

1913

A. Einstein u. O. Stern.

Überreicht von den Verfassern.

Einige Argumente  
für die Annahme einer molekularen Agitation  
beim absoluten Nullpunkt.

Von

A. Einstein und O. Stern.

---

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik.

Vierte Folge. Band 40.

1913.

---

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.



**W**ien, W., Über die Gesetze der Wärmestrahlung. Nobel-Vortrag, gehalten am 11. Dez. 1911 in Stockholm. 21 Seiten. 1912. M. 1.—.

**B**RYK, OTTO, Entwicklungsgeschichte der reinen und angewandten Naturwissenschaft im XIX. Jahrhundert. I. Band: Die Naturphilosophie und ihre Überwindung durch die erfahrungsgemäße Denkweise (1800—1850). XL, 655 Seiten. 1909. M. 15.—, geb. M. 16.—.

Literarisches Zentralblatt für Deutschland: Hier liegt eins jener monumentalen Werke vor, die man in einer kurzen Anzeige unmöglich würdigen kann. Es ist die Absicht des Verfassers, den einzigartigen Entwicklungsgang der gegenwärtigen Naturforschung in einheitlichem geschichtlichen Bilde darzustellen. Der gewaltige Stoff ist in zwei größere Bände aufgeteilt, die dazu bestimmt sind, die zwei aufeinanderfolgenden Richtungen in der naturwissenschaftlichen Tätigkeit des 19. Jahrhunderts gegeneinander abzugrenzen. Der hier vorliegende erste Band reicht bis zur Entdeckung der Krafttheorie durch Robert Mayer und Helmholtz und zeigt die größte Höhe, zu der sich die Naturforschung während ihres Kampfes gegen die lang nachwirkenden Einflüsse des rein begrifflichen, erfahrungsarmen Denkens aufschwingt. Nach Erscheinen des zweiten Bandes soll auf das hochbedeutende Werk, mit dem sich nur etwa Whewells und Apelets Schriften vergleichen lassen, ausführlich eingegangen werden.

**F**OURNIER D'ALBE, E. E., Zwei neue Welten. Die Infra-Welt, Die Supra-Welt. Deutsch von Dr. Max Iklé. 197 S. m. Titelbild. 1909. M. 3.20, geb. M. 4.—.

Die Ausführung dieses Buches bildet einen Versuch, das Geheimnis von Raum und Zeit an der Hand der neuesten Hilfsmittel naturwissenschaftlicher Forschung zu durchdringen. Die Arbeit erstreckt sich einerseits auf das unendlich Große, andererseits auf das unendlich Kleine und bezweckt, von beiden Gebieten je eine Strecke „erster Ordnung“ dem weiten Reiche anzugliedern, das der menschliche Geist bereits übersieht und teilweise beherrscht. Der Hauptsatz dieses Werkes ist, daß wir eine Welt, die nach einem von unserer Welt nicht stark abweichenden Vorbilde gebaut ist, in bestimmtem und meßbarem verkleinerten Maßstabe finden, und ebenso eine weitere in entsprechend vergrößertem Maßstabe. Diesen beiden Welten gab der Verfasser die Namen „Infra-Welt“ und „Supra-Welt“.

Das Werk dürfte berufen sein, den betrübenden und so unberechtigten Streit zwischen Religion und Naturforschung zu schlichten. Es ist zu erwarten, daß es eine ebenso freundliche Aufnahme finden wird, wie die im vorigen Jahre erschienene Übersetzung des Buches Elektronentheorie von gleichem Verfasser.

**J**ahrbuch der drahtlosen Telegraphie und Telephonie sowie des Gesamtgebietes der elektromagnetischen Schwingungen. Unter Mitarbeit von vielen Gelehrten und unter bes. Mitwirkung von Prof. Dr. J. Zenneck herausgegeben von Dr. G. Eichhorn. Jährlich ein Band mit 6 Heften. M. 20.—.

Das Jahrbuch bringt theoretische und praktische Arbeiten über die Anwendung der drahtlosen Telegraphie und zwar nicht nur Originale, sondern auch kritische Besprechungen in- und ausländischer Patente, Sammelberichte und Beschreibungen von technischen Ausführungen und Anlagen, alles mit absoluter Objektivität. Band VI ist im Erscheinen begriffen.

**L**E BON, GUSTAVE, Die Entwicklung der Materie. Nach der 12. Auflage des französ. Originals übersetzt und überarbeitet von Dr. Max Iklé. XII, 300 Seiten mit 66 Abb. im Text und auf 1 Tafel. 1909. M. 4.80, geb. M. 5.60.

Hamburger Fremdenblatt: Wer sich über die so eminent wichtigen, ersten Fragen modernster Naturwissenschaft aufs beste unterrichten will dem kann kein Buch mehr empfohlen werden, als Le Bon's Evolution de la Matière, das uns jetzt in einer splendid ausgestatteten vortrefflichen Übersetzung zugänglich ist. Dr. Ferd. Maack.

**L**EHMANN, O., Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens. Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 21. September 1906, ergänzt durch den Vortrag in der Sitzung der physikalischen Abteilung am 17. September 1906. 70 Seiten mit 36 Illustrationen. 2., verb. Aufl. 1908. Kart. M. 1.20.

**B**ATTELLI, A., A. OCCHIALINI und S. CHELLA, Die Radioaktivität. Aus dem Italienischen übersetzt von Dr. Max Iklé. XII, 428 S. mit 144 Figuren im Text. 1910. M. 6.40, geb. M. 7.40.

Zentralblatt für Röntgenstrahlen: Die Verf. entwickeln die Lehre von der R. in höchst anschaulicher Weise aus den Erscheinungen der Ionisation und der physikalischen Strahlungen. Die Schilderung der Apparate und ihre Handhabung ist besonders geschickt. Da das Buch exaktphysikalische Darstellung mit populär verständlicher Sprache verbindet, eignet es sich besonders gut als Hilfs- und Nachschlagebuch für ärztliche Interessenten.

8. Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt; von A. Einstein und O. Stern.

Der Ausdruck für die Energie eines Resonators lautet nach der ersten Planckschen Formel:

$$(1) \quad E = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1},$$

nach der zweiten:

$$(2) \quad E = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{h\nu}{2}.$$

Der Grenzwert für hohe Temperaturen wird, wenn wir die Entwicklung von  $e^{\frac{h\nu}{kT}}$  mit dem quadratischen Gliede abbrechen, für (1):

$$\lim_{T=\infty} E = kT - \frac{h\nu}{2},$$

für (2):

$$\lim_{T=\infty} E = kT.$$

Die Energie als Funktion der Temperatur, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, beginnt also nach Formel (1) für  $T=0$  mit Null, dem von der klassischen Theorie geforderten Werte, bleibt aber bei hohen Temperaturen ständig um das Stück  $h\nu/2$  kleiner als dieser. Nach Formel (2) hat der Resonator beim absoluten Nullpunkt die Energie  $h\nu/2$ , im Widerspruch zur klassischen Theorie, erreicht aber bei hohen Temperaturen asymptotisch die von dieser geforderte Energie. Dagegen ist der Differentialquotient der Energie nach der Temperatur, d. h. die spezifische Wärme, in beiden Fällen gleich.

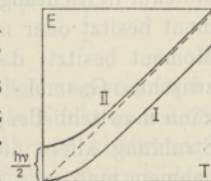


Fig. 1.



Für Gebilde mit unveränderlichem  $\nu$  sind diese Formeln also gleichwertig, während die Theorie solcher Gebilde, deren  $\nu$  für verschiedene Zustände verschiedene Werte hat, durch die Annahme einer Nullpunktsenergie wesentlich beeinflusst wird. Der ideale Fall wäre der eines aus monochromatischen Gebilden bestehenden Systems, dessen  $\nu$ -Wert unabhängig von der Temperatur willkürlich geändert werden kann. Die Abhängigkeit der Energie von der Frequenz bei konstanter Temperatur würde wesentlich von der Existenz einer Nullpunktsenergie abhängen. Leider liegen Erfahrungen über ein derartiges Gebilde nicht vor. Wohl aber kennen wir in den rotierenden Gasmolekülen Gebilde, deren thermische Bewegungen mit denen monochromatischer Gebilde eine weitgehende Ähnlichkeit aufweisen<sup>1)</sup>, und bei welchen die mittlere Frequenz mit der Temperatur veränderlich ist. An diesen Gebilden ist also die Berechtigung der Annahme einer Nullpunktsenergie in erster Linie zu prüfen. Im folgenden soll zunächst untersucht werden, inwiefern wir aus der Planckschen Formel auf das theoretische Verhalten solcher Gebilde Rückschlüsse ziehen können.

Die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

Es handelt sich um die Frage, wie die Energie der Rotation eines zweiatomigen Moleküls von der Temperatur abhängt. Analog wie bei der Theorie der spezifischen Wärme fester Stoffe sind wir zu der Annahme berechtigt, daß die mittlere kinetische Energie der Rotation davon unabhängig ist, ob das Molekül in Richtung seiner Symmetrieachse ein elektrisches Moment besitzt oder nicht. Im Falle, daß das Molekül ein solches Moment besitzt, darf es das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Gasmolekülen und Strahlung nicht stören. Hieraus kann man schließen, daß das Molekül unter der Einwirkung der Strahlung allein dieselbe kinetische Energie der Rotation annehmen muß, die es durch die Zusammenstöße mit anderen Molekülen erhalten würde. Die Frage ist also, bei welchem

<sup>1)</sup> Hierauf hat zuerst Nernst aufmerksam gemacht, vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 17. p. 270 u. 825. 1911.

Mittelwerte der Rotationsenergie sich ein träger, starrer Dipol mit Strahlung von bestimmter Temperatur im Gleichgewicht befindet. Wie die Gesetze der Ausstrahlung auch sein mögen, so wird doch wohl daran festzuhalten sein, daß ein rotierender Dipol doppelt so viel Energie pro Zeiteinheit ausstrahlt als ein eindimensionaler Resonator, bei dem die Amplitude des elektrischen und mechanischen Moments gleich dem elektrischen und mechanischen Moment des Dipols ist. Analoges wird auch von dem Mittelwert der absorbierten Energie gelten. Machen wir nun noch die vereinfachende Näherungsannahme, daß bei gegebener Temperatur alle Dipole unseres Gases gleich rasch rotieren, so werden wir zu dem Schluß geführt, daß im Gleichgewicht die kinetische Energie eines Dipols doppelt so groß sein muß, wie die eines eindimensionalen Resonators von gleicher Frequenz. Bei den gemachten Annahmen können wir die Ausdrücke (1) bzw. (2) direkt zur Berechnung der kinetischen Energie eines mit zwei Freiheitsgraden rotierenden Gasmoleküls anwenden, wobei bei jeder Temperatur zwischen  $E$  und  $\nu$  die Gleichung

$$E = \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2$$

besteht ( $J$  Trägheitsmoment des Moleküls).

