

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 39.

1. *Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente;* *von E. Grüneisen.*

Inhalt: 1. Die Voraussetzungen der Theorie. 2. Die potentielle Energie des Mol. 3. Direktionskraft und Frequenz des einzelnen Atoms. 4. Über den Wert der Funktion ψ . 5. Die Änderung der Frequenz mit Temperatur und Druck. 6. Die Zustandsgleichung des festen Körpers. 7. Isochorische Zustandsänderung. 8. Atomwärme, Schwingungsenergie und Entropie als Funktionen von Temperatur und Druck. 9. Adiabatische Zustandsänderung. 10. Isotherme Zustandsänderung. 11. Isopestische Zustandsänderung (Thermische Ausdehnung). 12. Die Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt. 13. Berechnung der Frequenz aus der Kompressibilität oder aus dem Grenzverhältnis von Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient. 14. Die Ausdehnung der Theorie auf höhere Temperaturen. 15. Volumänderung zwischen Nullpunkt und Schmelzpunkt. 16. Das Verhältnis der mittleren Schwingungsamplitude zur Volumausdehnung. Raumerfüllung der Atome. 17. Beziehung zwischen Frequenz und Schmelzpunkt. 18. Beziehung zwischen Kompressibilität und Schmelztemperatur. 19. Über den Schmelzvorgang und die Schmelzwärme.

Im Laufe der letzten Jahre ist aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine Reihe von Untersuchungen hervorgegangen, die sich mit den thermisch-elastischen Eigenschaften reiner Metalle beschäftigen. Eine wertvolle Ergänzung fanden diese Untersuchungen durch die von verschiedenen Seiten angestellten Messungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur, sowie durch die Kompressibilitätsmessungen an der Harvard-Universität. Die nachstehenden Überlegungen sind aus dem Bestreben hervorgegangen, ein theoretisches Modell zu finden, welches die thermisch-elastischen Eigenschaften der Metalle in sich vereinigt.

Vor einigen Jahren hat Mie¹⁾ eine Theorie einatomiger Körper entwickelt. Er ging dabei von der alten Anschauung

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 11. p. 657. 1903.

aus, daß die Atome durch anziehende und abstoßende Kräfte nach bestimmten Gleichgewichtslagen dirigiert werden; und zwar folgt aus der Elastizität der festen Körper, daß die abstoßende Kraft sehr viel schneller als die anziehende Kraft mit wachsendem Atomabstand abnehmen muß.

Die Einführung dieser zwei Arten voneinander unabhängiger Atomkräfte ist zweifellos unbefriedigend. Es wäre z. B. sympathischer, die Abstoßung der Atome lediglich durch Wärmebewegung zu erklären. Dann müßte man aber annehmen, daß die Wärmebewegung beim absoluten Nullpunkt nicht aufhört, sondern noch groß genug ist, um den Körper beim Nullpunkt fast ebenso kompressibel zu erhalten, wie bei Zimmertemperatur. Denn daß in diesem Temperaturintervall die Kompressibilität sich nur verhältnismäßig wenig ändert, wird durch Experiment und Theorie¹⁾ sehr wahrscheinlich gemacht. Eine Wärmebewegung beim Nullpunkt könnte aber den Atomen schwerlich zugeschrieben werden.

Einen anderen Ausweg hat Th. W. Richards²⁾ vorgezogen. Er sieht die Atome selbst als kompressibel an, muß dann also annehmen, daß nicht nur beim Nullpunkt, sondern wesentlich auch bei höherer Temperatur die Kompressibilität des Körpers durch die der Atome bedingt wird. Durch diese Annahme dürfte wohl die Schwierigkeit, die wir umgehen möchten, nur an eine andere Stelle verlegt werden.

Sehr fruchtbar scheint der Gedanke zu sein, die Atomkräfte auf elektrische und elektromagnetische Kräfte zurückzuführen. So hat F. Haber³⁾ aus der Vorstellung eines Raumgitters von Elektronen, in welches die Atome eingelagert sind, Folgerungen gezogen, die sich mit überraschendem Erfolge an der Erfahrung bestätigen. Vor allem aber hat auch Madelung⁴⁾ in einer interessanten Studie gezeigt, daß es ein elektromagnetisches Modell gibt, in welchem Kräfte auftreten, die den Atomkräften bis zu einem gewissen Grade analog sind.

1) E. Grüneisen, *Ann. d. Phys.* **33**. p. 1239. 1910; *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.* **13**. p. 491. 1911; W. Nernst, *ibid* **13**. p. 921. 1911.

2) Vgl. z. B. Th. W. Richards, *Journ. Chem. Soc.* **99**. p. 1201. 1911 (*Faraday Lecture*).

3) F. Haber, *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.* **13**. p. 1117. 1911.

4) E. Madelung, *Physik. Zeitschr.* **13**. p. 489. 1912.

Die folgende Theorie, welche in ihren Grundzügen bereits veröffentlicht ist¹⁾, fußt noch auf der alten Anschauung Mie's und führt die Abstoßung ebenso wie die Anziehung auf Kräfte zurück, die einer Potenz des Atomabstandes umgekehrt proportional sind. Wir wollen darin nur eine Arbeitshypothese sehen, die bei besserer Erkenntnis über das Wesen der Atomkräfte durch andere Annahmen ersetzt werden kann. An den Folgerungen wird sich dadurch nichts Wesentliches ändern, solange wenigstens die Rolle der Leitungselektronen unberücksichtigt bleiben kann.

Die Voraussetzungen der Theorie.

1. Die potentielle Energie zweier im gegenseitigen Abstände r befindlichen Atome soll bis auf eine Konstante gegeben sein durch

$$-\frac{a}{r^x} + \frac{b}{r^y},$$

wo sich der erste Summand auf die anziehende, der zweite auf die abstoßende Kraft bezieht. Die Hälfte dieses Betrages können wir dann ansehen als die potentielle Energie, die das einzelne Atom infolge der Nachbarschaft des anderen hat. Die Größen a und b sollen konstant sein.

Durch die Wirkung beider Kräfte werden die Atome eines Mols beim absoluten Nullpunkt, wo wir vollständige Ruhe der Atome annehmen wollen, und beim äußeren Druck 0 in bestimmten Gleichgewichtslagen gehalten, die sich bei höherer Temperatur entsprechend der Volumausdehnung und bei Druckveränderung entsprechend der Kompressibilität verschieben. Außerdem führen aber in höherer Temperatur die Atome um ihre Gleichgewichtslagen Schwingungen aus, die wir als ungedämpfte Sinusschwingungen voraussetzen wollen, so daß die potentielle Schwingungsenergie gleich der kinetischen wird. Die gesamte Schwingungsenergie eines Mol soll durch

$$E = \int_0^T C_v dT$$

1) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 886. 1911; 14. p. 322. 1912.

gegeben sein ($C_v =$ Atomwärme bei konstantem Volumen, T abs. Temperatur).

Indem wir die Frage nach der Änderung der Atomwärme mit der Temperatur zunächst offen lassen, verallgemeinern wir den Ansatz Mie's, der das Dulong-Petitsche Gesetz $C_v = 3R$ eingeführt hatte.

Wie wir im Laufe der Untersuchung sehen werden, erfordert unser Ansatz, daß die Atomwärme eine Funktion von $\nu : T$ ist, wo ν die Frequenz der Atomschwingungen bedeutet. Wir befinden uns also in Übereinstimmung mit der Einsteinschen auf der Planckschen Quantenhypothese aufgebauten Theorie der spezifischen Wärme¹⁾, die freilich sehr viel mehr leistet, indem sie die Form jener Funktion angibt.

Auch darin wollen wir allgemeiner als Mie rechnen, daß wir beide Exponenten x und y zunächst unbestimmt lassen. Sind die Formeln allgemein entwickelt, so kann man auf Grund der Erfahrung entscheiden, ob x wie bei Mie gleich 3 gesetzt werden kann, um die anziehende Kraft mit der Kohäsionskraft von van der Waals in Übereinstimmung zu bringen, oder ob x besser einen anderen Wert erhält.

Die potentielle Energie des Mol.

2. Beim absoluten Nullpunkt und bei verschwindendem äußeren Druck hat jedes Atom die der Struktur des festen Körpers entsprechende Ruhelage inne. Wir wollen eine bestimmte Vorstellung zugrunde legen und mit Einstein annehmen, die Atome seien in den Ecken eines kubischen Raumgitters gelagert. In diesem Zustand sei der Abstand zweier benachbarter Atome \bar{r}_0 definiert durch

$$N \bar{r}_0^3 = v_0,$$

wo v_0 das Molvolumen für $T=0$, $p=0$, und N die Atomzahl im Mol ist.

