

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Über den festen Körper sowie über den Zusammenhang
ultravioletter und ultraroter Eigenwellenlängen im
Absorptionsspektrum fester Stoffe und seine Benutzung
zur Verknüpfung der Bildungswärme mit der ...**

Haber, Fritz

Braunschweig, 1911

[urn:nbn:de:bsz:31-281478](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-281478)

Veröffentlichungen
des
Kaiser-Wilhelm-Instituts
für
physikalische Chemie

1

1911

ZE

1812

*Justizrat Max Planck
F. Haber*

Veröffentlichungen
des
Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie.
No. 1.

Über den festen Körper sowie
über den Zusammenhang ultravioletter und ultraroter
Eigenwellenlängen im Absorptionsspektrum fester Stoffe
und seine Benutzung zur Verknüpfung der
Bildungswärme mit der Quantentheorie.

Von

F. Haber.

Eingegangen am 13. Dezember 1911.

P. 26. 11275
Sonder-Abdruck

aus den
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. XIII. Jahrgang.
Nr. 24.

Braunschweig,
Druck von Friedr. Vieweg & Sohn.
1911.

ZE 1812

Zc 259.

2^v



Über die photoelektrische sowie über den Zusammenhang
 ultravioletter und ultraroter Eigenwellenlängen
 im Absorptionsspektrum fester Stoffe
 und seine Benutzung zur Verknüpfung der Bildungs-
 wärme mit der Quantentheorie;
 von F. Haber.

(Eingegangen am 13. Dezember 1911.)

In einer früheren Mitteilung wurde darauf hingewiesen, daß sich die Erscheinung der Elektronenemission bei solchen chemischen Umsetzungen gefunden hat, bei welchen das Produkt $h\nu$ von der Wärmetönung der Reaktion, bezogen auf das Molekül der entstehenden Verbindung, übereinstimmt. Das Produkt $h\nu$ setzt sich zusammen aus der PLANCKSchen strahlungstheoretischen Naturkonstante

$$h = 6,548 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec} \\ = 6,548 \cdot 10^{-16} \text{ g cal sec}^2$$

und dem Werte ν für die Frequenz des Elektrons, welches in den benutzten Stoffen durch den selektiven photoelektrischen Effekt von POINCARÉ und PRINGSHEIM²⁾ nachgewiesen und dessen Eigenwellenlänge von LINDEMANN³⁾ aus elektromechanischen Überlegungen zusammenhängend mit der Beobachtung zu

$$\lambda = 65,3 \cdot \sqrt{\frac{A}{dn}} \quad 1)$$

$$\lambda = 4,59 \cdot 10^{16} \sqrt{\frac{dn}{A}} \quad 1a)$$

abgeleitet worden ist. In dieser LINDEMANNschen Formel 1) stellt der Ausdruck unter der Wurzel den Quotienten aus Atom-

¹⁾ U ist die Anzahl der Moleküle im Mol verstanden, welche hier zu 6,175 · 10²³ angenommen ist, weil diese Zahl in genetischem Zusammenhange mit dem Zahlenwert von h steht. Vgl. PLANCK, Theorie d. Wärmestrahlung, S. 152. Leipzig 1906.

²⁾ Verh. I. D. Phys. Ges. 13. 474, 1911.

³⁾ S. 482.

gewicht: Dichte \times Wertigkeit, also das Äquivalentvolumen dar. Der Gegenstand ist experimentell noch weitgehend ungeklärt. Es ist zu folgen, um eine sichere Auskunft über die in diesen Fällen zu geben, in welchen nicht Elektronenstrahlen, sondern meßbarer Anfangsgeschwindigkeit, sondern Abgabe negativer Ionen bei Anlegung eines schwachen beschleunigenden Feldes beobachtet wurde. Deshalb sei hier nur auf die früher mitgeteilten¹⁾ Überlegungen verwiesen, welche dartun, daß diese Beobachtungen mit dem erwähnten quantentheoretischen Zusammenhange jedenfalls nicht in deutlichem Widerspruche stehen.

Der Versuch, die Bedingungen der Elektronenemission bei chemischen Reaktionen mit der Quantentheorie zu verknüpfen, kann, auch wenn wir seinen vollen Erfolg unterstellen, nicht als die Zurückführung neuer beobachteter Erscheinungen auf einen gesicherten allgemeinen Naturzusammenhang gelten. Zwar kann man sich schwer dem Eindrücke entziehen, daß die Größe h , welche PLANCK eingeführt hat, nicht nur in der Strahlungslehre zu einer richtigen Darstellung der experimentell bekannten spektralen Energieverteilung führt, sondern auch aus den numerischen Werten einer großen Reihe anderer Naturerscheinungen als eine universelle Zahl auftaucht, die, multipliziert mit der Frequenz eines schwingungsfähigen oder schwingenden Gebildes, den Arbeitsbetrag der an diesem Gebilde ablaufenden Veränderung richtig darstellt. Aber diese Eigenschaft der Größe h läßt sich bisher nicht in befriedigender Weise aus den Grundlagen der Mechanik und der Elektromagnetik herleiten. Darum ist das physikalische Wesen der Größe h undeutlich.

Als Herr PLANCK die Größe h einführt und dartut, daß mit ihrer Hilfe die vordem unerreichbare Übereinstimmung der Strahlungstheorie mit der Erfahrung erzielt wird, legt er Wert auf die Vorstellung, daß die Eigentümlichkeit begrenzter Teilbarkeit der von Oszillatoren ausgesandten elektromagnetischen Energie nicht von dem Wesen der Energie, sondern von der Beschaffenheit der aussendenden Gebilde herstamme. Diese Vorstellung hat etwas sehr Ansprechendes. Die chemischen Stoffe und ihre Eigenschaften sind, wie MACH²⁾ sehr hübsch ausgeführt hat, grund-

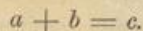
¹⁾ F. HABER, Phys. ZS. 12, 1035, 1911.

²⁾ Prinzipien der Wärmelehre. 2. Aufl. 1900. S. 354.

sätzlich durch un stetig veränderliche Parameter, die physikalischen Erscheinungen durch stetig veränderliche darstellbar. Eine begrenzte Teilbarkeit der von einem Resonator aufgenommenen oder ausgesandten Energie widerspricht dieser Grundeigentümlichkeit, wenn sie im Wesen der Energie begründet gedacht wird, reiht sich aber den bekannten Gesetzen der festen und multiplen Proportionen, der Tatsache diskreter Atomgewichtswerte und anderen chemischen Grundlagen an, wenn sie als Ausfluß einer chemischen Eigenschaft der Stoffe dargestellt werden können.

