

V. Zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase; von F. Richarz.

(Zum Theil vorgetragen in den Verhandl. der Physikal. Gesellschaft
zu Berlin, Sitzung vom 26. Juni 1891.)

I. Einleitung.

Es ist gewiss mit Recht hervorgehoben worden, dass die rein thermodynamische Betrachtungsweise, welche unter Verzicht auf jede besondere Vorstellung von der Form der thermischen Energie allein von den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie ihren Ausgang nimmt, der kinetischen Theorie an Sicherheit und an Fruchtbarkeit überlegen ist.¹⁾ Aber der Verzicht, von der Bewegung der Molecüle und Atome eine Vorstellung zu gewinnen, muss nothwendig ein unbefriedigendes Gefühl hinterlassen, und dieses wird immer wieder von neuem zu Versuchen treiben, vom Mechanismus der Wärmebewegung eine bestimmtere Anschauung auszubilden. Bei unserer gänzlichen Unkenntniss der Molecularkräfte wird man freilich heute nicht weit in diesen Versuchen gelangen können, und man hat sich davor zu hüten, auf allzu specielle Voraussetzungen, zu denen die Thatsachen keinen bestimmten Anhalt geben, ein Gebäude verwickelter Schlussfolgerungen zu errichten. Dies bezieht sich ganz besonders auf die intramolecularen Bewegungen der Atome. Dagegen wird man mit Recht die Frage behandeln dürfen, was man über die intramoleculare Energie unter möglichst *einfachen* Annahmen aus den bekannten Thatsachen schliessen kann; diese Annahmen sind erstens die, dass die Wärmebewegung eine ungeordnete ist; unter dieser einzigen Voraussetzung gilt der Satz vom Virial und erweist sich als günstigen Ausgangspunkt; zweitens die Annahme, dass die Molecüle Systeme materieller Punkte, der Atome seien: man muss diese Voraussetzung als

1) M. Planck, 64. Naturforscher-Versammlung, Halle 1891. Ztschr. f. physik. Chem. 8. p. 647. 1891.

erste Annäherung an die Wirklichkeit gelten lassen¹⁾ und als die einzige, bei welcher wir gleichzeitig die mathematischen Schwierigkeiten zu überwinden im Stande sind.

Clausius hat für Bewegungen, welche in seinem Sinne „stationär“ sind, die Gleichung abgeleitet, die nach seinem Vorgange der Satz vom Virial genannt wird.²⁾ Unter stationärer Bewegung versteht Clausius eine solche, „bei der die Punkte sich nicht immer weiter von ihrer ursprünglichen Lage entfernen, und die Geschwindigkeiten sich nicht immer fort und fort in gleichem Sinne ändern, sondern bei der die Punkte sich innerhalb eines begrenzten Raumes bewegen und die Geschwindigkeiten nur innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Es gehören dahin alle periodischen Bewegungen, wie die Bewegungen der Planeten um die Sonne und die Schwingungen elastischer Körper; ferner solche unregelmässige Bewegungen, wie man sie den Atomen und Moleculen eines Körpers zuschreibt, um seine Wärme zu erklären.“ Vor Clausius haben Jacobi³⁾ und Hr. Lipschitz⁴⁾ bereits die dem Virialsatz zu Grunde liegende allgemeinere Gleichung abgeleitet; nach Clausius hat Yvon Villarceau⁵⁾ eine etwas andere Art der Beweisführung des Satzes selbst gegeben, welche in gewisser Beziehung allgemeiner ist, als die ursprüngliche von Clausius. Es sei ein System materieller Punkte von den Massen $m_1, m_2 \dots$ gegeben; ihre rechtwinkligen Coordinaten zur Zeit t seien $x_1, y_1, z_1 \dots$; $\rho_1, \rho_2 \dots$ ihre Entfernungen vom Anfangspunkte der Coordinaten; $u_1, u_2 \dots$ ihre resultirenden Geschwindigkeiten; $X_1, Y_1, Z_1 \dots$ die Componenten der auf sie wirkenden Kräfte. Die aus den Lagrange'schen Bewegungsgleichungen zunächst abzuleitende allgemeine Gleichung lautet dann:

$$(1) \quad \sum \frac{m}{2} \cdot u^2 = \frac{1}{4} \frac{d^2}{dt^2} \sum m \rho^2 - \frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz).$$

1) Zumal durch die Hrn. Kundt und Warburg nachgewiesen ist, dass die *innere* Energie der isolirten Atome im Quecksilberdampf gegenüber der Energie der translatorischen Bewegung zu vernachlässigen ist.

2) Clausius, Sitzungsber. d. Niederrhein. Gesellsch. 27. p. 114. 1870; Pogg. Ann. 141. p. 125. 1870. Jubelbd. p. 411. 1874.

3) Jacobi, Vorles. üb. Dynamik, Suppl.-Bd. d. ges. Werke, p. 21—29.

4) Lipschitz, Crelles Journal, 66. p. 363. 1866.

5) Yvon Villarceau, Compt. rend. 75. p. 232. 1872.

Dem von Hrn. E. Budde ¹⁾ und anderen neueren Autoren eingeführten Gebrauche entsprechend soll (abweichend von Clausius) der Momentanwerth $-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$ das Virial des Punktsystems genannt werden. Clausius bildet die Mittelwerthe beider Seiten der obigen Gleichung für eine geeignete Zeitdauer; bei periodischen Bewegungen über eine Periode; bei unregelmässigen Bewegungen über eine Zeit, innerhalb deren sehr viele Wechsel der Bewegung stattgefunden haben. Dann folgt für solche „stationäre“ Bewegungen der Satz vom Virial:

$$(2) \quad \sum \frac{m}{2} \overline{u^2} = -\frac{1}{2} \sum (\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz}).$$

Die mittlere lebendige Kraft des Systems ist gleich seinem mittleren Virial.

Besteht das System aus einer sehr grossen Anzahl von Punkten, die sich unregelmässig, aber im wesentlichen unter gleichen Umständen bewegen, so kommen alle möglichen Zustände gleichzeitig an verschiedenen Punkten vor. Es ist dann nicht nöthig, für jeden Massenpunkt den zeitlichen Mittelwerth zu nehmen, sondern die Werthe der lebendigen Kraft und des Virials können so genommen werden, wie sie der Lage und Bewegung in einem bestimmten Augenblicke entsprechen; die daraus gebildete Summe ändert ihren Gesamtwerth durch die einzelnen Bewegungen nicht. Für ein solches Punktsystem ist daher

$$(3) \quad \sum \frac{m}{2} u^2 = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz).$$

Die gesammte lebendige Kraft ist jederzeit gleich dem Virial.
Die Betrachtungsweise von Yvon Villarceau ergibt diese Gleichung unmittelbar aus (1).

Zwei besonders wichtige Fälle für das Virial sind:

a) Die Kräfte sind Centralkräfte zwischen den Punkten des Systems. r sei die Entfernung zweier der Massenpunkte; $f(r)$ ihre gegenseitige Anziehung; dann ist das Virial:

$$-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz) = \frac{1}{2} \sum r f(r)$$

und also

$$(4) \quad \sum \frac{m}{2} \overline{u^2} = \frac{1}{2} \sum \overline{r f(r)}.$$

1) E. Budde, Allg. Mechanik, 1890 bei Riemei p. 293. 413.

