

Der Proportionalitätsfaktor c_0 hängt noch von R_- ab: trägt man die Werte von $\lambda(V_K)_{UV} R_+/R_-$ über R_+/R_- auf, so erhält man die in Abb. 2 a dargestellten linearen Zusammenhänge. Der Abstand zweier Geraden ist proportional zur Änderung der Anionenradien (Abb. 2 b). In dem Bereich der vorgegebenen Ionenradien gilt also

$$\lambda(V_K)_{UV} R_+/R_- = a + c R_+/R_-,$$

dabei ist nach Abb. 2 b:

$$a = c'' + c' R_-.$$

Nach $\lambda(V_K)_{UV}$ aufgelöst erhält man

$$\lambda(V_K)_{UV} [\text{nm}] = c + \frac{c' R_- + c'' R_-}{R_+}. \quad (1)$$

Die Konstanten c , c' und c'' können, z. B. durch Anpassung der Gl. (1) an drei experimentell bestimmte Werte für $\lambda(V_K)_{UV}$, ermittelt werden. Bei Anpassung der Gl. (1) an die gemessenen $\lambda(V_K)_{UV}$ -Werte von KJ (400 nm), NaCl (381 nm) und RbCl (365 nm) erhält man für $c = 334$ nm, $c' = 377$ und $c'' = -43$ nm.

Wie aus Tab. 1 (Spalten 2 und 3) zu ersehen ist, stimmt die mit Hilfe von Gl. (1) — unter Benutzung obiger Konstanten — berechnete spektrale Lage der V_K -Absorptionsbanden sowohl für Alkalihalogenide mit NaCl-Gitter als auch für Ammoniumhalogenide (CsCl-Gitter) verhältnismäßig gut mit den gemessenen Werten überein.

⁴ L. VANNOTTI, H. R. ZELLER, K. BACHMANN u. W. KÄNZIG, Phys. Kondens. Materie **6**, 51 [1967].

Tab. 1.

Kristall	$\lambda(V_K)_{UV}$ [nm]		Ionenradien ⁺⁺⁺	
	beob. ⁺	ber. ⁺⁺		[Å]
LiF	348 ± 0,5	348		
LiCl	401 ± 0,5	401		
NaCl	381 ± 0,5	(381)	Li ⁺	0,68
KCl	367 ± 0,5	368	Na ⁺	0,97
RbCl	365 ± 0,5	(365)	K ⁺	1,33
NH ₄ Cl	375	368	Rb ⁺	1,47
KBr	385 ± 0,5	380	NH ₄ ⁺	1,43
NH ₄ Br	380	380		
NaJ	432 ± 7	425	F ⁻	1,33
KJ	400 ± 0,5	(400)	Cl ⁻	1,81
RbJ	405 ± 5	394	Br ⁻	1,96
NH ₄ J	400 ± 5	400	J ⁻	2,20

⁺ Für Alkalihalogenide wurden die gemessenen $\lambda(V_K)_{UV}$ Werte der Arbeit von GUCKER³, für NH₄Cl und NH₄Br der von VANNOTTI, ZELLER, BACHMANN u. KÄNZIG⁴ und für NH₄J eigenen Messungen⁵ entnommen.

⁺⁺ Berechnet nach Gl. (1). Die Konstanten c , c' und c'' wurden durch Anpassung an die Meßwerte von NaCl, RbCl und KJ bestimmt.

⁺⁺⁺ D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. III, Springer-Verlag, Berlin 1970.

Herrn Dipl.-Phys. G. STÜHMER danke ich für viele förderliche Diskussionen.

⁵ Wird demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten von n-Octan – Benzol

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforsch. **26 a**, 1095–1096 [1971]; eingegangen am 8. April 1971)

The temperature dependence of the Soret effect is measured by an optical method. A special slit cell is used with the slit plane parallel to the direction of the temperature gradient.

Die Messung des elementaren Soret-Effekts läßt sich einwandfrei durchführen, wenn man störende Konvektionsströmungen in der Meßzelle vermeidet. Dies kann einmal dadurch erreicht werden, daß eine Abmessung des Meßvolumens sehr klein gemacht wird, andererseits läßt sich der kleine, bisher allgemein nicht beachtete Temperaturabfall am Zellenrand durch eine zusätzlich zugeführte kleine Wärmemenge auf Null zurückführen. Eine diese Umstände berücksichtigende Apparatur ist in vorhergehenden Arbeiten¹ im einzelnen beschrieben worden.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. KORSCHING, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, Institut für Physik, D-8000 München 23, Föhringer Ring 6.

Eine Verbesserung der Meßzelle wurde noch erzielt durch Fortfall der Quecksilberdichtungen. An ihrer Stelle wurden Indiumdichtungen eingeführt, bestehend aus millimeterstarken Vitonringen, die torusförmig mit Indiumfolie umkleidet waren. Die Füllstutzen wurden in die Zelle eingelötet und sind während der Messung mit einer Nadel ausgefüllt, so daß allein das streifenförmige Meßvolumen (80 × 10 × 0,34 mm) mit Flüssigkeit gefüllt ist. Durch eine Mikroheizung am äußeren Ende der Füllröhrchen wurde eine Wärmeableitung durch dieselben vermieden. Auf Grund dieser Änderungen entfallen so die Bohrungen in den optischen Glasscheiben.

