

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel IV. Das Gesetz von Dulong und Petit

die Umwandlungen, wie in obigen Fällen, hinreichend rasch erfolgen, die genaue Bestimmung der Umwandlungswärmen ermöglicht. — Auch Jod zeigt, wie Günther (107) fand, bei tiefer Temperatur eine solche Umwandlung, die meine zuerst (47) ausgeführten Messungen im Gebiete tiefster Temperaturen merklich zu groß hat ausfallen lassen. Bringt man Jodkristalle etwa eine halbe Stunde auf die Temperatur flüssigen Wasserstoffs, so kommen sie brüchig und teilweise zertrümmert wieder heraus; bisweilen wird ein ähnliches Verhalten die Aufmerksamkeit auf störende Umwandlungserscheinungen zu lenken geeignet sein und jedenfalls wird man den Inhalt des Vakuumkalorimeters nach einer Versuchsreihe auf derartige Veränderungen leicht prüfen können.

Kapitel IV.

Das Gesetz von Dulong und Petit.

1. **Allgemeine Folgerungen aus unseren Messungen der spezifischen Wärme.** Obwohl es sich bei der Besprechung der Gestalt, welche das Gesetz von Dulong und Petit im Lichte der neueren Theorie angenommen hat, vielfach um molekulartheoretische Betrachtungen handeln wird und letztere unserm eigentlichen Thema im Grunde fremd sind, so wird es doch auch für das Verständnis unseres Wärmesatzes förderlich sein, die neueren Anschauungen über das Verhalten der spezifischen Wärme kurz zu besprechen, zumal auf die Entwicklung derselben gerade die mit dem im vorigen Kapitel beschriebenen Vakuumkalorimeter gewonnenen Resultate nicht ohne Einfluß geblieben sind.

Es kann gegenwärtig als eine experimentell sichergestellte und durch die neuere theoretische Entwicklung der Physik gestützte Anschauung hingestellt werden, daß die spezifische Wärme sowohl der kristallisierten wie der amorphen festen Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen verschwindend kleine Werte annimmt.

Die Auffassung, daß die Atomwärmen aller festen (d. h. nicht gasförmigen) Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen sämtlich sehr klein werden, findet sich zuerst entwickelt in der am 23. Dezember 1905 der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften von mir vorgelegten Arbeit, die zugleich die erste Darstellung meines Wärmesatzes enthält. Ich gelangte damals zu dem, wohl allen früheren Auffassungen widerstreitenden Ergebnis, daß die Verdampfungswärme bei tiefen Temperaturen stets zuerst ansteigt, ein Maximum erreicht, um dann

erst die allgemein bekannte Abnahme aufzuweisen, und dies bedingt nach dem ersten Wärmesatze, daß bei tiefen Temperaturen die spezifische Wärme stark abfällt. Die Formel

$$(9) \dots \lim_{d T} \frac{d U}{d T} = 0 \text{ (für } T = 0 \text{)}$$

bedingt ferner, daß bei tiefen Temperaturen der (wie oben erwähnt) kleine Grenzwert der Atomwärme eines jeden Elementes unabhängig von der Natur des Kondensats ist.

In der Silliman-lecture (1906) führte ich dann aus (S. 63), daß dieser Grenzwert zwischen 0 und 2 liegen dürfte und rechnete mit dem, wie ich betonte, ganz vorläufig gewählten Werte 1,5.

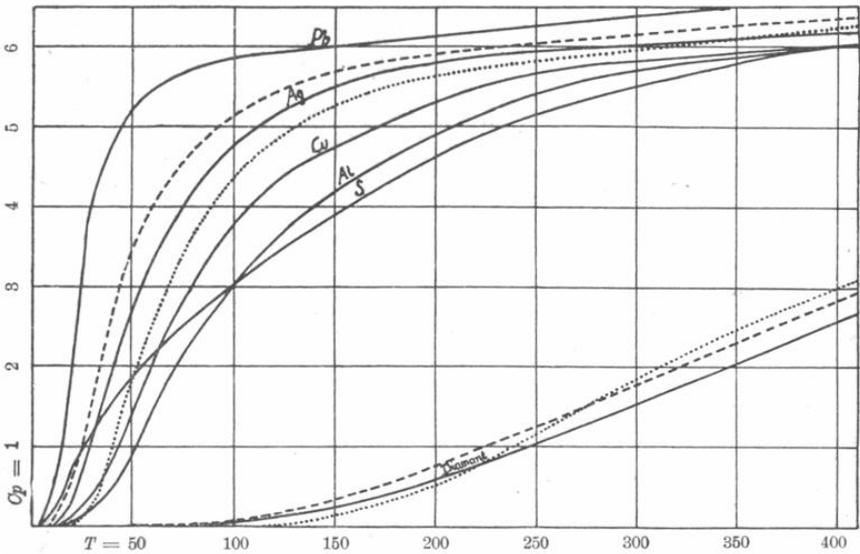


Fig. 10.