Für den speciellen Fall einer Kreisbewegung mit constanter Geschwindigkeit sagt diese Gleichung nichts anderes aus, als dass die Centrifugalkraft gleich sei der Centralkraft.

b) Das aus sehr vielen Punkten bestehende System erfülle ein Volumen v , dessen Oberfläche einen gleichförmigen Normaldruck p erleidet. Dann wird das Virial

$$-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz) = \frac{3}{2} p v$$

und, da die Voraussetzungen der Form (3) des Virialsatzes erfüllt sind:

$$(5) \quad \sum \frac{m}{2} u^2 = \frac{3}{2} p v.$$

Diese Gleichung kann unmittelbar angewandt werden auf ein Gas, dessen Molecüle als Massenpunkte angenommen werden, welche keine Kräfte untereinander ausüben. Wenn die Molecüle Kräfte aufeinander ausüben, deren Componenten mit \mathfrak{X} , \mathfrak{Y} , \mathfrak{Z} bezeichnet werden sollen, so tritt auf der rechten Seite von (5) noch das Virial dieser Kräfte hinzu; dieselbe lautet dann:

$$(6) \quad \sum \frac{m}{2} u^2 = -\frac{1}{2} \sum (\mathfrak{X}x + \mathfrak{Y}y + \mathfrak{Z}z) + \frac{3}{2} p v.$$

Diese fundamentalen Entwicklungen über das Virial müssen zum Verständnisse des Folgenden vorausgeschickt werden.

II. Der Druck eines Gases, dessen Molecüle aus mehreren Atomen bestehen.

Es soll die Volumeneinheit eines Gases betrachtet werden; die gesammte lebendige Kraft der Molecularbewegung werde mit A bezeichnet. Von den Molecülen werde angenommen, dass sie aus einem System von Massenpunkten, den Atomen, bestehen; die gegenseitigen Abstände der Atome desselben Molecüls sollen mit r bezeichnet werden; $f(r)$ seien die Kräfte, welche die Atome desselben Molecüls untereinander ausüben; Anziehung positiv gerechnet. \mathfrak{X} , \mathfrak{Y} , \mathfrak{Z} seien die Componenten der Kräfte, welche die Molecüle als Ganzes untereinander ausüben; endlich stehe das Gas unter dem Drucke p . Dann gibt der Virialsatz für die Volumeneinheit:

$$(7) \quad A = \frac{1}{2} \sum r f(r) - \frac{1}{2} \sum (\mathfrak{X}x + \mathfrak{Y}y + \mathfrak{Z}z) + \frac{3}{2} p.$$

Es werde mit A_a die gesammte lebendige Kraft der fort-

schreitenden Bewegung der Molecüle bezeichnet; mit A_i diejenige der inneren Bewegung der Atome, also diejenige der Bewegung der Atome relativ zum Schwerpunkte der Molecüle, welchen sie angehören. Dann ist

$$A = A_i + A_a.$$

Auf die innere Bewegung der Atome allein genommen lässt sich nun ebenfalls der Virialsatz anwenden; in einem gegebenen Augenblicke kommen alle möglichen Zustände der relativen Bewegung und Lage, welche die Atome eines Molecüls nacheinander annehmen, gleichzeitig bei den verschiedenen Molecülen vor. Also ist

$$A_i = \frac{1}{2} \sum r f(r)$$

und aus (7) folgt:

$$(8) \quad A_a = -\frac{1}{2} \sum (\mathfrak{X}x + \mathfrak{Y}y + \mathfrak{Z}z) + \frac{3}{2} p.$$

Der Vergleich mit (6) zeigt, dass bei mehratomigen Gasen für die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle dieselbe Beziehung zum Drucke besteht, wie bei Gasen, deren ganze Molecüle als materielle Punkte betrachtet werden. Mittelbar können aber die Kräfte der Atome untereinander und die intramoleculare Bewegung sich in der Gleichung (8) geltend machen, insofern, als die Kräfte \mathfrak{X} , \mathfrak{Y} , \mathfrak{Z} der Molecüle untereinander, welche hauptsächlich beim Zusammenstoss der Molecüle wirksam werden, von den Kräften der Atome untereinander und deren Bewegung abhängen können.

Das von den Kräften \mathfrak{X} , \mathfrak{Y} , \mathfrak{Z} herrührende Glied in (8) ist jedenfalls sehr klein, und also auch bei mehratomigen Gasen sehr nahe

$$(9) \quad A_a = \frac{3}{2} p.$$

Die vorstehende Schlussfolgerung, welche auf der Anwendbarkeit des Virialsatzes auf die intramoleculare Bewegung beruht, ist eben deswegen ihrem inneren Sinne nach identisch mit einer von Clausius in Worten ausgesprochenen Uebersetzung.¹⁾ Clausius schliesst folgendermaassen: Wenn die Molecüle eines Gases sich bei ihrem Anprall gegen eine Wand wie elastische Kugeln verhielten, so würde durch den Stoss

1) Clausius, Mechanische Wärmetheorie, 3. p. 6 und 7.

die zur Wand senkrechte Geschwindigkeitscomponente umgekehrt. Nun bestehen aber die Molecüle aus Atomen, die ausser der Gesamtbewegung der Molecüle noch besondere Bewegungen haben. Wir haben es daher beim Anprall gegen eine Wand mit der besonderen Wirkung der vom Stosse zunächst betroffenen Bestandtheile (Atome) zu thun. Je nach den Phasen, welche die Bewegung der letzteren im Momente des Stosses haben, können sie die durch den Stoss entstehende Bewegung der ganzen Molecüle in verschiedener Weise beeinflussen. — Dieses bezieht sich aber nur auf die einzelnen Stösse. Unter der Voraussetzung, dass die verschiedenen Bewegungen in dem Gase sich einmal so ausgeglichen haben, dass die fortschreitende Bewegung durch die Bewegungen der Bestandtheile durchschnittlich nicht vermehrt oder vermindert wird, kann man annehmen, dass die Molecüle auch nach dem Abprallen von einer Wand durchschnittlich dieselbe lebendige Kraft haben, wie beim Heranfliegen, und dass unter den abgeprallten Molecülen alle von der Wand fortgehenden Richtungen ebenso vertreten sind, wie unter den heranfliegenden Molecülen die nach der Wand hingehenden Richtungen. Dann aber macht es bei der Bestimmung des Druckes keinen Unterschied mehr, wenn man statt der nur durchschnittlichen Gleichheit eine bei jedem einzelnen Stosse stattfindende Gleichheit annimmt, d. h. wenn man annimmt, dass die Molecüle nach denselben Gesetzen abprallen, wie elastische Kugeln an einer festen Wand.

III. Ueber die Abhängigkeit der Dissociation von der Temperatur.

Die Erscheinungen der Dissociation sind vom thermodynamischem Standpunkte aus erschöpfend behandelt. Die frühere Ansicht, dass alle chemischen Verbindungen bei hinreichend hoher Temperatur dissociirt würden, hat sich als irrig erwiesen. An ihrer Stelle ist der zuerst von Hrn. W. Gibbs ausgesprochene Satz getreten, dass die Dissociation, wie jede andere chemische Reaction, nur dann mit steigender Temperatur fortschreitet, wenn sie mit Wärmeverbrauch verbunden ist; ist sie dagegen mit Wärmeentwicklung verbunden, so schreitet sie bei fallender Temperatur fort. Mit anderen Worten: Die unter Wärmeentwicklung gebildeten Verbindungen

dungen sind bei niedriger Temperatur beständiger, als bei höherer; die unter Wärmebindung entstehenden Verbindungen sind bei höherer Temperatur beständiger, als bei niedriger. Jedoch gilt die Beziehung in dieser Einfachheit nur unter der Voraussetzung, dass die bei der Dissociation auftretende Wärmetönung von der Temperatur unabhängig sei. Da die zur ersteren Klasse gehörigen Verbindungen an Zahl weit überwiegen, hat man lange das Verhalten der zur zweiten Klasse gehörigen gänzlich übersehen. Als Beispiele der bei hoher Temperatur beständigen endothermischen Verbindungen finde ich angeführt das *Cyngas* ¹⁾, welches in den Hochofengasen sich aus den Elementen bildet und beständig ist ²⁾, dessen Bandenspectrum auch in demjenigen der Sonne vorkommen soll ³⁾; sowie das *Acetylen*, welches im electrischen Lichtbogen zwischen Kohlespitzen gebildet wird und bei hoher Temperatur sich nicht zersetzt, allerdings auch nicht immer unverändert bleibt, sondern unter Umständen sich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisirt. ⁴⁾ Hr. H. Jahn hat die Freundlichkeit gehabt, mich weiterhin noch auf das Verhalten des Selenwasserstoffes und des Tellurwasserstoffes ⁵⁾, des Ozon, Siliciumssequichlorid, Siliciumsubchlorid und Siliciumsubfluorid, Platinchlorür, Silberoxydul ⁶⁾ aufmerksam zu machen. Die Stabilität dieser Substanzen nimmt bei steigender Temperatur zunächst ab, dann aber wieder zu; sie zeigen bei sehr hohen Temperaturen eine zum Theil grosse Stabilität. Von Selenwasserstoff ⁷⁾, Tellurwasserstoff ⁸⁾ und Ozon ist auch bekannt, dass sie unter Wärmebindung aus ihren Elementen resp. ge-

1) Ostwald, 64. Naturforschervers. Halle 1891; Naturw. Rdsch. **6**. p. 580. 1891.

