt hat.

¹⁾ Geboren 1572 in Breslau, gestorben als Professor der Medizin in Wittenberg 1637.

²⁾ Geboren 1596 in La Haye, war Soldat, lebte dann in Frankreich und Holland, die letzten zwei Jahre in Stockholm, gestorben 1650.

³⁾ Geboren 1592 in der Provence, trat in den geistlichen Stand, wurde Kanonikus und Propst von Digne in der Nähe seines Geburtsortes, war dann Professor der Mathematik zu Paris, gestorben 1655.

⁴⁾ R. Boyle, siebenter Sohn des Grafen von Cork, lebte als Privatmann nach großen Reisen in England, zuletzt in London, Präsident der Royal Soc., viele Jahre auch einer der Direktoren der ostind. Komp., geboren 1627, gestorben 1691.

⁵⁾ Geboren 1635 auf der Insel Wight, Assistent von Boyle, dann an der Roy. Soc. und Professor in London, gestorben 1703.

⁶⁾ Christian Huyghens, geboren 1629 im Haag, wo er 1695 starb, lebte 1666 bis 1681 in Paris als Mitglied der Akademie.

⁷⁾ R. J. Haüy, Abbé, Lehrer am Collége des Kard. Lemoine in Paris, dann an der Ecole normale und am Musée d'hist. nat., geboren 1743, gestorben 1822.

Inzwischen war durch Newton der Gedanke der Fernkräfte in die Physik eingeführt worden. Ihn benutzte der Jesuit R. G. Boscovich¹⁾ zu einer einheitlichen Theorie des Aufbaues der Materie aus Atomen; diese sollten aber keine starren Körper sein, sondern Punkte, die mit Zentralkräften aufeinander einwirken. Er nahm so auch im einzelnen viele Resultate der neuesten Forschung voraus.

Im übrigen war die philosophische Strömung des Aufklärungszeitalters der Atomlehre natürlich sehr günstig, ohne daß aber tatsächliche Fortschritte erzielt worden wären. Diese kamen erst Anfang des 19. Jahrhunderts von der Chemie, als J. Dalton²⁾ 1808 das Gesetz der multiplen Proportionen durch die Annahme erklärte, daß jedes Element aus untereinander gleichen Atomen aufgebaut sei, und daß jede Verbindung dadurch zustande käme, daß sich jeweils zahlreiche, untereinander gleiche Gruppen (Moleküle), durch die Vereinigung (weniger) Atome der verschiedenen Elemente bilden. Nachdem Gay-Lussac³⁾ 1808 die Beziehungen der Volumenverhältnisse der Gase zu diesen Verbindungsgewichten dargelegt hatte, brachte (1811) die Hypothese von Avogadro⁴⁾ Klarheit, nach welcher auch bei Elementen zwischen den chemisch nicht weiter trennbaren Atomen und den aus ihnen zusammengesetzten, sich als Ganzes bewegendem Molekülen unterschieden wurde und die Zahl der letzteren pro Volumeneinheit als allein für den Druck bei gegebener Temperatur maßgebend betrachtet wurde⁵⁾.

Gleichzeitig mit dieser chemischen Entwicklung wird in der im ersten Drittel des Jahrhunderts aufblühenden Lehre von der Elastizität — gefördert durch die elastische Lichttheorie — die Ableitung von deren Grundgleichungen stets aus molekularmechanischen Vorstellungen angestrebt, eine Richtung, wie sie von Hooke und Huyghens begründet und von Boscovich ausgebaut war. Auch hier bei sollten die Moleküle Fernkräfte ausüben und sich selbst nach den Regeln der analytischen Mechanik bewegen. Hier sind besonders Laplace (1821), Navier⁶⁾, S. D. Poisson⁷⁾ und A. L. Cauchy⁸⁾ zu nennen. Doch sind diese Überlegungen nur aus prinzipiellen Gründen angestellt, die Gleichungen lassen sich im allgemeinen auch aus der Konti-

¹⁾ Geboren 1711 in Ragusa, Professor der Math. und Phil. in Rom, machte große Reisen, dann Professor in Pavia, lebte dann in Paris und Mailand, gestorben 1787. Näheres siehe bei W. Thomson, Vorlesungen über Molekulardynamik, Leipzig 1909.

²⁾ Geboren 1766 in ärmlichen Verhältnissen, erst Hilfslehrer in Kendal, später Lehrer für Math. am New.-Coll. zu Manchester, gestorben 1844.

³⁾ L. J. Gay-Lussac, geboren 1778, Professor der Chemie an der Ec. polyt. und am Jardin des Plantes, Professor der Physik an der Sorbonne, gestorben 1850.

⁴⁾ Graf Amedeo Avogadro, geboren 1776 in Turin, Professor der höheren Physik an der dortigen Universität, gestorben 1856.

⁵⁾ In der Chemie ist eigentlich erst durch Cannizzaro 1860 Klarheit in die Schreibweise der chemischen Formeln gekommen.

⁶⁾ C. L. M. H. Navier, geboren 1785, Brückenbauingenieur, Professor an der Ec. des ponts-et-chaussées und Ec. polyt., gestorben 1836.

⁷⁾ Geboren 1781, Professor an der Ec. polyt., von Napoleon zum Pair ernannt, gestorben 1840.

⁸⁾ Geboren 1789, Professor der Math. an der Ec. polyt., Chefingenieur für Brücken- und Straßenbau, nach 1830 als Erzieher in Österreich, später Mathematik-lehrer am Jesuitenkolleg in Paris, gestorben 1857.

numsvorstellung ableiten, nur einzelne Relationen zwischen den Elastizitätskoeffizienten sind für die Zentralkrafttheorie charakteristisch.

Wesentlich neue Gesichtspunkte ergaben sich erst wieder aus dem Studium der Gase. Deren Widerstand gegen Zusammendrücken hatte man damals fast allgemein auf dieselbe Ursache wie bei festen Körpern zurückgeführt, man sprach damals von der „elastischen Spannkraft“ der Dämpfe, womit sich die Vorstellung einer potentiellen Energie wie bei einer gespannten Feder verband. Daß im Gegensatz hierzu beim Gas keine potentielle abstoßende Energie, keine statischen Kräfte, sondern eine rein kinetische Wirkung vorliege, hatten zwar schon Bernoulli¹⁾ (1738 in seiner Hydrodynamik), W. Herapath²⁾ 1821 und Waterstone (dessen 1845 eingereichte Abhandlung einen großen Teil der kinetischen Gastheorie enthielt, aber von der Roy. Soc. in London nicht gedruckt und erst von Rayleigh 1892 veröffentlicht wurde) sowie 1851 Joule vermutet, aber erst die 1857 erschienenen Untersuchungen von A. Krönig³⁾ und R. Clausius⁴⁾ fanden allgemeine Anerkennung. Den größten Triumph, der ihr zu allgemeiner Anerkennung verhalf, bestand in der durch Maxwell⁵⁾ erfolgten und dann experimentell bestätigten Voraussage der Unabhängigkeit der inneren Reibung vom Druck (1860). Von Clausius, Maxwell, Boltzmann⁶⁾ wurde damals die kinetische Theorie zur Erklärung und Vorausberechnung zahlreicher Erscheinungen benutzt. J. Loschmidt⁷⁾ gelang die erste Berechnung der Zahl der Moleküle pro Raumeinheit.

