

**IX. Ueber das Gesetz von Dulong und Petit;  
von F. Richarz.**

(Vorgetr. in d. Physik. Gesellsch. zu Berlin, Sitzung vom 24. Febr. 1893).

Hr. Boltzmann hat eine theoretische Begründung des Gesetzes von Dulong und Petit gegeben<sup>1)</sup>, welche in längeren Rechnungen ausgeht von dem durch Hrn. Boltzmann früher abgeleiteten Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandsintervalles eines vielatomigen Gasmolecüls, dann die Zustandsvertheilung für die Atombewegung in einem festen Körper betrachtet, der mit einem Gase in Berührung steht, oder endlich sich selbst überlassen ist. Die Voraussetzungen dieser kinetischen Theorie gehen also auch in den Beweis des Gesetzes von Dulong und Petit ein.

Mit Hülfe des Clausius'schen Satzes vom Virial<sup>2)</sup> lässt sich eine Begründung jenes Gesetzes geben, welche über die Art der Atombewegung nur ganz allgemeine Annahmen macht.

I.

Das Gesetz von Dulong und Petit, angenommen dass es streng gültig sei, würde aussagen, dass jedem Atom der festen Elemente bei gleicher Temperaturerhöhung dieselbe Wärmemenge zuzuführen ist. Es muss nun eine kinetische Definition der Temperatur angenommen werden. Eine solche kann für den festen Zustand nicht ebenso sicher, wie für den gasförmigen, gegeben werden. In letzterem ist die mittlere lebendige Kraft eines Atoms der Temperatur proportional und hat für alle Atome verschiedener Substanzen bei gleicher Temperatur denselben Wert. Die Annahme, dass dies in allen Aggregatzuständen der Fall ist hat durch die Unter-

---

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **63**. 2. Abt. p. 731. 1871.

2) Ueber die Geschichte des Virialsatzes siehe Richarz, Wied. Ann. **48**. p. 468. 1893.

suchungen von Hrn. Boltzmann<sup>1)</sup>, Clausius<sup>2)</sup> und Hrn. von Helmholtz<sup>3)</sup> über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie eine grosse Wahrscheinlichkeit gewonnen.

Die moleculare Wirkung einer Wärmezufuhr ist allgemein eine doppelte: Vermehrung der mittleren lebendigen Kraft der Wärmebewegung und Vermehrung der mittleren potentiellen Energie der Atomkräfte. Die äussere Arbeit soll gleich Null sein. Die potentielle Energie eines Atoms soll so gerechnet werden, dass sie, wie die lebendige Kraft, bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet. Dann verlangt das Gesetz von Dulong und Petit, dass die Summe: mittlere lebendige Kraft eines Atoms plus mittlerer potentieller Energie desselben der absoluten Temperatur proportional sei, und für alle Atome verschiedener Art bei gleicher Temperatur denselben Wert habe. Nach der kinetischen Definition der Temperatur ist dies aber für die lebendige Kraft allein identisch erfüllt; also muss es, wenn das Dulong-Petit'sche Gesetz gelten soll, auch für die potentielle Energie allein erfüllt sein; oder, was dasselbe sagt, die mittlere potentielle Energie eines Atoms muss für alle Atome jeder Art dasselbe Multiplum der mittleren lebendigen Kraft sein.

Man denke sich nun zunächst den zu betrachtenden festen Körper in eine unausdehbare Hülle eingeschlossen. Die zuzuführende Wärmemenge wird dann durch die spezifische Wärme bei constantem Volumen ausgedrückt. Die Wärmebewegung bei festen Körpern stellt man sich so vor, dass jedes Atom um eine bestimmte mittlere Lage umherschwankt. In Folge der Einschliessung in eine unausdehbare Hülle bleibt diese mittlere Lage für jedes Atom bei steigender Temperatur unverändert. Aber in Folge der erhöhten lebendigen Kraft verändert sich die mittlere Entfernung jedes Atoms von seiner mittleren Lage, und dadurch verändert sich

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 53. Abth. 2. p. 195. 1866. 63. Abth. 2. p. 712. 1871. 90. Abth. 2. p. 231. 1884.