So ergibt sich für die Energie der Rotation pro Mol:

$$(3) \quad E = N_0 \cdot \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2 = N_0 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

bzw.

$$(4) \quad E = N_0 \cdot \frac{J}{2} (2\pi\nu)^2 = N_0 \left( \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right).$$

Da nun  $\nu$  und  $T$  durch eine transzendente Gleichung verknüpft sind, ist es nicht möglich,  $dE/dT$  als explizite Funktion von  $T$  auszudrücken, sondern man erhält, falls man zur Abkürzung  $2\pi^2 J = p$  setzt, als Formel für die spezifische Wärme der Rotation:

$$(5) \quad c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} = N_0 2p\nu \frac{\nu}{T \left( 1 + \frac{kT}{p\nu^2 + h\nu} \right)}$$



bzw.

$$(6) \quad c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} = N_0 2p\nu \frac{\nu}{T \left(1 + \frac{kT}{p\nu^2 - \frac{h^2}{4p}}\right)},$$

wobei  $\nu$  und  $T$  durch die Gleichung:

$$(5a) \quad T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln\left(\frac{h}{p\nu} + 1\right)}$$

bzw.

$$(6a) \quad T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln\left(\frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} + 1\right)}$$

verbunden sind. In Fig. 2 stellt die Kurve I die auf Grund von (6) und (6a) berechnete spezifische Wärme dar, wobei  $p$

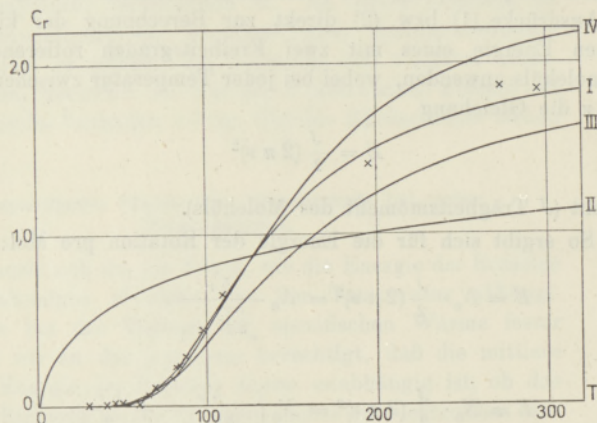


Fig. 2.

den Wert  $2,90 \cdot 10^{-40}$  hat;<sup>1)</sup> Kurve II ist aus (5) und (5a) mit Hilfe von  $p = 2 \cdot 10^{-40}$  berechnet. Die Kreuzchen bezeichnen die von Eucken<sup>2)</sup> gemessenen Werte. Wie man sieht, zeigt die Kurve II einen Verlauf, der mit den Versuchen in völligem

1) Berechnet man den zu diesem Trägheitsmoment gehörigen Moleküldurchmesser, so ergibt er sich zu  $9 \cdot 10^{-9}$ , etwa halb so groß, als der gastheoretisch ermittelte Wert.

2) Eucken, Sitzungsber. d. preuß. Akad. p. 141. 1912.

Widerspruch steht, während Kurve I, die auf der Annahme einer Nullpunktsenergie basiert, die Resultate der Messungen in vorzüglicher Weise wiedergibt. Um festzustellen, welchen Wert nach Formel (4)  $\nu$  für die Grenze  $T=0$  annimmt, schreiben wir (4) in folgender Form:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} - 1 = \frac{p\nu + \frac{h}{2}}{p\nu - \frac{h}{2}}.$$

Dann sieht man, daß für  $T=0$   $\nu$  nicht gleich Null werden kann, da die rechte Seite dann gegen  $-1$  konvergieren würde, während auf der linken eine Potenz von  $e$  steht. Es muß also für  $\lim T=0$   $\nu$  endlich bleiben, und zwar muß die rechte Seite ebenso wie die linke gegen  $\infty$  konvergieren, es muß daher  $p\nu_0 - h/2 = 0$  sein, falls wir mit  $\nu_0$  den Grenzwert von  $\nu$  für  $T=0$  bezeichnen. Es ist also  $\nu_0 = h/2p$ . Im vorliegenden Falle ergibt sich  $\nu_0$  zu  $11,3 \cdot 10^{12}$ . Der Wert von  $\nu$  ändert sich zunächst auch sehr wenig mit steigender Temperatur; so ist bei  $102^\circ$  abs.  $\nu = 11,4 \cdot 10^{12}$ , bei  $189^\circ$   $\nu = 12,3 \cdot 10^{12}$ , bei  $323^\circ$   $\nu = 14,3 \cdot 10^{12}$ . Dies erklärt nun, weshalb Eucken seine Messungen verhältnismäßig noch am besten durch die einfache Einsteinsche Formel mit von der Temperatur unabhängigem  $\nu$  (Kurve III, Fig. 2) darstellen konnte. Jedoch sieht man, daß auch diese Formel, namentlich bei höheren Temperaturen, versagt, abgesehen davon, daß ohne die Annahme der Nullpunktsenergie die Konstanz von  $\nu$  völlig unverständlich bleibt. Man sieht also, daß die spezifische Wärme des Wasserstoffs die Existenz einer Nullpunktsenergie wahrscheinlich macht, und es handelt sich nur noch darum, zu prüfen, wie weit der spezielle Wert von  $h\nu/2$  als gesichert anzusehen ist. Da nun in der folgenden Untersuchung über das Strahlungsgesetz der Betrag der Nullpunktsenergie zu  $h\nu$  angenommen werden muß, haben wir die spezifische Wärme des Wasserstoffs auch für diese Annahme berechnet ( $p = 5,60 \cdot 10^{-40}$ , Kurve IV, Fig. 2). Es ist ersichtlich, daß die Kurve bei höheren Temperaturen zu steil und zu hoch ist. Andererseits ist zu bemerken, daß bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung unter den Molekülen die Kurve jedenfalls etwas flacher ausfallen dürfte. Es ist demnach zwar unwahrscheinlich



lich, aber nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß die Nullpunktsenergie den Wert  $h\nu$  besitzt.<sup>1)</sup>

#### Die Ableitung des Strahlungsgesetzes.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich auf Grund der Annahme einer Nullpunktsenergie die Plancksche Strahlungsformel in ungezwungener, wenn auch nicht ganz strenger Weise ableiten läßt, und zwar ohne jede Annahme über irgendwelche Diskontinuitäten. Der Weg, den wir hierzu einschlagen, ist im wesentlichen derselbe, den Einstein und Hopf<sup>2)</sup> in einer vor 2 Jahren erschienenen Abhandlung benutzten. Wir betrachten die fortschreitende Bewegung eines freibeweglichen Resonators, der etwa an einem Gasmolekül festsetzt, unter dem Einflusse eines ungeordneten Strahlungsfeldes. Im thermischen Gleichgewicht muß dann die mittlere kinetische Energie, die das Gasmolekül durch die Strahlung erhält, gleich derjenigen sein, die es durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen bekommen würde. Man erhält so den Zusammenhang zwischen der Dichte der schwarzen Strahlung und der mittleren kinetischen Energie einer Gasmolekel, d. h. der Temperatur. Einstein und Hopf finden auf diese Weise das Rayleigh-Jeanssche Gesetz. Wir wollen nun dieselbe Be-

1) Nimmt man die Entropie rotierender Gebilde gleich der fester Stoffe nach dem Nernstschen Theorem für  $T = 0$  zu Null an, so ergibt sich der gesamte von der Rotation der zweiatomigen Moleküle herführende Anteil der Entropie eines Mols zu

$$S_r = \int_0^T \frac{c_r}{T} dT = \int_{\nu_0}^{\nu} \ln \frac{\nu + \nu_0}{\nu - \nu_0} d\nu = \frac{2p\nu^2}{T} + k \ln \left[ \left( \frac{p\nu}{h} \right)^2 - 1 \right].$$

Für hohe Temperaturen wird:

$$S_r = R \ln T + 2R + R \ln \frac{2\pi^2 Jk}{h^2}.$$

Nach Sackur (Nernst-Festschrift p. 414. 1912) ist die Entropiekonstante der Rotation:

$$R + R \ln \frac{16\pi^2 Jk}{h^2},$$

in der Hauptsache, nämlich dem Ausdruck  $Jk/h^2$ , mit dem obigen Ausdruck übereinstimmend. Dasselbe Resultat erhält man übrigens, wenn man für  $c_r$  nicht Formel (5), sondern Formel (6) einsetzt.

2) A. Einstein u. L. Hopf, Ann. d. Phys. 33. p. 1105—1115. 1910.

trachtung unter der Annahme einer Nullpunktsenergie durchführen. Der Einfluß, den die Strahlung ausübt, läßt sich nach Einstein und Hopf in zwei verschiedene Wirkungen zerlegen. Erstens einmal erleidet die geradlinig fortschreitende Bewegung des Resonatormoleküls eine Art Reibung, veranlaßt durch den Strahlungsdruck auf den bewegten Oszillator. Diese Kraft  $K$  ist proportional der Geschwindigkeit  $v$ , also  $K = -Pv$ , wenigstens falls  $v$  klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist. Der Impuls, den das Resonatormolekül in der kleinen Zeit  $\tau$ , während deren sich  $v$  nicht merklich ändern soll, erhält, ist also  $-Pv\tau$ . Zweitens erteilt die Strahlung dem Resonatormolekül Impulsschwankungen  $\Delta$ , die von der Bewegung des Moleküls in erster Annäherung unabhängig und für alle Richtungen gleich sind, so daß nur ihr quadratischer Mittelwert  $\overline{\Delta^2}$  während der Zeit  $\tau$  für die kinetische Energie maßgebend ist. Soll nun diese den von der statistischen Mechanik geforderten Wert  $k(T/2)$  besitzen (der Oszillator soll der Einfachheit halber nur in der  $x$ -Richtung beweglich sein und nur in der  $z$ -Richtung schwingen), so muß nach Einstein und Hopf (l. c. p. 1107) folgende Gleichung gelten:

$$\overline{\Delta^2} = 2kTP\tau.$$

Was nun die Berechnung von  $P$  anlangt, so können wir annehmen, daß hierfür nur die von der Strahlung selbst angeregten Schwingungen in Betracht kommen, und daß man diese so berechnen kann, als ob die Nullpunktsenergie nicht vorhanden wäre. Wir können also den von Einstein und Hopf berechneten Wert (l. c. p. 1111):

$$P = \frac{3c\sigma}{10\pi\nu} \left( \rho - \frac{\nu}{3} \frac{d\rho}{d\nu} \right)$$

benutzen.

Um nun  $\overline{\Delta^2}$  zu berechnen, setzen wir (l. c. p. 1111) den Impuls, welchen der Oszillator während der Zeit  $\tau$  in der  $x$ -Richtung erfährt:

$$J = \int_0^{\tau} k_x dt = \int_0^{\tau} \frac{\partial E_x}{\partial x} f dt,$$

wobei  $f$  das Moment des Oszillators ist. Wir wollen zunächst nur den Fall betrachten, daß die Energie der durch die Strah-



lung angeregten Schwingung zu vernachlässigen ist gegen die Nullpunktenergie des Resonators, was bei genügend tiefen Temperaturen sicher erlaubt ist. Bezeichnen wir mit  $f_0$  das maximale Moment des Resonators, so ist:

$$f = f_0 \cos \frac{2\pi n_0 t}{T},$$

wobei  $T$  eine große Zeit und  $n_0/T = \nu_0$  die Frequenz des Resonators ist.  $\partial \mathcal{E}_z / \partial x$  setzen wir als Fouriersche Reihe an:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial x} = \sum C_n \cos \left( 2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n \right).$$

Dann wird:

$$J = \int_0^T \sum C_n \cos \left( 2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n \right) f_0 \cos \left( 2\pi n_0 \frac{t}{T} \right) dt \\ = f_0 \sum C_n \frac{T}{2\pi(n_0 - n)} \sin \left( \pi \frac{n_0 - n}{T} \tau \right) \cdot \cos \left( \pi \frac{n_0 - n}{T} \tau - \vartheta_n \right),$$

da das mit  $1/n_0 + n$  behaftete Glied wegfällt, weil  $n_0 + n$  eine sehr große Zahl ist. Setzt man nun  $n/T = \nu$  und quadriert, so wird:

$$\overline{J^2} = \overline{\Delta^2} = f_0^2 C_n^2 \frac{T}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu)\tau}{[\pi(\nu_0 - \nu)]^2} d\nu,$$

oder:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{8} f_0^2 C_n^2 T \tau.$$

Nun ist (l. c. p. 1114):

$$C_n^2 T = \frac{64}{15} \frac{\pi^3 \nu^2}{c^2} \varrho.$$

Also ist:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{8}{15} \frac{\pi^3 \nu^2}{c^2} \varrho \tau f_0^2.$$

Besitzt nun der Resonator die Nullpunktenergie  $h\nu^1$ , so ist:

$$\frac{1}{2} K f_0^2 = h\nu^2 \text{ oder } f_0^2 = \frac{2h\nu}{K} = \frac{3}{8} \frac{h\sigma c^3}{\pi^4 \nu^2} \text{ )}$$

1) Es hat sich gezeigt, daß bei der hier skizzierten Rechnungsweise die Nullpunktenergie gleich  $h\nu$  gesetzt werden muß, um zur Planckschen Strahlungsformel zu gelangen. Spätere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Diskrepanz zwischen dieser Annahme und der bei der Untersuchung über den Wasserstoff zugrunde gelegten Annahme bei strengerer Rechnung verschwindet.