Daß die Wärme in der Bewegung der Moleküle bestehe, unterlag ja seit der Aufstellung des Energieprinzips durch R. J. Mayer, Helmholtz, Joule seit 1848 keinem Zweifel. Aber es galt nun die Frage, wie es mit der Erklärung des zweiten Hauptsatzes stünde, dessen Behauptung über Nichtumkehrbarkeit bei der stets möglichen Umkehrung mechanischer Vorgänge eine Erklärung durch diese auszuschließen schien. Mit dieser Frage hat Boltzmann sein ganzes Leben lang gerungen, er ist zahlreichen Einwänden gegenüber immer weiter zur Klarheit vorgedrungen, aber seine Meinung haben erst seine Nachfolger zum Gemeingut gemacht. Inzwischen waren nämlich die Zeiten für die kinetische Theorie wieder ungünstig geworden; sie hatte keine neuen auffallenden Leistungen aufzuweisen, die allgemeine philosophische Strömung — die Energetik — verdamnte sie in übertriebenem Phänomenalismus als Metaphysik, und als Wichtigstes: die wesentlich von Maxwell begründete Feldtheorie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen war durchaus

¹⁾ D. Bernoulli, geboren 1700, Professor in St. Petersburg, dann in Basel, gestorben 1782.

²⁾ W. Herapath, Professor der Chemie in Bristol, geboren 1796, gestorben 1867.

³⁾ Geboren 1822, Realschulprofessor in Berlin, gestorben 1879.

⁴⁾ Geboren 1822, Professor in Würzburg, dann Bonn, gestorben 1888.

⁵⁾ J. Cl. Maxwell, geboren 1831 in Edinburgh, 1856 bis 1857 Professor in Aberdeen, 1860 bis 1865 in London, 1871 in Cambridge, gestorben 1879.

⁶⁾ L. Boltzmann, geboren 1844 in Wien, 1869 bis 1873 und 1876 bis 1889 Professor in Graz, 1873 bis 1876, 1894 bis 1900, 1902 bis 1906 in Wien, 1889 bis 1894 in München, 1900 bis 1902 in Leipzig, gestorben 1906.

⁷⁾ Geboren 1821 in Putschirn in Böhmen, erst Professor an einer Realschule, dann an der Universität in Wien, gestorben 1895.

auf das Kontinuum zugeschnitten, die von ihrem Urheber und von Boltzmann aufgestellten mechanischen Modelle versagten ebenso wie alle anderen Versuche der mechanischen Erklärung.

Aber gerade aus demselben Gebiet, der Elektrizitätslehre, kam die Neubelebung, zwar nicht von der Lehre über die elektrischen Felder, aber von der Lehre über die elektrischen Ladungen, die Träger des Feldes. Hier hatte Helmholtz schon 1888 aus dem Faradayschen Gesetz der Elektrolyse in Analogie der Dalton'schen Deutung den Satz ausgesprochen, daß die Ladungen ebenso atomistisch aufgebaut sein müßten wie die chemischen Elemente. Und nun war eine große Verfeinerung der Meßmethoden möglich; man konnte durch ein einzelnes Molekül merkliche Wirkungen erzielen, denn infolge seiner Ladung konnte man ihm durch technisch leicht erreichbare Spannungen so große Energien erteilen, daß ein einzelnes Molekül nachgewiesen werden konnte. Das Gebiet der Gasentladungen, hauptsächlich von Lenard, J. J. Thomson und J. Stark 1890 bis 1910 bearbeitet, erwies sich so als ein solches, wo sich die atomistische Hypothese aufs beste bewährte. Noch mehr gilt das für die sich anschließenden radioaktiven Entdeckungen. Hier fand man noch stärkere Energiemengen auf ein einzelnes Teilchen konzentriert. Aber nun mußte sich die Atomtheorie einen wesentlichen Eingriff gefallen lassen, es zeigte sich nämlich, daß die chemischen Atome meist zwar praktisch, nicht aber prinzipiell unteilbar sind, denn einige, die radioaktiven, zerfallen von selbst in Teile, andere konnte Rutherford durch Anwendung der hohen von den radioaktiven Strahlen gelieferten Energien zersprengen. Ja, daß die Atome überhaupt aus Teilen, und zwar elektrischen Ladungen zusammengesetzt sind, zeigte schon die Erscheinung der Gasentladungen, welche Auffassung sich in den Atommodellen von J. J. Thomson, Lenard und Rutherford ausdrückt; die Ladungen lassen sich den Atomen zum Teil verhältnismäßig leicht entziehen, kehren aber bei der nächsten Gelegenheit wieder zurück, das Atom wieder herstellend. Für nichtelektrische Mittel allerdings sind die Atome innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen nicht zerstörbar.

Aber auch auf dem eigentlichen Wärmegebiet kamen für die kinetische und atomistische Theorie bessere Zeiten. Angebahnt durch die Auffindung des Temperatursprungs durch Smoluchowski¹⁾ 1898, begann die neue Wertschätzung derselben, als Einstein 1905 und Smoluchowski 1906 zeigten, daß die altbekannte Brownsche Bewegung, eine Zitterbewegung kleiner in Flüssigkeit schwebender Teilchen, nichts anderes sei als die von der Theorie geforderte Wärmebewegung. Das Studium solcher kleiner „kolloidaler“ Teilchen ergab dann weitere sichtbare Bestätigung. An sie schloß sich allgemein die Untersuchung von Schwankungserscheinungen, d. h. solcher, die dem zweiten Hauptsatz zu widersprechen scheinen, aber aus der kinetischen Theorie, wie sie Boltzmann und unabhängig von ihm Gibbs²⁾ in noch

¹⁾ M. Smoluchowski, Ritter von Smolan, geboren 1872 bei Wien, Professor in Lemberg und Krakau, gestorben 1916 bei einer Ruhrepidemie.

²⁾ J. W. Gibbs, geboren 1839, seit 1871 Professor an der Universität New Haven, gestorben 1903.

größerer Allgemeinheit ausgebildet haben, mit Notwendigkeit folgen. Dies und der von Ehrenfest und Smoluchowski, die aus der Wiener Schule stammen, verständlich gemachte Nachweis, daß die Boltzmann-Gibbssche Auffassung des zweiten Hauptsatzes logisch widerspruchsfrei sei, hat der kinetischen Theorie zum endgültigen Siege verholfen. Sie hat dann in den Händen von M. Planck der Atomistik ein neues Anwendungsgebiet, das Mittel zur Erklärung der Wärmestrahlung, geliefert und die Existenz einer neuen Atomistik, die Quantentheorie, erschlossen, durch die Einstein noch vorhandene Schwierigkeiten in der Theorie der spezifischen Wärmen behob. Andererseits beginnt, besonders von Born gefördert, die vor 100 Jahren gepflegte Theorie des festen Körpers wieder aufzublühen und Früchte zu tragen. Endlich ist der Aufbau der Kristalle aus gitterartig angeordneten Atomen, welcher aus der von Haüy begründeten, von Sohnke, Fedorow und Schönflies mathematisch durchgeführten Theorie folgt, durch die Entdeckung von Laue, Friedrich und Knipping 1912 ebenso deutlich sichtbar gemacht worden wie irgend ein mikroskopisches Bild.