1907 erschien dann Einsteins Arbeit (vgl. w. u.), in welcher die Plancksche Formel für die Energie eines Resonators auf die Atome fester Körper übertragen wurde; nach Einsteins Formel müßten die Atomwärmen sämtlich bei tiefsten Temperaturen nicht nur Null, sondern sogar Null von unendlich hoher Ordnung werden.

Hier setzten nun meine Messungen mit dem Vakuumkalorimeter ein, die über obige Fragen von experimenteller Seite her neues Licht warfen; da das Verhalten der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen für die Ziele dieses Buches von grundlegender Bedeutung ist, so möchte ich im beistehenden Diagramm einige der wichtigsten Ergebnisse jener Messungen kurz veranschaulichen (Fig. 10).

Die dick gezeichneten Kurven sind die unmittelbaren Ergebnisse meiner Messungen und wir erkennen sofort, daß die Kurven von Blei, Silber, Kupfer, Aluminium eine völlig übereinstimmende Schar bilden, indem sie durch Veränderung des Maßstabes der Temperaturachse, d. h. durch Änderung des Gradwertes der Temperatur, zur Deckung gebracht werden können. Dasselbe gilt für Diamant, von dem allerdings in unserem Diagramm nur der unterste Ausläufer wiedergegeben werden kann. Wir können folgende Leitsätze aufstellen:

1. Bei tiefen Temperaturen konvergieren die Atomwärmen gegen Null, und zwar dergestalt, daß sie die Temperaturachse asymptotisch berühren; es läßt sich mit anderen Worten stets eine endliche Temperatur angeben, bei der die Atomwärme verschwindend kleine Werte besitzt.

2. Bei hohen Temperaturen konvergieren die auf konstantes Volumen reduzierten Atomwärmen gegen den Wert $3R$, den das Gesetz von Dulong und Petit fordert, und zwar sowohl bei Elementen wie bei Verbindungen (vgl. auch S. 48); in einigen Fällen (und zwar handelt es sich hier hauptsächlich um Wasserstoffverbindungen) liegt der Schmelzpunkt zu tief, um dies Gebiet erreichen zu können.

3. Für die Art des Anstieges der Atomwärmen besteht, wie wir schon oben erkannten, bei gewissen, offenbar besonders einfach konstituierten festen Körpern ein einfaches Gesetz, das durch den Typus der dick gezeichneten Kurven gegeben ist, deren Extrapolation zum absoluten Nullpunkt durch Berücksichtigung der Diamant-Kurve wohl mit vollkommener Sicherheit sich ergibt. Dem gleichen Gesetze folgen übrigens auch einige einfache regulär kristallisierende chemische Verbindungen, wie Chlorkalium und Chlornatrium.

4. Das Gesetz dieses Anstieges erinnert zwar deutlich an die Formel Einsteins für die Atomwärmen, doch ist der Abfall erheblich weniger steil; im obigen Diagramm sind zwei Vertreter der theoretischen Kurvenschaar Einsteins punktiert gezeichnet bezogen auf konstanten Druck) und wir erkennen deutlich, wie die experimentellen und theoretischen Kurven sich schneiden.

5. Fast alle bisher untersuchten chemischen Verbindungen zeigen einen anderen, und zwar weniger steilen Abfall ihrer (mittleren) Atomwärmen. Auch einige Elemente, wie z. B. Schwefel, verhalten sich ebenso; die Kurve dieses Elementes findet sich in obigem Diagramm wiedergegeben. —

Dies waren zunächst die wichtigsten Schlußfolgerungen aus meinen Messungen; wir betrachten nunmehr kurz die theoretische

Entwicklung, die an letztere anknüpfte, wenigstens soweit es sich um die durch meine Versuche als notwendig bewiesene Änderung der Einsteinschen Theorie handelte.