Da das Produkt $h\nu$ eine Energie darstellt, so liegt seine Verknüpfung mit der chemischen Energie besonders nahe. Da uns aber das physikalische Wesen der Größe h nicht deutlich ist, so läßt sich der Weg einer strengen Ableitung nicht beschreiten, sondern lediglich der Versuch unternommen, unter Heranziehung möglichst einfacher Hilfsvorstellungen einen prüfbaren Zusammenhang zu gewinnen. Wird dieser Zusammenhang dann durch die Beobachtungsdaten gestützt, so ist nicht nur für den speziellen Zusammenhang der Elektronenemission bei chemischen Umsetzungen mit der Quantentheorie eine neue Grundlage gegeben, sondern auch für das allgemeine Verständnis der Größe h ein Ausgangspunkt gewonnen.

Von diesen Überlegungen ausgehend habe ich mir die Frage vorgelegt, zu welchen Folgerungen man gelangt, wenn man h als den Arbeitsbetrag auffaßt, welcher erforderlich ist, um einem Atom oder Molekül ein Elektron von der Frequenz ν zu entreißen. Diese Auffassung erfließt zwanglos aus dem beobachteten Zusammenhange zwischen der Wärmetönung, bezogen auf das Molekül, und der beobachteten Elektronenemission. Ich füge nun die zweite Vorstellung hinzu, daß die auf den beiden Seiten des Gleichheitszeichens einer chemischen Reaktionsgleichung stehenden Stoffe durch die Zahl der einem jeden Stoffe eigentümlichen Elektronen und deren Frequenzen gekennzeichnet sind. Ich denke mir also, um einen einfachen Fall zu wählen, einen Stoff a , gekennzeichnet durch die Elektronen a', a'', \dots , einen Stoff b , gekennzeichnet durch die Elektronen b', b'', \dots , und einen Stoff c , entsprechend gekennzeichnet durch die Elektronen c', c'', \dots . Zwischen diesen Stoffen soll eine chemische Reaktionsgleichung bestehen, welche lautet:



Dies besagt, daß sich c aus denselben Atomen wie a und b zusammensetzt. Es folgt dann, daß ein identisches Gebilde erhalten wird, wenn man an dem Gemenge der Stoffe $a + b$ einerseits und an ihrer Verbindung c andererseits eine gleichartige Operation vornimmt, indem man nämlich einerseits dem Stoffe a die für ihn kennzeichnenden Elektronen a', a'', \dots und ebenso dem Stoffe b die Elektronen b', b'', \dots entreißt, andererseits genau so mit der Verbindung c verfährt. Zu dieser Entreißung von Elektronen bedarf es einer Reihe von Arbeitsgrößen, die nach der Ausgangsvorstellung die Beträge besitzen:

$$h\nu_{a'}, h\nu_{a''}, \dots, h\nu_{b'}, h\nu_{b''}, \dots, h\nu_{c'}, h\nu_{c''}, \dots$$

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ergibt sich dann ohne weiteres:

$$Q = h(\nu_{c'} + \nu_{c''} \dots - \nu_{a'} - \nu_{a''} \dots - \nu_{b'} - \nu_{b''} \dots) \quad 2)$$

oder allgemein:

$$\frac{Q}{h} = \Sigma \nu_{\text{entstehend}} - \Sigma \nu_{\text{verschwindend}} \quad 2a)$$

denn wir gelangen von demselben Anfangszustande eines Gemenges $a + b$ zu demselben Endzustande, einerseits indem wir die Stoffen a und b die für sie kennzeichnenden Elektronen a', a'', \dots und b', b'', \dots der Aufwand des angegebenen Arbeitsbetrages entreißen, andererseits indem wir, zunächst unter Gewinn der Arbeit Q , die Umsetzung zu c vollziehen und dann aus c die in Betracht kommenden Elektronen herausreißen.

Über die Anzahl $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$ der Elektronen der einzelnen Stoffe a, b, c , auf welche dieser Prozeß zu erstrecken ist, läßt sich eine Angabe zunächst nicht machen, doch besteht die Beziehung

$$\varepsilon_a + \varepsilon_b = \varepsilon_c \quad 3)$$

Sie wird durch die Elektroneutralität des Gesamtvorganges vorgeschrieben. Die Formeln 2) und 3) habe ich schon in einer früheren Mitteilung angegeben. Der Versuch, diesen Zusammenhang zu prüfen, wird gleichmäßig durch unsere Unkenntnis der einzelnen Werte ε und durch den Mangel an sicherer Bekanntschaft mit den Frequenzen der einzelnen Elektronen erschwert. Die Unkenntnis der ε -Werte läßt kaum eine andere Wahl, als für jeden Stoff zunächst ein einziges Elektron als kennzeichnend zu betrachten und zuzusehen, wie weit man damit gelangt. Damit ist dann zugleich gegeben, daß man sich zunächst auf die ein-

fachsten Reaktionsfälle beschränkt. Als solche habe ich die Bildung der festen Salze aus Metall und Halogen ins Auge gefaßt. Der Umstand, daß die Elektronenemission bei der Bildung solcher Salze beobachtet war, ließ mir diesen Ausgangspunkt auch wegen des Zusammenhanges mit eigenen experimentellen Erfahrungen zweckmäßig erscheinen. Ich habe dabei geglaubt, nicht nur den festen Zustand des Salzes, sondern auch den der beiden salzbildenden Ausgangsstoffe zugrunde legen zu sollen, um der Verwickelung aus dem Wege zu gehen, welche die Dazwischenkunft der Formartänderung auf die Verhältnisse üben kann.

Auch bei dieser eingeschränkten Aufgabe wäre ich indessen schwerlich zu einem befriedigenden Resultate gelangt, wenn mich nicht ein mündlicher Einwand von Herrn EINSTEIN gegen die Ausgangsvorstellung auf einen Weg zur Auswahl der in Betracht kommenden Frequenzen geleitet hätte. Herr EINSTEIN hob hervor, daß man zu seiner wohlbekannten Formel für die spezifische Wärme gelangt, wenn man die beiden PLANCK'schen Ausdrücke für die mittlere Energie eines Oszillators, der mit schwarzer Strahlung im Gleichgewichte steht, und für die Strahlungsdichte als Funktion der Temperatur und Frequenz¹⁾ kombiniert. Von diesen beiden Ausdrücken stellt der eine, dessen Ableitung aus der Mechanik und Elektrodynamik nicht angezweifelt werden kann, die mittlere Energie als Funktion der Frequenz und der Strahlungsdichte dar. Der andere Ausdruck enthält die Größe h . Seine empirische Richtigkeit ist durch die Strahlungsmessungen gesichert. Die so gewonnene EINSTEIN'sche Formel für die spezifische Wärme enthält die Größe h neben den Werten der Frequenz des betrachteten Stoffes. Diese Eigentümlichkeit bleibt auch bestehen, wenn man mit NERNST und LINDEMANN²⁾ statt einer Frequenz deren Quadrat zur Berechnung benutzt, die sich im Verhältnis 1:2 unterscheiden. Dabei sind in jedem Falle die Frequenzen, um welche es sich handelt, solche von Atomschwingungen im Ultrarot, und nicht solche von Elektronenschwingungen im sichtbaren oder