So sind die kinetische Theorie der Wärme und die Atomtheorie für die heutige Physik keine Hypothese mehr, andererseits sind sie auch nicht genau das, was sie vom philosophischen Standpunkt für ihre Urheber waren, und zwar haben sie gerade diejenigen Züge verloren, gegen welche Aristoteles und die großen Scholastiker mit logischen Gründen kämpften. Wir wissen, daß die Atome nur für schwache Kräfte unteilbar sind, für stärkere aber nicht — wieweit das auch für Elektronen oder Wasserstoffkerne gilt, ist allerdings ganz unbekannt —, und auch die durch leere Zwischenräume getrennte Lagerung ist nur eine praktische, aber ungenaue Ausdrucksweise, denn jedes der aus elektrischen Ladungen aufgebauten Atome hat um sich sein elektrisches Feld, das sich mit abnehmender Stärke nach außen erstreckt, das prinzipiell vom Atom nicht zu trennen ist und die Felder der anderen Atome durchdringt. Wenn wir irgend eine Grenze eines Atoms festsetzen, so ist das die willkürliche, rein praktisch bedingte Festsetzung einer Stelle, wo das Feld so schwach ist, daß wir es nicht mehr als wesentlich ansehen

Namenverzeichnis¹⁾.

- | | | |
|--|--|--|
| <p>Albach 102.
 Antropoff, v. 288.
 Arrhenius 199.
 Aston 237, 389.
 Atkinson 9.
 Aulay, Mc 317.
 Avogadro 13, 184, 414.</p> <p>Bahr, v. 37.
 Bakker 176, 258, 418.
 Bancelin 339.
 Barlow 219.
 Bartlett 220.
 Bär 343.
 Baule 72, 96.
 Becker 53, 231, 393.
 Beckerath, v. 297.
 Bennewitz 233, 388.
 Berényi 302.
 Bergman 207.
 Berry 94.
 Berthelot 179.
 Biltz 322.
 Bishop 324.
 Bjerrum 314, 318.
 Bodenstein 201, 202.
 Bohr 176, 177, 255, 373,
 381, 382, 392, 393, 417,
 420.
 Boltzmann, 1, 13, 15, 20,
 22, 40, 49, 52, 54, 57, 60,
 61, 62, 109, 144, 161,
 172, 183, 188, 190, 255,
 263, 292, 353, 358, 405,
 410, 411.
 Bormann 252.
 Born 45, 240, 241, 245,
 250, 251, 252, 253, 254,
 255, 256, 265, 268, 271,
 282, 291, 292, 338, 370,
 383, 391.
 Boscovich 241, 242.
 Bose 268, 269.
 Boyle-Mariotte 4, 6, 165.</p> | <p>Bragg 219, 220, 239, 255.
 Bravais 208.
 Bredig 320, 338.
 Breitenbach 66, 68.
 Brillouin 80, 81, 264, 335,
 370.
 Brody 250, 400.
 Broglie, de 273.
 Brönsted 234, 237, 317.
 Brown, F. E. 304.
 Brown, R. 39, 320, 321, 324.
 Bruins 337.
 Bryan 13, 93, 407.
 Buchwald 348, 350, 417.
 Bunsen 74, 78, 80, 81.
 Burgers 394.
 Burton 324.</p> <p>Campbell 346,
 Cantoni 320.
 Cantor 39.
 Carbonelle 320.
 Cauchy 241, 413.
 Cermak 256.
 Chapman 49, 62, 91, 93,
 110, 313.
 Chariton 235.
 Chéneveau 213.
 Cheny 304.
 Christiansen 81, 199, 203.
 Clark 304.
 Clausius 18, 42, 44, 51, 53,
 105, 229, 258.
 Cohen 337.
 Conrat 268.
 Cooper 220.
 Costantin 324, 346.
 Coulomb 254, 314, 392.
 Courant 265.
 Crookes 66, 99, 102.
 Cunningham 87.
 Curie 229, 269.
 Currie 324.
 Czuber 27.</p> | <p>Dalton 15.
 Darwin 122, 412.
 Davey 212.
 Davies 304.
 Debye 148, 172, 179, 180,
 181, 183, 213, 214, 238,
 239, 240, 241, 245, 246,
 247, 254, 256, 291, 315,
 317, 324, 335, 367, 369,
 370, 391, 413.
 Dehlinger 240.
 Delsaulx 320.
 Dember 417.
 Devaux 303.
 Dickenscheid 268.
 Dickinson 220.
 Dieterici 260.
 Dolezalek 282.
 Donle 99, 102.
 Dootson 110.
 Dorn 108.
 Drude 84.
 Ducleaux 322.
 Dufour 99.
 Dummer 336.
 Dushman 200.
 Dyke, van 89.</p> <p>Ebert 313.
 Eggert 396.
 Ehrenfest 1, 118, 131, 132,
 144, 148, 166, 168, 190,
 353, 360, 373, 411.
 Ehrenhaft 100, 329, 343,
 414.
 Einstein, A. 101, 102, 106,
 164, 172, 203, 240, 286,
 321, 332, 334, 336, 339,
 348, 350, 366, 367, 369,
 401, 410, 415, 416, 417.
 Einstein, E. 102, 166.
 Eitel 345.
 Emersleben 252.
 Enskog 49, 61, 62, 67, 68,
 92, 94, 110, 398.</p> |
|--|--|--|

¹⁾ Die Namen von Kap. X, § 3 sind nicht mit aufgenommen.

- Eötvös, v. 264.
 Epstein 86, 87, 100.
 Escher 386.
 Estermann 234, 235, 236.
 Eucken 91, 92, 93, 186,
 196, 247, 248, 263, 297,
 299, 301, 303, 320, 358,
 369, 388, 386, 404, 415.
 Euler, v. 313.
 Evans 303.
 Ewald 204, 252, 257.
 Exner 320.

Fabry 82.
 Fairbourne 9.
 Fajans 177, 213, 219, 236,
 253, 254, 255, 289, 290,
 291, 292, 297, 298, 389.
 Falkenhagen 172, 180.
 Faraday 312, 319.
 Feddersen 96.
 Fedorow 208.
 Fermi 394.
 Fischer 303.
 Fisher 80.
 Flamm 238, 239, 417.
 Fletcher 342, 343.
 Foote 254.
 Försterling 370.
 Fowler 122, 395, 412.
 Franck 44.
 Frankenburger 297, 319.
 Frankenheim 207, 208.
 Frenkel 235, 256.
 Fresnel 99.
 Freundlich 319.
 Fried 196, 404.
 Friedel 266, 273.
 Frivold 315.
 Fürth 330, 342, 343, 346,
 348, 416.

Gaede 82, 83, 111, 112.
 Galecki, v. 322.
 Galton 40, 333.
 Gans 350.
 Gansser 322.
 Gattermann 265.
 Gauß 27, 40, 174, 207.
 Gay 382.
 Gay-Lussac 17.
 Gehrcke 94.
 Geiger 346, 415.
 George 303.
 Gerlach 100, 102, 213, 235,
 254.
 Gnosh 314.
 Giacomini 248.