2) M. Planck, Wärmestrahlung 6. Aufl. p. 112 (Gleichung (168)).

Mithin ist:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{5\pi} h c \sigma \varrho \tau.$$

Setzt man dies in die Gleichung

$$\overline{\Delta^2} = 2kTP\tau$$

ein, so gelangt man zum Wienschen Strahlungsgesetz. Wir wollen hier jedoch gleich die Voraussetzung, daß die durch die Strahlung angeregte Schwingung des Resonators zu vernachlässigen sei, aufgeben. Nehmen wir nun an, daß die Energie der dem Resonator von der Strahlung erteilten Schwingungen Impulsschwankungen liefert, die von den der Nullpunktenergie entsprechenden Schwankungen unabhängig sind, so können wir den quadratischen Mittelwert beider Impulsschwankungen addieren.<sup>1)</sup> Wir haben also zu dem oben berechneten Wert für  $\overline{\Delta^2}$  noch den von Einstein und Hopf (l. c. p. 1114, Gleichung (15)) hinzuzufügen und erhalten:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{5\pi} h c \sigma \varrho \tau + \frac{c^4 \sigma \tau}{40 \pi^2 \nu^3} \varrho^2.$$

Andererseits ist:

$$\overline{\Delta^2} = 2kTP\tau = 2kT\tau \cdot \frac{3c\sigma}{10\pi\nu} \left( \varrho - \frac{\nu}{3} \frac{d\varrho}{d\nu} \right).$$

Es ergibt sich demnach als Differentialgleichung für  $\varrho$ :

$$h\varrho + \frac{c^3}{8\pi\nu^3} \varrho^2 = 3kT \left( \varrho - \frac{\nu}{3} \frac{d\varrho}{d\nu} \right).$$

Die Auflösung dieser Gleichung liefert:

$$\varrho = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

das Plancksche Strahlungsgesetz, und die Energie des Resonators ergibt sich zu:

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + h\nu.$$

1) Es braucht kaum betont zu werden, daß diese Art des Vorgehens sich nur durch unsere Unkenntnis der tatsächlichen Resonatorgesetze rechtfertigen läßt.



## Zusammenfassung.

1. Die Euckensche Resultate über die spezifische Wärme des Wasserstoffs machen die Existenz einer Nullpunktsenergie vom Betrage  $h\nu/2$  wahrscheinlich.

2. Die Annahme der Nullpunktsenergie eröffnet einen Weg, die Plancksche Strahlungsformel ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Diskontinuitäten abzuleiten. Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob auch die anderen Schwierigkeiten sich ohne die Annahme von Quanten werden bewältigen lassen.

Zürich, Dezember 1912.

(Eingegangen 5. Januar 1913.)

## Anmerkung bei der Korrektur:

Hr. Prof. Weiß machte uns darauf aufmerksam, daß auch die Curieschen Messungen über den Paramagnetismus des gasförmigen Sauerstoffs darauf hinweisen, daß dessen Rotationsenergie bei hohen Temperaturen den von der klassischen Theorie geforderten Wert und nicht einen um  $h\nu/2$  kleineren besitzt, wie dies ohne die Annahme einer Nullpunktsenergie zu erwarten sein würde. Es läßt sich leicht zeigen, daß in letzterem Falle bei der Genauigkeit der Curieschen Messungen sich Abweichungen vom Curieschen Gesetz hätten zeigen müssen.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

**AUERBACH, F.**, Geschichtstafeln der Physik. V, 150 Seiten. 1910. M. 4.—, geb. M. 5.—.

Zeitschrift für die österreichischen Gymnasien: Das Buch, das mit vieler Sorgfalt und gutem Geschicke verfaßt ist, wird sich recht brauchbar erweisen, z. B. für Vorlesungen, zur Vorbereitung auf Prüfungen, zur Entscheidung historischer Fragen; dann wird auch das Buch — wie der Verfasser mit vollem Rechte bemerkt — für den, der in und zwischen den Zeilen zu lesen versteht, eine anregende und fesselnde Lektüre bilden. Wir wünschen dem sehr belangreichen Buche eine weite Verbreitung.

**NAIRZ, O.**, Die elektrische Arbeitsübertragung. VII, 260 Seiten mit 144 Abb. 1909. Geb. M. 6.—.

Vorliegendes Buch wendet sich in erster Linie an den Laien und Lernenden, ohne mehr als die einfachsten Kenntnisse vorauszusetzen. Ohne viel Mühe sucht es ihm das Notwendige gründlich klar zu machen und ihn in die Lage zu bringen, Vor- und Nachteile der einzelnen Systeme gegenüber einem gegebenen Fall abwägen zu können.

**OSTWALD, W.**, Die Energie. 2. Aufl. 167 Seiten. 1912. Geb. M. 4.40.

Münchener Neueste Nachrichten: Erst kürzlich ist an dieser Stelle auf ein ähnliches Werk Ostwalds hingewiesen, in welchem er das Werden einer Wissenschaft schildert. In diesem neuesten Buch nun schildert er in gleich hervorragender Weise das Werden der Energie und des Lebens, das Walten der Energie in allen Lebens- und Umformungserscheinungen; und das mit einer Meisterschaft, in einer Sprache, die bewundernswert ist. Es ist eine Lust, ein solches Buch zu lesen.

**POINCARÉ, H.**, Die Maxwell'sche Theorie und die Hertz'schen Schwingungen. Die Telegraphie ohne Draht. Aus dem Französischen übersetzt von Dr. Max Iklé. 199 Seiten. 1909. Kart. M. 3.20.

An deutschen Werken über die drahtlose Telegraphie herrscht durchaus kein Mangel, trotzdem wird die Übersetzung des Poincaréschen Buches sehr wohl bestehen können, denn die Darstellung Poincarés ist durchaus eigenartig, und der Verf. hat es verstanden, in knapper und dabei niemals trockener Darstellung, ohne Zuhilfenahme der Mathematik, an einer Reihe einfacher Gleichnisse, die einschlägigen Verhältnisse zu erklären. Die Darstellung ist populär im besten Sinne dieses nur allzu oft mißbräuchlich angewandten Wortes.

**REIS, PAUL**, Elemente der Physik, Meteorologie und mathematischen Geographie. Hilfsbuch für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Mit zahlreichen Übungsfragen und -Aufgaben. 7., vollständig umgearbeitete Auflage, Herausgegeben von E. d. Penzold. Mit 435 Textfiguren. X, 419 Seiten. 1905. M. 4.80.

**HOPPE, FRITZ**, Wie stellt man Projekte, Kostenanschläge und Betriebskostenberechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen auf? 5., vervollständigte Auflage. XI, 550 Seiten mit 115 Abb. 1910. Geb. M. 7.—.

Dieses bereits in fünfter Auflage erschienene Buch behandelt die für jeden in der Praxis stehenden Elektrotechniker und Ingenieur, für jeden an einem Polytechnikum oder Technikum Studierenden der Elektrotechnik, für jeden projektierenden und akquirierenden Ingenieur wichtige Frage der Aufstellung von Projekten und Kostenanschlägen für elektrische Anlagen jeden Umfanges und jeden Systemes in erschöpfender Weise.

**RIES, CHR.**, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Versuchsergebnisse, Theorien und Literatur. IV, 258 Seiten mit 62 Abb. 1909. Geb. M. 5.—.

Der Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, eine Gesamtdarstellung der elektrischen und magnetischen Wirkungen des Lichtes zu geben; die Arbeiten über die verschiedenen Arten lichtelektrischer Erscheinungen haben sich besonders in den letzten Jahren derartig gehäuft, daß eine übersichtliche Zusammenstellung aller wesentlichen Versuchsergebnisse und der gesamten Literatur manchem nicht unerwünscht sein dürfte.

**SNYDER, CARL**, Das Weltbild der modernen Naturwissenschaft nach den Ergebnissen der neuesten Forschungen. Autorisierte deutsche Übersetzung von Hans Kleinpeter. 2. Aufl. XII, 306 Seiten. Mit 16 Porträts. 1907. M. 5.60, geb. M. 6.60.

Zeitschrift für den physik. und chem. Unterricht: Das Buch ist schon als eine zusammenfassende Übersicht über die neuesten Forschungen von Interesse. Es behandelt in populärer Form und zugleich mit sachlicher Genauigkeit die Lehre von den Strahlungen usw. Noch interessanter, weil bei uns weniger bekannt, sind die Forschungen amerikanischer Physiologen (Loeb, Matthews) über die Einwirkung anorganischer Agentien auf die Lebensvorgänge, so die Befruchtung von Seeigeln durch Magnesiumchlorid u. a. m. Die letzten Kapitel des Buches behandeln die Grundlagen der Serum-pathologie und die Erfindung der drahtlosen Telegraphie. Alles in allem ein Buch, das über die Probleme, die die heutige Wissenschaft beschäftigen, die mannigfachste Belehrung bietet.



Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

**WEINHOLD, ADOLF F.,** Physikalische Demonstrationen. Anleitung zum Experimentieren im Unterricht an Gymnasien, Realgymnasien, Realschulen und Gewerbeschulen. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. XII, 1097 S. mit 702 Abbildungen im Text und 7 Tafeln. 1913.

M. 33.—, geb. M. 36.—.

**Zeitschrift für Mathem. und Physik:** . . . Die Beschreibung der Apparate und die Anordnung der Versuche ist so klar, so eingehend, so faßlich und wird durch eine so große Anzahl trefflich ausgeführter Figuren unterstützt, daß selbst derjenige, der sich noch wenig oder gar nicht mit der Anstellung von Unterrichtsexperimenten beschäftigt hat, sich nach dem W.schen Buche zurechtfinden und etwas Ordentliches leisten kann. — Auf die praktischen Ratschläge, die W. in seinem Buche gibt, kann sich jeder Experimentator ganz verlassen; da ist jede Einzelheit oft und gewissenhaft durchprobiert, jeder Teil der Versuchsanordnung ist wohlüberdacht. Von dem W.schen Buche darf somit eine wesentliche Verbesserung des physikalischen Unterrichts aus vielen Gründen erwartet werden. . . .

**WEINHOLD, ADOLF F.,** Vorschule der Experimentalphysik. Naturlehre in elementarer Darstellung, nebst Anleitung zum Experimentieren und zur Anfertigung der Apparate. 5., verbesserte Auflage. Mit 445 Textfiguren u. 2 Farbendrucktafeln. VIII, 572 S. 1907. M. 10.50, geb. M. 12.50.

**Kehrs pädagog. Blätter für Lehrerbildung:** Unter allen populären Lehrbüchern der Physik, die uns bisher zu Gesicht gekommen sind, ist das vorliegende ganz entschieden das beste. Wem dieses Lob etwa zu hoch erscheinen sollte, dem empfehlen wir, das Buch einmal anzusehen; er wird ja dann selbst finden, daß dasselbe eine wahre Fundgrube praktischer Erfahrung und pädagogischer Meisterschaft ist. . . .