2) Michaelis, Anorgan. Chemie **2**. p. 851, 854.

3) Lockyer, Liveing u. Dewar, vgl. Kayser, Spectralanal. p. 249.

4) Berthelot, Ann. chim. (4) **13**. p. 143. 1868; Michaelis, Anorg. Chem. **2**. p. 756. 759.

5) Ditte, Compt. rend. **74**. p. 980. 1872; Ann. scientif. de l'Ecole^e norm. sup. (2) **1**. p. 239. 1872.

6) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **73**. p. 443, p. 563. 1871; **74**. p. 980. 1872.

7) Hautefeuille, Compt. rend. **68**. p. 1554. 1868; Michaelis, Anorg. Chem. **1**. p. 788.

8) Berthelot et Ch. Fabre, Compt. rend. **105**. p. 92. 1887.

wöhnlichem Sauerstoff entstehen; sie fügen sich also auch dem obigen thermodynamischen Gesetze; die Zersetzung der anderen oben angeführten Verbindungen geschieht nicht einfach in die Elemente, sondern in complicirterer, zum Theil noch nicht aufgeklärter Weise; die Wärmetönungen sind unbekannt.

Für uns ist das wesentliche, dass es eine Reihe von Verbindungen gibt, welche bei höherer Temperatur stabiler sind, als bei niederer. Dieses Verhalten ist schwer vereinbar mit der üblichen Vorstellung, dass die Wärmebewegung stets die bestehenden Molecüle zu zerstören strebe. Man hält dies allgemein für selbstverständlich; das scheint mir aber nicht berechtigt. Unbewusst liegt dem wohl die Vorstellung zu Grunde, als ob die Atome durch Kräfte von der Art der elastischen Kräfte in den Molecülen zusammengehalten werden; dann wird allerdings mit steigender Temperatur, also mit zunehmender lebendiger Kraft, auch der mittlere Abstand grösser werden. Werden aber zwei Atome beispielsweise durch eine Kraft zusammengehalten, welche nach dem Newton'schen Gesetze wirkt, verhalten sie sich also ähnlich einem Doppelsternsystem, so wird umgekehrt der mittlere Abstand kleiner werden müssen, wenn die mittlere lebendige Kraft wachsen soll. Dies gibt einen Anhalt zur Vorstellbarkeit der bei höherer Temperatur grösseren Stabilität gewisser chemischer Verbindungen. Die folgenden Ueberlegungen formuliren denselben schärfer, als der Vergleich mit Doppelsternsystemen.

Der Virialsatz in der Form der Gleichung (2) kann angewandt werden auf die intramoleculare Bewegung der Atome in einem Molecül. Nennt man L_i die innere lebendige Kraft in einem Molecül, so folgt daher:

$$(10) \quad \overline{L_i} = \frac{1}{2} \sum \overline{r f(r)},$$

wo die Summe über alle Combinationen der Atome in einem Molecüle zu je zweien zu erstrecken ist. Nun wächst $\overline{L_i}$ mit steigender Temperatur, also auch $\sum \overline{r f(r)}$. Nehmen wir ein aus zwei Atomen bestehendes Molecül an, so würden wir bei gegebenem $f(r)$ zwar noch nicht die Abhängigkeit des mittleren Abstandes \overline{r} selbst, aber doch die Abhängigkeit des Mittelwerthes einer Function $\overline{r f(r)}$ von r von der Temperatur aus der Gleichung (10) kennen. Ueber die Kräfte $f(r)$ kann man

sehr wenig sicheres sagen. Jedenfalls müssen sie so beschaffen sein, dass unter ihrem Einflusse eine stabile intramoleculare Bewegung möglich ist; daraus folgt, dass die Anziehungen über die Abstossungen in einer gewissen Weise überwiegen müssen, was die Gleichung (10) durch die Nothwendigkeit eines positiven Werthes von $\sum r f(r)$ ausspricht.

Aus dieser Gleichung — und darauf kommt es uns an — lässt sich durchaus nicht schliessen, dass der mittlere Abstand \bar{r} der Atome unter allen Umständen bei steigender Temperatur, also bei wachsendem L_i gleichzeitig wachsen müsse.

Um wenigstens einigermaassen einen Anhalt zu bekommen, wie bei verschiedenen Gesetzen der Anziehung $f(r)$ die Abhängigkeit des Mittelwerthes \bar{r} von der Temperatur sich gestaltet, müssen wir vereinfachende und beschränkende Annahmen machen. Dabei muss es vorläufig dahingestellt bleiben, wie das Gesetz der Anziehung beschaffen sein muss, damit die Bewegung der Atome eine stabile sei, d. h. damit dieselben zusammenhaften und dauernd dasselbe Molecül bilden. Beschränken wir uns auf zweiatomige Molecüle. Statt der wirklich stattfindenden, bei verschiedenen Molecülen verschiedenen intramolecularen Bewegung denke man sich die Atome in allen Molecülen in demselben mittleren Abstände ϱ voneinander, um den Schwerpunkt ihrer Molecüle mit constanter Geschwindigkeit Kreisbahnen beschreibend. Dann wird die Gleichung (10) sich vereinfachen zu:

$$L_i = \frac{1}{2} \varrho f(\varrho),$$

welche Gleichung, wie schon bei (4) bemerkt wurde, identisch ist mit der Bedingung, dass Centrifugalkraft und Attraction gleich sind. Differenzire nach der Temperatur T , so kommt:

$$(11) \quad \frac{dL_i}{dT} = \frac{1}{2} [f(\varrho) + \varrho f'(\varrho)] \frac{d\varrho}{dT}.$$

Da nun L_i mit T wächst, so hat $d\varrho/dT$ dasselbe Vorzeichen wie $[f(\varrho) + \varrho f'(\varrho)]$. Bei mittlerem Abstände ϱ muss jedenfalls Anziehung zwischen den Atomen wirksam sein; also muss $f(\varrho)$ positiv sein; ist auch $f'(\varrho)$ positiv, so ergibt sich ohne weiteres, dass ϱ bei steigender Temperatur wächst. Eine Anziehung, welche mit der Entfernung ϱ wächst, z. B. eine elastische

Kraft, gibt also wachsendes ρ bei Temperaturerhöhung. Von solcher Art pflegt man die Kräfte anzunehmen, welche die Atome fester Körper in ihren Gleichgewichtslagen zu halten bestrebt sind; es liegt aber kein Grund vor, dasselbe auch für die Kräfte anzunehmen, mit welchen die Atome in einem Gasmolecüle einander anziehen. Vielmehr ist die Vorstellung, dass die zwischen den Atomen eines Gasmolecüls wirksamen Kräfte mit wachsender Entfernung abnehmen, sehr wohl zulässig. Dass die zwischen den Atomen wirksame Kraft bei *grosser* Entfernung derselben voneinander abnehmen muss, und zwar schneller als $1/r \log r$, dazu zwingt die Thatsache, dass zur Dissociation eine endliche, nicht aber eine unendliche Arbeit erforderlich ist.