 Gibbs 1, 148, 153, 155, 164,
 292, 293, 405, 410, 411,
 412.
 Gibson 403.
 Goldhammer 238, 370.
 Goldschmidt 198.
 Golsen 102.
 Gouy 313, 320, 324.
 Graham 68, 78, 80, 81, 319.
 Grassmann 207.
 Griffith 257.
 Grimm 207, 215, 219, 220,
 253, 254, 255, 256, 282,
 391, 420.
 Gross 108.
 Groß 317.
 Groth 207.
 Grüneisen 243, 244, 251,
 370, 392, 401.
 Guldberg 197.
 Gyemant 291, 324.

Haaas-Lorentz, de 321, 328,
 330.
 Haber 214, 241, 253, 297.
 Hagenbach 81.
 Hainsworth 93.
 Hallwachs 213.
 Halpern 317.
 Hamilton 406.
 Harkins 237, 273, 293, 304.
 Hasenöhr 379.
 Hassel 297.
 Hauer, v. 352.
 Haug 207, 210.
 Heckmann 251.
 Hedges 324.
 Heisenberg 383.
 Helmholtz 312, 313.
 Henri 328.
 Henry 301.
 Hertz, H. 234.
 Hertz, P. 1, 44, 118, 172,
 314, 409, 410.
 Herzfeld 154, 190, 194, 199,
 200, 201, 223, 253, 255,
 281, 282, 296, 309, 312,
 313, 360, 382, 393, 395,
 418.
 Herzog 337.
 Hess 415.
 Hettner 101.
 Heuse 186, 188, 358, 386.
 Hevesy, v. 234, 237, 263,
 415.
 Heydweiller 213, 297.
 Hilbert 61.
 Hodler 250.
 Hofbauer 288.
 van 't Hoff 195, 217.

 Holborn 181, 182.
 Holm 80.
 Hooke 130, 243, 250, 357,
 369.
 Hopf 369, 370.
 Hückel 268, 315, 317.
 Hufner 78, 322.

Ihmori 301.
 Inouye 341, 345, 348.

Jäger 20, 40, 52, 66, 85,
 198, 258, 259, 260, 261,
 297, 306, 310, 330, 336,
 418.
 Jahnke-Emde 27.
 Jaquet 297.
 Jeans 1, 85, 246, 359.
 Jellinek 310.
 Joffe 256, 257.
 Jona 291.
 Joos 213.
 Jordan 208.
 Just 288.
 Jüttner 60.

Kamerlingh Onnes 95, 181,
 182, 184, 263, 350, 369.
 Kármán 241, 370.
 Karwat 196, 404.
 Keehan 88.
 Keesom 172, 178, 179, 180,
 181, 292, 350, 369, 401.
 Kelvin 358.
 Kemble 386.
 Kepler 392.
 King 273, 293, 304.
 Kingdon 300.
 Kirpitscheva 256, 257.
 Klemensiewicz 199.
 Knipping 254.
 Knorr 292.
 Knudsen 70, 71, 74, 75,
 79, 82, 88, 94, 95, 96,
 97, 98, 99, 103, 104, 105,
 112, 233, 234, 235.
 Koch 418.
 Kofler 288.
 Kohlrausch 82.
 Konstantinowsky 343.
 Kopp 219.
 Kossel 213, 220, 252, 291.
 Kramers 203, 383.
 Kratzer 383, 386.
 Kretschmann 60.
 Krönig 18.
 Krüger 198, 383.
 Kundt 66, 69, 186.
 Kunz 229.

- Ladenburg** 397.
Lagrange 126.
Lamb 87.
Lambert 73.
Lampa 183.
Landé 252, 255, 256.
Lang, v. 183.
Langevin 109.
Langmuir 220, 233, 235, 236, 255, 273, 293, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304.
Laski 102.
Latimer 403.
Laue, v. 208, 252, 352, 403.
Lawson 415.
Lechner 369, 370.
Lehmann 265, 266, 267, 268, 269, 270, 273.
Lenard 43, 44, 85, 89, 312, 337, 338.
Lenz 270, 397, 401, 410.
Lewis 203, 255, 282, 316, 403.
Lewitzky 257.
Lichtenecker 122.
Lindemann 228, 236, 367, 369, 370, 389.
Lingen, van der 268.
Liouville 132, 406, 407.
Lissajous 380.
Lorentz 54, 57, 61, 62, 305, 306, 308, 310, 409.
Lorenz 337, 338, 345.
Loschmidt 191, 289, 304, 329, 350, 353, 354, 414, 415.
Lottermoser 319.
Lütkemeyer 201.
- Mache** 401.
Mackay 236.
Madelung 102, 240, 252, 264, 265.
Magnus 250.
Mandelstam 350.
Marcelin 199, 233, 303.
March 199.
Mark 256.
Masing 257, 278.
Mattauch 88.
Mauguin 267, 269, 275.
Maxwell 15, 20, 23, 26, 35, 36, 40, 49, 54, 57, 61, 62, 64, 66, 68, 71, 72, 73, 81, 96, 97, 100, 101, 102, 104, 106, 108, 109, 165, 292, 350, 407.
Mayer 83.
- Meyer, Lothar** 221.
Meyer, O. E. 66, 80, 107, 108, 346.
Meyer, St. 346.
Mie 223, 243.
Milch 257.
Miller 207, 210.
Millikan 87, 88, 89, 414.
Milner 314, 315.
Minkowski 397.
Minnaert 39.
Mohler 254.
- Natanson** 198.
Navier 241.
Nernst 194, 224, 263, 288, 290, 305, 308, 312, 334, 366, 367, 369, 371, 382, 398, 401, 403, 404.
Neumann, C. 96.
Neumann, Fr. 207.
Neumann, O. 248.
Neumann-Ettenreich, von 343.
Newton 244, 392.
Nichols 99.
Niggli 212.
Nordström-van Leeuwen 172.
Noyes 288.
- Ornstein** 167, 247, 349, 391.
Ortvay 238.
Oseen 271, 272, 273.
Ostwald, W. 338.
Ostwald, Wo. 319.
Ott 212, 213.
Otto 181, 182.
- Paneth** 297, 301, 415.
Parankiewicz 100.
Parks 403.
Pauli, O. 213.
Pauli, W. 179, 383.
Perot 82.
Perrin 203, 320, 321, 323, 324, 329, 416.
Pfaundler 40.
Pidduck 93.
Pier 386.
Planck 122, 150, 164, 167, 281, 356, 359, 360, 363, 365, 366, 369, 371, 393, 400, 401, 411, 412, 416.
Platt 9.
Pockels 303.
Pohl 418.
Poincaré 353.
- Poisseuille** 80.
Poisson 241.
Polanyi 199, 201, 203, 256, 257, 273, 302, 303.
Pope 219.
Porter 324.
Posen 338.
Pringsheim 99.
Puluj 68.
- Raman** 350.
Ramsauer 44.
Randall 316.
Rankine 80, 419.
Rappenecker 50.
Ratnowsky 229, 250, 391.
Rayleigh 303, 417.
Regener 346.
Reiche 359, 385, 386.
Reinganum 49, 178, 263.
Reinitzer 265, 267.
Reis 213, 219.
Rella 255.
Reusch 78.
Reynolds 74, 81, 96, 100, 101, 103.
Richards 255.
Richarz 250.
Rideal 200.
Riecke 84, 306.
Riemann 361.
Rinne 256, 257.
Ritzel 256.
Roberts 273, 293, 304.
Rosenthal 132.
Rubinowicz 102.
Rudberg 313.
Russel 396.
Rutherford 177, 346, 415.
- Sackur** 403.
Saha 396.
Schaefer 354, 369.
Schärer 317.
Scheel 186, 188, 358, 386.
Schenk 266, 268.
Scherrer 213.
Schmick 338.
Schmid 256, 343.
Schmitt 68.
Schoenflies 208, 212.
Schottky 153, 164, 166, 393, 396, 403.
Schröder 219.
Schrödinger 229, 248, 250, 269, 291, 342, 343, 346, 367, 386, 399, 401.
Schuster 100.
Schweidler, v. 346.