Wir berechnen nun unter den gegebenen Verhältnissen die potentielle Energie φ_0 eines einzelnen Atoms, soweit sie von den anziehenden Kräften der übrigen Atome im Mol herührt. Von diesen haben immer eine gewisse Anzahl p_x den

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 22. p. 184. 1907.

gleichen Abstand $r_\lambda \bar{r}_0$ von dem betrachteten (zentralen) Atom, oder mit anderen Worten, die umgebenden Atome können wir uns auf Kugelflächen angeordnet denken, die durch den Index λ gekennzeichnet werden. Mit Rücksicht darauf können wir setzen

$$(1) \quad \varphi_0 = -\frac{1}{2} a \sum_{\lambda} \frac{v_{\lambda}}{(r_{\lambda} \bar{r}_0)^x}.$$

Die Summe ist streng genommen über alle zum Mol gehörigen Atome zu erstrecken, kann aber jedenfalls früh abgebrochen werden, da erfahrungsgemäß die entfernteren Atome zur potentiellen Energie des Einzelatoms nicht merklich beitragen. Ob dies daher rührt, daß x groß ist, oder daher, daß zwar x niedrig ist, aber die Wirkung der entfernteren Atome durch die nächstliegenden gleichsam abgeschirmt wird, ist zweifelhaft, aber für unsere späteren Folgerungen wichtig. Wir werden deshalb auf diesen Punkt zurückkommen.

Nennen wir χ_0 die potentielle Energie des Atoms unter dem Einfluß der abstoßenden Kräfte der Umgebung, so ist zu setzen

$$(1a) \quad \chi_0 = +\frac{1}{2} b \sum_{\lambda} \frac{v_{\lambda}}{(r_{\lambda} \bar{r}_0)^y}.$$

Wir wollen die nur von der Struktur des Körpers und von den Exponenten x und y abhängigen Summen

$$\sum_{\lambda} \frac{v_{\lambda}}{r_{\lambda}^x} = \sigma(x), \quad \sum_{\lambda} \frac{v_{\lambda}}{r_{\lambda}^y} = \sigma(y)$$

und ferner

$$(1b) \quad a \sigma(x) = a, \quad b \sigma(y) = b$$

setzen, dann wird

$$\varphi_0 = -\frac{1}{2} \frac{a}{\bar{r}_0^x}, \quad \chi_0 = +\frac{1}{2} \frac{b}{\bar{r}_0^y}.$$

Entsprechend den Ausdrücken φ_0 und χ_0 für das einzelne Atom haben wir für die von den anziehenden und abstoßenden Kräften herrührenden Teile der potentiellen Energie des Mol zu setzen

$$\Phi_0 = N \varphi_0, \quad X_0 = N \chi_0,$$

und daher für die gesamte innere potentielle Energie des Mol für $T = 0$ und $p = 0$

$$V_0 = \Psi_0 + X_0 = -\frac{1}{2} N \frac{a}{\bar{r}_0^x} + \frac{1}{2} N \frac{b}{\bar{r}_0^y}.$$

Mit den Abkürzungen

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} a N^{\frac{x}{3}+1} = A, \quad \frac{1}{2} b N^{\frac{y}{3}+1} = B, \\ \frac{x}{3} = n, \quad \frac{y}{3} = m \end{array} \right.$$

wird

$$(3) \quad V_0 = -\frac{A}{v_0^n} + \frac{B}{v_0^m}.$$

Da die Atome beim Nullpunkt und bei verschwindendem äußeren Druck sich in einer Gleichgewichtslage befinden, so ist V_0 in bezug auf Variationen von v_0 ein Minimum. Daraus folgt

$$(3a) \quad \frac{nA}{v_0^n} = \frac{mB}{v_0^m},$$

oder auch

$$(3b) \quad \frac{x a}{\bar{r}_0^x} = \frac{y b}{\bar{r}_0^y}.$$

Diese Beziehungen ermöglichen es, B und b durch A und a auszudrücken, wovon wir später Gebrauch machen werden. Dabei muß dann v_0 bzw. \bar{r}_0 als eine von Temperatur und Druck unabhängige Konstante angesehen werden.

Bei höherer Temperatur wächst der mittlere Abstand der Atomruhelagen. Außerdem führen die Atome um diese Ruhelagen Schwingungen aus, deren potentielle Energie ebenfalls zu V gerechnet werden muß. Der allgemeinste Ausdruck für den Momentanwert von V ist

$$(4) \quad V = \Phi + X = -\frac{1}{2} a \sum \left(\frac{1}{r_{\mu\varrho}} \right)^x + \frac{1}{2} b \sum \left(\frac{1}{r_{\mu\varrho}} \right)^y,$$

wenn $r_{\mu\varrho}$ den momentanen Abstand des μ^{ten} Atoms vom ϱ^{ten} Atom bezeichnet, μ und ϱ aber die Zahlen 1 bis N durchlaufen.

Den zeitlichen Mittelwert von V wollen wir gleichsetzen der Summe aus der mittleren potentiellen Energie der in den

Ruhelagen gedachten Atome und aus der mittleren potentiellen Schwingungsenergie. Dann erhalten wir

$$(4a) \quad \bar{V} = -\frac{A}{v^n} + \frac{B}{v^m} + \frac{1}{2} \int_0^T C_v dT = F(v) + \frac{1}{2} E,$$

da nach unseren Voraussetzungen die Atome reine Sinusschwingungen ausführen, deren Gesamtenergie bei der Temperatur T durch den Wärmehalt

$$E = \int_0^T C_v dT$$

gegeben ist. Aus der Form von \bar{V} ist noch nicht zu erkennen, welcher Teil auf die anziehenden, welcher auf die abstoßenden Kräfte zurückzuführen ist. Dazu wird uns die folgende Betrachtung verhelfen.

Direktionskraft und Frequenz des einzelnen Atoms.

3. Wir versuchen die potentielle Schwingungsenergie und die Frequenz des Einzelatoms aus den angenommenen Kräften abzuleiten. Wir vernachlässigen dabei, wie Einstein in seiner ersten Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand, den Einfluß der Koppelung²⁾ mit den Nachbaratomen.

Ein Atom werde um die gegen den Atomabstand kleine Strecke ξ aus seiner Ruhelage entfernt, während alle anderen Atome in den Ecken des Raumlitters von der Kantenlänge \bar{r} ruhen mögen. Dann wächst die potentielle Energie des betrachteten Atoms um $\frac{1}{2} D \xi^2$, wobei D die Direktionskraft nach

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 22. p. 180. 1907.

2) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 35. p. 679. 1911. Ferner M. Born u. Th. v. Kármán, Physik. Zeitschr. 13. p. 297. 1912, welche gezeigt haben, daß bei Berücksichtigung des Koppelungseinflusses keine scharfe Eigenfrequenz des Atoms errechnet wird, wohl aber eine Anhäufung der Frequenzen bei gewissen höchsten Grenzwerten, die von derselben Größenordnung sind, wie die nach unserem Näherungsverfahren berechnete Frequenz. Auf dies interessante Ergebnis näher einzugehen, war nicht mehr möglich, da die vorliegende Abhandlung bereits abgeschlossen war.

der Ruhelage bedeutet. Die Eigenfrequenz des Atoms (= Schwingungszahl/Sek.) ist dann gegeben durch

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\mu}},$$

wenn μ die Masse eines Atoms ist.

Um die Direktionskraft D zu finden, gehen wir zunächst von den beiden Atomen aus, die in Richtung der Verschiebung ξ dem betrachteten Atom am nächsten liegen, etwa im Abstände \bar{r} . Die von ihnen herrührende, der Verschiebung entgegenwirkende Kraft ist

$$f(\bar{r} + \xi) - f(\bar{r} - \xi) = + 2 \xi f'(\bar{r}),$$

wenn man Glieder von der Ordnung ξ^3 vernachlässigt und wenn man

$$(5) \quad f(r) = - \frac{x a}{r^{x+1}} + \frac{y b}{r^{y+1}},$$

also

$$f'(r) = x(x+1) \frac{a}{r^{x+2}} - y(y+1) \frac{b}{r^{y+2}}$$

setzt.¹⁾

Von dem Atompaar im Abstände ξ, \bar{r} wird die Kraft $+ 2 \xi f'(\xi, \bar{r})$ ausgeübt, also von allen in der Richtung ξ liegenden Atomen die Kraft

$$+ 2 \xi \sum_{\lambda} f'(\xi_{\lambda}, \bar{r}).$$

Um auch die Kraftwirkung derjenigen Atompaare zu berücksichtigen, die nicht in der Richtung ξ liegen, wollen wir jedem Glied der Summe \sum einen Zahlenfaktor q_{λ} zuschreiben, der von der Atomzahl ν_{λ} im Abstände ξ_{λ}, \bar{r} und von den Winkeln

1) Es ist wohl nicht überflüssig, zu bemerken, daß die Kraft $f(r)$ zwischen je zwei Atomen im allgemeinen keineswegs verschwindet für $r = \bar{r}_0$. Die anziehende und abstoßende Kraft heben sich nicht gegenseitig auf. Vielmehr überwiegt bei kleinem Atomabstand die abstoßende Kraft, bei großem Abstand die anziehende Kraft. Während nämlich nach (3b) gilt

$$a : b = \frac{y}{x} \bar{r}_0^{x-y},$$

ist das Verhältnis

$$a : b < a : b.$$

Dies folgt aus (1b) und daraus, daß im allgemeinen $\sigma(x) > \sigma(y)$ sein muß. Wenn $a : b = a : b$ wäre, so würde aus (5) und (3b) folgen: $f(\bar{r}_0) = 0$. Da $a : b < a : b$, so überwiegt in $f(\bar{r}_0)$ die Abstoßung.

abhängt, unter denen, von der Richtung ξ aus, die p_λ -Atome angetroffen werden. Und zwar ist q_λ gleich der halben¹⁾ Kosinusquadratsumme²⁾ dieser Winkel. Also ist jedenfalls $q_\lambda < \frac{1}{2} p_\lambda$.