2) Clausius, Sitzungsber. der Niederrhein. Gesellsch. 27. 1870; Pogg. Ann. 142. p. 433. 1871.

3) H. von Helmholtz, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1884. p. 159 und p. 311. Crelles Journ. 97. p. 111 und p. 317. 1884.

auch seine mittlere potentielle Energie. Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur würde jedes Atom in seiner mittleren Lage, der Lage stabilen Gleichgewichts, ruhen; nach der getroffenen Festsetzung soll für diese also die potentielle Energie des Atoms gleich Null gesetzt werden.

Die Atome sollen als materielle Punkte betrachtet werden.<sup>1)</sup> Die Gleichgewichtslage eines bestimmten Atoms sei der Anfangspunkt des Coordinatensystems,  $xyz$  seien die Coordinaten des Atoms.<sup>2)</sup> Die potentielle Energie für die gesammte Kraft, welche die benachbarten Atome auf das betrachtete ausüben sei  $\varphi$ . Der Wert von  $\varphi$  für  $x = 0, y = 0, z = 0$  soll dann also Null sein. Für variable  $xyz$  werde  $\varphi$  in eine Potenzreihe entwickelt, so dass man setzen kann:

$$\varphi = F_1 + F_2 + F_3 + \dots$$

wo  $F_1$  eine homogene Function ersten Grades von  $xyz$  ist;  $F_2$  eine eben solche zweiten Grades u. s. w.

Die Componenten der gesammten auf das Atom wirkenden Kraft sind:

$$X = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\partial F_1}{\partial x} - \frac{\partial F_2}{\partial x} - \frac{\partial F_3}{\partial x} - \dots$$

$$Y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{\partial F_1}{\partial y} - \frac{\partial F_2}{\partial y} - \frac{\partial F_3}{\partial y} - \dots$$

$$Z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = -\frac{\partial F_1}{\partial z} - \frac{\partial F_2}{\partial z} - \frac{\partial F_3}{\partial z} - \dots$$

Da  $F_1, F_2, F_3, \dots$  homogene Functionen ersten, zweiten, dritten . . . Grades von  $xyz$  sind, sind ihre ersten Differentialquotienten nullten, ersten, zweiten . . . Grades nach  $xyz$ . Nun sollte  $x = 0, y = 0, z = 0$  die stabile Gleichgewichtslage des Atoms sein, für dieselbe ist also  $X = Y = Z = 0$ ; mithin

$$\frac{\partial F_1}{\partial x} = 0, \frac{\partial F_1}{\partial y} = 0, \frac{\partial F_1}{\partial z} = 0,$$

1) Ich bemerke ausdrücklich, dass ich mir wohl bewusst bin, wie weit sich diese Annahme in vielen Verhältnissen von der Wirklichkeit entfernt.

2) Streng genommen verändert sich die Gleichgewichtslage eines Atoms fortwährend infolge der Bewegung der benachbarten Atome. Die mittlere Gleichgewichtslage aber bleibt unverändert.

oder  $F_1$  (als homogen ersten Grades) = 0. Es wird also schliesslich

$$\varphi = F_2 + F_3 + F_4 + \dots$$

Das Virial für das betrachtete Atom wird:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) &= \frac{x}{2} \frac{\partial F_2}{\partial x} + \frac{y}{2} \frac{\partial F_2}{\partial y} + \frac{z}{2} \frac{\partial F_2}{\partial z} \\ &+ \frac{x}{2} \frac{\partial F_3}{\partial x} + \frac{y}{2} \frac{\partial F_3}{\partial y} + \frac{z}{2} \frac{\partial F_3}{\partial z} \\ &+ \dots \dots \dots \end{aligned}$$

Da die  $F$  homogene Functionen sind, wird nach dem Euler'schen Satz:

$$-\frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz) = F_2 + \frac{3}{2}F_3 + 2F_4 + \frac{5}{2}F_5 + \dots$$