- Seddig 329.
 Seeber 208.
 Semenoff 235.
 Simon 388, 397, 398, 420.
 Simson, v. 403, 404, 420.
 Slater 253.
 Smekal 1, 144, 255, 256,
 257, 361, 394.
 Smith, Mc 337.
 Smits 312.
 Smoluchowski, v. 71, 72,
 74, 81, 88, 90, 94, 95,
 96, 103, 104, 174, 321,
 327, 329, 336, 340, 341,
 342, 343, 344, 346, 347,
 348, 353, 354, 416.
 Soddy 94.
 Sohncke 208.
 Sommerfeld 37, 221, 359,
 380, 382, 384, 392, 393,
 401, 409, 417, 418.
 Springmühl 66.
 Stacy 89.
 Stefan 82, 108, 236.
 Stern 38, 190, 192, 223,
 256, 281, 283, 304, 313,
 375, 387.
 Stirling 122, 270, 331,
 412.
 Stokes 86, 320, 327, 329,
 330, 334, 336, 414, 415.
 Sutherland 48, 66, 68, 92,
 93, 98, 180, 240, 314,
 338, 418.
- Svedberg 268, 319, 341,
 345, 346, 348.
- T**ammann 204, 266, 278.
 Tänzler 68.
 Tetrode 223, 401.
 Thiesen 68.
 Thirion 320.
 Thirring 256, 370.
 Thomson, E. 183.
 Thomson, J. J. 290, 414.
 Thomson, W. 73, 241.
 Timiriazeff 70, 71, 72, 89.
 Trautz 198, 199, 200.
 Trkal 190.
- U**rey 394.
- V**egard 282.
 Vegesack, v. 322.
 Violle 96.
 Vleck, van 386.
 Vogel 66.
 Voigt 260, 266, 268.
 Voller 188.
 Volmer 234, 235, 299.
 Vorländer 266.
 Vorwerk 301.
- W**aage 197.
 Waals, van der 49, 54, 173,
 174, 180, 181, 182, 243,
 258, 259, 297, 302, 323,
 324, 419.
- Wagner, C. 294.
 Wagner, M. B. 174.
 Walden 338.
 Walter 418.
 Warburg 66, 69, 81, 94, 186.
 Wartenberg, v. 236.
 Wassmuth 1, 155, 407.
 Weber 88.
 Wegscheider 338.
 Weinstein 358.
 Weiss 229, 269.
 Weiß 342.
 Werner 218.
 Wessel 395.
 Westgreen 328, 345, 346,
 348, 416.
 Westphal 100.
 Weyl 238, 239.
 Weyssenhoff 86, 285.
 Whewell 207.
 Wien 45, 79.
 Wiener 320.
 Wilke-Dörfurt 322.
 Withney 288.
 Wollaston 208.
 Wood 235.
 Wulf 39.
- Z**ermelo 353, 405.
 Zerner 102.
 Zernike 247, 349.
 Zsigmondy 319, 322, 341.
 Zwicky 172, 181, 182, 257,
 420.

Sachverzeichnis.

- A**beration 38.
Absicht bei Beobachtungen 115, 117.
Absorbierender Querschnitt 43.
Absorption von Molekülen 236.
— des Lichts 37.
Abstand der Moleküle 46, 47.
Abstoßungskräfte 157, 173, 182, 241, 243, 250, 255, 263, 291, 308, 309.
Abweichung, mittlere quadratische 345.
—, relative 345.
—, Wahrscheinlichkeit derselben 347.
Additivität der thermodynamischen Größen 34, 136, 137, 159, 379, 382, 386.
Adiabatische Ausdehnung 17, 19.
Adsorption 86, 267, 296, 298, 299, 300, 301, 340.
— an Salzkristallen 298.
Adsorptionsisotherme 302.
Adsorptionsvolumen 302.
Affinität 213.
Akkommodation 86.
Aktive Gruppen 273, 293, 304.
— Masse fester Körper 224, 277.
— Moleküle 199.
Aktivierungswärme 199, 200.
Akzeptor 201.
Anisotropie 205, 208, 266.
Anomalien der starken Elektrolyte 313 ff.
Anordnung der individuellen Moleküle 115, 150, 274, 275, 411.
Anziehungskräfte 173, 175, 181, 233, 235, 241, 243, 250, 252, 258, 269, 294, 308, 309, 311, 324, 349.
Arbeit 145, 146.
Arbeitsleistung von Gasen 17.
Atmolyse 79.
Atomgitter 214, 215.
Ausdehnungskoeffizient 247, 259.
Avogadro'scher Satz 13, 184.
Avogadro'sche Zahl 315.
- B**arometerformel 20 f., 224, 226, 233, 322 f.
Basis 216, 294, 311, 351.
Basisgruppe 211.
Besetzungsdichte 211.
- Bewegungsgleichung, hydrodynamische 62.
Bewegungsgröße 4, 307, 325, 339 (siehe auch Impuls).
—, Förderung derselben 53, 259, 307, 308 (siehe auch Impuls).
Bildpunkt der Bewegungsgröße 7.
— der Geschwindigkeit 31, 55.
— im Γ -Raum 405, 407, 408, 411.
— im Phasenraum 131, 143, 151, 157, 199, 397.
Bildungswärme 191, 283.
Binnendruck 174 (s. a. Kohäsionsdruck).
Boyle-Mariottesches Gesetz 4, 6, 165, 300, 349.
Braggsche Beziehung 239.
Brown'sche Bewegung 321, 325, 327, 348, 349.
- C**urischer Punkt 229, 269.
- D**alton'sches Gesetz 15.
Dampfdichte 223 f., 230 f., 259 f., 277, 387 f.
Dampfdruck, Abhängigkeit von der Konzentration 276.
Dampfdruckerniedrigung 285.
Deckungssphäre, siehe auch Wirkungssphäre 167.
Deformation 291, 292.
Deformierbarkeit 180, 219, 257.
Dielektrikum 180.
Dielektrizitätskonstante 290, 291, 317.
Diffusion 74, 79, 105, 236, 278, 319, 332, 333, 334, 335, 336, 340, 416.
— „in sich“ nach Maxwell 106.
— bei Temperaturgefälle 110.
Diffusionskonstante 106, 108, 109, 110, 333, 337, 341, 343.
Diffusionsluftpumpe 111.
Dipol 177, 179, 180, 229, 292, 339.
Dispersionsgrad 319.
Dissoziation 198, 394.
Dissoziationsgleichgewicht 190, 224, 396.
Doppelschicht, Helmholtz'sche 312, 313.