Die gesamte Kraft, welche auf das um ξ aus der Ruhelage verschobene Atom wirkt, wäre demnach zu setzen

$$+ 2 \xi \sum_{\lambda} q_{\lambda} f'(\xi_{\lambda} \bar{r}),$$

also die Direktionskraft D gleich dem Faktor von $-\xi$, mithin

$$D = 2 \left\{ y(y+1) \frac{b}{\bar{r}^{y+2}} \sum_{\lambda} \frac{q_{\lambda}}{\xi_{\lambda}^{y+2}} - x(x+1) \frac{a}{\bar{r}^{x+2}} \sum_{\lambda} \frac{q_{\lambda}}{\xi_{\lambda}^{x+2}} \right\}.$$

Wenn wir hier aus (1b) die Werte für a und b entnehmen und zur Abkürzung die Bezeichnung

$$(6) \quad \psi(x) = \frac{\sum_{\lambda} \frac{q_{\lambda}}{\xi_{\lambda}^{x+2}}}{\sum_{\lambda} \frac{p_{\lambda}}{\xi_{\lambda}^x}}$$

einführen, so wird

$$(7) \quad D = 2 \left\{ y(y+1) \frac{b}{\bar{r}^{y+2}} \psi(y) - x(x+1) \frac{a}{\bar{r}^{x+2}} \psi(x) \right\}$$

und weiter mit Rücksicht auf (3b)

$$(7a) \quad D = 2 \frac{x \alpha}{\bar{r}^{x+2}} \left\{ (y+1) \psi(y) \left(\frac{\bar{r}_0}{\bar{r}} \right)^{y-x} - (x+1) \psi(x) \right\}.$$

Dieser Ausdruck für die Direktionskraft des Einzelatoms ermöglicht es uns nun auch anzugeben, welcher Teil der mittleren potentiellen Schwingungsenergie des Grammatoms $\frac{1}{2} E$ von den anziehenden, welcher Teil von den abstoßenden Kräften herrührt. Beide Teile müssen in dem Verhältnis der beiden Glieder von D stehen. Wir wollen denjenigen Teil von D , der von den anziehenden Kräften herrührt, mit $-D_x$, denjenigen Teil, der von den abstoßenden Kräften herrührt, mit $+D_y$ bezeichnen, dann entfällt von der gesamten mittleren potentiellen Energie \bar{V} (Gleichung (4a)) auf die anziehenden Kräfte der Teil

$$(8) \quad \bar{\Phi} = -\frac{A}{r^n} - \frac{1}{2} \frac{D_x}{D} E,$$

1) Da wir jetzt Atompaare zählen.

2) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 34. p. 172. 1911.

auf die abstoßenden Kräfte der Teil

$$(8a) \quad \bar{X} = + \frac{B}{v^m} + \frac{1}{2} \frac{D_y}{D} E.$$

Von diesen Ausdrücken werden wir später Gebrauch machen.

Für die Frequenz der Atomschwingungen ergibt sich aus der in (7a) berechneten Direktionskraft D , wenn man noch das Atomvolumen v und das Atomgewicht $M = N\mu$ einführt: .

$$(9) \quad v^2 = \frac{12}{4\pi^2} \frac{N^{2/3} n A}{M v^{2+2/3}} \left\{ (3m+1) \psi(y) \left(\frac{v_0}{v} \right)^{m-n} - (3n+1) \psi(x) \right\}.$$

Über den Wert der Funktion ψ .

4. Es ist zweckmäßig, sich schon hier über die möglichen Werte der Funktion ψ klar zu werden. Definiert wird sie durch Gleichung (6), aus welcher sofort zu ersehen ist, daß jedes einzelne Glied der Zählersumme kleiner ist, als das mit gleichem λ bezeichnete Glied der Nennersumme. Denn wir wissen bereits, daß $q_2 < \frac{1}{2} p_2$. Also ist jedenfalls ψ kleiner als 1.

Es macht nun einen sehr erheblichen Unterschied, ob wir annehmen, daß nur die in der Nähe der ersten Kugelfläche (ξ_1 nahe gleich 1) liegenden Atome auf das zentrale Atom Kräfte ausüben, während die entfernteren Atome gleichsam abgeschirmt sind, oder ob wir annehmen, daß auch die entfernteren Atome ungestört wirksam sind. Im ersten Fall ist die Wahl von x nur insofern beschränkt, als $x < y$ sein muß, im zweiten Fall muß $x \geq 3$ sein, wie wir sehen werden. Wir wollen im folgenden diese beiden Fälle als Fall 1 und Fall 2 unterscheiden.

Der Einfachheit halber soll so gerechnet werden, als ob alle Atome, deren Abstand vom zentralen Atom zwischen

$$\lambda \bar{r}_0 \quad \text{und} \quad (\lambda + 1) \bar{r}_0$$

liegt, auf einer Kugelfläche mit dem Radius $\lambda \bar{r}_0$ lägen. Diese Anzahl p_λ wächst für große Zahlen λ offenbar quadratisch mit dem Abstand vom Zentralatom.

Fall 1. Wenn ξ_1 gleich 1, $\xi_2, \xi_3 \dots \xi_\lambda \dots$ gleich Null gesetzt wird, so ist nahezu

$$\psi(x) = \psi(y) = \frac{q_1}{p_1},$$

also unabhängig von x und y .¹⁾ Für das Quadrat der Frequenz erhalten wir dann aus Gleichung (9)

$$(9a) \quad \nu^2 = \frac{12}{4\pi^2} \psi \frac{n A N^{2/3}}{M v^{n+2/3}} \left\{ (3m+1) \left(\frac{r_0}{v} \right)^{m-n} - (3n+1) \right\}.$$

Für die Zahl q_1/p_1 erhält man eine Schätzung, wenn man mit Einstein²⁾ annimmt, daß die Kräfte auf das Atom nicht von den zerstreut liegenden Nachbaratomen ausgeübt werden, sondern von einer gleichmäßig wirkenden Kugelfläche. Dann ist

$$\frac{q_1}{p_1} = \frac{1}{2} \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi r^2 \sin \zeta \cos^2 \zeta d\zeta}{2\pi r^2} = \frac{1}{6}.$$

Hierbei bezeichnet r den Radius der Kugelfläche, ζ den Winkel zwischen r und der ξ -Richtung. Der Wert von ψ liegt also jedenfalls unter $1/6$, unter den in der Fußnote gemachten Annahmen etwa bei $1/9$.

Fall 2. Die Atome sollen keine abschirmende Wirkung ausüben, dann hängt die Anzahl von Gliedern, die in den Summen von Gleichung (6) berücksichtigt werden müssen, von der Höhe der Exponenten x und y , bzw. von der Größe des Arguments der Funktion ψ ab. Mit abnehmendem Argument wächst der Nenner von ψ stärker als der Zähler, daher nimmt ψ selbst ab. Also muß, da $x < y$ ist, jedenfalls

$$\psi(x) < \psi(y)$$

sein.

Nun sieht man weiter leicht ein, daß x nicht unter den Wert 3 sinken kann, wenn überhaupt keine abschirmende Wirkung der Atome vorhanden ist. Da nämlich p_1 proportional f_1^2 gesetzt werden kann, weil die Anzahl p_1 im Mittel wachsen

1) Durch die Annahme $f_1 = 1$ muß ψ zu groß ausfallen, denn sie ist gleichbedeutend damit, daß alle wirksamen Nachbaratome vom zentralen Atom den Abstand $\bar{r} = \sqrt[3]{v/N}$ haben. Nähme man mit Einstein an, daß die auf einer Würffläche liegenden 26 Nachbarmoleküle auf einer Kugelfläche von gleichem räumlichem Inhalt verteilt wären, so würde der Radius dieser Kugelfläche $(6/\pi)^{1/3} \cdot \bar{r}$, daher $f_1 = (6/\pi)^{1/3} = 1,24$, wodurch dann ψ im Verhältnis $1/1,24^2 = 1/1,54$ kleiner würde als $q_1 : p_1$. Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 34. p. 172. 1911.