Lassen wir die Vorstellung zu, dass die zwischen den Atomen eines Gasmolecüls thätige Anziehung mit wachsender Entfernung abnehmen könne, und zwar bei *den* Werthen des Abstandes, wie sie bei dem unzersetzten Molecül vorkommen. In der unter vereinfachenden Annahmen gültigen Gleichung (11) kann dann $f'(\rho)$ negative Werthe annehmen; $[f(\rho) + \rho f'(\rho)]$ und damit auch $d\rho/dT$ könnte negativ werden. Es wäre also der Fall eines mit wachsender Temperatur abnehmenden Abstandes ρ nicht ausgeschlossen.

Nun ist die Gleichung (11) nur unter vereinfachenden und beschränkenden Annahmen abgeleitet, und ρ ist nicht der mittlere Abstand der Atome. Aber die Art der Einführung von ρ erlaubt zu schliessen, dass der mittlere Abstand der Atome sich ähnlich verhalten kann, wie die Grösse ρ . Die im Vorstehenden angestellten Ueberlegungen geben uns daher wenigstens einen wenn auch nur unbestimmten Anhalt für die kinetische Vorstellbarkeit eines Zusammenhaltes der Atome in dem Molecüle, welcher bei steigender Temperatur nicht zur Dissociation, sondern zu grösserer Beständigkeit einer chemischen Verbindung führen würde, welches Verhalten diejenigen Verbindungen zeigen müssen, welche unter Wärmeabsorption aus ihren Dissociationsproducten entstehen.

IV. Annahme eines einfachen Kraftgesetzes führt zu Widersprüchen.

Es soll versucht werden, zu welchen Consequenzen die denkbar einfachsten Annahmen über das Gesetz führen, nach

welchem die Atome eines zweiatomigen Gasmolecüls einander anziehen. Diese Anziehung möge proportional einer Potenz der Entfernung r angenommen werden. Wie schon erwähnt, zwingt dann die Thatsache einer *endlichen* Dissociationswärme zur Folgerung, dass die Kraft schneller abnimmt, als die Minus erste Potenz. Setzen wir also:

$$f(r) = c^2 / r^n,$$

wo $n > 1$ sein muss. Die Gleichung (10) gibt dann:

$$\bar{L}_i = \frac{c^2}{2} \cdot \overline{1 / r^{n-1}}.$$

Für die innere potentielle Energie eines Molecüls ergibt sich, wenn wir ihren Werth für $r = \infty$ zu Null annehmen:

$$\varphi(r) = - \int_r^{\infty} f(r) dr = - \frac{c^2}{n-1} \cdot \frac{1}{r^{n-1}},$$

und also ihr Mittelwerth:

$$\overline{\varphi(r)} = - \frac{c^2}{n-1} \cdot \overline{1 / r^{n-1}} = - \frac{2}{n-1} \bar{L}_i.$$

Die gesammte mittlere innere Energie des Molecüls wird:

$$\bar{E}_i = \bar{L}_i + \overline{\varphi(r)} = \frac{n-3}{n-1} \bar{L}_i,$$

woraus durch Differentiation nach der Temperatur T :

$$\frac{d}{dT} (\bar{E}_i) = \frac{n-3}{n-1} \cdot \frac{d}{dT} (\bar{L}).$$

Nun wächst sowohl \bar{E}_i als \bar{L}_i mit steigender Temperatur, mithin muss $(n-3)/(n-1)$ positiv sein; und da wir bereits $n > 1$ schliessen mussten, so folgt weiter $n > 3$.

Für Anziehungskräfte, welche einer negativen Potenz der Entfernung proportional sind, bildet aber die Minus dritte Potenz die Grenze, bis zu welcher überhaupt noch stabile Bewegung möglich ist. Es ergibt sich dies in allgemeinerer Form aus der bereits oben erwähnten Untersuchung von Hrn. Lipschitz.¹⁾ Am einfachsten gelangt man wohl auf anderem Wege zu diesem Resultate, wenn man den Satz von der lebendiger Kraft in Polarcoordinaten ausdrückt und die Winkel-

geschwindigkeit mit Hülfe des Flächensatzes eliminirt; geradlinige Bewegung in Richtung der Verbindungslinie sei ausgeschlossen; es resultirt dann eine Gleichung, die $(dr/dt)^2$ als Function von r angibt. Durch Betrachtung der Möglichkeit des Verschwindens von dr/dt lassen sich Schlüsse auf der Stabilität der Bewegung ziehen, auch für den allgemeinen Fall, dass von der auftretenden Kräftefunction nur vorausgesetzt wird, dass sie einer Anziehung entspricht. Es ergibt sich: Ist die Attraction der dritten und höheren Potenzen der Entfernung umgekehrt proportional, so entfernen sich die beiden Massenpunkte entweder schliesslich ins Unendliche voneinander, oder sie nähern sich schliesslich immer mehr und fallen nach Ablauf einer endlichen Zeit zusammen; als labiler Grenzfall kann Kreisbewegung mit constanter Geschwindigkeit vorkommen. Stabile Bewegung ist also unmöglich; mithin kann ein derartiges Gesetz nicht als zwischen den Atomen eines Molecüls wirksam angenommen werden; da andererseits die vorherigen Ueberlegungen zu dem Postulate eines solchen Gesetzes führten, so ist ersichtlich, dass überhaupt die Annahme einer Anziehung proportional einer positiven oder negativen Potenz der Entfernung r unzulässig ist. (Eine derartige Annahme ist z. B. von Pilling gemacht und ihre Consequenzen durchgerechnet worden.)²⁾

Da schon die allerersten Schlüsse aus der Annahme eines solchen einfachen Kraftgesetzes zu Widersprüchen führen, ist es nicht zu verwundern, dass man dabei auch zu Widersprüchen gelangt, wenn man aus Boltzmann's kinetischer Theorie mehratomiger Gase das Verhältniss der lebendigen Kraft der fortschreitenden zu derjenigen der inneren Bewegung eines Molecüls entnimmt, und den Exponenten n einerseits aus der Dissociationswärme von Untersalpetersäure oder Joddampf, andererseits aus dem Verhältniss der specifischen Wärmen berechnet. Hieraus hatte ich die Unmöglichkeit einer Anziehung umgekehrt proportional einer Potenz des Abstandes

1) R. Lipschitz, Crelles Journal. 66. p. 363. 1866; auch 78. p. 336. 1874.

2) Pilling, Beziehungen der Wärmecapacität der Gase zu den zwischen den Atomen wirkenden Kräften. Inauguraldissert. Jena 1876. O. E. Meyer, kinet. Gastheorie. p. 97.

der Atome bereits früher gefolgert¹⁾, ehe ich erkannt hatte, dass der Widerspruch, wie im Vorstehenden gezeigt, weit tiefer begründet ist.