**WEINSTEIN, B.,** Physik und Chemie in gemeinverständlicher Darstellung. Zum Selbstunterricht und für Vorlesungen. Zweite, vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage. Erster Band: Allgemeine Naturlehre und Lehre von den Stoffen. XXI, 272 Seiten mit 18 Abb. 1909.

M. 4.20, geb. M. 4.80.

**Praktischer Maschinenkonstrukteur:** Einfach und leichtverständlich sind diese Darlegungen bei aller Wissenschaftlichkeit. Was mit guten Gründen belegt werden kann, was geeignet ist, eine gewöhnlichere Vorstellung von etwas zu geben, was die Ideen ordnet und die Fülle der Tatsachen zu einem leicht zu überschendenden Ganzen verknüpft, davon wird dem Leser nichts vorenthalten. Der zweite Band soll die Darlegung der Erscheinungen in der Natur enthalten.

**WOLF, MAX,** Stereoskopbilder vom Sternhimmel. I. Serie. 4. Aufl. 12 Bilder mit Text in Mappe. 1913.

M. 5.—.

**Naturwissenschaftliche Rundschau:** Die Wiedergabe aller dieser Bilder ist vorzüglich. Somit dürfte ein jeder, der sich diese Sammlung wissenschaftlicher Stereoskopbilder beschafft, daran viel Freude und einen hohen Genuß empfinden; er wird auch ihrem Autor Dank dafür wissen, daß derselbe trotz seiner sehr beschränkten Zeit so viele Mühe auf die Zusammenstellung dieser vorzüglichen Bilder verwendet hat.

**Beiblätter zu den Annalen der Physik:** Diese ausgezeichnete kleine Sammlung von Stereoskopbildern himmlischer Objekte gibt eine vortreffliche Vorstellung von der Möglichkeit der Anwendung der Stereoskope in der Astronomie.

**PLANCK, MAX,** Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. XII, 206 Seiten mit 7 Abbildungen. 1913.

M. 7.—, geb. M. 7.80.

**Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure:** Das vorliegende Werk über Theorie der Wärmestrahlung dürfen wir rückhaltslos als eine Leistung allerersten Ranges begrüßen. Das ist vielleicht das Bewunderungswerteste an dem Buche, zu sehen, mit wie geringen Mitteln der Verfasser es verstanden hat, den Leser auf die Höhe der Forschung zu bringen.

**Physikalische Zeitschrift:** Planck war zweifellos der berufene Mann, um ein Lehrbuch über die Theorie der Wärmestrahlung zu schreiben, da er an der Entwicklung derselben einen hervorragenden Anteil genommen hat.

**WIENER, OTTO,** Vogelflug, Luftfahrt und Zukunft. Mit einem Anhang über Krieg und Völkerfriede. 59 S. 1911.

M. 1.50.

In einer Arbeit von Langley wird der Nachweis erbracht, daß die Vögel beim Segelflug keine eigene Arbeit aufzubringen brauchen. Der Verfasser kam durch seine Beziehungen zu dem Verein für Luftschiffahrt in engere Berührung mit diesem wichtigen Anwendungsgebiete der Physik und hat daher versucht, die aufgestellten Behauptungen eingehender zu begründen. Er spricht in seiner Schrift vom Segelflug der Vögel und von ihren Flugleistungen, von den bisherigen und noch zu erwartenden Leistungen der Flugzeuge, von ihrer Bedeutung für Krieg und Frieden, von der Theorie und Praxis im Flugwesen und in der Meteorologie — kurz von vielen Dingen die jetzt Fachgelehrte und Publikum interessieren dürften.



**Zur kinetischen Theorie des  
Dampfdrucks einatomiger  
fester Stoffe und über  
die Entropiekonstante  
einatomiger Gase.**

Von  
**OTTO STERN.**



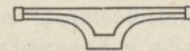
**Zürich 1913**

Druck von J. LEEMANN, Zürich I, oberer Mühlesteig 2.



Zur kinetischen Theorie des  
Dampfdrucks einatomiger  
fester Stoffe und über  
die Entropiekonstante  
einatomiger Gase.

Von OTTO STERN.

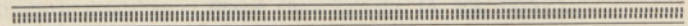


I. Thermodynamischer Teil

Die Dichte  $\rho$  eines Mols des gesättigten Dampfes von  
der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  ist

$$\rho = \frac{p}{RT} + \frac{A}{RT^2} + \frac{B}{RT^3} + \dots \quad (1)$$

Das von Verhulst für Dampfdrucke bei tiefen Temperaturen





Die reine Thermodynamik liefert uns die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks eines festen Stoffes in Funktion seiner Verdampfungswärme und seiner spezifischen Wärme in festem und gasförmigem Zustande. Den Absolutwert des Dampfdrucks zu berechnen, gestattet uns erst die Quantentheorie, die die Entropiekonstanten des Gases und des festen Körpers bestimmt. Es gibt jedoch noch einen zweiten Weg, um zu absoluten Werten für den Dampfdruck zu gelangen, nämlich den der molekulartheoretischen Deutung der Verdampfung. Dieser letzte Weg ist allerdings nur für hohe Temperaturen gangbar, falls man die Gültigkeit der klassischen Molekularmechanik voraussetzen will.<sup>1)</sup> Im folgenden soll nun die Dampfdruckformel für einen einatomigen festen Stoff in einem Temperaturgebiet, in dem er der klassischen Theorie gehorcht und die *Dulong-Petitsche* spezifische Wärme besitzt, abgeleitet werden, und zwar erstens thermodynamisch mit Hilfe der Quantentheorie und zweitens kinetisch mit Hilfe des *Boltzmannschen e-Satzes*. Der Dampf soll hierbei als ideales Gas, der feste Stoff als aus gleichartigen, monochromatischen Resonatoren bestehend vorausgesetzt werden.

### 1. Thermodynamischer Teil.

Die Entropie  $S_d$  eines Mols des gesättigten Dampfes von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  ist:

$$S_d = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + R \ln R + S_0, \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Über einen Versuch, die Dampfdruckformel für tiefe Temperaturen kinetisch abzuleiten s. *Planck* diese Zeitschr. 14, 258, 1913.



wobei  $S_0$  die Entropiekonstante des Gases bedeutet. Andererseits ist die Entropie des Dampfes gleich der Entropie  $S_f$  eines Mols des festen Stoffes + Entropievermehrung bei der Verdampfung:

$$S_d = S_f + \frac{L}{T}, \quad (2)$$

wobei  $L$  die gesamte Verdampfungswärme ist. Die Entropie eines aus  $N$  Resonatoren bestehenden festen Körpers ist nach der klassischen Theorie:

$$S_f = 3 R \ln T + S'_0, \quad (3)$$

wobei  $S'_0$  die Entropiekonstante des festen Stoffes bedeute. Setzt man nun nach dem *Nernstschen* Theorem

$$S_f = \int_0^T \frac{C_f}{T} dT, \text{ worin } C_f \text{ die spezifische Wärme des festen}$$

Stoffes ist, setzt für  $C_f$  die *Einsteinsche* Formel ein und bildet den Grenzwert für hohe Temperaturen, so wird:

$$S_f = 3 R \ln T + 3 R - 3 R \ln \frac{h\nu}{k}, \text{ wobei } k = \frac{R}{N} \text{ und } \nu \text{ die}$$

Schwingungszahl der Resonatoren ist. Es ergibt sich also:

$$S'_0 = 3 R - 3 R \ln \frac{h\nu}{k}. \quad (3a)$$

Ferner ist, falls man mit  $L_0$  die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt und mit  $C_d$  die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen bezeichnet:

$$L = L_0 + \int_0^T C_d dT - \int_0^T C_f dT + RT.$$

Setzt man nun  $C_d = \frac{3R}{2}$  und für  $C_f$  wieder die *Einsteinsche* Formel ein, so wird in der Grenze für großes  $T$ :

$$L = L_0 + \frac{3}{2} RT - \left( 3 RT - 3 N \frac{h\nu}{2} \right) + RT$$

oder:

$$L = L_0 + 3 N \frac{h\nu}{2} - \frac{1}{2} RT \quad (4)$$

bzw.

$$L = \lambda_0 - \frac{1}{2} RT, \quad (4a)$$

falls wir  $\lambda_0 = L_0 + 3 N \frac{h\nu}{2}$  die wahre Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt nennen. Da nämlich nach der Hypothese der Nullpunktenergie<sup>1)</sup> der feste Stoff beim absoluten Nullpunkt die Energie  $3 N \frac{h\nu}{2}$  besitzt, so ist die zur

Verdampfung notwendige Wärmemenge  $L_0$  um diesen Betrag kleiner als die potentielle Energie, die der Stoff im Gaszustande besitzt. Letztere ist vielmehr

$$L_0 + 3 N \frac{h\nu}{2} = \lambda_0.$$

Durch Einsetzen von (1), (3) und (4a) in (2) erhält man die Gleichung:

$$p = \frac{1}{VT} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \cdot R \cdot e^{\frac{s_0 - s'_0}{R}} + \frac{1}{2}. \quad (5)$$

*O. Sackur*<sup>2)</sup> und *H. Tetrode*<sup>3)</sup> haben  $S_0$  mit Hilfe der Quantentheorie berechnet und gefunden:

$$S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2 \pi m k)^{3/2}}{N h^3}.$$

Entnehmen wir noch aus Gleichung (3a) den Wert für  $S'_0$ , so wird:

$$\frac{S_0 - S'_0}{R} + \frac{1}{2} = \ln \frac{(2 \pi m)^{3/2} \nu^3}{N k^{3/2}}.$$

In Gleichung (5) eingesetzt, ergibt sich schließlich als Dampfdruckformel für hohe Temperaturen:

<sup>1)</sup> *Planck*, Ann. d. Phys. **34**, 653, 1912; *A. Einstein* u. *O. Stern*, Ann. d. Phys. **40**, 551, 1913.

<sup>2)</sup> *O. Sackur*, Nernst-Festschrift, S. 405, 1912; Ann. d. Phys. **40**, 67, 1913; s. a. Jahresber. d. Schles. Ges. 1913.

<sup>3)</sup> *H. Tetrode*, Ann. d. Phys. **38**, 434; **39**, 255, 1912.

<sup>4)</sup> Ich habe hier den von *H. Tetrode* gegebenen Wert benutzt. *Sackur* gibt einen um  $R$  kleineren Ausdruck, doch ändert sich dadurch in Gleichung (6) nur der Zahlenfaktor um  $e^{-1}$ .



$$p = (2\pi)^{3/2} \cdot \frac{m^{3/2} \nu^3}{k^{3/2}} \cdot \frac{1}{T^{3/2}} e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \quad (6)$$

Ich möchte hier gleich auf eine Voraussetzung aufmerksam machen, die wir im vorhergehenden stillschweigend gemacht haben, indem wir die gewöhnlichen Formeln für Energie und Entropie eines Resonatorsystems anwandten. Unter den  $N$  Resonatoren werden nämlich nach dem *Maxwellschen* Verteilungssatz alle möglichen Energien vorkommen. Einige Resonatoren werden also auch eine sehr hohe potentielle Energie haben. Nun ist aber die potentielle Energie, die die  $N$  Resonatoren aufnehmen können, beschränkt, und zwar gleich  $\lambda_0$ , falls alle verdampft sind. Die potentielle Energie, die also im Mittel ein Resonator maximal aufnehmen kann, ist  $\frac{\lambda_0}{N}$ , und alle diejenigen, denen wir durch die benutzten Formeln eine größere potentielle Energie zugeschrieben haben, werden in Wirklichkeit im Mittel doch nur  $\frac{\lambda_0}{N}$  besitzen. Den Fehler, den wir dadurch begehen, kann man leicht abschätzen. Die Zahl der Resonatoren, deren Energie grösser als  $\frac{\lambda_0}{N}$  ist, beträgt  $N e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$ . Die Abweichungen von den oben benutzten Formeln werden also im wesentlichen  $e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$  proportional sein und verschwinden, falls  $\frac{\lambda_0}{RT}$  sehr groß ist. In Wirklichkeit ist dies nun stets der Fall. Wir können daher, wie wir es oben stillschweigend getan haben, auch weiterhin die beschränkende Voraussetzung machen, daß  $\frac{\lambda_0}{RT}$  sehr groß ist, und Glieder von der Größenordnung  $e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$  vernachlässigen.