Für das Gemisch n-Octan – Benzol (Molenbruch von Benzol 0,8) wurde der zeitliche Verlauf der Konzentrationsverschiebung in einem Temperaturgradienten von 5 °C/cm gemessen. Hieraus läßt sich in üblicher Weise der Soret-Koeffizient $\sigma = D'/D$ und der Diffusionskoeffizient D ermitteln. n-Octan reichert sich an der warmen Seite an. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Mit steigender Temperatur nimmt der Soret-Koeffizient etwas ab, aber nicht so sehr, daß ein Vorzeichenwechsel des Effekts im näheren Temperaturbereich zu

¹ H. KORSCHING, Z. Naturforsch. **24 a**, 444 [1969]; **20 a**, 968 [1965].

Tab. 1.

Mittlere Temperatur in °C	$\sigma = D'/D \cdot 10^3$	$D \cdot 10^5$
35,0	6,2	2,1
44,5	5,7	2,5
55,0	5,2	2,9

erwarten wäre. PRIGOGINE² hat aus kinetischen Betrachtungen D'/D als Funktion von Temperatur und

³ R. J. BEARMAN, J. G. KIRKWOOD u. M. FIXMAN, *Adv. Chem. Phys.* **1**, 1 [1958].

Verdampfungswärmen der reinen Substanzen dargestellt. Diese Formel gibt allgemein das richtige Vorzeichen des Effekts, kann aber die absolute Größe nur ungefähr wiedergeben.

BEARMAN, KIRKWOOD und FIXMAN³ haben aus statistischen Überlegungen D'/D als Funktion von partieller Verdampfungswärme, Molvolumina und Selbstdiffusionskonstanten ermittelt. Jedoch bleibt in der Formel ein Paarpotential bestehen, was den Vergleich mit Experimenten nicht leicht durchführen läßt.

² I. PRIGOGINE, L. DE BROUCKÈRE u. R. AMAND, *Physica* **16**, 577 [1950].

A Nonenergetic Theory of Heat

A Suggestion for a New Concept of Thermodynamics

G. JOB

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1096—1098 [1971]; received 9 January 1971)

The current interpretation of heat is completely different from the earlier concept which was quite successful at the beginning. Then, it was thought that heat was a quantity which could be neither created nor destroyed and that it was present in every material body. A body should become hotter by absorption of heat and expand, melt, vaporize or decompose, if the temperature necessary for these processes is reached¹⁻⁵. On this basis, BLACK explained the existence of latent heats³, CARNOT calculated the effective work of ideal heat engines⁴, CLAPEYRON found the connection between vapor pressure and heat of vaporization⁶ and THOMSEN developed the first material-independent definition of temperature⁷. In spite of their success, these interpretations were in opposition to several experimental results showing that heat was obviously produced by consumption of work. These facts indicated a relationship between the two quantities.

CLAUSIUS and THOMSEN succeeded simultaneously in explaining the experiments by developing their abstract theory assuming the equivalence of heat and work^{8,9}. This hypothesis, missing the simplicity and elegance of the older view¹⁰, displaced at first only slowly, but later

completely, all other concepts¹¹ in explaining heat phenomena.

It is remarkable that it turns out now, that only small corrections of the old concept of heat would have been sufficient to remove the contradiction with experimental evidence. One only needs to replace the second sentence of this paper by: "Heat is an indestructible quantity present in all material bodies" and then, together with the energy principle in the form "work can be neither created nor annihilated"*^{*}, one gets an axiomatic system which can describe heat phenomena in an equally favourable manner as the two principles of CLAUSIUS. The theory developed from these two axioms keeps the intuitive clearness and terseness of the older theory of heat¹². In this paper, the development of this theory from the basic hypothesis, as well as some special results will be briefly described. It will turn out that heat in this theory is entropy in the conventional sense.

From the assumption that heat can be created but not destroyed it can be deduced that it cannot be produced by reversible processes. If one wants to be sure that the quantity of heat will not change during measurement, one may demand the reversibility of all procedures. This is especially necessary for the transmission of heat to a calorimeter. In this case, conduction of heat in a temperature gradient must be excluded, but the use of a CARNOT process is possible. If one observes these precautions, the heat can — as is usual — be measured calorimetrically or be defined by adequate instructions for measurement. If one wants to be in-

¹ J. H. LAMPERT, *Pyrometrie*, Haude & Spener-Verlag, Berlin 1779.

² J. S. T. GEHLER, *Physikalisches Wörterbuch*, Vol. 2, Schwikert-Verlag, Leipzig 1789, S. 210.

³ J. BLACK, *Vorlesungen über Grundlehren der Chemie*, Hoffmann-Verlag, Hamburg 1804.

⁴ S. CARNOT, *Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers* (from 1824); *Ostwalds Klassiker*, Vol. 37, Engelmann-Verlag, Leipzig 1909.

⁵ R. CLAUSIUS, *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1864, S. 297.

⁶ E. CLAPEYRON, *Abhandlungen über die bewegende Kraft der Wärme* (from 1834); *Ostwalds Klassiker*, Vol. 216, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926.

⁷ S. F. MASON, *Geschichte der Naturwissenschaft*, Kröner-Verlag, Stuttgart 1961, S. 585.

⁸ R. CLAUSIUS, *Pogg. Ann.* **79**, 368 [1850].

⁹ E. MACH, *Prinzipien der Wärmelehre*, Verlag Ambr. Barth, Leipzig 1900.

¹⁰ R. CLAUSIUS, *Die Mechanische Wärmetheorie*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1887, S. 356 u. 361.

¹¹ G. JOB, *Sudhoffs Archiv* **53**, 378 [1970].

* More exactly: work can neither be created nor annihilated without consuming or producing an equivalent (delay of a moving body, lowering of a weight, alteration of a charge distribution, consumption of fuel etc.).

¹² G. JOB, *Anschauliche Wärmelehre* (yet unpublished).