V. Boltzmann's kinetische Theorie mehratomiger Gase.

Die kinetische Gastheorie Maxwell's betrachtet die Molecüle als materielle Punkte. Der Zustand derselben ist bekannt, wenn die Wahrscheinlichkeit gegeben ist, dass die Geschwindigkeit eines Molecüls in einem bestimmten Intervall liegt. Die resultirende Geschwindigkeit werde mit c bezeichnet; mit m die Masse eines Molecüls. Dann ist nach Maxwell die Wahrscheinlichkeit, dass die Componenten der Geschwindigkeit des Molecüls zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ liegen, gleich

$$\sqrt{\left(\frac{h m}{2 \pi}\right)^3} e^{-h \frac{m}{2} c^2} du dv dw.$$

Die Constante h ist der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Zum Verständnisse des Folgenden werde daran erinnert, dass Maxwell seinen Ausdruck dadurch ableitet, dass er den Einfluss des Zusammenstosses zweier Molecüle betrachtet. Die Wahrscheinlichkeit, dass das eine Molecül einem gewissen kleinen Geschwindigkeitsgebiet, und gleichzeitig das andere einem anderen solchen Gebiete angehört, darf durch den Zusammenstoss nicht geändert werden. Diese Wahrscheinlichkeit ist, wenn wir die bezüglichen Grössen für das zweite Molecül mit einem Strich bezeichnen:

$$\sqrt{\left(\frac{h m}{2 \pi}\right)^3 \left(\frac{h m'}{2 \pi}\right)^3} e^{-h \left(\frac{m}{2} c^2 + \frac{m'}{2} c'^2\right)} \int du dv dw du' dv' dw',$$

wo die Integration über die beiden kleinen Gebiete zu erstrecken ist. Die im Exponenten auftretende Summe der lebendigen Kräfte ändert sich in der That nicht durch den Zusammenstoss; Maxwell leitet die Form der Function aus dieser Bedingung ab, nachdem er nachgewiesen hat, dass das Integral durch den Zusammenstoss seinen Werth nicht ändert.

Ganz analog verfährt Hr. L. Boltzmann in seiner Abhandlung „Ueber das Wärmeleichgewicht zwischen mehr-

1) F. Richarz, Verhandl. der physikal. Gesellsch. zu Berlin. 10. p. 73. 1891.

atomigen Gasmoleculen“.¹⁾ Er betrachtet ein Molecül als ein System von r materiellen Punkten, den Atomen, welche durch conservative Kräfte zusammengehalten werden. Die Coordinaten der Atome in Bezug auf den Schwerpunkt des Molecüls werden mit $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2 \dots \xi_r, \eta_r, \zeta_r$ bezeichnet. ξ_r, η_r, ζ_r sind dann durch die Coordinaten der $r - 1$ anderen Atome bestimmt, da der Schwerpunkt Coordinatenanfangspunkt ist. Die absoluten Geschwindigkeiten der Atome, zusammengesetzt aus der relativen Bewegung gegen den Schwerpunkt und der gemeinsamen Bewegung mit demselben, seien $c_1, c_2 \dots$; ihre Componenten $u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2 \dots$. Der Zustand des Molecüls ist dann bestimmt, wenn die Variabeln $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2 \dots \zeta_{r-1}, u_1, v_1, w_1, u_2 \dots w_r$ gegeben sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese gleichzeitig zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$ bez. η_1 und $\eta_1 + d\eta_1, \dots w_r$ und $w_r + dw_r$ liegen, möge mit dW bezeichnet werden. Wenn χ die potentielle Energie der Atomkräfte, $m_1, m_2, \dots m_r$ die Massen der Atome sind, so findet Hr. Boltzmann die Wahrscheinlichkeit jenes Zustandsintervalles

$$(12) \quad dW = C e^{-\chi + \frac{m_1}{2} c_1^2 + \frac{m_2}{2} c_2^2 + \dots} d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r.$$

Im Exponenten tritt die Gesamtenergie E des Molecüls auf. Bildet man den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül einem gewissen kleinen Zustandsgebiete angehört und gleichzeitig ein zweites einem anderen Gebiete, so tritt im Exponenten die Summe der Gesamtenergien beider Molecüle $E + E'$ auf, welche durch den Zusammenstoß nicht geändert wird. Die Analogie mit Maxwell's Ausdruck ist daraus ersichtlich.

Der Ausdruck für dW zeigt, dass der Zustand eines Molecüls nur von der die Temperatur bestimmenden Constante h abhängt, welche für alle in Wechselwirkung stehenden Molecüle im Zustande des Wärmegleichgewichts denselben Werth haben muss. Der Mittelwerth \bar{X} einer Function X ist

$$(13) \quad \bar{X} = \int X dW,$$

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wien. Akad., math. Cl. 63. p. 417. 1871.

wo die Integration über alle möglichen Werthe der Variablen zu erstrecken ist. Die Constante C bestimmt sich aus der Bedingung, dass

$$(14) \quad \int dW = 1.$$

Enthält eine Function X nur die Geschwindigkeiten, so fällt χ heraus und der Mittelwerth \bar{X} lässt sich sofort angeben. Für die mittlere lebendige Kraft der gesammten Bewegung eines Atoms, z. B. des ersten, findet man

$$(15) \quad \frac{m_1}{2} \overline{c_1^2} = \frac{3}{2h}.$$

Die mittlere lebendige Kraft ist also für alle Atome der in Wechselwirkung stehenden Molecüle gleich; mithin kann die mittlere lebendige Kraft eines Atoms als Maass der Temperatur betrachtet werden.

Werden mit u, v, w ohne Index die Geschwindigkeitscomponenten des Schwerpunktes des Molecüls bezeichnet, so ergibt sich

$$(16) \quad \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_r}{2} \overline{(u^2 + v^2 + w^2)} = \frac{m_1}{2} \overline{c_1^2} = \frac{m_2}{2} \overline{c_2^2} = \dots = \frac{3}{2h}.$$

Die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Molecüls ist also gleich der gesammten mittleren lebendigen Kraft jedes Atoms.

Bestehen die Molecüle aus je zwei Atomen, so folgt aus (15) die gesammte mittlere lebendige Kraft eines Molecüls

$$\bar{L} = \frac{3}{h}.$$

Nach (16) ist die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Molecüls

$$\bar{L}_a = \frac{3}{2h}.$$

Die mittlere lebendige Kraft der inneren Bewegung wird also bei einem zweiatomigen Molecüle

$$\bar{L}_i = \bar{L} - \bar{L}_a = \frac{3}{2h} = \bar{L}_a.$$

Hr. Boltzmann weist l. c. darauf hin, dass bei den zweiatomigen Gasen, bei welchen das Verhältniss der specifischen Wärmen den Werth 1,4 hat, diesem Werthe entsprechend die mittlere lebendige Kraft jedes Atoms, wenn man von innerer

Arbeit absieht, nur das 0,81fache der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Molecüls betragen würde. Nimmt man das Resultat der Theorie, dass beide Grössen gleich sind, als richtig an, so würde zu schliessen sein, dass die zwischen den Atomen eines Molecüls wirksamen Kräfte bei Temperatursteigerung positive Arbeit leisten, durch welche die lebendige Kraft der Atome in dem von der Theorie verlangten Verhältnisse erhöht wird, wie Hr. Boltzmann selbst in einer früheren Arbeit entwickelte.¹⁾ Da nun die Kräfte, welche die Atome zusammenhalten, anziehende sein müssen, werden wir hier zum zweitenmale darauf hingeführt, die Möglichkeit einer Annäherung der Atome bei Erhöhung der Temperatur ins Auge zu fassen.

Da aus der Vernachlässigung der inneren Arbeit der intramolecularen Kräfte von namhafter Seite ein Einwand gegen Boltzmann's Theorie entnommen wurde²⁾, schien es mir wünschenswerth, auf die Nothwendigkeit ihrer Berücksichtigung noch einmal hinzuweisen.

Was nun das Verhältniss der Voraussetzungen von Hrn. Boltzmann zur Wirklichkeit betrifft, so kann man wohl bei zweiatomigen Molecülen die Vorstellung der Atome als frei beweglicher Punkte als annähernd erfüllt annehmen. Bei drei- und mehratomigen Molecülen treten aber besondere Schwierigkeiten auf. Die Chemie verlangt für die Atome in einem Molecüle eine ganz bestimmte Anordnung, durch welche die Constitution gegeben ist. Z. B. muss in einem Kohlensäuremolecüle stets das Kohlenstoffatom sich zwischen den beiden Sauerstoffatomen befinden. Dem vermag die freie Beweglichkeit der punktförmigen Atome in Boltzmann's Theorie nicht Rechnung zu tragen. Bei zweiatomigen Molecülen fällt dieses Bedenken weg.