## 2. Kinetischer Teil.

Um die Dampfdruckformel kinetisch abzuleiten, muß man ein molekularmechanisches Modell konstruieren, das den festen Körper im Gleichgewicht mit seinem Dampf veranschaulicht. Jedes beliebige solche Modell muß, falls es den Gleichungen der Mechanik gehorcht, bei gleichem  $\nu$ ,  $\lambda_0$  und Molekulargewicht die gleiche, oben rein thermodynamisch berechnete Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zeigen. Dagegen wird der Wert des von der Temperatur unabhängigen, wesentlich durch  $S_0 - S_0'$  bestimmten Faktors von den speziellen Eigenschaften des Modells abhängen. Es wird sich jedoch ergeben, daß auch die speziellen Hypothesen, die den Wert des Faktors bestimmen, noch recht allgemeiner Natur sein können. Das hier benutzte Bild ist folgendes. In einem Raum befinden sich Punkte  $P$ , welche die Atome mit einer der Entfernung  $r$  direkt proportionalen Kraft anziehen. Diese Kraft wirkt jedoch, da die Verdampfungswärme einen endlichen Wert hat, nur bis zu einem bestimmten Abstände  $s$ . Die Punkte  $P$  sind also von kugeligen Anziehungssphären umgeben, innerhalb deren die Atome als monochromatische Resonatoren schwingen, während sie im übrigen Raum kräftefrei als ideale Gasmoleküle herumfliegen. Hierdurch ist die potentielle Energie der Moleküle in jedem Punkte des Raumes bestimmt und somit nach *Boltzmanns e-Satz* das Verhältnis der Moleküldichten in den Sphären und in dem freien Raume gegeben. Da aber nur das Verhältnis der Dichten bestimmt ist, müssen wir, um die Dampfichte festzulegen, noch eine spezielle Hypothese über die in den Sphären herrschende Moleküldichte aufstellen. Hier kann man kaum eine andere Annahme machen als die, daß im Mittel in jeder Sphäre sich ein Molekül befindet. Denn wir stellen uns ja vor, daß es auch im wirklichen festen Körper ebensoviel Atome als Gleichgewichtslagen (Punkte  $P$ ) gibt. Hiermit ist nun die Dampfichte vollständig bestimmt, und die Berechnung gestaltet sich folgendermaßen. Bezeichne ich



mit  $n_0$  und  $\psi_0$  Moleküldichte und potentielle Energie einer Molekel im freien Raum, mit  $n_r$  und  $\psi_r$  diese Größen an einem Punkt einer Sphäre, der die Entfernung  $r$  von der Gleichgewichtslage  $P$  besitzt, so gilt nach Boltzmann die Gleichung:

$$n_r : n_0 = e^{-\frac{\psi_r}{kT}} : e^{-\frac{\psi_0}{kT}},$$

oder

$$n_r = n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\psi_r}{kT}}.$$

Die Gesamtzahl der in einer Sphäre enthaltenen Molekeln ist:

$$n = \int_0^s n_r \cdot 4 \pi r^2 dr = \int_0^s n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\psi_r}{kT}} 4 \pi r^2 dr = 1 \quad (7)$$

nach Voraussetzung. Ist nun die Kraft, mit der die Molekel (Masse  $m$ ) von dem Sphärenmittelpunkt angezogen wird, durch die Gleichung:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -a^2 r$$

bestimmt, so ist die potentielle Energie  $\psi_r$  der Molekel im Abstände  $r$  gleich  $\frac{a^2}{2} r^2$ , im freien Raum  $\psi_0$  gleich  $\frac{a^2}{2} s^2$ .

Es folgt also aus (7) die Gleichung:

$$1 = n_0 e^{\frac{\psi_0}{kT}} 4 \pi \int_0^s e^{-\frac{a^2 r^2}{2kT}} r^2 dr.$$

Setzt man  $\frac{a^2 r^2}{2kT} = x^2$  und  $\frac{a^2 s^2}{2kT} = x_0^2$ , so wird

$$1 = n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} 4 \pi \left( \frac{kT}{a^2} \right)^{3/2} \int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx.$$

Es ist also:

$$p = n_0 kT = \frac{\left( \frac{a^2}{2} \right)^{3/2}}{4 \pi (kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{\psi_0}{kT}} \cdot \frac{1}{\int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx} \quad (8)$$

Nun ist  $\psi_0 N$  die potentielle Energie eines Mols im Gaszustande gleich  $\lambda_0$ . Ferner ist  $a^2 = m (2 \pi v)^2$ . Schließlich ist zu bedenken, daß wir hier nicht wie bei der thermodynamischen Ableitung die am Schluß des ersten Teils erwähnte Vernachlässigung gemacht haben. Um also die hier gewonnene Gleichung mit (6) vergleichen zu können, müssen

wir sehen, welchem Grenzwert sich (8) für großes  $\frac{\lambda_0}{RT}$  bzw.  $\frac{\psi_0}{kT} = x_0^2$  nähert. In diesem Falle wird:

$$\int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{x}}{4} - \frac{x_0}{2} e^{-x_0^2} = \frac{\sqrt{x}}{4}$$

falls wir, wie bei der thermodynamischen Ableitung, Glieder

von der Größenordnung  $e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$  vernachlässigen. Es ergibt sich somit endgültig:

$$p = (2 \pi)^{3/2} \frac{m^{3/2} v^3}{k^{3/2} T^{3/2}} e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \quad (9)$$

genau übereinstimmend mit Formel (6).

### 3. Ableitung der Entropiekonstanten eines einatomigen Gases.

Wir können nun auch den umgekehrten Weg gehen, indem wir Gleichung (5) mit (9) kombinieren, und die von der Temperatur unabhängigen Faktoren gleich setzen. Dann ist:

$$R e^{\frac{S_0 - S_0'}{R} + \frac{1}{2}} = \frac{(2 \pi)^{3/2} m^{3/2} v^3}{k^{3/2}}$$

oder

$$S_0 = S_0' + R \ln \frac{(2 \pi m)^{3/2} v^3}{N k^{3/2}} - \frac{1}{2} R.$$

Diese Gleichung ist vollständig ohne Benutzung der Quantentheorie abgeleitet. Setzt man nun aus (3a) für die Entro-



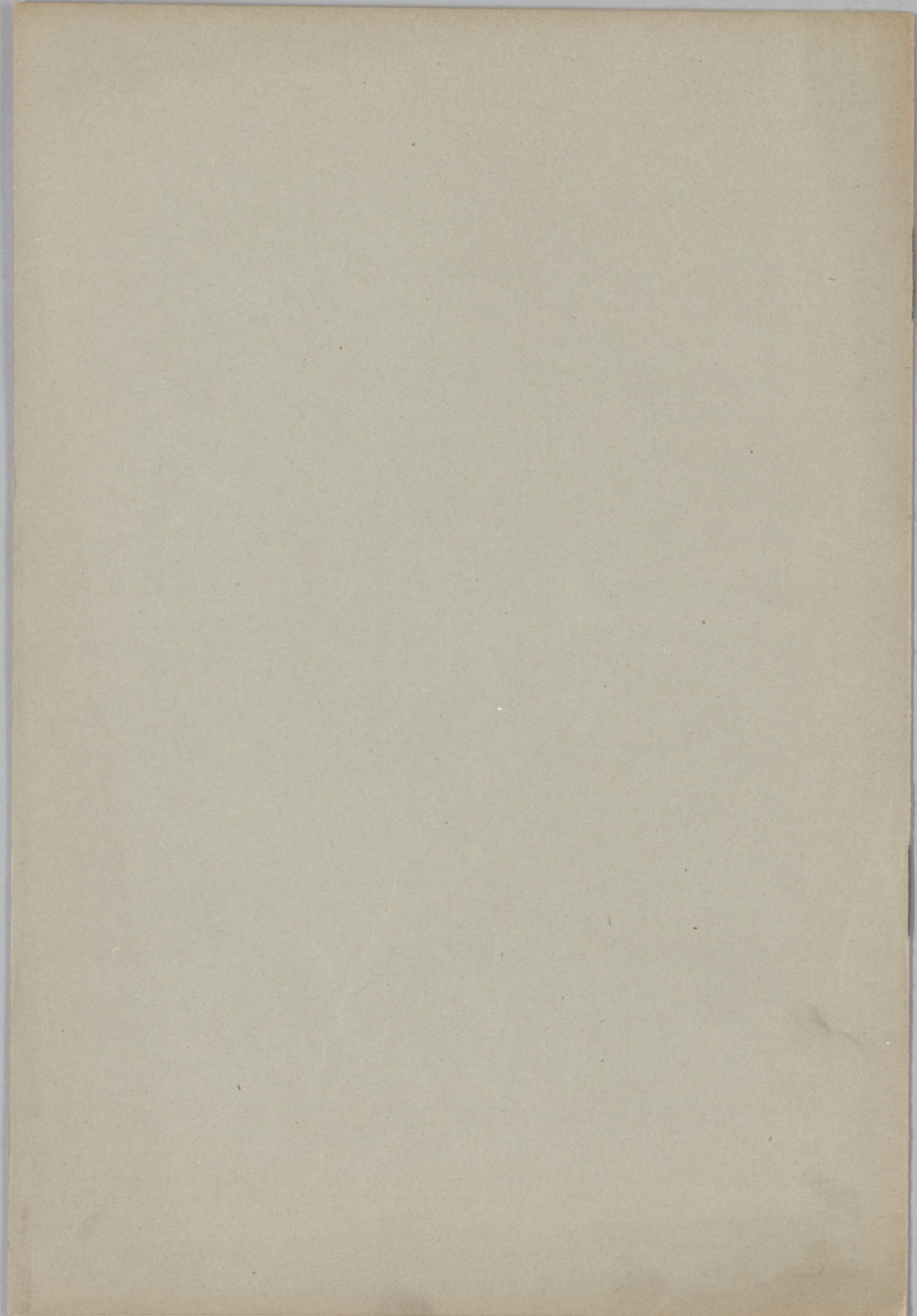
piekonstante des festen Stoffes  $S_0$  den Wert  $3 R - R \ln \frac{h^3 \nu^3}{k^3}$  ein, so ergibt sich:

$$S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2 \pi m k)^{3/2}}{N h^3}$$

die von *Sackur* und *Tetrode* aufgestellte Formel für die Entropiekonstante eines einatomigen Gases. Der Vorteil der hier gegebenen Ableitung besteht darin, dass nur die Gültigkeit der klassischen Molekulartheorie bei hohen Temperaturen und die *Einsteinsche* Formel für die spezifische Wärme des festen Stoffes vorausgesetzt wird, während das Gas als vollständig ideal betrachtet wird und keinerlei quantentheoretische Überlegungen darauf angewandt werden.

ZÜRICH, Mai 1913.







Überreicht vom Verfasser.

OTTO STERN

Über eine einfache  
Methode zur Zählung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen.

Von

H. Geiger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Eingegangen am 25. Juni 1913.

Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni 1913.

**Sonder-Abdruck**

aus den

Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. XV. Jahrgang.

Nr. 13.

**Braunschweig,**

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn.

1913.