¹⁾ Man gewinnt unmittelbar die Energie eines Oszillators als Funktion von Frequenz und Temperatur. Dieser Oszillator hat aber die einschränkende Bedingung, daß seine Frequenz nicht von der Temperatur abhängt. Die Energiegleichung eines Oszillators mit thermisch veränderlicher Frequenz wäre von bedeutendem Interesse. Man vgl. J. KOENIGSBERGER und K. KICHLING, Ann. d. Phys. (4) 28, 918, 1909.

²⁾ ZS. f. Elektrochem. 17, 817, 1911.

ultravioletten Gebiet. Es muß also die Größe h eine Bedeutung haben, die über die Beziehung von Elektronenfrequenz und Trennungsarbeit des Elektrons vom Atom hinausgeht. Ich weiß nicht, ob man diesen Einwände bei der Unklarheit, die zurzeit hinsichtlich des Wesens der Größe h besteht, etwas Ernsthaftes entgegengesetzen kann. Mir gab der Einwand Anlaß zu dem Schlusse, daß die vorgetragene Ausgangsvorstellung zu ihrer Stütze den empirischen Nachweis eines Zusammenhanges ultraroter und ultravioletter Frequenzen nötig hat. Der einfachste Zusammenhang, den man zwischen den ultraroten und ultravioletten Frequenzen eines Stoffes annehmen kann, besteht darin, daß für beide in der wohlbekannten Formel für die ungedämpfte Eigenfrequenz

$$v^2 = \frac{\text{const}}{m \vartheta} \quad 4)$$

die Größe der Verschieblichkeit ϑ für Elektronen und positive schwingende Gebilde dieselbe ist. Diese Vorstellung liefert

$$v^2 m = v'^2 m', \text{ oder } m'^{1/2} \lambda = \lambda, m^{1/2}. \quad 5)$$

Die gestrichenen Werte gelten für Ultrarot, die ungestrichenen für Ultraviolett. Es bezeichnet v die Frequenz, λ die entsprechende Wellenlänge, m und m' die Massen der schwingenden Gebilde. Das hier auftretende Massenverhältnis m'/m ergibt sich im Hinblick auf den DRÜDESCHEN Nachweis¹⁾, daß im Ultraviolett Elektronen schwingen, wenn wir unter M das Molekulargewicht des im Ultrarot schwingenden Gebildes, unter H die Masse eines Wasserstoffatoms verstehen zu:

$$\frac{m'}{m} = M \frac{H}{e} \frac{e}{m} = M \frac{1,77 \cdot 10^7}{9658} = M \cdot 1833. \quad 6)$$

Mit Hilfe davon nimmt 5) die Gestalt an:

$$\lambda_{\text{violett}} \cdot 42,81 \sqrt{M} = \lambda_{\text{rot}}. \quad 7)$$

Diese Beziehung findet sich nun in der Tat bei den regulär kristallisierenden Salzen, den Metallen und Halogenen erfüllt. Zur Prüfung benutzen wir zunächst die Werte für die Eigenwellenlängen, welche MARTENS²⁾ für Chlornatrium, Sylvin und Flußspat aus den Dispersionsmessungen hergeleitet hat.

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 14, 677, 1904.

²⁾ Ebenda (4) 6, 603, 1901.

Für Steinsalz wählt MARTENS als Ausgangspunkt die ultrarote Frequenzwellenlänge gemäß den Reststrahlbeobachtungen von RUBENS und SKINASS:

$$\lambda_{\text{rot}} = 51,2 \mu.$$

Daraus folgt nach 7) mit $M = 58,46$:

$$\lambda_{\text{violett}} = 156,4 \mu\mu,$$

während MARTENS dafür $156,3 \mu\mu$ aus der Dispersion herleitet.

Beim Sylvin ist die entsprechende durch die Reststrahlbeobachtungen gegebene Wellenlänge:

$$\lambda_{\text{rot}} = 61,1 \mu.$$

Daraus folgt nach 7) mit $M = 74,56$:

$$\lambda_{\text{violett}} = 155,3 \mu\mu,$$

während MARTENS dafür $160,7 \mu\mu$ aus der Dispersion herleitet.

Außer diesen beiden Eigenfrequenzen berechnet MARTENS bei den besprochenen Salzen noch je eine weitere, kurzwelligere ultraviolette Eigenschwingung, deren Wellenlänge sich aus Formel 7) ergibt, wenn wir in dieselbe statt des einfachen Molekulargewichtes das zweifache einsetzen. Auf diese Weise erhalten wir für die zweite violette Eigenschwingung von MARTENS

bei Steinsalz $79,6 \mu\mu$; MARTENS berechnet $110,7 \mu\mu$,

„ Sylvin $116,9 \mu\mu$; „ „ $115,2 \mu\mu$.

Beim Steinsalz ist außer den besprochenen Eigenfrequenzen, welche durch die Formel 7) mit der eben erwähnten Erweiterung derselben einander in einfacher Weise zugeordnet erscheinen, eine weitere Eigenfrequenz nicht sicher bekannt. Aus der Dielektrizitätskonstante leitet MARTENS noch die wahrscheinliche Existenz eines vierten Streifens im äußersten Ultrarot bei 87μ ab. Beim Sylvin ist metallische Reflexion bei $0,195 \mu$, $3,2 \mu$ und 2μ beobachtet worden, aber diese Streifen üben auf die Dispersion nach MARTENS keinen Einfluß. Im äußersten Ultrarot ist noch ein Streifen bei etwa 100μ von MARTENS wahrscheinlich gemacht worden. Die durch die erläuterte Wurzelbeziehung verknüpften Eigenwellenlängen sind jedenfalls auch beim Sylvin die hauptsächlichsten Schwingungen. Die ultrarote Frequenz hat, wie MADELUNG¹⁾ gezeigt hat, die Eigenschaft, durch einfache rationale Überlegung aus derjenigen des Stein-

¹⁾ Phys. ZS. 11, 898, 1910.

salzes sich numerisch richtig abzuleiten. Die beobachteten Werte der spezifischen Wärme führen ferner nach NERNST und LINDEMANN auf annähernd denselben Wert der ultraroten Schwingung bei beiden Salzen.