VI. Bedingungen der Stabilität der Molecüle.

In der Theorie von Hrn. Boltzmann ist nicht die Voraussetzung enthalten, dass die zwischen den Atomen eines Molecüls wirkenden Kräfte ein dauerndes Zusammenhaften derselben bewirken; seine Theorie gilt auch, wenn dies nicht der Fall ist.

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wien. Akad., math. Cl. 56. p. 682. 1867.

2) O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie. p. 95.

Die Bedingungen der Stabilität der Molecüle lassen sich aus dem Ausdrucke (12) ableiten. Es lässt sich von vornherein sagen, dass dieselben weitergehende sein müssen, als die Bedingungen der Stabilität der Bewegung eines Systems freier Massenpunkte; denn durch die Zusammenstöße kann eine ursprünglich stabile innere Bewegung eines Molecüls in eine instabile verwandelt werden. Wir müssen uns dabei auf Molecüle, welche aus zwei Atomen bestehen, beschränken.

Aus der Boltzmann'schen Wahrscheinlichkeit eines Zustandsintervalles (Gleichung (12)) ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass die auf den Schwerpunkt des Molecüls bezogenen Coordinaten der Atome zwischen $\xi_1, \eta_1 \dots \zeta_{r-1}$ und $\xi_1 + d\xi_1, \eta_1 + d\eta_1 \dots \zeta_{r-1} + d\zeta_{r-1}$ liegen, während gleichzeitig die Geschwindigkeiten $c_1, c_2 \dots c_r$ alle möglichen Werthe annehmen, zu:

$$dW' = C e^{-h\chi} d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} \int e^{-h\left(\frac{m_1}{2} c_1^2 + \dots\right)} du_1 \dots dw_r.$$

Aus (14) folgt:

$$1 = C \int e^{-h\chi} d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} \int e^{-h\left(\frac{m_1}{2} c_1^2 + \dots\right)} du_1 \dots dw_r.$$

Mithin:

$$dW' = \frac{e^{-h\chi} d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1}}{\int e^{-h\chi} d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1}},$$

wo die Integration über alle möglichen Werthe der unabhängigen Coordinaten auszudehnen ist. Ist die Zahl der Atome $r = 2$, so folgt

$$dW' = \frac{e^{-h\chi} d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1}{\int e^{-h\chi} d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1}.$$

Der Abstand des Atoms 1 vom Anfangspunkt (= Schwerpunkt) werde ρ genannt; χ sei nur vom Abstand r der beiden Atome (oder also auch nur von ρ) abhängig. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Abstand vom Anfangspunkt zwischen ρ und $\rho + d\rho$ liege, ergibt sich dann aus dW' durch Integration über eine Kugelschale, und wird

$$dW_c = \frac{e^{-h\chi} \rho^2 d\rho}{\int e^{-h\chi} \rho^2 d\rho}.$$

Da nun r ein constantes Vielfaches von ρ ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Abstand der Atome zwischen r und $r + dr$ liege:

$$(17) \quad dW_r = \frac{e^{-h\chi r^2} dr}{\int_0^R e^{-h\chi r^2} dr},$$

wo R einen grossen Werth von r bedeutet, über welchen hinaus die Atome nicht mehr zu einem Molecüle verbunden sind. Es fragt sich, welche Eigenschaften dieser Ausdruck haben muss, wenn mittlere Werthe von r die wahrscheinlichsten, grosse Werthe von r gegen R hin und kleine Werthe von r gegen Null hin sehr selten sein sollen.

Der Nenner von (17) sei endlich und von Null verschieden (Annahme α). Dann muss das Integral des Zählers von (17) genommen über ein Intervall von r , welches sehr selten sein soll, sehr klein sein (gegen den Nenner); bezeichnen wir einen solchen Werth mit ε .

Es sei R' ein grosser Werth von r , aber kleiner als R . Sollen grosse Werthe von r sehr selten sein, so muss für grosse r sein:

$$(18) \quad \int_{R'}^R e^{-h\chi r^2} dr = \varepsilon.$$

Es sei δ ein kleiner Werth von r . Sollen kleine Werthe von r sehr selten sein, so muss sein:

$$(19) \quad \int_0^\delta e^{-h\chi r^2} dr = \varepsilon.$$

Sollen mittlere Werthe von r häufig gegenüber kleinen und grossen sein, so muss

$$(20) \quad \text{für mittlere } r: \begin{cases} \int e^{-h\chi r^2} dr \text{ gross gegen } \varepsilon, \text{ oder} \\ e^{-h\chi r^2} \text{ endlich von Null verschieden sein.} \end{cases}$$

Die potentielle Energie χ muss so beschaffen sein, dass diesen Bedingungen genügt wird. χ enthält eine willkürliche Constante A ; wir werden sogleich sehen, dass die Annahme (α), welche willkürlich ist und nur den Zweck der übersichtlichsten

Festlegung der Grössenordnungen für (18), (19), (20) hat, über die Constante A zugleich in gewisser Weise verfügt. Wir setzen:

$$(21) \quad \chi = A - U.$$

Dann ist U die Kräftefunction, deren *positiv* genommene partielle Differentialquotienten die Kraftcomponenten sind. Bei Abständen der Atome voneinander, welche gleich oder grösser sind, als deren mittlere Entfernung, muss zwischen denselben eine Anziehung wirksam sein; bei überaus grosser Entfernung r der beiden Atome muss dieselbe verschwinden. Ferner ist die Dissociationsarbeit endlich. Setzen wir daher fest, dass $U=0$ für sehr grosse r , so muss für endliche r des definirten Entfernungsgebietes U endlich positiv sein und bei wachsendem r abnehmen.

Ein Theil der Annahme (α) ist, dass derjenige Theil des Nenners von (17), welcher sich auf grosse Werthe von r bezieht, nicht unendlich werde. Dies ist zugleich mit der Gleichung (18) erfüllt. Das Integral in dieser Gleichung gibt aber noch sehr Grosses, wenn $e^{-h\chi r^2}$ für grosse r abnimmt wie $1/r \log r$; es muss also schneller abnehmen, oder es muss sein:

$$(22) \quad e^{-h\chi R^3} \log R = 0.$$

Da U für grosse r verschwindet, wird in (22) $\chi = A$; es muss also hiernach $A \cdot h$ gross positiv sein in der durch (22) vorgeschriebenen Weise.

Ein weiterer Theil der Annahme (α) ist, dass der von von kleinen Werthen von r herrührende Theil des Nenners von (17) nicht unendlich werde.¹⁾ Dies ist zugleich mit der Gleichung (19) erfüllt, welche wiederum verlangt, dass $e^{-h\chi r^2}$, wenn es überhaupt für verschwindendes r sehr gross wird, langsamer wachse als $1/r \log r$; dass also:

$$(23) \quad \left[e^{-h\chi r^3} \log r \right]_{r=0} = 0.$$

Es darf also $-h\chi = -hA + hU$, wenn es für $r=0$ überhaupt unendlich grosse positive Werthe annimmt, höchstens in

1) In diesem Punkte verdanke ich Hrn. Boltzmann eine wesentliche Verschärfung der Beweisführung.

der durch (23) vorgeschriebenen Weise logarithmisch unendlich werden, was nur dadurch geschehen könnte, dass U logarithmisch unendlich würde. Dies ist eine Bedingung für das Verhalten der zwischen den Atomen wirksamen Kräfte bei verschwindendem Abstände.