2) Vgl. voriges Zitat.

wird, wie die Oberfläche der mit $f_\lambda \bar{r}$ um das zentrale Atom geschlagenen Kugel, so bleibt nach Gleichung (1) die potentielle Energie φ_0 des zentralen Atoms für $x > 3$ endlich, für $x < 3$ würde sie mit der Substanzmenge mehr und mehr wachsen, was der Erfahrung widerspricht.¹⁾

Wir wollen deshalb Fall 2 dahin spezialisieren, daß wir $x > 3$ annehmen, damit $\sigma(x)$ konvergiert. Es soll aber x so wenig von 3 verschieden sein, daß für Zahlenrechnungen

$$x = 3, \quad n = 1$$

gesetzt werden darf. Dadurch wird dann die anziehende Kraft zwischen den Atomen identisch mit der van der Waalsschen Kohäsionskraft.

In diesem Falle, den ich in meinen früheren Mitteilungen ausschließlich behandelt habe, wird $\psi(x)$ verschwindend klein gegen $\psi(y)$. Bei hinreichend großem y müßte $\psi(y)$ sich der oberen Grenze $\frac{1}{6}$ nähern. Wir werden sehen, daß die Erfahrung einen kleineren Wert, $\psi(y) = \frac{1}{11}$ ergibt, der mit der obigen Schätzung $\frac{1}{9}$ gut stimmt (vgl. vor. S.).

Für das Quadrat der Eigenfrequenz erhält man im Fall 2²⁾

$$(9b) \quad \nu^2 = \frac{12(3m+1)\psi(y)}{4\pi^2} \frac{nAN^{\cdot 2}}{M \nu^{\cdot n + \frac{2}{3}}} \left(\frac{v_0}{r}\right)^{m-n}.$$

Die Änderung der Frequenz mit Temperatur und Druck.

5. Die einzige Größe in dem Ausdruck für ν (Gleichung (9)), welche von Temperatur und Druck abhängt, ist das Atomvolumen v . Daher ist

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T} = \frac{d \log \nu}{d \log v} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = -\gamma \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}, \\ \frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial p} = \frac{d \log \nu}{d \log v} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = -\gamma \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}, \end{cases}$$

1) Die Reihe $1 + \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} + \frac{1}{4^x} + \frac{1}{5^x} + \dots$ ist konvergent für $x > 1$, divergent für $x \leq 1$.

2) Die früher von mir (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, p. 843, Gleichung (6), 1911) mitgeteilte Gleichung für ν^2 entspricht einer weniger strengen Betrachtungsweise, die auch S. Ratnowsky, Ann. d. Phys. **38**, p. 637. 1912 befolgt.

wobei also

$$\gamma = - \frac{d \log v}{d \log \bar{r}} = - \frac{1}{6} \frac{d \log D}{d \log \bar{r}}$$

gesetzt ist. Nun ergibt sich aus Gleichung (7) durch logarithmisches Differenzieren nach \bar{r}

$$\frac{d \log D}{d \bar{r}} = - \frac{y+2}{\bar{r}} \frac{D_y}{D} + \frac{x+2}{\bar{r}} \frac{D_x}{D}$$

und damit

$$(11) \quad \gamma = \frac{1}{6} \frac{(y+2) D_y - (x+2) D_x}{D}$$

Führen wir nun aus Gleichung (7a) die Beträge für D , D_x und D_y ein, und setzen dabei $\bar{r}_0/\bar{r} = 1$, was mit großer Annäherung erlaubt ist, so wird

$$(11a) \quad \gamma = \frac{1}{6} \frac{(y+1)(y+2)\psi(y) - (x+1)(x+2)\psi(x)}{(y+1)\psi(y) - (x+1)\psi(x)},$$

also eine positive Zahl. Aus Gleichung (10) folgt demnach der Satz:

Die Frequenz der Atomschwingungen nimmt ab mit steigender Temperatur und nimmt zu mit steigendem Druck.

Von der Zahl γ wäre zu erwarten, daß sie von Temperatur und Druck nahezu unabhängig ist, und daß sie für alle diejenigen Elemente gleicher Struktur denselben Wert hat, deren Atome nach denselben Gesetzen sich anziehen und abstoßen. Wir werden deshalb in der Folge γ als konstant in bezug auf Temperatur und Druck behandeln.

Für die beiden im vorigen Abschnitt unterschiedenen Fälle berechnet sich γ folgendermaßen:

Fall 1. $\psi(x) = \psi(y)$. Aus Gleichung (11) folgt

$$(11b) \quad \gamma = \frac{1}{6} \frac{y^2 - x^2 + 3(y-x)}{y-x} = \frac{y+x+3}{6} = \frac{m+n+1}{2}$$

Fall 2. $\psi(x)$ klein gegen $\psi(y)$. Dann wird unabhängig vom Werte x

$$(11c) \quad \gamma = \frac{y+2}{6} = \frac{3m+2}{6}$$

Wir werden im Abschnitt 7 sehen, daß γ , also auch die Frequenzänderung mit Temperatur und Druck, der Beobachtung zugänglich ist.

Die Zustandsgleichung des festen Körpers.

6. Wie van der Waals und Mie nehmen wir den Virial-satz von Clausius als Zustandsgleichung an. Nach ihm ist

$$(12) \quad \sum \overline{\mu u^2} + \sum \overline{r f(r)} = 3 p v,$$

wo μ die Masse eines Atoms, u seine Geschwindigkeit, r der Abstand zweier Atome, $f(r)$ die zwischen ihnen wirkende Kraft (positiv gerechnet im Falle der Abstoßung), p der auf die Oberfläche des Körpers gleichmäßig wirkende Druck, v sein Volumen ist, unter dem wir wieder das Volumen eines Mol verstehen wollen. Die Summen sind über sämtliche Atome des Mol zu erstrecken, und zwar so, daß im Virial $\sum r f(r)$ jeder Abstand zweier Atome nur *einmal* vorkommt; die Striche deuten an, daß Mittelwerte zu bilden sind.

Nach unseren Grundannahmen ist die gesamte mittlere Schwingungsenergie im Mol bei der Temperatur T

$$(13) \quad \sum \overline{\mu u^2} = \int_0^T C_v dT = E.$$

Ferner ist nach den von uns angenommenen Kraftgesetzen zwischen zwei Atomen (Gleichung (5))

$$\sum r f(r) = -\frac{1}{2} x a \sum \left(\frac{1}{r_{\mu \rho}} \right)^x + \frac{1}{2} y b \sum \left(\frac{1}{r_{\mu \rho}} \right)^y,$$

wenn beide Zeiger μ und ρ die Ziffern 1 bis N durchlaufen, so daß jeder Abstand r zweimal vorkommt. Nach Gleichung (4) wird also

$$\sum r f(r) = x \Phi + y X.$$

Bilden wir hier den zeitlichen Mittelwert und führen aus den Gleichungen (8) und (8a) die Werte für $\bar{\Phi}$ und \bar{X} ein, so erhalten wir

$$(14) \quad \sum \overline{r f(r)} = -x \frac{A}{v^\mu} + y \frac{B}{v^m} + \frac{y D_y - x D_x}{2D} E.$$

Aus (12), (13) und (14) folgt für die Zustandsgleichung, mit Rücksicht darauf, daß $D = D_y - D_x$,

$$p v + n \frac{A}{v^\mu} - m \frac{B}{v^m} = \frac{1}{6} \frac{(y+2) D_y - (x+2) D_x}{D} E.$$

Der Faktor des Integrals auf der rechten Seite ist nun aber identisch mit der im vorigen Abschnitt (Gleichung (11)) eingeführten Konstante γ , welche dort als Verhältnis der logarithmischen Änderungen von Eigenfrequenz und Volumen auftrat. Mit den abkürzenden Bezeichnungen

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} F(v) = -\frac{A}{v^n} + \frac{B}{v^m}, \\ G(v) = v F'(v) = n \frac{A}{v^n} - m \frac{B}{v^m} \end{array} \right.$$

können wir die Zustandsgleichung des einatomigen festen Körpers schreiben

$$(16) \quad p v + G(v) = \gamma E,$$

oder auch

$$(16a) \quad (p + F'(v)) v = -\frac{d \log v}{d \log v} E.$$

In dieser Form erinnert die Zustandsgleichung überhaupt nicht mehr an die spezielle Annahme der Potenzgesetze, weil $F(v)$ einfach denjenigen Teil der inneren potentiellen Energie bedeutet, der nicht zur Schwingungsenergie gehört. Es war mir deshalb wahrscheinlich, daß die Gleichung eine allgemeinere Bedeutung haben müsse. In der Tat hat Ratnowsky¹⁾ den wichtigen Nachweis geliefert, daß zur Herleitung der Gleichung (16a) die Annahme der Potenzgesetze nicht wesentlich ist. Anstatt des Virialsatzes benutzt er zur Ableitung der Zustandsgleichung die Boltzmannsche Definition der Entropie aus der Wahrscheinlichkeit unter Berücksichtigung der Planckschen Quantenhypothese, er verfährt also ähnlich wie Planck²⁾ bei der Herleitung der Zustandsgleichung einatomiger Gase.