Dieselbe Beziehung läßt sich beim Flußspat nachweisen, der mit dem Sylvin und Steinsalz die Eigenschaft teilt, regulär zu kristallisieren. Diese Eigenschaft scheint für das Bestehen der Beziehung 7) in ihrer einfachen Form wichtig zu sein¹⁾.

Für den Flußspat berechnet MARTENS aus der Dispersion eine einzige ultraviolette Eigenwellenlänge bei 95μ . Benutzen wir Formel 7), um mit Hilfe des Wertes $M = 78,09$ die ultrarote Frequenz zu berechnen, so finden wir, daß die Eigenschwingung bei $35,9 \mu$ liegen soll. MADELUNG leitet aus der Kompressibilität den Wert $33,3 \mu$ ab. Beim Vergleich mit dem Ergebnis der Reststrahluntersuchung und der Dispersionsberechnung erkennen wir, daß der durch unsere Formel 7) gelieferte Wert als ein Schwingungsschwerpunkt zu betrachten ist. Die Reststrahlmethode liefert die beiden Werte $24,0 \mu$ und $31,6 \mu$, und die Berechnung der Dispersion fügt den Wert $40,53 \mu$ hinzu. Auch bei den früher behandelten Salzen stellt die ultrarote Frequenz einen Schwerpunktswert dar, um welchen nach dem Ergebnis der Untersuchungen von RUBENS und seinen Mitarbeitern die beobachteten Absorptionsmaxima nach beiden Seiten hin gelagert sind.

Bei der Betrachtung der Verhältnisse, die bei den Metallen und Halogenen bestehen, entbehren wir die aus genauen Dispersionsmessungen erfließende Kenntnis. Wir sind hier darauf angewiesen, für die ultravioletten Frequenzen die durch die Messungen von POHL und PRINGSHEIM gewonnenen Werte zu benutzen, während uns für die ultraroten Frequenzen die Beobachtungen von NERNST und seinen Mitarbeitern über die spezifischen Wärmen und diejenigen von RICHARDS²⁾ und seinen Schülern über die Kompressibilität zu Gebote stehen. Auch verfügen wir dank Herrn LINDEMANN und Herrn EINSTEIN³⁾ über Formeln, mittels deren wir sowohl die Lage des Maximums für den selektiven photo-

¹⁾ Herr LINDEMANN hat mich freundlichst mündlich darauf aufmerksam gemacht, daß sich auch die von NERNST und ihm benutzte Formel für die spezifische Wärme regulär kristallisierenden Stoffen am glattesten anschließt.

²⁾ ZS. f. phys. Chem. 61, 171, 1908.

³⁾ Ann. d. Phys. (4) 35, 679, 1911.

elektrischen Effekt aus Atomvolumen und Wertigkeit, als andererseits den numerischen Wert der ultraroten Frequenz aus Atomgewicht, Atomvolumen und Schmelzpunkt bzw. Kompressibilität ableiten können. Von diesen Ausdrücken ist der eine als Formel 1) bzw. 1a) bereits mitgeteilt worden. Die beiden anderen lauten in der Form, in welcher sie aus einer EINSTEIN'schen Dimensional-betrachtung hervorgehen:

$$v_{\text{rot}} = C \cdot 8,535 \cdot 10^7 \cdot M^{-1/3} d^{-1/6} K^{-1/2} \quad 8)$$

und

$$v_{\text{rot}} = C' \cdot 0,77 \cdot 10^{12} T_s^{1/2} M^{-1/2} V^{-1/3} \quad 9)$$

In diesen Formeln bezeichnet C bzw. C' je eine Konstante von der Größenordnung 1, M das Molekulargewicht, das von den Fachgenossen übereinstimmend gleich dem Atomgewicht genommen wird, d die Dichte, K die Kompressibilität, T_s den Schmelzpunkt und V den Quotienten aus Molekulargewicht bzw. Atomgewicht und Dichte. Für die Konstante der Formel 8) will ich 0,5257¹⁾ setzen und für C' in der Formel 9) statt des Wertes von NERNST und LINDEMANN gleich 3,636 den um 11 Proz. höheren Wert 4,06 benutzen. Mit dem eigenen Werte von NERNST und LINDEMANN würden die berechneten Zahlen 11 Proz. kleiner ausfallen. Zur Stütze der Erhöhung kann ich von experimentellen Tatsachen geltend machen, daß der aus den spezifischen Wärmen abgeleitete Wert für Jod mit der etwas höheren Konstante besser im Einklang ist. Der Anlaß zu der Erhöhung liegt aber in Verhältnissen, die erst weiterhin klar werden²⁾. Die unbedeutende Änderung soll sich nur auf einwertige Stoffe beziehen.

In der folgenden Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der ultraroten Frequenzen, die sich einerseits aus den Wellenlängen des selektiven photoelektrischen Effektes mittels der Formel 1) bzw. 1a) ableiten, wenn ich dieselbe mit der durch Formel 5), 6), 7) ausgedrückten Wurzelbeziehung verbinde. Daneben sind angegeben

¹⁾ Aus der Formel 1a) 6) und 14) folgt

$$C \cdot 8,535 \cdot 10^7 = \frac{4,5942 \cdot 10^{13}}{1833^{1/2} \sqrt{4,82 \cdot 10^{12}}}$$

²⁾ Aus der Formel 1a), 6) und 17) folgt

$$C' \cdot 0,77 \cdot 10^{12} = \frac{4,5942 \cdot 10^{13}}{1833^{1/2} \sqrt{1165}}$$

die aus den von RICHARDS und seinen Schülern gemessenen Kompressibilitäten mit Hilfe von 8) und die aus den Schmelzpunkten mit Hilfe von 9) hergenommenen Werte der ultraroten Frequenz. NERNST und LINDEMANN benutzen für die Darstellung der spezifischen Wärme immer zwei Frequenzen, welche sich wie 1 : 2 verhalten. Die aus 9) berechnete Frequenz ist die größere der beiden. Beim Lithium habe ich mit RICHARDS und STULL das Atomvolumen zu 13,1 angenommen, während LINDEMANN 11,9 bevorzugt hat. Auch 13,1 erscheint noch zu klein.