Nun hat U für mittlere Werthe von r einen endlichen positiven Werth. Geht man von solchen zu verschwindenden Werthen von r über, so ist die Vorstellung die plausibelste, dass man der räumlichen Ausdehnung und Undurchdringlichkeit der Atome dadurch Rechnung zu tragen hat, dass man unterhalb eines gewissen kleinen Werthes von r Abstoßung annehmen muss. Dann ist ein Unendlichwerden von U für $r = 0$ ausgeschlossen. Der Allgemeinheit halber soll aber auch die Annahme einer Anziehung bis zu verschwindendem r zugelassen werden. Dann wächst U bei abnehmendem r bis zu $r = 0$. Bleibt es aber auch noch für $r = 0$ endlich, so steht dem von seiten der Gleichung (23) nichts entgegen.

Wenn U für $r = 0$ endlich bleibt, so bleiben auch die Geschwindigkeiten endlich, wie aus dem Satze der lebendigen Kraft unmittelbar folgt. Wächst aber U bei verschwindendem r über jede Grenze, so werden auch die Geschwindigkeiten für $r = 0$ unendlich und schon die Stabilität eines Molecüls würde den Ausschluss von $r = 0$ verlangen. Für diesen Ausschluss kommt es nun auf das Maass an, in welchem U bei verschwindendem r unendlich wird, und man kann, ganz abgesehen davon, wie U sich für endliche r verhält, die bezüglichen Schlüsse, welche Hr. Lipschitz bei den Stabilitätsbetrachtungen l. c. zieht, unmittelbar anwenden. Wird U ebenso schnell oder schneller unendlich, als die Minus zweite Potenz von r , so führt grosse Annäherung der Atome stets zum Zusammensturz derselben. Wird U unendlich wie eine Potenz zwischen 0 und -2 , diese selbst ausgeschlossen, so tritt ein Zusammenstürzen dann, und nur dann ein, wenn die Summe der Flächengeschwindigkeiten gleich Null ist, oder bei nur zwei Atomen, wenn dieselben sich geradlinig aufeinander zu bewegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Bewegungsrichtung vorhanden ist, ist nun zwar verschwindend gegen die Wahrscheinlichkeit anderer Richtung; aber andererseits ist ein Zusammenstürzen der Atome mit unendlicher Geschwindigkeit

als mechanisch undenkbar *absolut* auszuschliessen. Die Gleichung (23) zeigt nun, dass von diesen bedenklichen Fällen, in welchen U unendlich werden kann, nur die erste Schwelle des logarithmisch Unendlichwerdens erlaubt ist, wenn nicht ein Zusammenfallen der beiden Atome in einen Punkt an Wahrscheinlichkeit gegenüber allen anderen Entfernungen überwiegen soll.

Die Bedingungen für χ , unter welchen die Gleichungen (18) und (19) erfüllt sind, sind hiermit festgestellt und erläutert; bei ihrer Befriedigung werden die von grossen und kleinen Werthen von r herrührenden Theile des Nenners der Gleichung (17) nicht sehr gross, sondern verschwinden vielmehr. Da für endliche, von Null verschiedene, Werthe von r sowohl r als χ endlich sind, kann a limine kein anderer Theil des Nenners von (17), als die durch (18) und (19) gegebenen unendlich werden. Es bleibt also von der Annahme (α) nur noch zu erfüllen, dass der Nenner endlich von Null verschieden sein soll. Dies ist der Fall, wenn die Bedingung (20) erfüllt ist, welche verlangt, dass $-h\chi$ für mittlere Werthe von r endlich von Null verschieden sei. Wegen $-h\chi = -hA + hU$, und wegen hA gross positiv, muss daher hU für mittlere Werthe von r grosse positive Werthe annehmen. Dieses Resultat hat eine einfache physikalische Bedeutung.

Wenn hU für mittlere, also für die häufigsten Werthe von r grosse positive Werthe annimmt, so ist dasselbe für $h\bar{U}$ der Fall, wo der Mittelwerth entweder in *einem* Moment über alle Molecüle zu nehmen ist, oder — und diese Auffassung wollen wir festhalten — bei *einem* Molecül über eine grosse Zeit, während deren viele Zusammenstösse stattgefunden haben. Wir bezeichnen, wie früher, mit L_i die lebendige Kraft der inneren Bewegung relativ zum Schwerpunkte für beide Atome eines Molecüls zusammengenommen. Dann ist, wie auf p. 482 abgeleitet wurde:

$$\bar{L}_i = \frac{3}{2h}.$$

Wenn also $h\bar{U}$ gross positiv sein soll, so folgt auch \bar{U}/\bar{L}_i gross positiv, oder \bar{U} gross gegen \bar{L}_i . Bei gegebener lebendiger Kraft ist für die Atome die Gelegenheit zu möglichst weitem Auseinanderfahren am günstigsten, wenn sie sich geradlinig voneinander entfernen. Sie entfernen sich dann soweit von-

einander, bis die Arbeit, welche sie dabei gegen ihre Anziehung leisten, gleich geworden ist der ursprünglichen lebendigen Kraft; dann kehren sie um. Nun ist U gleich (dem absoluten Werthe nach) der Arbeit, welche bei der Trennung bis zu *unendlicher* Entfernung zu leisten ist. Die Bedingung: \bar{U} gross gegen \bar{L}_i kann man daher in Worten folgendermaassen ausdrücken. Wenn sich die Atome von einem mittleren Abstände an geradlinig voneinander entfernen und dabei die anfängliche lebendige Kraft gleich ist dem Mittelwerthe \bar{L}_i , so leisten die Atome bis zum Momente der Umkehr eine Arbeit gegen ihre Anziehung, welche klein ist gegen die gesammte Arbeit bei Trennung bis zu unendlicher Entfernung. Da nun die Anziehung bei wachsendem Abstände schnell abnimmt und bei grossen Abständen verschwindet, so ist jene Bedingung identisch damit, dass die Atome bei der definirten Bewegung nur einen Maximalabstand erreichen, welcher nicht gross ist gegen den mittleren Abstand. A fortiori ist dies der Fall, wenn die angenommene Bewegungsrichtung weitem Auseinanderfahren weniger günstig ist, als die geradlinige Entfernung.

Hiermit sind die Eigenschaften festgestellt, welche χ haben muss, damit mittlere Werthe des Abstandes der Atome die wahrscheinlichsten, sehr grosse Abstände und Zusammenfallen in einen Punkt ausgeschlossen seien. In Bezug auf die übrigen Kriterien der Stabilität der Bewegung *eines* sich selbst überlassenen Systems, wie sie Hr. Lipschitz l. c. aufstellt, ist für unseren Fall, wo es sich um sehr viele in Wechselwirkung tretende Systeme handelt, Folgendes zu bemerken. Es darf irgend welche relativen Lagen geben, in welchen die Atome dauernd in Ruhe bleiben könnten; die Zusammenstösse der Molecüle vertreiben sie dann doch wieder aus diesen Lagen. Dass die „angehäufte lebendige Kraft“ mit wachsender Zeit über jede Grenze hinaus wachse ¹⁾, ist in den Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie bereits erfüllt, dass nämlich alle möglichen Bewegungsphasen in stetem Wechsel vorkommen und sich wiederholen. Dass Boltzmann's Theorie diese Bedingung erfüllt, ist durch die Ableitung der Mittelwerthe der lebendigen Kraft (Gleichung (15), (16)) verificirt.

1) R. Lipschitz, Crelles Journ. 78. p. 335, 336. 1874.

VII. **Ableitung des Virialsatzes aus Boltzmann's Theorie und Vergleich einer Consequenz mit der Erfahrung.**

Für stabile Bewegungen gilt der Satz vom Virial. Aus dem Boltzmann'schen Ausdruck (12) für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandsintervalles muss man also durch Anwendung auf die innere Bewegung eines zweiatomigen Molecüls den Satz vom Virial ableiten können, unter der Voraussetzung, dass die soeben abgeleiteten Bedingungen für die Stabilität der Molecüle erfüllt sind.