2. Theoretisches. Wie Boltzmann bereits 1871 gezeigt hat, führt die statistische Mechanik zu dem Ergebnis, daß die mittlere kinetische Energie der Atome fester Körper ebenso groß sein muß wie die der Atome eines einatomigen Gases; solange die auf jedes Atom wirkenden inneren Kräfte der Entfernung desselben aus seiner Ruhelage proportional oder noch allgemeiner lineare Funktionen seiner Koordinatenänderungen sind, muß ferner die potentielle Energie ebenso groß sein wie die kinetische.¹

Nun mag das Kraftgesetz² zwischen den Atomen so kompliziert sein, wie es wolle, bei hinreichend kleinen Verschiebungen aus der Ruhelage muß die Kraft, die es in die Ruhelage zurücktreibt, der Entfernung aus der Ruhelage proportional sein; z. B. alle Theorien der Elastizität operieren mit dieser Annahme. Daraus folgt also, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen sowohl für Elemente wie für Verbindungen das Gesetz von Dulong und Petit bzw. seine Verallgemeinerung nach Kopp-Neumann gelten muß.

Es ergeben sich so die Formeln für Energiegehalt E und für die Atomwärme C_v bei konstantem Volumen

$$(10) \quad \dots \quad E = 3RT, \quad C_v = 3R.$$

Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, daß die Gleichung

$$(11) \quad \dots \quad C_v = 3R = 5,96$$

für viele Stoffe, wenn man dem Schmelzpunkte nicht zu nahe kommt, mit großer Genauigkeit gilt. In der Nähe des Schmelzpunktes ergeben sich meistens höhere Werte, und zwar, wie ausdrücklich betont sei, sowohl bei metallisch leitenden Stoffen, wie bei Nichtmetallen.³ (Blei hat in der Nähe des Schmelzpunktes $C_p = 6,61$, Jod $C_p = 6,64$, die Korrektion auf C_v , die nach einer wohlbekannten Anwendung des zweiten Wärmesatzes zu geschehen hat (vgl. S. 55), scheint den Überschuß über $3R$ nicht ganz zu beseitigen.)

1) Vgl. darüber Boltzmann, Gastheorie II S. 126; vgl. auch Theor. Chem. S. 251.

2) Freilich muß das Kraftgesetz stetig sein; nach den bekannten Bohrschen Betrachtungen ist dies allerdings zweifelhaft geworden.

3) Es ist durch das Experiment also zurzeit in keiner Weise gerechtfertigt, von einem Einfluß der Leitungselektronen auf die spezifische Wärme zu sprechen, der sich bei höheren Temperaturen offenbaren soll. An sich ist ein solcher Einfluß allerdings nicht unwahrscheinlich und vielleicht wird er auch einst experimentell nachweisbar werden.

Ein zwingender Anlaß, dies Ansteigen über den Normalwert durch irgendwelche neuartige Hypothesen erklären zu wollen, liegt nicht vor; naheliegend ist es so zu deuten, daß die oben erwähnten Bedingungen bezüglich der Kräfte, welche die Atome in die Ruhelage zurückführen, nicht mehr erfüllt sind.

Der anderen sehr viel bedeutenderen Abweichung von der Formel (11), die sich bei tieferen Temperaturen, und zwar ausnahmslos, vorfindet, steht die ältere Theorie machtlos gegenüber. Gerade bei den tiefsten Temperaturen, bei denen die Schwingungen um die Ruhelage am kleinsten sind und daher die Theorie am besten stimmen sollte, sinken die Atomwärmen der Elemente und die mittleren Atomwärmen der Verbindungen auf sehr kleine Werte.

Qualitativ gelang es Einstein¹, dies Verhalten durch die Übertragung der Planckschen Quantentheorie auf die Schwingungen der Atome um die Ruhelage zu erklären. Indem man auf jedes einzelne Atom diese Hypothese anwendet und somit voraussetzt, daß, wenn ν die Schwingungszahl des Atoms ist, dasselbe nur das Quantum $\varepsilon = h\nu$ aufzunehmen vermag oder ein ganzes Vielfache, so findet man

$$(12) \quad E = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}, \quad C_v = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(\frac{\beta\nu}{T} - 1\right)^2}, \quad \beta\nu = \frac{h\nu \cdot N}{R}$$

(N = Zahl der Atome pro Grammatom).