Isochorische Zustandsänderung.

7. Wenn wir den festen Körper bei konstant gehaltenem Volumen erwärmen, so gilt nach Gleichung (16)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \gamma C_v,$$

1) S. Ratnowsky, Ann. d. Phys. 38. p. 637. 1912.

2) M. Planck, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1908. p. 633.

woraus mit Rücksicht auf die bekannte Beziehung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

folgt

$$(17) \quad - \frac{v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{C_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \gamma.$$

Statt des Produktes aus Atomwärme bei konstantem Volumen und isothermer Kompressibilität darf übrigens nach einer bekannten Gleichung der Thermodynamik auch das Produkt aus C_p und der adiabatischen Kompressibilität $(\partial v / \partial p)_s$ gesetzt werden.

Nach Gleichung (17) läßt sich nun die im wesentlichen von den Exponenten der Potenzgesetze abhängige Konstante γ aus lauter beobachtbaren Größen berechnen, nämlich aus Atomvolumen, Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität und Atomwärme. Ich habe diese Berechnung bereits früher¹⁾ durchgeführt, gebe aber die mit Rücksicht auf den Unterschied von C_p und C_v neu berechneten Zahlen für eine Reihe von Elementen in Tab. 1 noch einmal an. Es zeigt sich, daß γ nicht in dem Maße von Element zu Element konstant ist, wie wir es für wahrscheinlich halten müßten, da doch die zwischen den Atomen wirksamen Kraftgesetze vermutlich universellen Charakter tragen. Vielmehr scheint γ mit dem Atomgewicht „periodisch“ veränderlich zu sein, außerdem aber auch mit wachsendem Atomgewicht etwas zu wachsen. Daß Versuchsfehler die Inkonstanz von γ bewirken, ist wohl ausgeschlossen. Nach den jüngsten Erfahrungen²⁾ stimmen z. B. gerade für Eisen die Kompressibilitätsmessungen nach verschiedenen Methoden gut überein. Höchstens könnte man daran denken³⁾, daß es prinzipiell unmöglich ist, an einem beliebigen Metallstück, das man als quasiisotrop behandelt, die *wahren* ther-

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26. p. 398. 1908.

2) Vgl. P. W. Bridgman, Proc. of the Am. Acad. 47. p. 368. 1911.

3) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 35. p. 690. 1911.

misch-elastischen Eigenschaften des kristallisierten Elementes zu messen.

Tabelle 1.

	v	$10^8 \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)$	$-10^{12} \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right)$ [C.G.S.]	$C_v \cdot 10^{-7}$ [C.G.S.]	γ	m
Mg	14,4	75,0	2,9	23,1	1,61	2,6
Al	10,0	65,4	1,36	23,4	2,06	3,4
Fe	7,2	33,6	0,62	24,8	1,57	2,5
Ni	6,6	38,1	0,57	26,0	1,70	2,7
Cu	7,1	47,7	0,74	23,5	1,95	3,2
Pd	8,9	34,5	0,57	24,9	2,16	3,7
Ag	10,3	55,5	0,92	23,9	2,60	4,5
Pt	9,1	26,4	0,40	25,1	2,39	4,1
Au	10,3	42,3	0,60	24,8	2,93	5,2
Pb	18,3	86,4	2,4	25,3	2,60	4,5

Immerhin läßt sich nicht leugnen, daß die Inkonzanz von γ gegen die Realität der Potenzgesetze spricht und sie nur als Arbeitshypothese zulässig erscheinen läßt. Daß sie jedoch in dieser Hinsicht nützlich sind, geht daraus hervor, daß die von unserer Theorie geforderte Unabhängigkeit der Größe γ von Temperatur und Druck durch die Erfahrung gut bestätigt wird. Wir werden darauf in den folgenden Abschnitten eingehen.

Mit der Zahl γ kennen wir nun auch in dem von uns p. 267 besprochenen Falle 2 ($x = 3$, $n = 1$, $\psi(x)$ klein gegen $\psi(y)$)

$$m = 2\gamma - \frac{2}{3}.$$

Die betreffenden Zahlen sind gleichfalls in Tabelle 1 angegeben.

Im Falle 1 ($\psi(x) = \psi(y)$) ist

$$m + n = 2\gamma - 1,$$

m also zweifellos kleiner als in Fall 2, auch wenn wir n sehr klein annehmen, was ja im Falle 1 erlaubt ist.

Die in Gleichung (17) ausgedrückte Beziehung gehört übrigens zu den ältesten Beständen der Theorie fester Körper.¹⁾ Das ist nicht zu verwundern, da sie bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der speziellen Form der Funktion $G(v)$ aus der Zustandsgleichung (16) folgt.

Atomwärme, Schwingungsenergie und Entropie als Funktionen von Temperatur und Druck.

8. Aus der bekannten thermodynamischen Gleichung

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

folgt mit Rücksicht auf Gleichung (17) und Gleichung (10)

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{C_v} &= 1 + T \frac{\gamma}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \\ &= 1 - \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \\ &= - \frac{T^2}{v} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right)_p, \end{aligned}$$

oder

$$(18) \quad C_p = - C_v T \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{v}{T} \right).$$

Hieraus ergibt sich durch Differentiation nach p bei konstanter Temperatur

$$(19) \quad - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_T \frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{v}{T} \right)_p + C_v \frac{\partial^2}{\partial p \partial T} \log \left(\frac{v}{T} \right).$$

Gehen wir andererseits aus von der bekannten thermodynamischen Beziehung

$$- \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$$

1) Guldberg, Forh. Vidensk.-Selsk. Christiania 1867. p. 140; Ostwalds Klassiker Nr. 139. p. 8, hat für „ideale feste Stoffe“ die Gleichung

$$\frac{v}{\partial v / \partial p} \frac{\partial v}{\partial T} = \text{const.}$$

aufgestellt, und er gibt an, daß diese Beziehung schon früher von Vogel gefunden, aber wohl als empirische Beziehung wenig beachtet worden sei. Später sind Slotte, Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förh. 35. p. 16. 1893, und Mie, Ann. d. Phys. 11. p. 657. 1903, zu Gleichungen derselben oder ähnlicher Form gelangt.

und setzen auf der rechten Seite nach Gleichung (17) und (10)

$$(19a) \quad \frac{\partial v}{\partial T} = -C_v \frac{\gamma}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = C_v \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = C_v \frac{\partial}{\partial p} \log \left(\frac{v}{T} \right),$$

so ergibt sich

$$(20) \quad -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p \frac{\partial}{\partial p} \log \left(\frac{v}{T} \right)_T + C_p \frac{\partial^2}{\partial T \partial p} \log \left(\frac{v}{T} \right).$$

Aus (19) und (20) folgt

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{v}{T} \right)_T.$$

Diese Differentialgleichung wird aber erfüllt durch den Ansatz

$$(21) \quad C_p = \mathfrak{F} \left(\frac{v}{T} \right),$$

wo \mathfrak{F} eine von Druck und Temperatur unabhängige Funktionsform darstellt. Wir sehen hieraus, daß wir für den Verlauf der Atomwärme mit der Temperatur irgend eine der neuerdings aufgestellten, auf der Planckschen Quantentheorie beruhenden Formeln¹⁾ einführen können, die zum Teil bekanntlich den empirischen Verlauf der Atomwärmen, wenigstens in tiefer Temperatur, gut darstellen.

Aus (21) folgt für die gesamte Schwingungsenergie bei der Temperatur T

$$E = \int_0^T \mathfrak{F} \left(\frac{v}{T} \right) dT.$$

Die untere Grenze ist nach unseren Grundannahmen Null zu setzen. Sehen wir bei der Integration einmal v als von T unabhängig an, so können wir setzen

$$(22) \quad E = v \mathfrak{S} \left(\frac{v}{T} \right),$$

wo \mathfrak{S} wieder eine von Druck und Temperatur unabhängige Funktionsform darstellt.

1) A. Einstein, l. c.; W. Nernst u. F. A. Lindemann, Sitzber. d. Berl. Akad. 1911. p. 494.

Auch von der Entropie S kann gezeigt werden, daß sie eine Funktion von ν/T sein muß. Setzt man nach dem Nernstschen Wärmetheorem mit Planck

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

und führt den Wert von C_p aus (18) und (21) ein, so folgt

$$S = - \int_0^T \mathfrak{F} \left(\frac{\nu}{T} \right) \left[\frac{\partial}{\partial T} \log \left(\frac{\nu}{T} \right) \right]_p dT.$$

Dies Integral stellt aber wiederum eine Funktion von ν/T dar, etwa

$$S = \mathfrak{S} \left(\frac{\nu}{T} \right).$$

Da nach Gleichung (22) ν/T eine Funktion von E/ν sein muß, und die Schwingungsenergie

$$E = U - F(\nu)$$

ist, wenn U die gesamte innere Energie des Grammatoms bedeutet, so können wir die Entropie auch setzen

$$S = \mathfrak{S}_1 \left(\frac{U - F(\nu)}{\nu} \right).$$

Aus diesem Ausdruck für die Entropie, welchen Ratnowsky mit Hilfe der Boltzmannschen Entropiedefinition und der Quantentheorie in speziellerer Form abgeleitet hat, läßt sich durch sehr einfache Rechnungen unsere Zustandsgleichung (16a) bestätigen.¹⁾

Adiabatische Zustandsänderung.