Der Virialsatz bezieht sich auf den Mittelwerth von $rf(r)$, wo r wie immer der Abstand der Atome ist, $f(r)$ die Kraft, welche sie aufeinander ausüben, und zwar Anziehung positiv gerechnet. Zufolge letzterer Festsetzung des Vorzeichens ist

$$f(r) = \frac{d\chi}{dr}.$$

Für den gesuchten Mittelwerth gibt die Boltzmann'sche Theorie mit Hülfe der Gleichung (17)

$$\overline{rf(r)} = \frac{\int_0^R r^3 \frac{d\chi}{dr} e^{-h\chi} dr}{\int_0^R e^{-h\chi} r^2 dr}$$

Nun ist durch partielle Integration

$$\int r^3 e^{-h\chi} \frac{d\chi}{dr} dr = -\frac{1}{h} \cdot e^{-h\chi} r^3 + \frac{3}{h} \int e^{-h\chi} r^2 dr.$$

Also

$$(24) \quad \overline{rf(r)} = -\frac{1}{h} \cdot \frac{\left[e^{-h\chi} r^3 \right]_0^R}{\int_0^R e^{-h\chi} r^2 dr} + \frac{3}{h}$$

Wenn nun die Molecüle stabil sein sollen, müssen die Gleichungen (22) und (23) erfüllt sein. Aus diesen folgt a fortiori, dass $e^{-h\chi} r^3$ sowohl für $r = R$, als auch für $r = 0$ verschwindet. Da nun ferner bei Stabilität wegen (20)

$$\int_0^R e^{-h\chi} r^2 dr > 0$$

ist, so folgt, dass alsdann das erste Glied der rechten Seite von (24) gleich Null wird.

Für den Mittelwerth der lebendigen Kraft der inneren Bewegung relativ zum Schwerpunkte ergaben die Gleichungen (15) und (16) bei zweiatomigen Moleculen

$$\bar{L}_i = \frac{3}{2h}.$$

Mithin gibt die Gleichung (24) bei stabiler Bewegung

$$\bar{L}_i = \frac{1}{2} r \overline{f(r)}$$

den Virialsatz in der Form der Gleichung (10).

Nachdem die Bedingungen der Stabilität der Molecüle festgestellt sind, und nachdem gezeigt ist, dass bei Erfüllung dieser Bedingungen der Virialsatz in der Boltzmann'schen Theorie enthalten ist, lässt sich *eine* der Bedingungen der Stabilität mit Hülfe der abgeleiteten Beziehungen an der Wirklichkeit prüfen, wie im Folgenden geschehen soll.

Aus der Bedingung (20) wurde auf p. 487 geschlossen, dass $h \bar{U}$ grosse positive Werthe haben müsse. Nun ist $h = 3/2 \bar{L}_i$; also folgt:

$$(25) \quad 3 \bar{U} / 2 \bar{L}_i$$

muss bei stabilen Moleculen grosse Werthe haben. Multiplicirt man Zähler und Nenner des vorstehenden Quotienten mit N , der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit, so tritt im Zähler $N \bar{U}$ auf. Dies ist die Arbeit, welche die zwischen den Atomen wirksamen Anziehungen leisten, wenn alle Paare von Atomen in der Volumeneinheit aus unendlicher Entfernung sich bis auf *die* mittlere Entfernung einander nähern, welche sie in der Verbindung zu Moleculen haben. Diese Arbeit ist gleich der Wärmemenge, welche der Volumeneinheit zugeführt werden muss um alle Molecüle zu dissociiren, oder die zur Dissociation der Volumeneinheit erforderliche Wärmemenge, welche mit w bezeichnet werden soll. — Im Nenner von (25)

tritt $N\bar{L}_i$ auf; für zweiatomige Molecüle ist, wie aus den Gleichungen (15) und (16) geschlossen wurde, $\bar{L}_i = L_a$; also $N\bar{L}_i$ gleich dem A_a der Gleichung (9) und mithin

$$N\bar{L}_i = \frac{3}{2} p.$$

Daraus, dass der Quotient (25) für stabile Molecüle grosse Werthe haben muss, folgt daher, dass die auf die Volumeneinheit bezogene Dissociationswärme w gross sein muss gegen p .

Bezüglich der Dissociationswärme liegen nun folgende experimentelle Daten vor. Die Untersalpetersäure N_2O_4 dissociirt sich zu $2 \times NO_2$; die Dissociation beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und ist bei etwa 150° vollendet. Diese Dissociation ist für uns ganz analog derjenigen eines zweiatomigen Gasmolecüls; denn die Gruppe NO_2 bleibt bei derselben ungespalten und spielt die Rolle eines Atomes. Berthelot und Ogier¹⁾ fanden, dass für die Dissociation von 1 g Untersalpetersäuredampf etwa 144 Grammc calorien erforderlich sind. Daraus ergibt sich für die Dissociation von 1 ccm (bei 0° und Atmosphärendruck) die oben mit w bezeichnete Wärmemenge:

$$w = 25 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Weiterhin hat nun Hr. Boltzmann eine Theorie der Dissociation entwickelt, vermöge deren der Wärmeverbrauch bei derselben berechnet werden kann, wenn die Abhängigkeit des Dissociationsgrades von Temperatur und Druck bekannt ist.²⁾ Ueber diese liegen für Untersalpetersäure Messungen von Deville und Troost vor³⁾, aus welchen Boltzmann einen Werth für die Dissociationswärme berechnet, welcher mit dem obigen von Berthelot und Ogier gut übereinstimmt. Dieselbe Theorie wendet Hr. Boltzmann dann auch auf die Beobachtungen von Fr. Meier und J. M. Crafts⁴⁾ über die zwischen 600° und 1400° sich vollziehende Dissociation des Joddampfes an und findet, dass zur Dissociation eines Grammes Joddampf J_2 in einzelne Atome 112,5 Grammc calorien

1) Berthelot u. Ogier, Ann. d. chim. et d. phys. (5) **30**. p. 382. 1883. Ostwald, Allgem. Chemie **2**. p. 97.

2) Boltzmann, Wied. Ann. **22**. p. 39. 1884.

3) Deville u. Troost, Compt. rend. **64**. p. 237. 1867.

4) Meier u. Crafts, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **13**. p. 851. 1880.

erforderlich sind. Daraus ergibt sich für Jod, bezogen auf die in 1 ccm bei 0° und 76 cm vorhandene Masse:

$$w = 54 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Endlich hat Hr. E. Wiedemann aus Messungen der Wärmemenge, welche zur Ueberführung des Banden- in das Linienspectrum nöthig ist, gefunden, dass einem Gramm Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur zur Zerlegung in seine Atome etwa 128 000 Grammmcalorien zugeführt werden müssen.¹⁾ Daraus ergibt sich für 1 ccm (bei 0° und Atmosphärendruck) berechnet

$$w = 483 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Dissociation des Wasserstoffs durch blosse Temperaturerhöhung findet, wenn überhaupt, jedenfalls erst bei sehr hohen Temperaturen statt.

Diese Werthe von w sollen nun bei stabilen Molecülen gross sein gegen p . Bei 0° und 76 cm Barometerstand ist

$$p = 1,01 \cdot 10^6 \text{ Dynen pro cm}^2,$$

w ist also in der That stets erheblich grösser als p ; und umsomehr, je weiter das betreffende Gas bei 0° von der Dissociationstemperatur entfernt ist, d. h. je stabiler es ist. Dass die vorkommenden Verhältnisse von w zu p im Sinne der theoretischen Erörterungen über die Stabilität der Molecüle auch geradezu als gross zu bezeichnen sind, ist daraus ersichtlich, dass dieses Verhältniss in jenen Erörterungen als Exponent von e auftritt, dass also Zahlenwerthe, welche die Einheit erheblich übertreffen, schon dann als gross zu bezeichnen sind, welche, wenn sie nicht in Exponentialfunctionen auftreten würden, noch nicht als gross gelten könnten.

Berlin, im Januar 1893.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 253. 1880; 18. p. 509. 1883. Ostwald, Allgem. Chemie 2. p. 49.