In quantitativer Hinsicht versagten diese Formeln, während eine von Lindemann und mir (61) empirisch gefundene Abänderung mit den vorliegenden Beobachtungen sehr gut übereinstimmte:

$$(13) \quad \dots \dots E = \frac{3R}{2} \left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{2\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \right).$$

In ein neues Stadium kam die ganze Angelegenheit durch die Untersuchungen der Herren Born und von Karman² und besonders von Debye.³

Debye faßt den festen Körper als ein Kontinuum auf und berücksichtigt nicht seine atomistische Struktur. Einem Ansätze fol-

1) Ann. d. Physik (4) **22**. 184 (1907); vgl. auch Theor. Chem. S. 254 ff.

2) Physikal. Zeitschr. **13**. 297 (1912); **14**. 65 (1913).

3) Ann. d. Physik **39**. 789 (1912).

gend, wie er in der Strahlungstheorie für den festen Körper gemacht wird, setzt er die Zahl der Schwingungen in einem festen Körper

$$d\nu = A\nu^2 d\nu.$$

Da nach der alten Theorie, d. h. der klassischen Mechanik und dem Gesetz der gleichen Energieverteilung, welches letzteres allgemein als exakte Konsequenz der klassischen Mechanik gilt, jede Schwingung den Energieinhalt $\frac{RT}{N}$ haben und ferner das Gesetz von Dulong-Petit erfüllt sein muß, so wird im Sinne der alten Theorie

$$(14) \quad E = 3RT = \frac{RTA}{N} \int_0^{\nu} \nu^2 d\nu = \frac{RT}{N} A \frac{\nu^3}{3},$$

und es folgt somit

$$(15) \quad A = \frac{9N}{\nu^3}.$$

Diese Gleichungen gelten aber nur für höhere Temperaturen; bei tieferen Temperaturen muß, um die Wärmebewegung mit der Planckschen Strahlungsformel in Einklang zu bringen, genau wie oben, anstatt

$$3RT$$

der Energieinhalt

$$3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$$

eingeführt werden, und es folgt so

$$(16) \quad E = \frac{R}{N} A \int_0^{\nu} \nu^2 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} d\nu$$

oder mit Hilfe des oben festgelegten Wertes für A

$$(17) \quad E = \frac{9R}{\nu^3} \int_0^{\nu} \nu^2 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} d\nu.$$

Die in den obigen Integrationen eingeführte obere Grenze der Integration bedeutet die höchste Schwingungszahl, die der feste Körper zu liefern vermag; atomistisch ist dieser Wert offenbar als Eigenschwingung der Atome (oder wenigstens als eine damit kommensurable Größe) zu deuten.

Der zuletzt gewonnene Ausdruck läßt sich leicht umformen

$$(18) \quad \dots \quad E = 9 R T \left(\frac{T}{\beta \nu} \right)^3 \int_0^{\frac{\beta \nu}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Die numerische Auswertung von E oder von

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

bietet keine Schwierigkeiten.¹ — Debyes Formel gibt in der Tat den von mir experimentell gefundenen Kurvenverlauf einfach gebauter Kristalle vortrefflich wieder; in Fig. 10 finden sich zwei Repräsentanten der Debyeschen Kurvenschar gestrichelt gezeichnet eingetragen.

3. Debyes T^3 -Gesetz. Die Formel von Debye unterscheidet sich in ihrem Verlaufe, ganz tiefe Temperaturen abgesehen, nur unbedeutend von der Formel (13); sie liefert aber gerade für sehr tiefe Temperaturen, wie aus obigen Gleichungen leicht abzuleiten, das merkwürdige Ergebnis

$$(19) \quad \dots \quad E = a T^4, \quad C_v = 4 a T^3, \quad a = \frac{3}{8} \pi^4 \frac{R}{(\beta \nu)^3}$$

Es war natürlich von höchstem Interesse, das obige Resultat, wonach die spezifische Wärme aller fester Körper, sowohl von amorphen wie kristallisierten Stoffen, sowohl von Elementen wie Verbindungen bei sehr tiefen Temperaturen vom dritten Grade unendlich klein wird, experimentell an geeigneten Beispielen zu prüfen. Dies ist, nachdem schon meine Messungen am Diamant dafür sprachen, eingehender an einer Reihe von Stoffen durch Eucken und Schwers (84) und dann ausführlicher durch Nernst und Schwers geschehen (95). Kamerlingh-Onnes und Keesom konnten ganz neuerdings (vgl. S. 43) das Gesetz beim Kupfer ebenfalls scharf bestätigen. Gegenwärtig kann das T^3 -Gesetz als ein für alle festen Körper gültiges Grenzgesetz wohl für sicher bewiesen angesehen werden.