	1	2	3	4
	$\nu_{\text{violett}} 10^{-16}$ nach Formel 1 a)	$\nu_{\text{rot}} 10^{-12}$ nach Formel 7) aus Spalte 1	$\nu_{\text{rot}} 10^{-12}$ nach Formel 9)	$\nu_{\text{rot}} 10^{-12}$ nach Formel 8)
Li	1,27	11,26	10,78	9,60
Na	0,947	4,62	4,38	4,40
K	0,685	2,55	2,57	2,63
Rb	0,612	1,55	1,56	1,64
Cs	0,546	1,108	1,135	1,10
Jod	0,906	1,87	1,85	2,07

Die Übereinstimmung, welche hier hervortritt, läßt erkennen, daß die Wurzelbeziehung 5), 6), 7) eine allgemeine Bedeutung besitzt. Um ihrem Verständnis näher zu kommen, wenden wir auf den selektiven photoelektrischen Effekt die von EINSTEIN eingeführte Dimensional Betrachtungsweise an. Wir beschränken uns dabei auch weiterhin auf einwertige Stoffe. Eine wohl sicherlich plausible Vorstellung ist dann, daß die Frequenz des Elektrons nur abhängt von seiner Ladung e (elektrostatisch, Dimension $m^{1/2} l^{1/2} t^{-1}$), seiner Masse \bar{m} (Dimension m) und seinem Abstände vom Atommittelpunkt D (Dimension l). Die Dimensionalbeziehung liefert dann sofort den Ausdruck:

$$\nu_{\text{violett}} = \text{const} \sqrt{\frac{e^2}{\bar{m} \cdot D^3}} \quad 10)$$

Dieser Ausdruck geht sogleich in die Formel von LINDEMANN über, wenn wir den Abstand des Elektrons vom Atommittelpunkte D mit dem Abstände zweier Atommittelpunkte r identifizieren oder diese beiden Längen in eine universelle Zahlenbeziehung bringen. Setzen wir $D = 0,5 r$ und dann, wie üblich,

$r^3 \cdot N = V$, wo V das Molekularvolumen und N die Anzahl der Moleküle im Mol ist (Atomgewicht = Molekulargewicht genommen), so ergibt sich aus 10) alsbald Formel 11):

$$\nu_{\text{violett}} = \text{const} \frac{eN^{1/2}}{\bar{m}^{1/2}(0,5)^{1/2}} \sqrt{\frac{1}{V}}. \quad 11)$$

Setzt man dem PLANCKSchen System der numerischen Werte entsprechend

$$e = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatisch}$$

$$N = 6,175 \cdot 10^{23}$$

$$\bar{m} = \frac{0,9658 \cdot 10^4}{1,77 \cdot 10^7 \cdot 6,175 \cdot 10^{23}} = 0,8837 \cdot 10^{-27},$$

so folgt

$$\nu_{\text{violett}} = \text{const} \cdot 35,07 \cdot 10^{15} \sqrt{\frac{1}{V}}, \quad 11a)$$

während die LINDEMANNsche Formel vor der Wurzel den Faktor $4,594 \cdot 10^{15}$ aufweist.

Das Wesentliche, was wir aus dieser Betrachtung gewinnen, ist, abgesehen von der Einsicht, daß LINDEMANNs Formel nicht von den speziellen Annahmen über die Bewegungsweise des Elektrons abhängt, die Erkenntnis von der Bedeutung, welche das Verhältnis zweier Abstandsgrößen (Atomdistanz: Elektronenabstand) besitzt, auf deren Vergleich man früher nicht Gewicht gelegt hat.

Wir können dies prüfen, indem wir eine Anwendung auf den Diamagnetismus machen, dessen innige, unlängst von PIERRE WEISS betonte Beziehung zum Zeemanphänomen wir benutzen. Wir denken eine einfache harmonische Elektronenschwingung im festen Stoff mit der Amplitude r in zwei entgegengesetzt zirkulare von halber Amplitude zerlegt, von denen die eine in bekannter Art durch das Magnetfeld (H) verzögert, die andere beschleunigt wird. Das diamagnetische Moment des Einzelektrons ergibt sich dann sofort aus der von der einzelnen Zirkularschwingung umfaßten Kreisfläche $0,25 \pi r^2$, der elektromagnetisch gemessenen Ladung e des Einzelektrons $1,563 \cdot 10^{-20}$ und der doppelt genommenen Frequenzänderung, also

$$H \frac{e^2 r^2}{8 \bar{m}}.$$

Die Frequenz selbst fällt heraus. Beachten wir, daß von den drei Schwingungsrichtungen im Raum nur zwei der magnetischen Beeinflussung unterliegen, so folgt durch Multiplikation mit $0,67 N$

die Summe der diamagnetischen Momente im Mol des einwertigen Stoffes und durch Teilung mit dem Atomvolumen ihre Summe im Kubikzentimeter. Bezogen auf die Feldstärke 1 entsteht dann die diamagnetische Suszeptibilität, bezogen auf das Kubikzentimeter

$$K = \frac{2}{3} N \frac{e^2 r^2}{8\pi m V}.$$

Durch die Einführung von $r^2 = \frac{V^{2/3}}{N^{2/3}}$ entsteht

$$K = 1,54 \cdot 10^{-6} V^{-1/3}.$$

Fast alle gemessenen Elemente verlangen Berücksichtigung der Mehrwertigkeit. Doch läßt sich die Annäherung von Beobachtung und Rechnung nicht verkennen.

Wenn der Abstand des Elektrons vom Atom zum Abstand der Atome von einander ein universelles und von der Zahl 1 nicht nach der Ordnung verschiedenes Verhältnis hat, so ist ohne weiteres deutlich, daß das betrachtete Elektron nicht nur auf ein Nachbaratom, sondern auf alle Nachbaratome eine elektrische Anziehung ausübt. Damit aber erwächst alsbald die Vorstellung, daß der feste Stoff aus einwertigen Atomen ein Rauggitter von Elektronen vorstellt, in welches die positiv geladenen selbständigen Massenteile, die Atome, eingelagert sind. In die Zustandsgleichung des einwertigen Stoffes ist dann die gegenseitige Anziehung der gleichgeladenen und die Abstoßung der entgegengesetzt geladenen Gebilde, also eine elektrostatische Kraft einzuführen¹⁾. Wir wollen nun annehmen, daß für diese elektrostatischen Kräfte das COULOMBSche Gesetz gilt, indem wir den Abstand der Atommittelpunkte r für die Länge setzen, durch welche die gleichartigen Ladungen getrennt sind. Im übrigen wollen wir nur noch Funktionen der eben eingeführten Stoffcharakteristik r zulassen. Die Richtigkeit dieser Überlegung läßt sich auf dem Wege der Dimensional Betrachtung prüfen, bei welcher wir unmittelbar an die EINSTEINschen Ausführungen anknüpfen können. Wir stellen uns vor, daß die elektrostatischen Kräfte,

¹⁾ Herr GRÜNEISEN (Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 840, 1911) hat die in diesem Zusammenhange sehr wichtige Bemerkung gemacht, daß sich bei Zugrundelegung der VAN DER WAALSschen Kohäsionskraft bei gleichem Atomabstand die anziehende Kraft zwischen zwei Atomen nur sehr wenig von Element zu Element unterscheidet.