Die Wärmebewegung des Atoms ist eine „stationäre“ im Sinne von Clausius. Also ist nach dem Satze vom Virial essen Mittelwerth über eine lange Zeit genommen gleich dem der lebendigen Kraft  $L$ , und es ist also bei der üblichen Bezeichnung der Mittelwerthe:

$$\begin{aligned} \overline{\varphi} &= \overline{F_2} + \overline{F_3} + \overline{F_4} + \dots \\ \overline{L} &= \overline{F_2} + \frac{3}{2}\overline{F_3} + 2\overline{F_4} + \dots \end{aligned}$$

Das Dulong-Petit'sche Gesetz gilt, wie oben auseinandergesetzt, dann und nur dann, wenn  $\overline{\varphi}$  für Atome jeder Art dasselbe Multiplum von  $\overline{L}$  ist. Das ist der Fall, wenn einer der Mittelwerthe  $\overline{F_2}$ ,  $\overline{F_3}$ ... weit grösser ist als alle anderen.

Die Kraft, welche die benachbarten Atome auf das betrachtete ausüben, hängt ab von der relativen Lage derselben. Wenn daher die Verrückungen  $xyz$  des Atoms aus seiner Gleichgewichtslage klein sind gegen die Abstände von den benachbarten Atomen, so kann man in der Reihenentwicklung für die potentielle Energie die höheren Potenzen von  $xyz$  vernachlässigen. Man kann sich dann in den Ausdrücken für  $\varphi$  und  $L$  auf die Glieder des niedrigsten vorkommenden Grades, des zweiten, beschränken, und erhält

$$\overline{\varphi} = \overline{F_2}; \quad \overline{L} = \overline{F_2}.$$

Dann würde also in der That das Gesetz von Dulong und Petit in aller Strenge erfüllt sein.

## II.

Dies ist aber in Wirklichkeit für die spezifische Wärme bei constantem Druck, wie sie bei festen Körpern zur unmittelbaren Messung gelangt, keineswegs der Fall.

Die Annahme der entwickelten Theorie, dass der Körper in eine unausdehnbare Hülle eingeschlossen sei, bedingt, dass die gezogenen Schlüsse nur für die spezifische Wärme bei constantem Volumen gelten. Man könnte daher zunächst daran denken, dass der Unterschied der beiden specifischen Wärmen die Ursache der Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz sei. Aus der specifischen Wärme bei constantem Druck lässt sich die bei constantem Volumen berechnen, und zwar in doppelter Weise. Erstens nach einer Formel von Clausius<sup>1)</sup>, welche die Kenntniss der thermischen Ausdehnung und der Compressibilität voraussetzt; zweitens nach Beobachtungen von Edlund<sup>2)</sup> aus der adiabatischen Temperaturveränderung bei plötzlicher Ausdehnung. Für das Verhältniss der specifischen Wärmen,  $K = C_p / C_v$ , ergeben sich so folgende Werthe

Silber	1,016	—	1,023
Eisen	1,008	—	1,012
Kupfer	1,012	—	1,018
Platin	1,006	—	1,009
Gold	1,016		

Für folgende Metalle liegen ebenfalls noch die experimentellen Daten zur Berechnung vor.

Für *Aluminium* sind Torsionscoefficient und Elasticitätscoefficient durch Katzenelsohn<sup>3)</sup> bestimmt; daraus ergibt sich dann Compressibilität und das Verhältniss der specifischen Wärmen. Es wird:

$$K = 1,020$$

1) Clausius, mechan. Wärmetheorie, Bd. I. p. 189. Rühlmann, Bd. I. p. 495.

2) Edlund, Pogg. Ann. 126. p. 539. 1865. Rühlmann, Bd. I. p. 512, 523.

3) Katzenelsohn; Winkelmann, Handbuch d. Physik, Bd. I. p. 241. 242. 248.