4. Allgemeine Formel zur Darstellung spezifischer Wärmen.

Am Schlusse dieser Betrachtungen wollen wir noch kurz die für

1) Wegen der Funktionen von Einstein, Nernst und Lindemann vgl. die Tabellen in Pollitzer, Nernstsches Wärmethorem (Stuttgart 1912 bei Enke), wegen derjenigen von Debye außer seiner oben erwähnten Arbeit noch Nernst und Lindemann, Sitzungsber. d. preuß. Akad. vom 12. Dez. 1912, sowie die Tabellen am Schluß dieses Buches.

das Folgende wichtige Frage erörtern, wie sich der Verlauf der mittleren Atomwärmen bei Verbindungen (und auch bei Elementen, die sich, wie Schwefel, ähnlich wie Verbindungen verhalten) ausdrücken läßt.

Folgende molekulartheoretische Betrachtung weist uns hier einen Weg.¹

Von vornherein ist klar, daß der Begriff des Molekulargewichts im festen Zustande eine wesentlich andere Definition verlangt als bei Gasen; vielleicht wird eine zweckentsprechende Definition desselben erst nach genauer Kenntnis der Nullpunktsenergie möglich sein. Aber soviel steht jetzt schon fest, daß Kristalle, in denen nach Bindung und Bewegung kein Atom von einem anderen ausgezeichnet ist und in dem es auch keine ausgezeichneten Gruppierungen mehrerer Atome gibt; zweckmäßig als „einatomig“ zu bezeichnen sind: der Diamant ist hierfür ein in jeder Beziehung besonders lehrreiches Beispiel.

Bei Verbindungen lassen sich vielfach schon aus dem Laue-Diagramm gewisse Gruppen von Atomen durch ihre geometrische Anordnung als besonders ausgezeichnet erkennen (z. B. CO_3^- , NO_3^- -Radikal); die Kräfte, die einerseits die Atome in der betreffenden Gruppe untereinander verknüpfen und die andererseits die betreffende Gruppe mit anderen Atomen oder Atomgruppierungen vereinigen, werden entsprechend verschiedenartig sein.

Indem wir der Abkürzung willen jede solche Gruppierung im folgenden als „Molekül“ bezeichnen wollen, kommen wir zu folgenden Vermutungen. Wir werden uns vorstellen müssen, daß bei Verbindungen der Zusammenhalt der Moleküle im Kristall durch Kräfte erfolgt, die von Molekül zu Molekül gehen, und es liegt die Vermutung nahe, daß hier Valenzkräfte ähnlicher Art den Zusammenhalt bedingen, wie sie in den sogenannten Molekülverbindungen angenommen werden. Die Moleküle werden eine analoge Wärmebewegung ausführen, wie die Atome einatomiger Kristalle.

Außerdem werden im Molekülverbände die Atome gegeneinander schwingen; bei hinreichend hoher Temperatur, woselbst die Quantentheorie ausgeschaltet ist, kommt auf jedes Atom die Schwingungsenergie $3RT$ (Gesetz von Kopp-Neumann); bei tieferen Temperaturen ist die mittlere Schwingungsenergie pro Atom kleiner, die mittlere Atomwärme sinkt also unter den Wert $3R$.

1) Nernst, Göttinger Vorträge S. 79; Leipzig 1914 bei Teubner.

Die Energie der Molekülschwingungen wird im Sinne dieser Betrachtungen nach der Formel von Debye abfallen, die wir als experimentell weitgehend gesichert ansehen können.

Die Energie der Schwingungen der Atome im Molekülverbände wird, wenigstens wenn die Zahl der Atome im Molekül nicht zu groß ist und so ein Zusammenschwingen mehrerer Atome im Sinne der Ausführungen S. 50 nicht möglich ist, nach der Funktion von Einstein (Gleichung eines einfachen Resonators) erfolgen müssen.