welche den Zustand des Stoffes bestimmen, seiner Volumänderung widerstreben. So können wir die Kompressibilität, die ein Maß der Kräfte ist, durch die wir Volumenänderung erzwingen, in eine Dimensionalbeziehung zu den elektrostatischen Kräften bringen. Dadurch erhalten wir mit einer dimensionslosen Konstante von der Größenordnung 1

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{r^2}{K} \text{ const.} \quad (12)$$

Wenn wir für r^3 seinen Wert V/N einführen, so kommt:

$$e^2 N^{4/3} = \frac{V^{4/3}}{K} \text{ const.} \quad (13)$$

Die linke Seite hat den Wert $4,69^2 \cdot 10^{-20} \cdot 0,6175^{4/3} \cdot 10^{32}$, also

$$\frac{11,56 \cdot 10^{12}}{\text{const}} = \frac{V^{4/3}}{K} \quad (14)$$

Auf der anderen Seite können wir mit EINSTEIN die thermische Energie beim Schmelzpunkt als einem übereinstimmenden Punkt einführen, indem wir setzen:

$$\tau = \frac{R T_s}{N} \text{ Dimension } ml^2t^{-2}. \quad (15)$$

Diese Größe ist dimensionsgleich dem Produkt aus dem elektrostatischen Potential des Einzelelektrons und seiner Ladung in unserem Raumgitter. Setzen wir dementsprechend

$$\frac{e^2}{r} = \frac{R T_s}{N} \text{ const,} \quad (16)$$

so drückt uns diese Formel aus, daß der Stoff schmilzt, wenn die Elektronen, welche seinen festen Zustand bestimmen, oder, was dasselbe bedeutet, die durch das Elektronengitter gehaltenen positiven Massenteilchen aus ihren Lagen um Abstände sich fortbewegen können, welche gegen den Atomabstand erheblich sind. Dies aber ist nichts anderes, als die wohlbekanntere Beschreibung dessen, was beim Schmelzen geschieht. Durch Einführung des Atomvolumens an Stelle von r und der numerischen Werte für die beteiligten Größen e , R , N ergibt sich die unmittelbar prüfbare Beziehung:

$$10^4 \frac{13,91}{\text{const}} = V^{1/3} \cdot T_s \quad (17)$$

Zur Prüfung des Zusammenhanges 14) diene folgende Zusammenstellung der Werte für Atomvolumen V und Kompressibilität K einwertiger Stoffe nach RICHARDS und STULL. Die Messungen von RICHARDS, der die große Wichtigkeit der Kompressibilität für die chemischen Grundtatsachen erkannt und zum Ausgange umfangreicher Bestimmungen dieser Größe genommen hat, sind nach GRÜNEISEN mit einer Korrektur zu versehen, die indessen bei diesen Stoffen, bei welchen die Kompressibilität sehr hoch ist, nicht ins Gewicht fällt. Silber ist nicht berücksichtigt. Es verhält sich gegenüber den Prüfungen, die wir hier anstellen, immer wie ein mehrwertiges Element.

Atomvolumen V und Kompressibilität K einwertiger Stoffe.

	V	$V^{4/3}$	$K \cdot 10^{12}$	$10^{-12} \frac{V^{4/3}}{K}$
Li	13,1	30,88	8,8	3,51
Na	23,5	67,3	15,4	4,37
K	45,0	160,1	31,5	5,08
Rb	56,3	215,8	40	5,39
Cs	70,6	291,8	61	4,78
Ag	25,7	75,84	13	5,84

Die Dimensionalkonstante ist 2,4, also von der Größenordnung 1.

Schmelzpunkt in absoluter Zählung T_S und Atomvolumen V einwertiger Stoffe.

	V	T_S	$T_S V^{1/3}$
Li	13,1	459	1082
Na	23,5	371	1063
K	45,0	335	1192
Rb	56,3	311	1192
Cs	70,6	299	1236
Jod	25,7	386	1139

Die Übereinstimmung ist hier nicht schlechter, aber die Dimensionalkonstante weicht von 1 erheblich ab (120) und verrät damit, daß in der Beziehung eine Größe fehlt, welche für das Zusammentreffen von Bedeutung ist. In der Tat läßt sich nicht verkennen, daß die Dichte eine Temperaturfunktion ist, und

zwar eine verwickelte, in welcher die Abnahme der Freiheitsgrade mit fallender Temperatur zum Ausdruck zu kommen hat. Das bedeutet aber, daß r selbst eine Funktion von T sein muß. Es sei noch bemerkt, daß die Dimensionalkonstanten von 14) und 17), welche in den beiden kleinen, eben mitgeteilten Tabellen mit Hilfe der Erfahrung bestimmt sind, bei Einführung erstens unserer konstantenfreien Wurzelbeziehung und zweitens der Formeln 14) und 17) in 1a), wobei sich die Gleichungen 8) und 9) ergeben, die in diesen auftretenden Konstanten zu den Werten bestimmen, welche ich bei der Berechnung der ersten Tabelle (S. 1126) angenommen habe.

Nachdem wir durch die voranstehenden Betrachtungen neue Vorstellungen über die festen Stoffe gewonnen haben, kehren wir zu der Aufgabe zurück, die Beziehung der Wärmetönung beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen zu der PLANCKSchen Naturkonstante h zu prüfen. Durch die veränderte Anschauung von der Beschaffenheit der festen Stoffe gewinnt diese Aufgabe eine neue Gestalt. Es handelt sich nicht mehr darum, ein oder mehrere Elektronen dem einzelnen selbständigen Massenteilchen zu entziehen und diese Operationen sowohl an den Ausgangsstoffen der Reaktion, als an ihren Endprodukten vorzunehmen, um daraus entsprechend den Ausführungen am Eingang dieser Mitteilung die Wärmetönung der Reaktion zu gewinnen. Es kommt jetzt darauf an, die Festigkeit des elektrischen Gitters durch die Arbeit zu messen, welche als Herausreißen eines Elektrons fordert. Nach dem System der ganzen Vorstellung sollte diese Arbeit bei jedem einzelnen Stoffe durch die elektrostatische Kraft gegeben sein. Ist diese Arbeit andererseits $h\nu$, so entsteht die Beziehung:

$$\frac{e^2}{r} = h\nu \quad 18)$$

$$\frac{e^2}{h} N^{1/2} = V^{1/2} \nu_{\text{violett}} = 2,86 \cdot 10^{15}. \quad 19)$$

Die Übereinstimmung dieses Ausdruckes mit der Erfahrung ist, wie schon LINDEMANN in seiner oft angezogenen Arbeit bemerkt, vortrefflich, soweit es sich um die Größenordnung handelt, und man könnte sich auch hinsichtlich der Größe selbst vielleicht damit begnügen, wenn nicht ein innerer Widerspruch in ihr enthalten wäre. Es ist nämlich nach Gleichung 18), wenn e und h

universelle Größen sind, notwendig, daß ν proportional $1/r$ ist, während nach Gleichung 10) ν vielmehr $1/r^{3/2}$ entspricht. Es scheint mir, daß diese Unstimmigkeit sich von dem Umstande herschreibt, daß wir die Temperaturfunktion von r nicht berücksichtigen.