- Drehachse 205.
 Drehimpuls 383, 384, 393, 395.
 Drehung 205.
 Druck im Temperaturgefälle 90, 97.
 —, kinetischer 258.
 —, osmotischer 284, 285, 304, 305, 308, 340.
 —, statischer 250.
 —, thermischer 6, 52, 53, 174, 175, 250, 259, 261, 262, 263, 307, 309, 322, 334, 335.
 Druckkorrektur bei nicht idealen Gasen 172.
 Druckkräfte, Unabhängigkeit von der Natur der Wand 175.
- E**ffusion 78.
 —, thermische 96.
 Eigenschwingung 237, 240, 241, 370.
 — eines Hohlraums 416.
 Einsteinsche Beziehung 203.
 Elastische Kugeln 11 (s. a. starre Kugeln).
 Elektronenaffinität 254.
 Elektronenstrahl, Durchgang durch ein Gas 44.
 Elementarparallelepiped 208, 209, 370.
 Elementarwürfel 239, 255.
 Emission von Molekülen 75 f., 88.
 Energiebedingung 128.
 Energiefläche 407, 408, 409.
 Energieinhalt von Gasen 16.
 Energiequantum 362, 373.
 Entartung 380.
 Entropie 113, 163, 375, 402, 403, 410, 411.
 Entropieänderung, Zusammenhang mit der Häufigkeit der Zustände 164.
 Entropievermehrung 113, 355.
 Erstdurchgangszeit 342, 343.
 Erwärmung durch innere Reibung 66.
- F**ehlerintegral Φ von Gauß 27.
 Fehlerverteilung von Gauß, Modell 40, 333.
 Feste Körper 130, 152, 204.
 Festigkeitsproblem 257.
 Flächendichte 408.
 Flüssigkeit, ideale 258 ff.
 Freie Energie 148, 152, 153, 226, 249, 275, 276, 285, 293, 295, 301, 305, 316, 375, 384, 387, 393, 399, 402, 411.
 — — bei konstantem Druck 154, 156.
 — — — — Volumen 154, 156.
 — — im Gleichgewicht 155.
 — — eines Oszillators 374.
 Freiheitsgrad 149, 152, 159, 160, 161, 186, 237, 358, 376, 377, 379, 384.
- G**altonisches Brett 40, 333.
 Gamma-Funktion 150.
 Gas, eindimensionales 5, 16, 27, 151, 159.
 —, zweidimensionales 5, 16, 29.
 —, dreidimensionales 32, 152, 165.
 Gasdichtebestimmung nach Bunsen 74.
 Gasdissoziation 225, 313, 376.
 Gasdruck 5.
 Gasentartung 398, 399.
 Gasgleichgewicht 190, 374.
 Gasgleichung 286, 321, 346, 399 f. (siehe auch Boyle-Mariottesches Gesetz).
 Gaskern 174.
 Geschwindigkeit 55.
 —, häufigste 32.
 —, mittlere 23, 29, 321.
 —, statistische 131.
 Geschwindigkeitspunkt 134.
 Geschwindigkeitsraum 22, 33, 55, 135, 144, 223.
 Geschwindigkeitsspektrum 23, 36.
 Geschwindigkeitsstreuung 24, 407.
 Geschwindigkeitsverteilungsgesetz bei Temperaturgefälle 102.
 —, Berücksichtigung der Relativitätstheorie 60.
 —, experimenteller Nachweis 36.
 — von Maxwell 20, 23, 26, 54, 89, 136, 165, 351, 374, 407.
 — — Maxwell-Boltzmann 40, 201.
 Gesetz der rationalen Indizes 207, 219.
 — von Dulong-Petit 160, 357.
 — — Eötvös 264.
 — — Henry 285, 287.
 Gestaltungskraft 266, 272.
 Gewicht, statistisches 132, 360 f., 377 f., 392 f., 396 f., 412.
 Gitter, zusammengesetztes 211.
 Gitterabstand 216, 217, 219, 228, 255, 282, 283, 391.
 —, Additivität 219, 220.
 Gitterebene 210, 211.
 Gitterenergie 252, 253, 254, 283, 290, 297, 314.
 Gittergerade 210.
 Gitterkonstante 72, 217, 244.
 Gitterpunkt 211, 213.
 Gleichgewicht, dynamisches 230.
 —, kinetisches 197.
 Gleichgewichtsbedingung 154, 191, 198, 223, 260, 276.
 Gleichmäßigkeit der Anordnung von Molekülen 114, 115, 117.
 Gleichung von Clausius-Clapeyron 225, 387.
 — — Gibbs-Helmholtz 158, 169, 296, 316, 361.
 Gleichverteilungssatz 162, 188, 416.
 Gleichwahrscheinlichkeit 6, 115, 118, 132, 362.
 Gleitung 69.