Nun fällt die Funktion von Debye sehr viel langsamer mit der Temperatur ab, als die Einsteinsche, wie schon oben hervorgehoben wurde, aber durch folgende kleine Tabelle noch illustriert werden möge.

$\frac{\beta\nu}{T}$	Debye	Einstein
0,0	5,955	5,955
1,0	5,670	5,48
5,0	2,198	1,02
10,0	0,451	0,027
20,0	0,058	0,000

Wenn wir also hinreichend tiefe Temperaturen betrachten, so muß der Energieinhalt ausschließlich durch die Molekülschwingungen bedingt sein, und wir können hier die Gesetze anwenden, die wir für einatomige Stoffe kennen gelernt haben. Bestimmen wir auf irgendeine Weise den Wert von $\beta\nu$ für das ganze Molekül und messen wir für die hinreichend niedrige Temperatur T' die mittlere Atomwärme C_v , so gilt $F\left(\frac{\beta\nu}{T'}\right) = nC_v$; darin bedeutet die linke Seite den Debyeschen Wert der Atomwärme, berechnet für $\beta\nu$ und die Temperatur T' , die rechte Seite bedeutet die Molekularwärme des n -atomigen Moleküls (C_v = mittlere Atomwärme). Aus dieser Gleichung können wir n direkt berechnen, d. h. wir können ermitteln, aus wieviel Atomen das Molekül des Kristalls besteht, oder wir gelangen hier zum ersten Male zu einer Molekulargewichtsbestimmung kristallisierter Stoffe, die ebenso direkt ist, wie die Benutzung des Gesetzes von Avogadro für Gase.

Ob freilich die obigen Betrachtungen ohne Einschränkung gültig sein werden, wird erst die Erfahrung entscheiden müssen. Da die Moleküle im kristallisierten Zustande wahrscheinlich sehr dicht gelagert sind, so kann es von vornherein nicht als unmöglich gelten, daß nicht etwa doch auch von Atom zu Atom zweier be-

nachbarter Moleküle direkte Kräfte wirken, was natürlich den Schwingungszustand beeinflussen würde. Aber die oben dargelegte Anschauung erscheint mir zunächst so einfach, daß ich ihr von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit beimessen möchte; es wäre in der Tat eine große Vereinfachung, wenn auch Verbindungen bei hinreichend tiefen Temperaturen, bei denen die Energie der Atomschwingungen im Molekül abgestorben ist, wie einatomige Stoffe behandelt werden könnten.

Wie dem auch sei, die obigen Betrachtungen legen es nahe, die Molekularwärme von Verbindungen durch eine passende Kombination von einer Debyeschen Funktion mit einer oder mehreren Einsteinschen Funktionen auszudrücken; dabei verhalten sich, wie von vornherein zu erwarten, manche Elemente (z. B. Schwefel) wie Verbindungen. Für die hier befolgten Zwecke ist es natürlich an sich gleichgültig, ob obige molekulartheoretische Betrachtungen zutreffen oder nicht, es genügt die Feststellung der Tatsache, daß die erwähnte Rechnungsart sich in der Praxis als zweckmäßig erwiesen hat, wofür sich Beispiele in dem S. 52 erwähnten Vortrage finden.

Zur Stütze dieser Rechnungsart lassen sich noch folgende zwei Punkte besonders hervorheben:

1. Die benutzte Funktionensumme liefert bei tiefen Temperaturen das T^3 -Gesetz von Debye, ist also einerseits mit der sichersten theoretischen Grundlage im Einklang, die wir auf diesem Gebiete besitzen, und liefert uns andererseits eine brauchbare Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt, worauf es bei Anwendungen unseres Wärmesatzes besonders ankommt.

2. In dem (natürlich seltenen) Falle, daß die Kräfte zwischen den Molekülen groß sind im Verhältnis zu den Kräften zwischen den Atomen im Molekül, muß ein Temperaturgebiet existieren, in welchem das Ansteigen nach der Einsteinschen Formel erfolgt, ehe das Ansteigen nach der Debyeschen Formel erheblich geworden ist. Dies kann dazu führen, daß in dem betreffenden Temperaturgebiet, nachdem anfänglich ein Ansteigen der spezifischen Wärme nach dem T^3 -Gesetz stattgefunden hat, ein beschleunigtes Ansteigen (d. h. ein Ansteigen nach noch höheren Potenzen von T) erfolgt. Solche Fälle sind tatsächlich von Schwers und mir (95) und von Günther (107) beobachtet worden und sind natürlich lediglich vom Standpunkte der Theorie von Debye unerklärbar; es ist bemerkenswert, daß die bisherigen Beispiele Verbindungen von sehr hohem Schmelzpunkte sind, bei denen also die eine Voraussetzung,

nämlich starke gegenseitige Bindung der Kristallmoleküle, sicherlich erfüllt ist.