9. Nach der Thermodynamik tritt bei adiabatischer Druckänderung eine Temperaturänderung ein, für welche

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_p$$

ist, also nach Gleichung (17) und (10)

$$(23) \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = -\gamma \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial r}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_s.$$

1) Vgl. S. Ratnowsky, l. c. p. 642. In dieser Arbeit ist offenbar ein Versehen untergelaufen, indem E als Gesamtenergie, U als Schwingungsenergie bezeichnet ist. Es muß umgekehrt heißen.

Die relative Temperaturerhöhung ist gleich der relativen Frequenzänderung und γ -mal, d. h. etwa doppelt so groß wie die Kompressibilität.¹⁾ Daraus folgt sofort

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\nu}{T} \right)_s = 0,$$

also auch nach (21)

$$(24) \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_s = 0$$

und nach (22)

$$(25) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_s E = -\gamma \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s E.$$

Bei adiabatischer Druckänderung bleibt die Atomwärme C_v konstant, der Wärmegehalt (die Schwingungsenergie) wächst im gleichen Verhältnis wie die Frequenz oder die Temperatur.

Wir wollen nunmehr die adiabatische Kompressibilität berechnen, sowie ihre Änderung mit Temperatur und Druck.

Aus der Zustandsgleichung (16) folgt durch Differentiation nach p bei konstanter Entropie und mit Rücksicht auf Gleichung (25)

$$\begin{aligned} v + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s [p + G'(v)] &= \gamma \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_s \\ &= -\gamma^2 \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s E \\ &= -\gamma \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s [p\nu + G(v)], \end{aligned}$$

folglich wird

$$(26) \quad - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \frac{v}{p(1+\gamma) + G'(v) + \frac{\gamma}{\nu} G(v)}$$

Nach (15) ist

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{v} G(v) &= \gamma n \frac{A}{v^{n+1}} - \gamma m \frac{B}{v^{m+1}}, \\ G'(v) &= -n^2 \frac{A}{v^{n+1}} + m^2 \frac{B}{v^{m+1}}, \end{aligned}$$

ferner kann das erste Glied im Nenner von Gleichung (26) gegen die anderen vernachlässigt werden, wenn der Druck p

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26. p. 397. 1908.

klein bleibt gegenüber dem reziproken Wert der Kompressibilität; das ist aber bei den experimentell zugänglichen Drucken meistens der Fall. Also wird der Nenner, wenn wir noch den Wert von B aus Gleichung (3a) einsetzen,

$$G'(v) + \frac{\gamma}{v} G(v) = \frac{nA}{v^{n+1}} \left\{ \gamma - n + (m - \gamma) \left(\frac{v_0}{v} \right)^{m-n} \right\}.$$

Setzen wir mit Rücksicht auf den geringen Unterschied von v und v_0

$$\left(\frac{v_0}{v} \right)^x = 1 - x \frac{v - v_0}{v},$$

so geht der vorige Ausdruck über in

$$(26a) \quad G'(v) + \frac{\gamma}{v} G(v) = \frac{n(m-n)A}{v^{n+1}} \left(\frac{v_0}{v} \right)^{m-\gamma}$$

und Gleichung (26) in

$$- \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S = \frac{v^{n+2}}{n(m-n)A} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{m-\gamma}.$$

Definieren wir als adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = - \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S,$$

wo also v_0 die durch Gleichung (3a) bestimmte Konstante des festen Körpers sein soll, so wird

$$(27) \quad \kappa_S = \frac{v^{n+1}}{n(m-n)A} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{m-\gamma+1} = \kappa_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{m+n-\gamma+2},$$

wenn

$$(28) \quad \kappa_0 = \frac{v_0^{n+1}}{n(m-n)A}$$

die Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt und bei verschwindendem äußerem Druck bedeutet. Aus Gleichung (27) ergibt sich auch sofort der Temperaturkoeffizient der adiabatischen Kompressibilität

$$(29) \quad \frac{1}{\kappa_S} \frac{\partial \kappa_S}{\partial T} = (m + n - \gamma + 2) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Die Änderung der adiabatischen Kompressibilität mit der Temperatur ist also wesentlich durch die thermische Ausdehnung bestimmt.

Den Druckkoeffizienten erhalten wir durch logarithmische Differentiation von Gleichung (26) nach p bei konstanter Entropie. Mit Rücksicht auf (26a) ergibt sich

$$\frac{1}{\kappa_S} \frac{\partial \kappa_S}{\partial p} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S + (1 + \gamma) \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S + (n + 1 + m - \gamma) \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S,$$

wofür auch geschrieben werden kann

$$(30) \quad - \frac{1}{\kappa_S} \frac{\partial \kappa_S}{\partial p} = (m + n + 3) \kappa_S.$$

Der Druckkoeffizient der Kompressibilität ist durch diese selbst wesentlich bestimmt.

Isotherme Zustandsänderung.

10. Wir berechnen zunächst wieder die Änderung der Atomwärme C_v und der Schwingungsenergie E bei isothermer Druckänderung. Nach der Differentiationsregel

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$$

und mit Rücksicht auf Gleichung (23) und (24) ist

$$(31) \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_T = - \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_p$$

und

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_S - \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

Durch Verbindung der letzten Gleichung mit (25) folgt

$$(32) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right].$$

Es fragt sich nun, welche Bedeutung der Differentialquotient $\partial E / \partial T$ bei konstantem Druck besitzt.

Nach dem Energieprinzip ist die gesamte bei konstantem Druck dem g -Atom zugeführte Wärme gleich der Gesamtänderung der inneren Energie des g -Atoms plus äußerer Arbeit. Also haben wir

$$\int_0^T C_p dT = - \frac{A}{v^n} + \frac{B}{v^m} + \frac{A}{v_0^n} - \frac{B}{v_0^m} + E + \int_0^T p dv.$$

Hieraus folgt durch Differentiation nach T bei konstantem p mit Rücksicht auf Gleichung (15)

$$C_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p G(v) + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Nun ist nach Gleichung (16)

$$p v + G(v) = \gamma E,$$

und nach der bekannten thermodynamischen Gleichung für die Differenz $C_p - C_v$ mit Rücksicht auf Gleichung (17)

$$C_p = C_v + \gamma \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} T C_v,$$

also folgt durch Kombination der drei letzten Gleichungen

$$(33) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = C_v + \gamma \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} [T C_v - E].$$

Die auf der rechten Seite in [] gesetzte Größe hat eine anschauliche Bedeutung. Sie wird dargestellt durch dasjenige Flächenstück, welches im Atomwärme-Temperaturdiagramm das unterhalb der C_v -Kurve liegende Flächenstück zum Rechteck ergänzt. Das betreffende Flächenstück ist also erstens unbedingt kleiner als das Rechteck, und nähert sich zweitens, mit der Temperatur wachsend, einem konstanten Betrage, dessen Verhältnis zu E mit wachsender Temperatur immer kleiner wird. Wir können demnach aus Gleichung (33) schließen, daß $(\partial E / \partial T)_p$ sich von C_v nur um einen Betrag unterscheidet, der einen mit steigender Temperatur immer kleiner werdenden Bruchteil von $C_p - C_v$ ausmacht.