9119 518

# Über eine einfache Methode zur Zählung von $\alpha$ und $\beta$ -Strahlen

H. Geiger

Abteilung für Experimentelle Physik der Universität Göttingen

Erhalten am 12. April 1913

Veröffentlicht in der Zeitschrift für Physik, Band 37, Seite 101, 1913

Verlag von Vieweg & Sohn

Druckort: Braunschweig

Braunschweig  
Druck von Vieweg & Sohn

1913

Die Zählung von  $\alpha$  und  $\beta$ -Strahlen ist eine wichtige Aufgabe in der Physik.

Die Methode, die hier beschrieben wird, ist eine einfache und genaue Methode zur Zählung von  $\alpha$  und  $\beta$ -Strahlen.

Die Methode besteht darin, die Zählung von  $\alpha$  und  $\beta$ -Strahlen durch die Messung der Ionisation zu bestimmen.

Die Ionisation wird durch die Messung der Stromstärke in einem Zählrohr bestimmt.

Die Stromstärke wird durch die Messung der Spannung an einem Widerstand bestimmt.

Die Spannung wird durch die Messung der Ablenkung des Lichtstrahls in einem Galvanometer bestimmt.

Die Ablenkung des Lichtstrahls wird durch die Messung der Auslenkung des Lichtstrahls in einem Galvanometer bestimmt.

Die Auslenkung des Lichtstrahls wird durch die Messung der Auslenkung des Lichtstrahls in einem Galvanometer bestimmt.

Die Auslenkung des Lichtstrahls wird durch die Messung der Auslenkung des Lichtstrahls in einem Galvanometer bestimmt.

Die Auslenkung des Lichtstrahls wird durch die Messung der Auslenkung des Lichtstrahls in einem Galvanometer bestimmt.

Die Auslenkung des Lichtstrahls wird durch die Messung der Auslenkung des Lichtstrahls in einem Galvanometer bestimmt.



**Über eine einfache Methode  
zur Zählung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen;  
von H. Geiger.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 25. Juni 1913.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni 1913.)

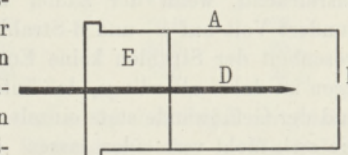
RUTHERFORD und GEIGER<sup>1)</sup> haben in einer früheren Arbeit eine Versuchsanordnung beschrieben, welche es ermöglichte, die von radioaktiven Substanzen emittierten  $\alpha$ -Teilchen zu zählen. Die experimentelle Anordnung war dabei derartig getroffen, daß ein geringer Bruchteil der von der Strahlenquelle ausgehenden  $\alpha$ -Teilchen durch ein Glimmerfenster in ein Gas von reduziertem Druck eintrat. Jedes eintretende  $\alpha$ -Teilchen erzeugt auf seiner Bahn eine gewisse, relativ kleine Zahl von Ionen. Diese Ionen wurden nun in einem elektrischen Felde so stark beschleunigt, daß jedes einzelne beim Zusammenstoß mit den Gasmolekülen einige Tausend neuer Ionen erzeugte. Die so erreichte Multiplikation des primären Effekts war ausreichend, um das Eintreten eines  $\alpha$ -Teilchens in das Gas mittels eines Elektrometers nachweisen zu können. Als Meßinstrument eignete sich besonders das Fadenelektrometer, da bei Zuhilfenahme von photographischer Registrierung der Faden infolge seiner raschen Einstellungsgeschwindigkeit die einzelnen  $\alpha$ -Teilchen auch dann noch deutlich erkennen ließ, wenn bis zu 2000 Teilchen pro Minute in den Ionisierungsraum eintraten.

Bei dieser Anordnung war der Multiplikation des primären Ionisationseffekts eine Grenze dadurch gesetzt, daß bei zu hohen beschleunigenden Potentialen Funkenentladungen einzusetzen begannen. Aus demselben Grunde verliefen auch alle Versuche erfolglos, welche zum Ziele hatten, die viel schwächer ionisierenden

<sup>1)</sup> E. RUTHERFORD und H. GEIGER, Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908 und Phys. ZS. **10**, 1, 1909; s. auch Phil. Mag. (6) **24**, 618, 1912.

$\beta$ -Strahlen in derselben Weise nachzuweisen. Im folgenden soll nun über eine Anordnung berichtet werden, welche bei großer Einfachheit und Empfindlichkeit auch die Zählung von  $\beta$ -Strahlen ohne weiteres ermöglicht. Die Methode beruht auf der Auslösung von Spitzenentladungen durch das in der Nähe der Spitze vorbeipassierende  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen. Die experimentelle Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt. In das etwa 2 cm weite Messingrohr *A* ist durch den Ebonitstopfen *E* ein in eine feine Spitze auslaufender Draht *D* axial eingeführt. Die Spitze liegt etwa 0,8 cm von der Scheibe *B* entfernt, die das Rohr *A* abschließt. Durch eine in der Mitte dieser Scheibe angebrachte Öffnung können die zu zählenden Strahlen in den Ionisierungsraum eintreten. Das Gehäuse *A* ist auf ein positives Potential von etwa 1200 Volt aufgeladen, während der axiale Draht mit einem Fadenelektrometer in leitender Verbindung steht. Durch einen geeigneten Flüssigkeitswiderstand ist dafür Sorge getragen, daß die beim Eintritt eines Teilchens dem Elektrometer zufließende Elektrizitätsmenge in einem Bruchteil einer Sekunde wieder zur Erde abfließen kann. Bei Luft von Atmosphärendruck ist im allgemeinen ein Potential von 1200 Volt ausreichend, um zu bewirken, daß

Fig. 1.



jedes einzelne eintretende  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen eine Spitzenentladung auslöst. Die bei einer solchen Entladung übertretende Elektrizitätsmenge ist ganz beträchtlich. Bei Verwendung eines Fadenelektrometers von etwa 10 cm Kapazität gelingt es ohne weiteres, Ausschläge zu erreichen, die 10 bis 20 Volt entsprechen. Da ein  $\beta$ -Teilchen auf der innerhalb des Rohres zurückgelegten Wegstrecke nur etwa 100 Ionen von je  $4,7 \times 10^{-10}$  elektrostatischen Einheiten erzeugt, die dadurch ausgelöste Elektrizitätsmenge aber nahezu eine elektrostatische Einheit beträgt, so ergibt sich, daß der primäre Effekt eines  $\beta$ -Teilchens durch die beschriebene Anordnung auf das 10<sup>7</sup>fache vergrößert werden kann.

Für die Wirksamkeit eines Zählers, wie ihn Fig. 1 zeigt, ist die Güte der Spitze ausschlaggebend; die Weite des Rohres *A* und der Abstand der Spitze von der Scheibe lassen sich innerhalb weiter Grenzen variieren, ohne auf die Wirksamkeit von Einfluß



zu sein. Bei einer ungeeigneten Spitze treten meist schon bei Spannungen von weniger als 1000 Volt selbständige Entladungen ein, die manchmal in einem äußerst lebhaften Zittern des Fadens, manchmal aber auch in einzelnen großen Ausschlägen sich kundtun. Als charakteristisch für eine gute Spitze mag andererseits gelten, daß der Faden des Elektrometers schon bei Spannungen von 1000 Volt auf die Strahlen durch kräftige Ausschläge reagiert, bei Abwesenheit der Strahlen aber vollkommen in Ruhe bleibt. Als weiteres Merkmal einer guten Spitze kommt hinzu, daß die Spannung innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann, ohne daß die Wirksamkeit des Zählers dabei sich wesentlich ändert. Die günstigste Spitze, die bisher hergestellt werden konnte, reagierte bei allen Spannungen zwischen 1020 und 1840 Volt auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen und erst bei noch höheren Spannungen zeigten sich selbständige Entladungen. Derartige Spitzen gelingen allerdings nur selten und ihr Empfindlichkeitsbereich nimmt meist rasch wieder ab. Es ist aber für ein sicheres Arbeiten völlig ausreichend, wenn der Zähler über einen Bereich von einigen hundert Volt auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen anspricht, dabei aber bei Abwesenheit der Strahlen keine Entladungen zeigt. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, daß infolge der Radioaktivität der Luft und der Gefäßwände stets einzelne Ausschläge sich zeigen werden, die sich nicht vermeiden lassen. Bei verschiedenen hier benutzten Zählern schwankte die Zahl solcher Ausschläge etwa zwischen 0,5 und 2 pro Minute.

Über die Herstellung von geeigneten Spitzen lassen sich bestimmte Regeln nicht geben. Man verfährt am zweckmäßigsten in der Weise, daß man Nähadeln unter Verwendung von Ölstein und Abziehriemen mit einer schlanken Spitze versieht, wobei man den Fortschritt der Bearbeitung am besten mittels des Mikroskops kontrolliert. Man reinigt die Spitze dann in Alkohol und setzt sie in der in Fig. 1 angegebenen Weise in den Meßapparat ein. Manchmal wird die Spitze sofort auf die Strahlen ansprechen, manchmal aber werden selbständige Entladungen sich zeigen. In diesem Falle gelingt es fast immer, die Spitze dadurch brauchbar zu machen, daß man die Nadel in der Bunsenflamme vorsichtig erhitzt, oder daß man im Apparat längere Zeit von der Spitze aus Strom in das Gas treten läßt. Gelegentlich von Messungen über das Minimumpotential bei Funkenentladungen haben GORTON

und WARBURG<sup>1)</sup> schon vor mehreren Jahren beobachtet, daß nach einer derartigen Behandlung das Verhalten einer Spitze sich oft wesentlich ändert. Sie zeigt danach im allgemeinen ein erhöhtes Minimumpotential, das aber bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder durch Radium temporär auf den normalen Wert zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtungen entsprechen ganz den Erfahrungen an den vorliegenden Zählern, bei denen die Empfindlichkeit so weit gesteigert ist, daß selbst ein einzelnes Strahlenteilchen eine beobachtbare, temporäre Erniedrigung des künstlich erhöhten Minimumpotentials bewirken kann<sup>2)</sup>.

Spannung in Volt	$\alpha$ -Strahlen		$\beta$ -Strahlen	
	Zahl d. pro Min. beobacht. Teilchen	Mittl. Größe d. Ausschläge	Zahl d. pro Min. beobacht. Teilchen	Mittl. Größe d. Ausschläge
1100	45,8	5 mm	—	—
1180	54,0	10 "	23,4	2 mm
1260	55,7	20 "	33,4	5 "
1340	56,7	20 "	41,5	10 "
1420	49,7	25 "	50,5	20 "
1500	55,0	25 "	51,5	20 "
1580	55,0	25 "	52,5	25 "

In der vorstehenden Tabelle sind einige Zählungen mitgeteilt, die mit einem Apparat von den Dimensionen des in Fig. 1 dargestellten erhalten wurden. Als Strahlenquelle für die  $\alpha$ -Strahlen diente Polonium, für die  $\beta$ -Strahlen Radium E. Man ersieht, daß die benutzte Spitze bei Potentialen von 1100 bis 1580 Volt auf  $\alpha$ -Strahlen anspricht und daß von 1180 Volt an die Zahl der beobachteten Ausschläge innerhalb der Versuchsfehlergrenze konstant blieb. Über 1580 Volt begannen selbständige Entladungen

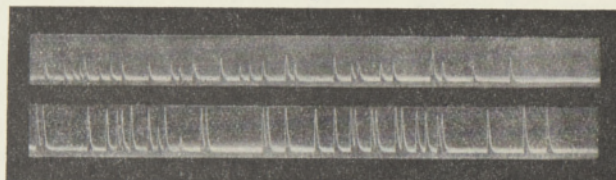
<sup>1)</sup> F. R. GORTON und E. WARBURG, Ann. d. Phys. (4) 18, 128, 1905.