Für *Blei* ist der Elasticitätscoefficient durch Wertheim, das Verhältniss von Längsdehnung und Quercontraction durch Mallock bestimmt.<sup>1)</sup> Es ergibt sich:

$$K = 1,039$$

Für *Zink* wird nach den Daten derselben Beobachter

$$K = 1,040$$

Für die Berechnung mit den specifischen Wärmen bei constantem Druck zeigen schon die aufgezählten Metalle ganz erhebliche Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Gesetz, obwohl sie keine der am weitesten abweichenden Elemente (Kohlenstoff, Bor, Beryllium) enthalten; Aluminium gibt für das Product von specifischer Wärme und Atomgewicht einen Wert, der um 10 proc. kleiner ist als das Mittel der übrigen. Führt man die Berechnung mit den Werten für die specifische Wärme bei constantem Volumen durch, welche sich aus den obigen  $K$  ergeben, so werden die Abweichungen nicht geringer. Das Gesetz von Dulong und Petit gilt also auch nicht für die specifischen Wärmen bei constantem Volumen genau.

### III.

Die Abweichungen müssen darin begründet sein, dass die eine oder andere Annahme der Theorie nicht erfüllt ist. Dies ist die Annahme, dass die Verrückungen des Atoms aus der Gleichgewichtslage klein seien gegen die Abstände von den benachbarten Atomen.

Wenn diese Annahme nicht erfüllt ist, können die höheren Glieder in den Ausdrücken für  $\bar{\varphi}$  und  $\bar{L}$  nicht mehr vernachlässigt werden, und es ist nicht mehr, wie das Gesetz von Dulong und Petit verlangen würde,  $\bar{\varphi}$  proportional  $\bar{L}$ . Da nun  $\bar{L}$  proportional der absoluten Temperatur  $T$  ist, ist dann auch nicht mehr die mittlere gesammte Energie ( $\bar{\varphi} + \bar{L}$ ) eines Atoms proportional der absoluten Temperatur  $T$ , sondern es wird  $\bar{\varphi} + \bar{L} = T\psi(T)$  sein, wo  $\psi(T)$  eine Temperaturfunction. Daraus folgt zunächst, dass bei den Elementen, welche dem Gesetze von Dulong und Petit nicht folgen, die specifische

1) Mallock, Winkelmann 1. p. 247.

Wärme  $(\overline{q} + \overline{L})/T$  von der Temperatur abhängig sein muss: die bekannte von Hrn. H. F. Weber entdeckte Beziehung.

Ueberlegt man ferner, unter welchen Umständen die Voraussetzung am wenigsten erfüllt ist, dass die Verrückungen eines Atoms klein seien gegen die Abstände von den benachbarten Atomen, so gelangt man zu einer Vermuthung, bei welchen Elementen die grössten Abweichungen von dem Dulong-Petit'schen Gesetze zu erwarten sind.

Jene Annahme wird *ceteris paribus* um so weniger erfüllt sein, je kleiner die Abstände zwischen den Atomen sind. Ein Maass für diese Abstände bildet der Quotient Atomgewicht dividirt durch Dichtigkeit oder das sog. Atomvolumen. Die drei festen Elemente, welchen die kleinsten Atomvolumina zukommen<sup>1)</sup>, sind Kohlenstoff, Bor, Beryllium; sie zeigen zugleich bei gewöhnlicher Temperatur die grössten Abweichungen von dem Dulong-Petit'schen Gesetz.

Zweitens werden unter sonst gleichen Umständen bei derselben Temperatur, also bei gegebener lebendiger Kraft die Atome um so grössere Geschwindigkeiten annehmen, je kleiner ihre Masse ist. Um so weiter werden sie sich also auch *ceteris paribus* von ihrer Gleichgewichtslage entfernen, und um so weniger wird die Voraussetzung der Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes erfüllt sein.

Fasst man beide Ursachen zusammen, so ergibt sich, dass bei dem Zusammentreffen von kleinem Atomvolumen und kleinem Atomgewicht Abweichungen von dem Gesetze von Dulong und Petit zu erwarten sind. Diese Regel ist, wie ich nachträglich gefunden habe, schon bekannt<sup>2)</sup>; eine Erklärung für dieselbe war bis jetzt nicht gegeben. Die folgende Tabelle veranschaulicht dieselbe. Sie enthält die festen Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichtes geordnet bis zum Kalium und Calcium; bei diesen beiden und bei noch grösseren Atomgewichten finden sich keine erheblichen Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Gesetze mehr. Bekanntlich fallen und steigen die Atomvolumina periodisch; für die Elemente

1) Vgl. z. B. die Tabelle bei Lothar Meyer, *moderne Theorien*, 1884, p. 143.