Kehren wir nunmehr zu Gleichung (32) zurück, so zeigt sich, daß die rechte Seite negativ ist, weil v mit p wächst. Das Resultat von (31) und (32) ist demnach folgendes: *Atomwärme C_v und Schwingungsenergie E nehmen ab bei isothermer Drucksteigerung.*

Um die isotherme Kompressibilität und ihre Änderung mit Temperatur und Druck zu finden, differenzieren wir die Zustandsgleichung (16) nach p bei konstantem T . Dann erhalten wir

$$v + [p + G'(v)] \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \gamma \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T.$$

Hieraus folgt

$$(34) \quad - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{r}{p + G'(v)} - \frac{\gamma}{p + G'(v)} \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T.$$

Nun ist mit einer schon p. 278 benutzten Näherungsrechnung

$$\begin{aligned} G'(v) &= \frac{nA}{v^{n+1}} \left[-n + m \left(\frac{r_0}{v} \right)^{m-n} \right] \\ &= \frac{n(m-n)A}{v^{n+1}} \left(\frac{v_0}{v} \right)^m, \end{aligned}$$

während p gegen $G'(v)$ vernachlässigt werden kann. Ferner ist das zweite Glied auf der rechten Seite von (34) nicht nur in der Nähe des absoluten Nullpunktes, wo es gänzlich verschwindet, sondern auch in höherer Temperatur klein gegen das erste, so daß man einen unmerklichen Fehler begeht, wenn man in diesem Gliede mit Rücksicht auf Gleichung (34) und (10)

$$\frac{\gamma}{p + G'(v)} = - \frac{\gamma}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

setzt. Wir erhalten so schließlich aus (34) und (32), wenn wir noch vorübergehend die abkürzende Bezeichnung

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$$

anwenden, ohne den Index T bzw. S mitzuführen,

$$- \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{v^{n+2}}{n(m-n)A} \left(\frac{v}{v_0} \right)^m + \alpha^2 \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right].$$

Definieren wir als isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = - \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

so können wir mit Einführung des Wertes von κ_0 aus (28) die vorige Gleichung schreiben

$$(35) \quad \kappa_T = \kappa_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{m+n+2} + \frac{\alpha^2}{v_0} \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right],$$

oder angenähert

$$(35a) \quad \kappa_T - \kappa_0 = (m+n+2) \kappa_0 \frac{v-v_0}{v_0} + \frac{\alpha^2}{v_0} \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right].$$

Diese Gleichung stimmt im wesentlichen überein mit der

früher¹⁾ aus einfacheren Annahmen (Unabhängigkeit der Größe $\alpha = \frac{1}{C_p} \frac{\partial v}{\partial T}$ von der Temperatur) von mir abgeleiteten Gleichung

$$\kappa_T - \kappa_0 = -\frac{1}{v} \frac{\partial \alpha}{\partial p} E + \frac{\alpha^2}{v} \left[T \frac{\partial E}{\partial T} - E \right],$$

wobei

$$E = \int_0^T C_p dT = \frac{1}{\alpha} (v - v_0)$$

gesetzt war. Unbekannt war mir jedoch damals, daß der Koeffizient von $(v - v_0)/v_0$ in Gleichung (35a), nämlich $\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial p}$, in so einfacher Weise aus κ_0 berechnet werden kann. Den allgemeinen Charakter des Verlaufs der Kompressibilität mit der Temperatur zeigen die für Kupfer und Platin gezeichneten Figuren des eben zitierten Vortrages.

Beim absoluten Nullpunkt stimmen κ_T und κ_S (Gl. (27)) überein, wie wir das verlangen müssen.

Für den Temperaturkoeffizienten von κ_T erhält man aus Gleichung (35), wenn man berücksichtigt, daß das zweite Glied der rechten Seite klein ist gegen das erste, und wenn man im zweiten Glied α als unabhängig von der Temperatur und nach Gleichung (10) $\alpha/\kappa = \gamma$ setzt,

$$(36) \quad \frac{1}{\kappa_T} \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} = (m + n + 2) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\gamma \alpha}{v_0} T \frac{\partial^2 E}{\partial T^2},$$

wofür mit Rücksicht auf die Bedeutung von E und Gleichung (19a) jedenfalls in tiefer Temperatur mit Annäherung geschrieben werden kann

$$(36a) \quad \frac{1}{\kappa_T} \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} = (m + n + 2) \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\gamma}{v_0} T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}.$$

Auch die Änderung der isothermen Kompressibilität mit der Temperatur ist durch die thermische Ausdehnung wesentlich bestimmt. Und zwar ergibt sie sich größer als die Änderung von κ_S , wie wir das erwarten müssen.

1) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 500. 1911.

Bilden wir aus Gleichung (35) und (27) das Verhältnis der beiden Kompressibilitäten, so ergibt sich

$$(36b) \quad \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \left(\frac{v}{v_0}\right)^\gamma + \frac{\gamma}{v_0} \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left[T C_v - \int_0^T C_v dT \right],$$

und hieraus mit Rücksicht auf Gleichung (19a) und unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von v im Korrektionsgliede

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \left(\frac{v}{v_0}\right)^\gamma + \gamma T \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \gamma \frac{r - r_0}{v_0},$$

also bis auf kleine Größen höherer Ordnung das von der Thermodynamik geforderte Verhältnis

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = 1 + \gamma T \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{C_v}.$$

Den Druckkoeffizienten von κ_T finden wir durch logarithmische Differentiation von Gleichung (34) nach p bei konstantem T . Sehen wir von dem Einfluß des zweiten Gliedes auf der rechten Seite ab, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa_T} \frac{\partial \kappa_T}{\partial p} &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - \frac{1 + G''(v) \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{p + G'(v)} \\ &= 2 \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + (m + n + 1) \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \end{aligned}$$

oder schließlich

$$(37) \quad - \frac{1}{\kappa_T} \frac{\partial \kappa_T}{\partial p} = (m + n + 3) \kappa_T.$$

Die Druckkoeffizienten der isothermen und adiabatischen Kompressibilität sind praktisch gleich und zwar gleich einem niedrig-zahligen Vielfachen der Kompressibilität selbst.

Daß eine quantitative Prüfung der Formeln (35a) und (37) an dem vorliegenden experimentellen Material im großen und ganzen befriedigende Resultate gibt, habe ich bereits früher¹⁾ gezeigt. Die Formel (35a) z. B. war gut brauchbar, um die Änderung der Kompressibilität mit der Temperatur wieder-

1) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 491 und 836. 1911; vgl. hierzu noch die neuere Arbeit von P. W. Bridgman, Proc. of the Amer. Acad. 47. p. 347. 1911.

zugeben. Dies zeigte eine damals (l. c. p. 501) abgedruckte Tabelle, in welcher für Cu, Pt und Fe die Beobachtungen mit der Rechnung verglichen wurden. Die zur Darstellung der Beobachtungen notwendigen Konstanten α und $\partial\alpha/\partial p$, von denen die erste durch das Verhältnis der thermischen Ausdehnung zur Atomwärme gegeben, die zweite empirisch aus den Kompressibilitätsmessungen zwischen -190 und $+165^\circ\text{C}$. ermittelt war, wurden damals ebenfalls angegeben. Berechnen wir aus ihnen die Größen $-1/\alpha \partial\alpha/\partial p$, so müssen diese nach Gleichung (35a) mit $(m+n+2)\kappa_0$ übereinstimmen. Es ergibt sich aus den damaligen Zahlen für

	Kupfer	Platin	Eisen
$-\frac{1}{\alpha} \frac{\partial\alpha}{\partial p} \cdot 10^{12} =$	6,3	3,2	5,7 [C.G.S]
$\kappa_0 \cdot 10^{12} =$	0,71	0,37	0,60 „

Die Quotienten der untereinander stehenden Zahlen sollten den Zahlenfaktor $m+n+2$ ergeben. Man erhält

$$m+n+2 = \begin{array}{ccc} 8,9 & 8,6 & 9,5 \end{array}$$

Diese empirischen Zahlen sind größer als wir sie nach den Werten von γ in Tab. 1 erwarten würden. Es ergeben sich nämlich aus γ in den Fällen 1 und 2 folgende Zahlen:

	Kupfer	Platin	Eisen
Fall 1. $m+n+2 = 2\gamma + 1 =$	4,9	5,8	4,1
Fall 2. $m+n+2 = 2\gamma + 2,33 =$	6,2	7,1	5,5

Man sieht also, daß die für Fall 2 berechneten Zahlen besser mit der Erfahrung stimmen, daß aber gleichwohl eine Differenz bleibt. Zu deren Beurteilung muß man bedenken, daß die experimentelle Bestimmung des sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Kompressibilität schwierig ist, und daß man für diese Größe leicht zu hohe Werte finden kann¹⁾, besonders in höherer Temperatur. Z. B. würden Beobachtung und Theorie besser stimmen, wenn man nur die Kompressibilitätsbeobachtungen im Intervall $-190/17^\circ\text{C}$. für die Berechnung von $\partial\alpha/\partial p$ bzw. $m+n+2$ heranziehen würde.

Im Rückblick auf die Abschnitte 9 und 10 sei noch einmal darauf hingewiesen, daß alle hier abgeleiteten Formeln

1) Vgl. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 33. p. 1269ff. 1910.

auf der Annahme beruhen, daß $\gamma = -d \log v : d \log v$ unabhängig ist von einer Volumänderung, mag diese durch Druck- oder durch Temperaturänderung bewirkt sein. Soweit man bisher urteilen kann, scheint diese Annahme in erster Näherung zuzutreffen. Mehr wird man von unserer Theorie kaum erwarten dürfen.

Isopiestiche Zustandsänderung (Thermische Ausdehnung).

11. Beim äußeren Druck 0 lautet die Zustandsgleichung

$$G(v) = \gamma E.$$

Durch Auflösung dieser Gleichung nach v läßt sich also prinzipiell unsere Aufgabe lösen, das Volumen als Funktion von E darzustellen und dadurch auch als Funktion der Temperatur.