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Ich bin kürzlich noch auf eine Arbeit von Hrn. PRINGSHEIM [Ann. d. Phys. (4) 24, 145, 1907] aufmerksam gemacht worden, die sich ebenfalls mit Spitzenentladungen beschäftigt. Hr. PRINGSHEIM beobachtete, daß das negative Minimumpotential nicht völlig scharf definiert ist und daß stoßweise Entladungen noch bei Spannungen sich zeigen, bei denen ein dauernder Strom nicht mehr fließen kann. Die stoßweise erfolgenden Entladungen zeigten sich besonders häufig bei Annäherung eines Radiumpräparats. Nach den Resultaten der vorliegenden Untersuchung kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die stoßweise erfolgenden Entladungen wenigstens zum Teil von einzelnen  $\beta$ -Teilchen des Radiumpräparats ausgelöst waren.



einzusetzen. Bei den  $\beta$ -Strahlen wurde die Zahl der beobachteten Teilchen erst bei Spannungen von über 1420 Volt an konstant. Die mittlere Größe eines Ausschlags war bei  $\beta$ -Strahlen für ein bestimmtes Potential etwas kleiner als bei  $\alpha$ -Strahlen, aber keineswegs im Verhältnis des Ionisierungsvermögens beider Strahlenarten. Ein Ausschlag von einem Millimeter entsprach angenähert einem Potential von einem Volt. Das Poloniumpräparat war bei den Messungen 2,4 cm, das Radium E-Präparat 3,0 cm von der 1,4 mm weiten Öffnung entfernt. Da die Strahlenquellen einen Durchmesser von mehreren Millimetern hatten, war das eintretende Strahlenbündel sehr divergent. Bei den  $\beta$ -Strahlen vergrößerte sich die Divergenz noch durch die starke Zerstreuung, die diese Strahlen in der Luft erleiden. Da die  $\beta$ -Strahlen, die bei geringen Potentialen sehr schräg in den Zähler eintraten, keine Spitzenentladungen mehr auszulösen vermochten, so erklärt sich, daß

Fig. 2.



die Zahl der Teilchen gerade bei den  $\beta$ -Strahlen sich bei den niedrigeren Potentialen zu klein ergab. Bei  $\alpha$ -Teilchen konnte andererseits festgestellt werden, daß auch sehr schräg eintretende Strahlen noch Ausschläge hervorriefen. Bei quantitativen Messungen wird man aber natürlich die Anordnung stets so treffen, daß die Strahlen möglichst parallel in den Zähler eintreten.

Aus den Zählungen ergab sich, daß das verwendete Poloniumpräparat pro Sekunde  $4,0 \times 10^3$   $\alpha$ -Teilchen emittierte. Diese Zahl stimmte mit dem aus Ionisationsmessungen abgeleiteten Werte gut überein. Ebenso konnte festgestellt werden, daß die Zahl der beobachteten  $\beta$ -Teilchen der Aktivität des Präparats entsprach. In Fig. 2 zeigt die obere Kurve eine photographische Registrierung der Fadenbewegungen bei Eintritt von  $\beta$ -Strahlen, die untere bei Eintritt von  $\alpha$ -Strahlen.

Es sei noch erwähnt, daß der Zähler auch bei schwach radioaktiven Substanzen sehr gut anspricht. Man wählt dann zweck-

mäßig eine große Eintrittsöffnung, die man mit einer dünnen Aluminiumfolie verschließt. Bringt man ein Stück Pechblende nahe heran, so rufen die  $\alpha$ -Strahlen eine lebhafte Bewegung des Fadens hervor; schaltet man ein Blatt Papier vor dem Zähler ein, so erhält man nur noch die  $\beta$ -Strahlen, deren Zahl aber noch sehr beträchtlich ist, da diese Strahlen auch aus den tieferen Schichten des Minerals heraustreten können. Selbst die Anwesenheit von  $\gamma$ -Strahlen läßt sich zeigen, wenn man ein 2 mm dickes Bleiblech einschaltet. Die Ausschläge, die man dann noch beobachtet, rühren von den durch die  $\gamma$ -Strahlen erregten sekundären  $\beta$ -Strahlen her. Durch ähnliche einfache Versuche lassen sich beispielsweise auch die Erscheinungen der Reflexion und Zerstreuung von  $\beta$ -Strahlen demonstrieren. Überhaupt läßt sich erwarten, daß der beschriebene Zähler ein einfaches Mittel an die Hand gibt, um das Verhalten von  $\alpha$ -Strahlen und Elektronenstrahlen unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Versuche in dieser Richtung werden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Angriff genommen.

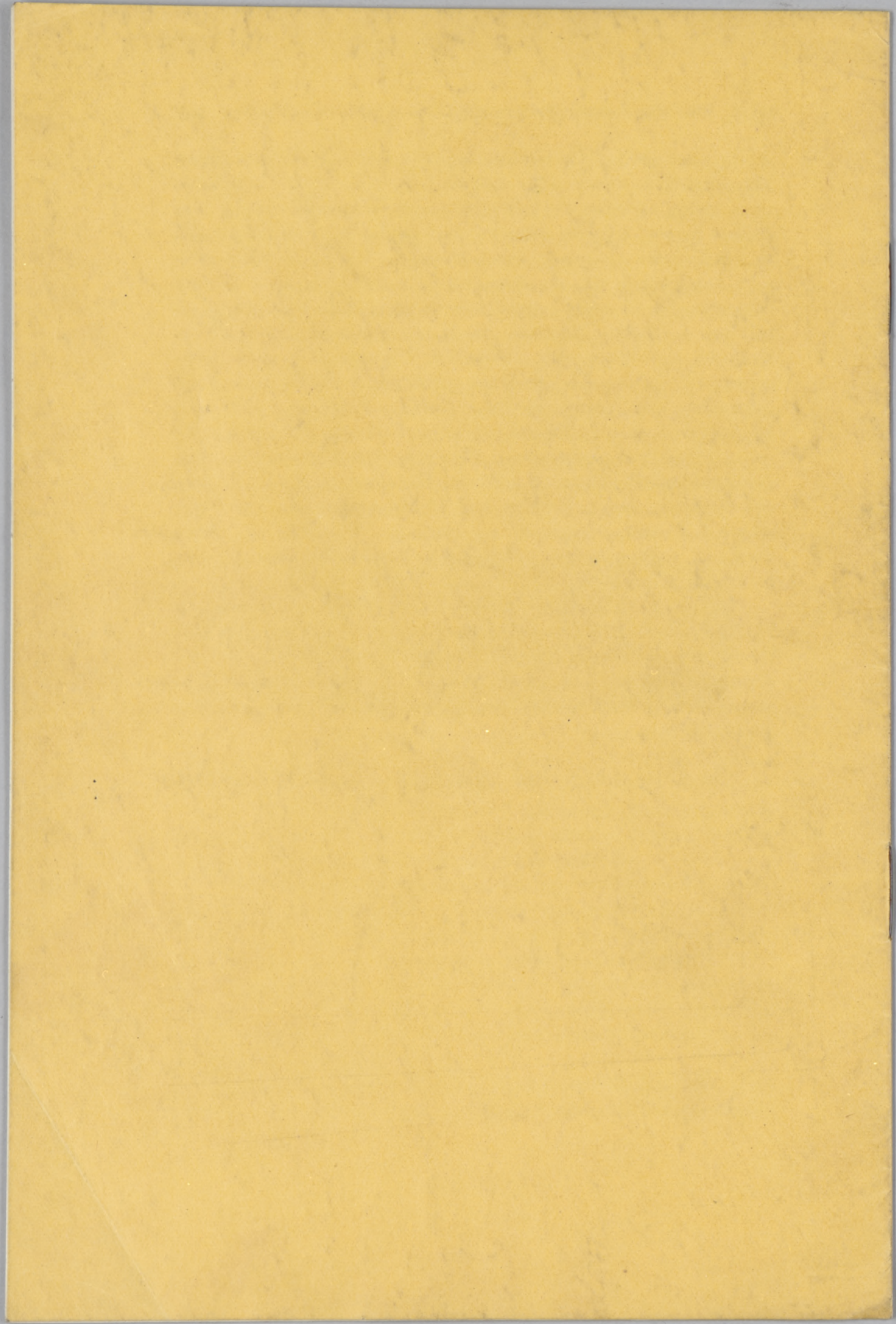
Zusammenfassung. Es wird eine einfache Methode zur Zählung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen beschrieben, welche auf der Auslösung von Spitzenentladungen beruht. Die Ausschläge, die bei dieser Methode durch einzelne  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen an einem Elektrometer hervorgerufen werden können, entsprechen Potentialen von 10 bis 20 Volt.

Charlottenburg, Juni 1913, Physik.-Techn. Reichsanstalt.











**Zur kinetischen Theorie des Dampfdrucks einatomiger fester Stoffe und über die Entropiekonstante einatomiger Gase.**

Von Otto Stern.

Die reine Thermodynamik liefert uns die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks eines festen Stoffes in Funktion seiner Verdampfungswärme und seiner spezifischen Wärme in festem und gasförmigem Zustande. Den Absolutwert des Dampfdrucks zu berechnen, gestattet uns erst die Quantentheorie, die die Entropiekonstanten des Gases und des festen Körpers bestimmt. Es gibt jedoch noch einen zweiten Weg, um zu absoluten Werten für den Dampfdruck zu gelangen, nämlich den der molekulartheoretischen Deutung der Verdampfung. Dieser letzte Weg ist allerdings nur für hohe Temperaturen gangbar, falls man die Gültigkeit der klassischen Molekularmechanik voraussetzen will<sup>1)</sup>. Im folgenden soll nun die Dampfdruckformel für einen einatomigen festen Stoff in einem Temperaturgebiet, in dem er der klassischen Theorie gehorcht und die Dulong-Petitsche spezifische Wärme besitzt, abgeleitet werden, und zwar erstens thermodynamisch mit Hilfe der Quantentheorie und zweitens kinetisch mit Hilfe des Boltzmannschen  $\epsilon$ -Satzes. Der Dampf soll hierbei als ideales Gas, der feste Stoff als aus gleichartigen, monochromatischen Resonatoren bestehend vorausgesetzt werden.