5. Umrechnung von C_p auf C_v . In den S. 49 bis 51 abgeleiteten Gleichungen wurde stets die Atomwärme bei konstantem Volum C_v berechnet, während umgekehrt alle Messungen sich auf C_p beziehen. Es liefert die Thermodynamik bekanntlich die Beziehung:

$$(19) \quad \dots \quad C_p = C_v \left(1 + T \frac{9 \alpha^2 V}{K C_v} \right),$$

wobei α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, V das Atomvolumen und K die Kompressibilität bedeutet. Da nur in wenigen Fällen die erforderlichen Daten für die Anwendung vorstehender Formel vorhanden sein werden, so haben Lindemann und ich (61) eine Näherungsformel aufgestellt:

$$(20) \quad \dots \quad C_p = C_v + 0,0214 C_p^2 \frac{T}{T_s},$$

worin T_s den Schmelzpunkt bedeutet. Häufig kann man auch, besonders wenn es sich nur um die Aufstellung einer guten empirischen Formel für den Verlauf von C_p handelt, zu der Debyeschen oder einer ähnlichen Formel ein, stets nur geringfügiges, Zusatzglied $\alpha T^{3/2}$ hinzufügen, so daß man setzt

$$(21) \quad \dots \quad C_p = f \left(\frac{\beta v}{T} \right) + \alpha T^{3/2};$$

in dieser Gleichung liefert das erste Glied der rechten Seite bei hohen Temperaturen den Grenzwert $3R = 5,955$, während man in Wirklichkeit hier stets ein Ansteigen über diesen theoretischen Grenzwert beobachtet, meistens nur, besonders wenn man dem Schmelzpunkt sich nicht zu weit nähert, im Betrage von wenigen Zehnteln, wie auch aus den beobachteten Kurven Fig. 10 zu entnehmen. Es ist daselbst übrigens auch den theoretischen Kurven ein entsprechendes Zusatzglied beigelegt.

6. Bestimmung von Atomgewichten aus spezifischer Wärme. Sowohl das Gesetz von Avogadro wie das von Dulong-Petit sind zur Atomgewichtsbestimmung bekanntlich viel benutzt worden, und zwar anfänglich nur zu einer annähernden Ermittlung, indem der genaue Wert dann durch chemische Analyse gefunden wurde.

In den letzten Jahrzehnten haben bekanntlich Ph. A. Guye in Genf und D. Berthelot in Paris durch Reduktion der beobachteten Gasdichten auf den idealen Gaszustand mit größtem Erfolge äußerst exakte Atomgewichtsbestimmungen ausführen können, die mit den besten analytischen Messungen konkurrieren konnten.

Es ist gewiß von allgemeinem Interesse, zu betonen, daß jetzt, nachdem wir dem Gesetze von Dulong-Petit eine exakte Formulierung gegeben haben, auch auf diesem Wege eine zuweilen vielleicht recht genaue Atomgewichtsbestimmung möglich erscheint.

Als Beispiel betrachten wir das Silber, das in äußerst reinem Zustande bequem zugänglich ist und für das daher besonders zuverlässige Messungen vorliegen. Um das Atomgewicht abzuleiten, muß man zunächst die gemessenen spezifischen Wärmen auf konstantes Volum reduzieren und dann denjenigen Proportionalitätsfaktor aufsuchen, der mit den spezifischen Wärmen multipliziert am besten den von der Gleichung (18) geforderten Verlauf wiedergibt; dieser Faktor ist dann gleich dem Atomgewicht.