Unter diesen Umständen kann man entweder mit elektromechanischen Grundlagen rechnen, worauf Herr LINDEMANN bereits auf der dritten Seite seiner mehrfach angezogenen Arbeit hingedeutet hat, indem er dort auf die Beziehung der Spannungsreihe zu elektromechanischen Überlegungen verwies, und womit er nach einer freundlichen mündlichen Mitteilung, die er mir nach meinem Vortrage über den hier behandelten Gegenstand machte, schon vor einiger Zeit zu einer Übereinstimmung in der Größenordnung zwischen berechneter und bekannter Wärmetönung gelangt ist. Man kann aber auch den anderen Weg gehen und im Vertrauen auf die Universalität der Größe h zusehen, ob man nicht mit ihr auf dem von mir beschriebenen Wege zu brauchbaren Werten der Wärmetönung gelangt. Ich habe mit der Drucklegung dieser Rechnungen, die ich der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 27. November kurz vorgetragen habe, eigentlich noch warten wollen, um die Frage nach der Beschaffenheit des elektrischen Raumgitters bei mehrwertigen Stoffen erst eingehender zu studieren. Wenn man in den Formeln 14) und 17) die chemische Äquivalenz einführt, so findet man vielfach sehr gute Übereinstimmung auch bei höherwertigen Elementen. Aber andere fallen heraus. Indessen mögen, ohne die Klärung dieser Fragen: ν arten, die folgenden Rechnungen mitgeteilt sein, da Herr LINDEMANN mir soeben mitteilt, daß er, veranlaßt durch bevorstehende fremde Veröffentlichung, seine Untersuchung in Druck gegeben hat.

Für die folgenden Rechnungen gehe ich von folgender Grundlage¹⁾ aus. Ich denke mir, daß es möglich wäre, in das elektrische Raumgitter des festen einwertigen Stoffes abwechselnd selbstständige Massenteilchen mit positiver Ladung einerseits von Halogen und andererseits von Alkalimetall einzuhängen, ohne daß chemische Einwirkung stattfindet. Ich denke mir also, um es

¹⁾ Die Überlegung soll nicht Annahmen über die elektrostatischen Kräfte in dem Mischgitter einführen, sondern nur den Umstand anschaulich machen, daß $h\nu$ für das Gemenge gleich dem arithmetischen Mittel der entsprechenden Größen für die beiden Komponenten ist.

andere zu sagen, daß ich ein atomistisches Gemenge aus diesen Stoffen herzustellen vermöchte. Das elektrische Raumgitter wird dann eine Beschaffenheit haben, welche dem Mittel aus der Beschaffenheit des Gitters beim festen Halogen und derjenigen beim festen Metall entspricht. Diese mittlere Beschaffenheit kennzeichne ich durch die halbe Summe der ultravioletten Frequenzen, welche den festen Einzelstoffen zugehören. Sodann denke ich mir die Reaktion vollzogen, dadurch das Gitter geändert und durch die Frequenz des Alkalihalogenids gekennzeichnet. Ich prüfe dann, ob die Arbeit $h\nu$ für die Entziehung eines Elektrons aus dem Alkalihalogenidgitter um die Wärmetönung der Alkalihalogenidbildung, bezogen auf das Einzelmolekül des Halogenids, größer ist, als die Arbeit $h(0,5\nu_{\text{Halogen}} + 0,5\nu_{\text{Metall}})$.

Die Zahl der verfügbaren Beispiele ist sehr beschränkt.

Wir betrachten zunächst die Bildung des festen Jodkaliums aus den festen Elementen, welche mit einer Wärmetönung von 80100 g cal nach der darüber vorliegenden Angabe verläuft. Wir verfahren so, daß wir diese Wärmetönung als richtig nehmen, den zu bestätigenden Zusammenhang voraussetzen und prüfen, ob wir damit, ausgehend von dem selektiven photoelektrischen Effekt, der beim Kalium durch die Beobachtung von POHL und PRINGSHEIM festliegt, und von dem Werte der ultraroten Jodfrequenz gleich $2,0 \cdot 10^{15}$, den NERNST aus seinen Messungen der spezifischen Wärme hergeleitet hat, zu dem Werte der ultraroten Frequenz des Jodkaliums gelangen, die RUBENS und HOLLNAGEL beobachtet haben. Für die ultraviolette Jodfrequenz gewinnen wir den Wert aus der ultraroten mittels der Wurzelbeziehung.

$$\nu_J = 0,9646 \cdot 10^{15}$$

$$\nu_K = 0,685 \cdot 10^{15}$$

$$A = \frac{1}{2}(\nu_J + \nu_K) = 0,8248 \cdot 10^{15}$$

$$NhA = 96550 \cdot 0,8248 = 79630 \text{ g cal}$$

$$J_{\text{fest}} + K_{\text{fest}} = 80100 \text{ „}$$

$$Nh\nu_{JK} = 159730 \text{ g cal}$$

$$\nu = 1,654 \cdot 10^{15}$$

Daraus JK mit der Wurzelbeziehung

$$\lambda_{JK \text{ rot}} = 100 \mu, \text{ gefunden wurde } 97,7 \mu.$$

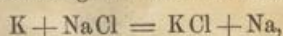
Bei der Bildung von Chlornatrium aus den Elementen ist die Bildungswärme, bezogen auf festes Natrium und gasförmiges