**I. Thermodynamischer Teil.**

Die Entropie  $S_d$  eines Mols des gesättigten Dampfes von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  ist:

$$S_d = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + R \ln R + S_0, \quad (1)$$

wobei  $S_0$  die Entropiekonstante des Gases bedeutet. Andererseits ist die Entropie des Dampfes gleich der Entropie  $S_f$  eines Mols des festen Stoffes + Entropievermehrung bei der Verdampfung:

$$S_d = S_f + \frac{L}{T}, \quad (2)$$

1) Über einen Versuch, die Dampfdruckformel für tiefe Temperaturen kinetisch abzuleiten s. Planck, diese Zeitschr. 14, 258, 1913.

wobei  $L$  die gesamte Verdampfungswärme ist. Die Entropie eines aus  $N$  Resonatoren bestehenden festen Körpers ist nach der klassischen Theorie:

$$S_f = 3 R \ln T + S_0', \quad (3)$$

wobei  $S_0'$  die Entropiekonstante des festen Stoffes bedeute. Setzt man nun nach dem

Nernstschen Theorem  $S_f = \int_0^T \frac{C_f}{T} dT$ , worin  $C_f$

die spezifische Wärme des festen Stoffes ist, setzt für  $C_f$  die Einsteinsche Formel ein und bildet den Grenzwert für hohe Temperaturen, so wird:

$$S_f = 3 R \ln T + 3 R - 3 R \ln \frac{h\nu}{k},$$

wobei  $k = \frac{R}{N}$  und  $\nu$  die Schwingungszahl der Resonatoren ist. Es ergibt sich also:

$$S_0' = 3 R - 3 R \ln \frac{h\nu}{k}. \quad (3a)$$

Ferner ist, falls man mit  $L_0$  die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt und mit  $C_d$  die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen bezeichnet:

$$L = L_0 + \int_0^T C_d dT - \int_0^T C_f dT + RT.$$

Setzt man nun  $C_d = \frac{3R}{2}$  und für  $C_f$  wieder die Einsteinsche Formel ein, so wird in der Grenze für großes  $T$ :

$$L = L_0 + \frac{3}{2} RT - \left( 3 RT - 3 N \frac{h\nu}{2} \right) + RT$$

oder:

$$L = L_0 + 3 N \frac{h\nu}{2} - \frac{1}{2} RT \quad (4)$$

bzw.

$$L = \lambda_0 - \frac{1}{2} RT, \quad (4a)$$

falls wir  $\lambda_0 = L_0 + 3 N \frac{h\nu}{2}$  die wahre Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt nennen. Da nämlich nach der Hypothese der Nullpunktsenergie<sup>1)</sup> der feste Stoff beim abso-

1) Planck, Ann. d. Phys. 37, 653, 1912; A. Einstein u. O. Stern, Ann. d. Phys. 40, 551, 1913.



luten Nullpunkt die Energie  $3N \frac{h\nu}{2}$  besitzt, so ist die zur Verdampfung notwendige Wärmemenge  $L_0$  um diesen Betrag kleiner als die potentielle Energie, die der Stoff im Gaszustande besitzt. Letztere ist vielmehr

$$L_0 + 3N \frac{h\nu}{2} = \lambda_0.$$

Durch Einsetzen von (1), (3) und (4a) in (2) erhält man die Gleichung:

$$p = \frac{1}{\sqrt{T}} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \cdot R \cdot e^{\frac{S_0 - S'_0}{R} + \frac{1}{2}}. \quad (5)$$

O. Sackur<sup>1)</sup> und H. Tetrode<sup>2)</sup> haben  $S_0$  mit Hilfe der Quantentheorie berechnet und gefunden:

$$S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2} v^3}{N h^3}.$$

Entnehmen wir noch aus Gleichung (3a) den Wert für  $S'_0$ , so wird:

$$\frac{S_0 - S'_0}{R} + \frac{1}{2} = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} v^3}{N h^3}.$$

In Gleichung (5) eingesetzt, ergibt sich schließlich als Dampfdruckformel für hohe Temperaturen:

$$p = (2\pi)^{3/2} \cdot \frac{m^{3/2} v^3}{k^{3/2}} \cdot \frac{1}{T^{3/2}} e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}. \quad (6)$$

Ich möchte hier gleich auf eine Voraussetzung aufmerksam machen, die wir im vorhergehenden stillschweigend gemacht haben, indem wir die gewöhnlichen Formeln für Energie und Entropie eines Resonatorsystems anwandten. Unter den  $N$  Resonatoren werden nämlich nach dem Maxwell'schen Verteilungssatz alle möglichen Energien vorkommen. Einige Resonatoren werden also auch eine sehr hohe potentielle Energie haben. Nun ist aber die potentielle Energie, die die  $N$  Resonatoren aufnehmen können, beschränkt, und zwar gleich  $\lambda_0$ , falls alle verdampft sind. Die potentielle Energie, die also im Mittel ein Resonator maximal aufnehmen kann, ist  $\frac{\lambda_0}{N}$ , und alle diejenigen, denen wir durch die benutzten Formeln eine größere potentielle Energie zugeschrieben haben, werden in Wirklichkeit im Mittel doch nur  $\frac{\lambda_0}{N}$  besitzen.

Den Fehler, den wir dadurch begehen, kann man leicht abschätzen. Die Zahl der Reso-

natoren, deren Energie größer als  $\frac{\lambda_0}{N}$  ist, beträgt  $N e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$ . Die Abweichungen von den oben benutzten Formeln werden also im wesentlichen  $e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$  proportional sein und verschwinden, falls  $\frac{\lambda_0}{RT}$  sehr groß ist. In Wirklichkeit ist dies nun stets der Fall. Wir können daher, wie wir es oben stillschweigend getan haben, auch weiterhin die beschränkende Voraussetzung machen, daß  $\frac{\lambda_0}{RT}$  sehr groß ist, und Glieder von der Größenordnung  $e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$  vernachlässigen.

### 2. Kinetischer Teil.

Um die Dampfdruckformel kinetisch abzuleiten, muß man ein molekularmechanisches Modell konstruieren, das den festen Körper im Gleichgewicht mit seinem Dampf veranschaulicht. Jedes beliebige solche Modell muß, falls es den Gleichungen der Mechanik gehorcht, bei gleichem  $\nu$ ,  $\lambda_0$  und Molekulargewicht die gleiche, oben rein thermodynamisch berechnete Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zeigen. Dagegen wird der Wert des von der Temperatur unabhängigen, wesentlich durch  $S_0 - S'_0$  bestimmten Faktors von den speziellen Eigenschaften des Modells abhängen. Es wird sich jedoch ergeben, daß auch die speziellen Hypothesen, die den Wert des Faktors bestimmen, noch recht allgemeiner Natur sein können. Das hier benutzte Bild ist folgendes. In einem Raum befinden sich Punkte  $P$ , welche die Atome mit einer der Entfernung  $r$  direkt proportionalen Kraft anziehen. Diese Kraft wirkt jedoch, da die Verdampfungswärme einen endlichen Wert hat, nur bis zu einem bestimmten Abstände  $s$ . Die Punkte  $P$  sind also von kugelförmigen Anziehungssphären umgeben, innerhalb deren die Atome als monochromatische Resonatoren schwingen, während sie im übrigen Raum kräftefrei als ideale Gasmoleküle herumfliegen. Hierdurch ist die potentielle Energie der Moleküle in jedem Punkte des Raumes bestimmt und somit nach Boltzmanns  $e$ -Satz das Verhältnis der Moleküldichten in den Sphären und in dem freien Raume gegeben. Da aber nur das Verhältnis der Dichten bestimmt ist, müssen wir, um die Dampfdrucke festzulegen, noch eine spezielle Hypothese über die in den Sphären herrschende Moleküldichte aufstellen. Hier kann man kaum eine andere Annahme machen als die, daß im Mittel in jeder Sphäre sich ein Molekül befindet. Denn wir stellen uns ja vor, daß es auch im wirklichen festen Körper ebensoviel Atome als Gleichgewichts-

lagen (Punkte  $P$ ) gibt. Hiermit ist nun die Dampfdrucke vollständig bestimmt, und die Berechnung gestaltet sich folgendermaßen. Bezeichne ich mit  $n_0$  und  $\psi_0$  Moleküldichte und potentielle Energie einer Molekel im freien Raum, mit  $n_r$  und  $\psi_r$  diese Größen an einem Punkt einer Sphäre, der die Entfernung  $r$  von der Gleichgewichtslage  $P$  besitzt, so gilt nach Boltzmann die Gleichung:

$$n_r : n_0 = e^{-\frac{\psi_r}{kT}} : e^{-\frac{\psi_0}{kT}},$$

oder

$$n_r = n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\psi_r}{kT}}.$$

Die Gesamtzahl der in einer Sphäre enthaltenen Molekeln ist:

$$n = \int_0^s n_r \cdot 4\pi r^2 dr = \int_0^s n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{\psi_r}{kT}} 4\pi r^2 dr = 1 \quad (7)$$

nach Voraussetzung. Ist nun die Kraft, mit der die Molekel (Masse  $m$ ) von dem Sphärenmittelpunkt angezogen wird, durch die Gleichung:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -a^2 r$$

bestimmt, so ist die potentielle Energie  $\psi_r$  der Molekel im Abstände  $r$  gleich  $\frac{a^2}{2} r^2$ , im freien Raum  $\psi_0$  gleich  $\frac{a^2}{2} s^2$ . Es folgt also aus (7) die Gleichung:

$$1 = n_0 e^{\frac{\psi_0}{kT}} 4\pi \int_0^s e^{-\frac{a^2 r^2}{2kT}} r^2 dr.$$

Setzt man  $\frac{a^2}{2} r^2 = x^2$  und  $\frac{a^2}{2} s^2 = x_0^2$ , so wird:

$$1 = n_0 \cdot e^{\frac{\psi_0}{kT}} 4\pi \left(\frac{kT}{a^2}\right)^{3/2} \int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx.$$

Es ist also:

$$p = n_0 kT = \frac{\left(\frac{a^2}{2}\right)^{3/2}}{4\pi (kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{\psi_0}{kT}} \cdot \frac{1}{\int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx}. \quad (8)$$

Nun ist  $\psi_0 N$  die potentielle Energie eines Mols im Gaszustande gleich  $\lambda_0$ . Ferner ist  $a^2 = m(2\pi\nu)^2$ . Schließlich ist zu bedenken, daß

wir hier nicht wie bei der thermodynamischen Ableitung die am Schluß des ersten Teils erwähnte Vernachlässigung gemacht haben. Um also die hier gewonnene Gleichung mit (6) vergleichen zu können, müssen wir sehen, welchem Grenzwert sich (8) für großes  $\frac{\lambda_0}{RT}$  bzw.  $\frac{\psi_0}{kT} = x_0^2$  nähert. In diesem Falle wird:

$$\int_0^{x_0} e^{-x^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} - \frac{x_0}{2} e^{-x_0^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4},$$

falls wir, wie bei der thermodynamischen Ableitung, Glieder von der Größenordnung  $e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$  vernachlässigen. Es ergibt sich somit endgültig:

$$p = (2\pi)^{3/2} \cdot \frac{m^{3/2} v^3}{k^{3/2}} \cdot \frac{1}{T^{3/2}} e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}, \quad (9)$$

genau übereinstimmend mit Formel (6).

### 3. Ableitung der Entropiekonstanten eines einatomigen Gases.

Wir können nun auch den umgekehrten Weg gehen, indem wir Gleichung (5) mit (9) kombinieren, und die von der Temperatur unabhängigen Faktoren gleich setzen. Dann ist:

$$R e^{\frac{S_0 - S'_0}{R} + \frac{1}{2}} = \frac{(2\pi)^{3/2} m^{3/2} v^3}{k^{3/2}}$$

oder

$$S_0 = S'_0 + R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} v^3}{N k^{3/2}} - \frac{1}{2} R.$$

Diese Gleichung ist vollständig ohne Benutzung der Quantentheorie abgeleitet. Setzt man nun aus (3a) für die Entropiekonstante des festen Stoffes  $S_0$  den Wert  $3R - R \ln \frac{h^3 v^3}{k^3}$  ein, so ergibt sich:

$$S_e = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3}$$

die von Sackur und Tetrode aufgestellte Formel für die Entropiekonstante eines einatomigen Gases. Der Vorteil der hier gegebenen Ableitung besteht darin, daß nur die Gültigkeit der klassischen Molekulartheorie bei hohen Temperaturen und die Einsteinsche Formel für die spezifische Wärme des festen Stoffes vorausgesetzt wird, während das Gas als vollständig ideal betrachtet wird und keinerlei quantentheoretische Überlegungen darauf angewandt werden.

Zürich, Mai 1913.

(Eingegangen 22. Mai 1913.)

1) O. Sackur, Nernst-Festschrift, S. 405, 1912; Ann. d. Phys. 40, 67, 1913; s. a. Jahresber. d. Schles. Ges. 1913.

2) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38, 434; 39, 255, 1912.

3) Ich habe hier den von H. Tetrode gegebenen Wert benutzt. Sackur gibt einen um  $R$  kleineren Ausdruck, doch ändert sich dadurch in Gleichung (6) nur der Zahlenfaktor um  $e^{-1}$ .



First column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Second column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Third column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Fourth column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Fifth column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Sixth column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Seventh column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Eighth column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Ninth column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Tenth column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Eleventh column of faint text, appearing to be a list or series of entries.

Twelfth column of faint text, appearing to be a list or series of entries.