2) Lothar Meyer, *moderne Theorien*, 1884, p. 167.

mit einem Atomgewicht bis zu 39 befolgen nur diejenigen das Gesetz von Dulong und Petit, welche den ersten Maximis des Atomvolumens entsprechen: Lithium, Natrium und Kalium. Bei den Elementen, deren specifische Wärme von der Temperatur erheblich abhängig ist, sind bei den Atomwärmen die für gewöhnliche Temperatur geltenden Zahlen als untere Grenze, als obere die höchsten beobachten und theilweise sogar darüber hinaus extrapolierte Werthe angegeben. Die Zahlen finden sich bei Lothar Meyer p. 86—91.

	Atomgewicht	Atomvolumen	Atomwärme
Lithium . . . . .	7,0	11,9	6,6
Beryllium . . . . .	9,1	5,6	3,6—5,3
Bor . . . . .	10,9	4,0	2,5—5,5
Kohlenstoff . . . . .	12,0	3,6	1,4—5,5
Natrium . . . . .	23,0	23,7	6,7
Magnesium . . . . .	23,9	13,8	5,9—6,0
Aluminium . . . . .	27,0	10,6	5,5—5,8
Silicium . . . . .	28,0	11,2	4,6—5,7
Phosphor . . . . .	31,0	13,5	5,3—5,9
Schwefel . . . . .	32,0	15,7	5,2—5,7
Kalium . . . . .	39,0	45,4	6,5
Calcium . . . . .	39,9	25,4	6,8

Um nichts Zweifelhaftes in diese Zusammenstellung hineinzugetragen, sind die Elemente, deren Atomvolumen und Atomwärme im festen Zustande nur aus Verbindungen berechnet worden ist, weggelassen. Nach den von Hrn. Lothar Meyer angegebenen Zahlen fügen aber auch diese sich der Regel.

#### IV.

Aus der im Vorstehenden entwickelten Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit ergibt sich noch eine weitere Consequenz, deren thatsächliche Grundlage ebenfalls schon bei Hrn. Lothar Meyer zu finden ist<sup>1)</sup>, und die ebenso Hr. Boltzmann als Consequenz seiner Theorie findet.

Wenn ein Gas aus isolirten Atomen besteht, wie Quecksilberdampf, so besteht die Energie der ihm zugeführten Wärme lediglich in der lebendigen Kraft. Gehört dasselbe Element im festen Zustande zu denjenigen, welche dem Gesetze von Dulong und Petit gehorchen, so ist dann die

1) Lothar Meyer, moderne Theorien, 1884, p. 109.



Energie nach den auf p. 712 abgeleiteten Werthen gleich der mittleren lebendigen Kraft plus der ebensogrossen mittleren potentiellen Energie. Nun ist die mittlere lebendige Kraft unabhängig vom Aggregatzustande, nur proportional der absoluten Temperatur. Also folgt, dass die Atomwärme und auch die specifische Wärme bei constantem Volumen für dasselbe Element als Gas, wenn seine Molecüle aus einzelnen Atomen bestehen, halb so gross ist als im starren Zustande. Dies ist in der That bei Quecksilber der Fall.<sup>1)</sup>

Nach der Tabelle bei Hrn. Lothar Meyer trifft dieselbe Beziehung aber auch für die zweiatomigen Gase Stickstoff, Chlor und Brom sehr nahe zu. Für diese kommt aber zur Vermehrung der lebendigen Kraft bei Temperaturerhöhung noch die Arbeit gegen die Kräfte hinzu, welche die Atompaare zusammenhalten. Wenn daher auch bei *diesen* Gasen die specifische Wärme im festen Zustande nahezu doppelt so gross ist als im gasförmigen, so muss bei denselben die Arbeit, welche im gasförmigen Zustande bei Temperaturerhöhung gegen die Atomkräfte geleistet wird, klein sein gegen die Zunahme der lebendigen Kraft.

Berlin, im Februar 1893.

---

1) Lothar Meyer, l. c.