Chlor, 97800 g cal, der Wert der Chlorverdampfungswärme beträgt nach den Messungen 2200 g cal, und der der Schmelzwärme kann nach der Analogie des Broms wohl rund auf 1000 g cal geschätzt werden. Dementsprechend setzen wir für die Bildungswärme des Steinsalzes aus den festen Elementen 94600 g cal. Die ultraviolette Steinsalzfrequenz entnehmen wir aus der Dispersion, indem wir den Streifen von $156,4 \mu\mu$ benutzen. Damit erhalten wir $1,918 \cdot 10^{15}$. Das Wärmeäquivalent dieses Wertes $Nh\nu$ ist 185200 g cal. Vermindert um die Bildungswärme des Chlornatriums aus den festen Elementen ergibt dies für die halbe Frequenzsumme von Chlor und Natrium $0,9382 \cdot 10^{15}$. Wir verdoppeln diesen Wert, subtrahieren davon die ultraviolette Natriumfrequenz, wie sie aus den Beobachtungen von POHL und PRINGSHEIM hervorgeht, mit $0,947 \cdot 10^{15}$ und erhalten $0,9294 \cdot 10^{15}$ für die ultraviolette Eigenfrequenz des festen Chlors. Jetzt benutzen wir Formel 1a) um daraus die (fiktive) Dichte des festen Chlors für Zimmertemperatur zu finden. Wir erhalten den Wert 1,45. Die Dichte des flüssigen Chlors bei -80° ist zu 1,66 bekannt. Erwägt man, daß sich das Chlor beim Abkühlen auf den Schmelzpunkt (171° abs.) und Erstarren jedenfalls weiter zusammenzieht, andererseits aber von dem tiefen Erstarzungspunkt bis hinauf zur Zimmertemperatur wieder ausdehnen müßte, wenn es fest bliebe, so wird man zu dem Urteil gelangen, daß der nur die Dichte des festen Chlors berechnete Wert nicht wesentlich anders ist, als man erwartet. Zur Prüfung kann aber nur das letzte Beispiel dienen.

Wir bilden für die ultravioletten Frequenzen die Beziehung

$$\begin{aligned} Nh[\nu_{KCl} - \nu_K + \nu_{Cl} \cdot 0,5] &= Q_{KCl} \\ Nh[\nu_{NaCl} - \nu_{Na} + \nu_{Cl} \cdot 0,5] &= Q_{NaCl} \end{aligned}$$

Wir subtrahieren den unteren Ausdruck vom oberen und erhalten damit die Beziehung für die Wärmetönung des Umsatzes



nämlich

$$\nu_{KCl} - \nu_{NaCl} - \frac{1}{2}\nu_K + \frac{1}{2}\nu_{Na} = \frac{7850}{96550}$$

Setzt man ein

$$\nu_K = 0,685 \cdot 10^{15}, \nu_{NaCl} = 1,918 \cdot 10^{15}, \nu_{Na} = 0,947 \cdot 10^{15},$$

so erhält man die ultraviolette Sylvinfrequenz $1,8683 \cdot 10^{15}$, welcher der MARTENSSCHE Streifen von $160,7 \mu\mu$ scharf entspricht.

In entsprechender Weise kann man aus der zuvor berechneten ultravioletten Frequenz für festes Chlor $0,9294 \cdot 10^{15}$, für deren Ableitung Dispersion und Bildungswärme des Steinsalzes und die beobachtete Natriumfrequenz dienen, und aus der von der spezifischen Wärme hergenommenen Frequenz für festes Jod die Differenz zwischen den ultravioletten Frequenzen des Sylvins und des Jodkaliums finden, indem man den gegebenen Wert für die Differenz der Bildungswärmen von festem Chlorkalium und Jodkalium ($22\,300\text{ g cal}$) einführt. Nimmt man nun den im voranstehenden Beispiele abgeleiteten Wert für die ultraviolette Sylvinfrequenz als richtig und wendet man auf die damit erzielende ultraviolette Jodkaliumfrequenz $1,655 \cdot 10^{15}$ das Wurzelgesetz an, so erhält man für die ultrarote Jodkaliumfrequenz wieder eine Wellenlänge von $100\ \mu$, während RUBENS und HOLLNAGEL, wie erwähnt, $97,7\ \mu$ gefunden haben.

Es scheint mir, daß diese Zahlen, obwohl die experimentellen Unterlagen vielfach nicht die volle für die Rechnung nötige Genauigkeit haben dürften, dennoch mehr als eine zufällige Übereinstimmung bekunden, so daß im Sinne der Ausgangsüberlegung die Beziehung der PLANCKSchen Naturkonstante zur Wärmetönung der Reaktion und der bei der Elektronenemission beobachtete Zusammenhang eine Stütze gewinnen.

Es scheint dann noch ein weiterer Schritt möglich, indem wir wieder auf den Magnetismus zurückgehen und die Magnetisierung bei der Sättigung, bezogen auf das Grammkül, berechnen. Wir addieren dazu, um möglichst einfach vorzugehen, die Momente der beiden Zirkularschwingungen, in welche wir die harmonische Elektronenschwingung gespalten gedacht haben, und erhalten für die Summe, multipliziert mit der Anzahl der schwingenden Elektronen im Atomgewicht des einwertigen Stoffes

$$0,5 r^2 \pi v e N.$$

Wir setzen jetzt für die Frequenz, bezüglich deren die älteren RICHARZschen Überlegungen¹⁾ eine damals unvermeidliche Lücke ließen, den Wert für das selektiv photoelektrische Elektron nach Formel 11) ein und erhalten

$$9620 V^{1/2}.$$

¹⁾ Wied. Ann. 52, 385, 1894.

Die von WEISS¹⁾ angegebenen Werte sind sehr ähnlich: nämlich für Eisen 13360, für Kobalt 10064 und für Nickel 70. Hinzuzufügen ist, daß sich nach den hier vorgebrachten Überlegungen die Veränderung der Werte beim Übergang von einem Element zu seinen Verbindungen leicht verstehen läßt; daß aber dabei stets ganzzahlige Vielfache des Magnetons erhalten bleiben würde, wenn es sich bestätigen sollte, sehr merkwürdige weitere Schlüsse nahe legen.

Ich will schließlich nicht unterlassen, auf die freilich sehr verschieden gearteten Betrachtungen hinzuweisen, die Herr STARCK²⁾ dem Zusammenhang der chemischen Energie und der Quantentheorie gewidmet hat.

Anmerkung zur Korrektur: Herr LINDEMANN hat mir freundlichst Einblick in seine Arbeit gestattet, und ich habe daraus ersehen, daß er manche gemeinsame Punkte, auf die ich in meinem Vortrage und in einer späteren Besprechung mit ihm nicht eingegangen bin, selbständig mit demselben Ergebnis, wie ich, aus den von mir gemachten Mitteilungen, die auf S. 1122 bis 1127 dieser Abhandlung wiedergegeben sind, abgeleitet hat. Ferner will ich nicht unterlassen auf die Bemerkungen der Herren ABRAHAM und G... (s. ZS. 12, 952, 1911) hinzuweisen, welche mir eben zum Ergebnis kommen und sich mit dem WEISSschen Magneton in anderem Sinne beschäftigen.

¹⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, S. 718.

²⁾ Literatur in ZS. f. Elektrochem. 17, 426, 1911.





N11< 47660485 090

UB Karlsruhe