- Gleitungskoeffizient 71, 81, 87.
 Grundgleichung der Gastheorie 60.
 Γ -Raum 168, 171, 270, 286, 287, 315, 353, 397, 405, 407, 408.
 Γ -Stern 411.
 Grüneisenscher Satz 370, 392, 401.
- H**antelmodell 188.
 Hantelmolekül 190, 205, 211, 358, 372, 382, 384, 392.
 Häufigkeit, a priori 140, 165, 363, 378.
 —, relative 281.
 Himmelsblau 350, 417.
 Hitzdrahtmanometer 95.
 Hof von Molekülen 280, 292, 317, 324.
 Höhenverteilung 416, siehe auch Barometerformel.
 Homogenität 205, 208.
 Hookesches Gesetz 130, 243, 250, 369.
 H-Theorem von Boltzmann 63.
 Hydratationswärme 289, 290, 292, 294, 295, 297, 312, 317.
 Hydratisierung 292.
 Hypothese der molekularen Unordnung 114.
- I**mpuls 144, 371, 397, 398, 405 (siehe auch Bewegungsgröße).
 Impulsmoment 372, 392 (siehe auch Bewegungsgröße).
 Impulsraum 144 (s. a. Bewegungsgröße).
 Impulsvektor 7 (s. a. Bewegungsgröße).
 Indizes, Millersche 207, 211.
 Integration bis Unendlich 131, 134, 221, 232.
 Inversion 206.
 Ionenatmosphäre 316, 317.
 Ionengitter 213, 215, 241, 403.
 Ionenradius 291, 338.
 Ionenstärke 316, 317.
 Ionisierung 213, 394.
 Ionisierungsarbeit 394, 396.
 Irreversible Ausdehnung von Gasen 113.
 Isotope 236, 312, 389, 390.
- K**analstrahlen 44.
 Kapillarschicht 293, 295, 309.
 Kinetische Energie als Summe von Quadraten 161.
 — —, Ausgleich im Gasgemisch 36.
 — —, der Rotation 37.
 — —, mittlere 24, 28, 32, 34, 35, 321, 358, 362, 398.
 Knoten 239.
 Koagulation 340.
 Kohäsionsdruck 52, 53, 258, 259, 263, 309, 310.
 Kolloid 215 ff.
 Komplexion 115, 120, 125, 128, 274.
- Müller-Pouillet III. 11. Aufl.
- Kompressibilität 182, 247, 250, 253, 259, 283, 349, 358, 370.
 Kondensationswärme 233.
 Konfigurationspunkt 134.
 Konfigurationsraum 134, 135.
 Konstante α von Madelung 252.
 — a und b von van der Waals 49, 54, 180, 182, 324, 419.
 — C von Sutherland 48, 54, 66, 67, 180, 418.
 — j , chemische 195, 197, 225, 388, 391, 396, 397, 403.
 Kontinuitätsgleichung 61.
 Kosinusetz von Lambert 72.
 Kraft, innermolekulare 214.
 —, van der Waalssche 176, 297, 324.
 —, zwischenmolekulare 214.
 Kraftlinie 177.
 Kreisprozeß 253.
 Kristalle 204 f.
 —, fließende 265, 266, 268, 272.
 —, flüssige 265, 266, 268, 272.
 —, plastische 265, 268.
 —, spiegelbildlich isomere 226.
 —, Wachstum bei Quecksilber 235.
 Kristalloid 319.
 Kugel, unendlich harte 418 (siehe auch starre Kugeln).
 Kugelpackung, dichteste 52, 216, 218, 220, 255, 419.
- L**iouvillescher Satz 132, 406.
 Lissajous-Figur 377, 380.
 Loschmidtsche Zahl 191, 329, 350, 415.
 Löslichkeit 278, 289, 312.
 Lösung 274 f.
 —, feste 279.
 Lösungsvolumen, makroskopisches 287.
 Lösungswärme 276, 279, 287, 288, 289, 290, 297, 317.
- M**agnetinduktion 179.
 Magneton 176.
 Manometer, absolutes 103.
 Massenwirkungsgesetz von Guldberg-Waage 192, 197, 313.
 Metastabilität 227.
 Mischkristall 268, 274, 275, 276, 279.
 Mischungswärme 276, 279.
 Mittelwertbildung 6, 117.
 Mittelwert, räumlicher 8.
 —, zeitlicher 9, 114.
 — über das Geschwindigkeitsquadrat 16.
 Mittlerer Winkel 36.
 Moleküldurchmesser 42, 51, 56, 67, 94, 110, 229, 304, 337, 341, 418 f.
 μ - (Molekül-) Ebene 131.
 Molekülgitter 214, 215.
 Molekülgrenze 200.

- Molekulargewichtsbestimmung kleiner Gasmengen 70.
 Molekularluftpumpe 83.
 Molekularrefraktion 213.
 Molekularströmung 75.
 Molekularvolumen 209.
 Molenbruch 275 f.
 Moment 371.
 Momentoid 161.
 μ -Raum 168, 170, 397.
 Multiplikator, unbestimmter 126.
- N**ebenbedingung 125, 126.
 Nullniveau der Energie 279.
 Nullpunktsenergie 365, 375, 388, 390, 391, 401.
- O**berflächenenergie 293, 369.
 Oberflächenhaut 174.
 Oberflächenspannung 256, 264, 266, 279, 292, 293, 295, 296, 350.
 Opaleszenz, kritische 269, 350, 417.
 Orientierung der Atome 196, 385, 397, 399, 403, 404.
 Oszillator 359, 362, 364, 365, 374.
- P**aradoxon von Gibbs 165.
 Parameter 145.
 Partialdruck 15, 73, 79, 277, 307.
 Phasenbahn 405.
 Phasenebene 131, 199, 362, 363, 371, 374, 380, 381, 398.
 Phasenintegral 168.
 Phasenraum 134, 135, 151, 157, 377, 378, 382, 383, 387, 403, 409, 410.
 Phasenvolumen 152, 156, 159, 192, 224, 226, 313, 353, 375, 376, 377, 382, 389, 393, 397, 398, 404.
 Photophoresis 100.
 Physikalisch unendlich kleine Größe 8, 22.
 Platten, poröse 78.
 Poissonsche Formel 344.
 Poisseuillesches Gesetz der Strömung 80.
 Polarisierbarkeit 180.
 Polymorphie 218, 227, 266.
 Potential, chemisches 155.
 —, thermodynamisches 148.
 Potentielle Energie 40, 127, 128, 136 f., 143, 151 f., 162, 172, 232, 242 f., 248, 260, 270, 284, 314, 316, 351, 357.
 Prinzip von Braun-Le Chatelier 156, 194, 195.
 Prozeß, chemischer 282.
- Q**uadrupol 177, 179, 180.
 Quantenbahn 362, 363, 371, 378.
 Quantengesetze der Rotation 371.
 Quantengewicht 393, 395.
 Quantentheorie 188, 190, 359 f.
 Quasielastische Kräfte 138, 246, 263, 377 (s. auch Hookesches Gesetz).
 Quasiergodenhypothese 132, 407.
 Querschnitt der Moleküle 416.
- R**adikalionengitter 215.
 Radiometer 99.
 Rauigkeit 350.
 Raumerfüllung 216, 261, 416.
 Raumesamtheit 118.
 Raumgitter 72, 208 f., 268.
 Raumgruppe 212.
 Reaktionsgeschwindigkeit 197, 341.
 Reaktionsisochore von van 't Hoff 195, 225.
 Reflexion 89, 95, 104, 235.
 — an einer bewegten Wand 17.
 Reflexionskoeffizient 233, 234.
 Reibung, äußere 71, 81, 87.
 — der Flüssigkeiten 261, 264.
 —, elektrische 338.
 — in Gasgemischen 67.
 —, innere der Gase 64, 416, 418.
 —, Unabhängigkeit von der Dichte 66.
 — von Lösungen 339.
 Reichweite der Kräfte 54, 172 f., 244, 293, 296, 299, 302, 311, 324.
 Relative Masse 227.
 Relativgeschwindigkeit von Gasmolekülen 35, 45.
 Reststrahlen 240, 370.
 Reversibilität 147.
 Richteffekt 180, 181, 269, 272, 292.
 Richtkräfte 268, 273.
 Rotation 91, 191, 262, 394.
 — zweiatomiger Moleküle 37, 186, 189.
 Rotationsenergie 394, 396.
 Rotationsasymmetrie 273.
- S**alze, binäre 282.
 Sättigung 299.
 Schallfortpflanzung in Gasen 62.
 — in festen Körpern 239 f., 369.
 Schmelzproblem 228.
 Schmelzpunktsformel 229, 370.
 Schwankungen 117, 344, 346, 348, 349.
 — der Dichte durch Brownsche Bewegung 348, 350.
 — — Temperatur 352.
 —, Schweidlersche 346.
 Schwankungsformel der Brownschen Bewegung 351.
 Schwankungsgeschwindigkeit 347.
 Schwarmbildung 49, 174, 179, 258, 269, 282, 315, 316, 349, 417.
 Schwerefeld im Gas 21 f., 130, 147, 157, 159, 322.