Es ergibt die Rechnung für Silber folgende Werte:

	$M = 106,8$	107,3	107,88	108,42	108,96
Wahrscheinlichster } Wert von $\beta \nu =$ }	223	222	221	219	217
Summe der } Fehlerquadrate }	5,07	4,88	5,05	6,78	9,05

Der wahrscheinlichste Wert für M ist natürlich der, welcher dem Minimum der Summe der Fehlerquadrate entspricht; durch graphische Darstellung findet man hierfür das Atomgewicht

$$M = 107,55 \text{ anstatt } 107,88.$$

Die gute Übereinstimmung, die wohl darauf zurückzuführen ist, daß für die spezifische Wärme des Silbers von verschiedenen Beobachtern exakte Resultate erbracht sind, wollen wir in praktischer Hinsicht nicht überschätzen; wohl aber kann sie als ein neuer Beleg dienen, daß die theoretischen Grundlagen für das Gesetz von Dulong-Petit nunmehr in ähnlicher Weise sichergestellt sind, wie es für das Gesetz von Avogadro lange der Fall ist.

Übrigens könnte man praktisch ziemlich einfach in der Weise verfahren, daß man in einem Temperaturgebiete, in welchem die spezifische Wärme langsam ansteigt, also die Regel von Dulong und Petit nahe erfüllt ist, bei einer einzigen Temperatur die spezifische Wärme möglichst genau mißt und auf konstantes Volum reduziert (worin allerdings die Hauptschwierigkeit liegt); wenn man dann mit einem selbst nur annähernden ν -Wert, den man durch eine einzige Messung bei tiefer Temperatur oder aus der Lindemannschen Formel gewinnen kann, die theoretische Atomwärme, die also nur wenig unterhalb $3R$ liegt, bei jener Temperatur berechnet, so erhält man durch Division beider Größen das Atomgewicht. Ähnlich könnte man anstatt des festen Elementes natürlich auch Verbindungen benutzen.

7. Ermittlung der ν -Werte. Die im vorigen und diesem Kapitel besprochenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen haben offenbar zu einer völligen Klärung des Gesetzes von Dulong-Petit und seiner Verallgemeinerung durch Kopp und Neumann geführt; es kommt lediglich auf die Kenntnis des $\beta\nu$ -Wertes bei sehr einfach gebauten oder der verschiedenen $\beta\nu$ -Werte bei komplizierter aufgebauten Kristallen an, um den ganzen Verlauf der Atom- bzw. Molekular-Wärmen übersehen und damit auch das Temperaturgebiet angeben zu können, in welchem obige Gesetze zutreffen.

Nun gibt es verschiedene Methoden, um wenigstens bei einfach gebauten Stoffen, wozu wohl fast alle Metalle gehören, den $\beta\nu$ -Wert mehr oder weniger genau abzuschätzen; jede dieser Methoden erlaubt uns also vorherzusagen, inwieweit bei einer beliebigen Temperatur der betreffende Stoff den obigen Gesetzen gehorcht, ein weiteres Merkmal dafür, daß man von einer völligen Aufklärung der letzteren sprechen kann.

Eine Besprechung dieser Methoden gehört nicht hierher, so daß wir uns mit einer Aufzählung der wichtigsten begnügen wollen; diese Aufzählung mag uns beweisen, wie verschiedenartige Messungen das Verhalten eines festen Körpers zum Dulong-Petitschen Gesetz vorhersehen lassen und wie verschiedenartige Erscheinungen dadurch unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht worden sind.

$\beta\nu$ -Werte sind mit Erfolg berechnet worden aus den Rubenschen Reststrahlen (Einstein, Nernst-Lindemann), aus dem Schmelzpunkt (Lindemann), aus den elastischen Eigenschaften (Sutherland, Einstein, Debye, Born und v. Karman, Eucken), aus der galvanischen Leitfähigkeit der Metalle (Nernst, Kamerlingh-Onnes, Schiemanck), aus der thermischen Ausdehnung (Grüneisen).¹

Die Fortbildung derartiger Methoden zur indirekten Bestimmung der $\beta\nu$ -Werte und damit zugleich des Energieinhalts fester Körper (auch amorpher) ist für die hier befolgten Zwecke natürlich von besonderer Wichtigkeit, weil alle Anwendungen des Wärmesatzes in letztem Ende auf der Kenntnis des Energieinhalts beruhen; auf einen originellen Versuch in dieser Richtung sei noch besonders hingewiesen (Koref 76).

1) Eine Zusammenstellung habe ich in vier an der Universität London (University of London Press 1914) gehaltenen Vorträgen „Theory of the solid state“ gegeben.