- Schwerefeld in einer kolloidalen Lösung 335.
- Schwingung der Atome 37, 91, 189, 191, 213, 262, 381, 386.
- , quasielastische 387.
- Schwingungsamplitude 228.
- Schwingungsfreiheitsgrad 196.
- Schwingungsraum 280.
- Schwingungszahl, mittlere 227, 240, 243, 359, 389.
- , Temperaturabhängigkeit 249.
- Sieden 236.
- Solvationswärme 289.
- Spaltebene 205.
- Spektrum 238.
- Spezifische Wärme bei konstantem Druck 130, 157, 162, 223, 226, 249, 250, 260, 288, 289, 304, 351, 359, 362, 364, 365, 376, 394, 395, 402, 404.
- , Abhängigkeit vom mittleren Phasen-
volumen 157.
- , Additivität derselben 159.
- bei konstantem Volumen 15, 186.
- der Rotation freier Atome 358, 382.
- fester Körper 366.
- Spiegelung 206.
- Spiegelungsebene 206.
- Starre Kugeln 11, 47, 229, 258, 263, 418.
- Stirlingsche Formel 122, 270, 275, 331, 412.
- Stokes'sche Widerstandsformel 86, 327, 330, 336, 337, 415.
- Störungen, konische 273.
- Stoßgesetz 11.
- Stoßzahl der Gasmoleküle 201, 325.
- untereinander 42, 46, 47, 49, 56 f., 262.
- , wirksame gegen eine Wand 5, 10, 29, 230 f., 261, 277, 300.
- Stoßzahlansatz 165.
- Strahlbildung 72.
- Streuung der Geschwindigkeiten 12, 24, 407.
- Strömung bei Temperaturgefälle 98, 101.
- durch kleine Öffnungen 72.
- durch Röhren 75.
- in dünnem Spalt 82.
- Strömungsgeschwindigkeit 64.
- Sublimationswärme 223, 224.
- Symmetrie 205.
- der Ladungsverteilung 177.
- Symmetrieebene 206.
- Symmetrieelement 205.
- Symmetrieklasse 212.
- Symmetriezahl 190, 196, 398.
- Symmetriezentrum 206.
- T**eilmenge 128.
- Teilsystem 172, 351, 409.
- Teilvolumen 120.
- Temperaturdefinition 12, 138.
- Temperaturkoeffizient der Löslichkeit 288.
- Temperatursprung 94, 246.
- Theorie der starken Elektrolyse 395.
- Trägheitskraft 183.
- Trägheitsmoment 37, 187, 188, 196, 359, 372, 386, 394, 420.
- Translation 191, 256, 268, 398.
- Translationsgitter 209, 215, 216.
- Transpiration 101.
- U**mkehrinwand von Loschmidt 353, 354.
- Umordnung der Moleküle 146, 147, 380.
- Umwandlungspunkt 227, 228, 271.
- Umwandlungswärme 284, 404.
- Unterscheidbarkeit der Moleküle 165, 401.
- V**erbindung, polargebaute 244, 251, 252.
- Verdampfung, Zusammenhang mit dem Verteilungsgesetz 36.
- Verdampfungsgeschwindigkeit 229, 237, 389.
- Verdampfungswärme 36, 226, 260, 262, 289, 390.
- Verdünnungswärme 279, 304, 316, 317.
- Vergiftungserscheinung 300.
- Versuch von Gay-Lussac 17.
- Vertauschungsmöglichkeit von Molekülen 281, 410.
- Verteilung des Lösungsmittels in der verdünnten Lösung 294.
- , gleichmäßige 344, 350, 380.
- im Phasenraum 143.
- , wahrscheinlichste 166, siehe auch Geschwindigkeitsverteilungsgesetz.
- Verteilungsfunktion 55.
- Volumen, makroskopisches 286, 287.
- , mikroskopisches 286, 287.
- Volumenkorrektur 50, 167, 261.
- W**ahrscheinlichkeit als Bruchteil der Beobachtungszeit 117.
- a priori 119, 141, 165.
- a posteriori 119.
- , Einfluß äußerer Kräfte 125.
- , innere Zustandsverteilung 120, 331, 344, 348, 355, 408.
- , thermodynamische 122, 275, 410.
- Wahrscheinlichkeitsexponent 411.
- Wärme 145, 146, 147, 245, 251.
- Wärmeausdehnung von Gasen 13.
- Wärmebad 172, 351, 409, 410.
- Wärmeleitfähigkeit von Gemischen 93.
- Wärmeleitung 89, 166, 246.
- Wärmethorem von Nernst 401 f.

- | | |
|---|--|
| <p>Wasserstoffatom 392.
 Wechselfeld 183.
 Wechselwirkungsglied 394.
 Weglänge, freie 42, 277, 258, 307, 339,
 401, 418.
 Weglänge, freie, Abhängigkeit von der
 Temperatur 47.
 —, —, Messungen 44.
 Wegverkürzung 51.
 Welle, elastische 246.
 Wellengeschwindigkeit 239, 241, 247,
 siehe auch Schallfortpflanzung.
 Wellenlänge 241.
 Widerstand 84.
 Wiederkehrwand von Poincaré-
 Zermelo 353.
 Wirkungsquantum 360, 363 f.
 Wirkungssphäre 173, 255.</p> | <p>Zähigkeit 337.
 Zähigkeit 205.
 Zeitgesamtheit 118.
 Zentralkraft 47, 49, 54.
 Zentrifugalkraft 386.
 Zentrillinie 11.
 Zusammendrückbarkeit siehe Kompressi-
 bilität.
 Zusammenstoß 11, 14, 42, 46, 47, 49,
 50, 55 f., 65 f., 69, 75, 84, 91, 93, 102,
 106, 228, 234, 236, 246.
 Zustände, häufigste 123.
 —, korrespondierende 183.
 Zustand, mikroskopischer 115, 125.
 Zustandsintegral 148, 153, 167, 179,
 186, 187, 189, 190, 412.
 Zustandssumme 148.
 Zwischensubstanz 266.</p> |
|---|--|

Berichtigungen.

S. 253 soll die letzte Überschrift in der Tabelle der Gitterenergien **J** statt **F** heißen.

S. 290. Die Hydratationswärmen sind mit einer Dissoziationswärme des Wasserstoffs von 90 Kcal gerechnet, während für die Gitterenergien auf S. 253 84 Kcal verwendet wurde. Es ist daher die Hydratationswärme der zweiwertigen Ionen um 3, die der einwertigen um 2 Kcal zu erhöhen, nur die von H^+ um ebensoviel zu erniedrigen. Entsprechend sind die Radien auf S. 291 um 1 bis 3 Proz. zu verkleinern.

Die auf S. 300, Zeile 11 bis 14 von oben angeführte Überlegung scheint mir nicht mehr beweisend.

Die Angaben über Quantengewichte in Kap. VIII, § 10, 11 sind nicht ganz richtig. Wählt man die n_i nach Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl. (ganz- oder halbzahlig), so ist das Gewicht stets (außer bei H) $2n_i + 1$. Wählt man n_i stets ganzzahlig und gleich dem Index in der jetzt üblich werdenden Termbezeichnung (z. B. 1 in einem Term p_1), so ist das Gewicht $2n_i$ bei Seriensystemen mit gerader Multiplizität (Na, K mit Duplettserien), $2n_i + 1$ in Systemen mit ungerader Multiplizität (wie den S. 397 letzte Zeile angeführten Elementen).