Entwickeln wir z. B. die linke Seite in eine Reihe nach fortschreitenden Potenzen von $v - v_0$, so folgt

$$G(v) = G(v_0) + (v - v_0) G'(v_0) + \frac{(v - v_0)^2}{2!} G''(v_0) + \dots$$

Nun ist

$$G(v_0) = 0,$$

$$G'(v_0) = \frac{1}{\alpha_0},$$

$$G''(v_0) = -(m + n + 1) \frac{1}{\alpha_0 v_0},$$

also folgt für die Zustandsgleichung

$$(38) \quad G(v) = (v - v_0) \frac{1}{\alpha_0} \left[1 - \frac{m + n + 1}{2} \frac{v - v_0}{v_0} + \dots \right] = \gamma E,$$

oder angenähert

$$(38a) \quad v - v_0 = \gamma \alpha_0 E \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{m+n+1}{2}},$$

oder auch

$$(38b) \quad v - v_0 = \frac{\gamma \alpha_0 E}{1 - \frac{m+n+1}{2} \frac{\gamma \alpha_0 E}{v_0} + \dots}.$$

Setzen wir

$$\frac{v_0}{\gamma \alpha_0} = \left(\frac{C_v}{1 \frac{\partial v}{\partial T}} \right)_0 = Q_0,$$

wo Q_0 eine Wärmemenge bedeutet, die groß ist gegen E , so geht die vorige Gleichung über in

$$(39) \quad \frac{v_T - v_0}{v_0} = \frac{E_T}{Q_0 \frac{m+n+1}{2} E_T}$$

Die relative Volumänderung zwischen den Temperaturen 0 und T ist annähernd proportional der Schwingungsenergie oder dem Wärmehalt E bei der Temperatur T . Je tiefer die Temperatur, je kleiner E , um so strenger sollte diese Proportionalität erfüllt sein.¹⁾ In hoher Temperatur sollte das Volumen schneller wachsen als es der Proportionalität mit E entspricht.

Dies theoretische Ergebnis wird durch die Erfahrung in ausgezeichnete Weise bestätigt, zugleich also auch die Annahme, daß γ unabhängig ist von der Temperatur. Gleichung (39) ist somit wohl die erste rationell begründete Formel, welche die thermische Ausdehnung der einfachsten festen Körper im ganzen richtig darstellt, wenigstens wenn man im Nenner statt $(m+n+1)/2$ einen empirischen Zahlenfaktor einführt. In hoher Temperatur, wo E proportional mit T wächst, kann unsere Gleichung (39) in erster Näherung durch eine quadratische Formel nach T ersetzt werden, wie solche bekanntlich mit gutem Erfolge zur Darstellung der Beobachtungen angewandt worden ist.²⁾

Wir wollen die Formel auf zwei Beispiele anwenden, indem wir die Ausdehnung von Kupfer und Platin durch sie darzustellen suchen. Dabei gehen wir davon aus, daß nach Nernst-Lindemann³⁾ der Wärmehalt E mit großer Näherung berechnet werden kann aus der Formel

$$(40) \quad E = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} + \frac{\frac{\beta \nu}{2}}{e^{\frac{\beta \nu}{2T}} - 1} \right\},$$

wobei für

Cu	Pt
$\beta \nu = 320$	$\beta \nu = 220$

1) Vgl. hierzu M. Thiesen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 10. p. 410 u. 415. 1908.

2) L. Holborn und A. Day, Ann. d. Phys. 4. p. 104. 1901; W. Dittenberger, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 46. p. 1532. 1902.

3) W. Nernst u. F. A. Lindemann, l. c.

einzusetzen ist und R die Gaskonstante ($= 1,984 \frac{\text{g-cal.}}{\text{Grad}}$) bedeutet. Setzen wir ferner für

Cu	Pt
$Q_0 = 124\,000$	$231\,000 \text{ g-cal.}$
$\frac{m + n + 1}{2} = 3,5$	$4,8$

so ergeben sich aus Gleichung (39) und (40) die in den Tab. 2 und 3, Spalte 3 berechneten Längenänderungen in Millimetern für Stücke von 1 m Länge aus Cu und Pt. Dabei ist

$$\frac{(v - v_0)}{v_0} = \frac{3(l - l_0)}{l_0}$$

gesetzt. Die in Spalte 2 beider Tabellen verzeichneten Beobachtungen stammen von Holborn-Day¹⁾, Dittenberger¹⁾, Henning¹⁾, Scheel-Heuse¹⁾ und Ch. L. Lindemann.²⁾ Der Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung zeigt besonders für Platin eine sehr gute Übereinstimmung, was daher rühren mag, daß der Wert $\beta v = 220$ von mir früher den Ausdehnungsversuchen in tiefer Temperatur angepaßt wurde, da Beobachtungen über die Atomwärme in tiefsten Temperaturen noch nicht vorlagen, während für Kupfer $\beta v = 320$ aus den Nernstschen Beobachtungen über den Verlauf der Atomwärme entnommen ist.

Tabelle 2.

Kupfer.

$$l_0 = 1000 \text{ mm}; \quad Q_0 = 124\,000 \text{ g-cal}; \quad \frac{m + n + 1}{2} = 3,5; \quad \beta v = 320.$$

T_1/T_2	$\Delta l_{\text{beob.}}$ mm	$\Delta l_{\text{ber.}}$ mm	beob.-ber. mm
20,4/80,5	0,29	0,25	+ ,04
82/289	2,93	2,83	+ ,10
289/523	4,01	4,01	±
523/648	2,32	2,33	- ,01
648/773	2,45	2,44	+ ,01
773/898	2,59	2,58	+ ,01

1) Zusammenstellung der Literatur: Ann. d. Phys. 33. p. 34. 1910.
2) Ch. L. Lindemann, Phys. Zeitschr. 12. p. 1197. 1911.

Tabelle 3.

Platin.

$$l_0 = 1000 \text{ mm}; \quad Q_0 = 231\,000 \text{ g-cal}; \quad \frac{m+n+1}{2} = 4,8; \quad \beta \nu = 220.$$

T_1/T_2	$\Delta l_{\text{beob.}}$ mm	$\Delta l_{\text{ber.}}$ mm	beob.-ber. mm
90/195	0,80	0,80	±
195/289	0,81	0,81	±
289/523	2,16	2,15	+ ,01
523/773	2,46	2,47	- ,01
773/1023	2,63	2,65	- ,02
1023/1273	2,77—2,86	2,85	?

Die Zahlen für $(m+n+1)/2$, welche die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung herbeiführen, sind wieder etwas größer als man nach den γ -Werten in Tab. 1 erwarten würde, daher stimmt Fall 2 wieder besser mit der Erfahrung als Fall 1 (Abschn. 4). Man kann diese Tatsache, daß die thermische Ausdehnung in höherer Temperatur schneller vor sich geht als es nach unserer Theorie zu erwarten wäre, vielleicht dadurch erklären, daß die Atomwärme C_v in hoher Temperatur nicht den konstanten Wert $3R$ behält, sondern etwas darüber hinauswächst, vielleicht also dadurch, daß die Rolle der Elektronen in unserer Theorie vollkommen vernachlässigt ist.¹⁾

Daß die in Gleichung (39) ausgedrückte Beziehung sich auch an einer großen Zahl anderer Metalle, wenigstens in tiefen Temperaturen bewährt, erkennt man aus dem früher²⁾ gesammelten Beobachtungsmaterial. Überhaupt *muß* die Beziehung in tiefer Temperatur bei allen den festen Körpern gelten, deren Atomwärme sich als Funktion von ν/T darstellen läßt.³⁾ Dies folgt aus Nernsts Wärmetheorem. Besitzt der Körper mehrere charakteristische Frequenzen ν , so kommt es darauf an, ob deren relative Änderungen mit dem Volumen v

1) Vgl. hierzu u. a. F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 58. p. 356. 1908; J. Koenigsberger, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 14. p. 275. 1912.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26. p. 211. 1908; 33. p. 65. 1910. Vgl. auch Ch. L. Lindemann, l. c.

3) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 426. 1911.

alle gleich sind, was in manchen Fällen wahrscheinlich ist, oder ob diese Änderungen verschieden sind. Im ersten Fall wächst der Ausdehnungskoeffizient nahezu proportional der Atomwärme, im zweiten Fall trifft dies im allgemeinen nicht zu.

Die Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt.

12. Die Sublimationswärme des g-Atoms beim absoluten Nullpunkt $(\varrho_{13})_0$ haben wir gleichzusetzen demjenigen Betrag, um welchen die innere potentielle Energie des g-Atoms zunimmt, wenn die Atome aus der Lage beim absoluten Nullpunkt in große gegenseitige Entfernung gebracht werden.¹⁾ Also

$$(\varrho_{13})_0 = -V_0 = \frac{A}{v_0^n} - \frac{B}{v_0^m} = \frac{A}{v_0^n} \frac{m-n}{m}.$$

Mit Rücksicht auf Gleichung (28) folgt hieraus

$$(41) \quad (\varrho_{13})_0 = \frac{1}{m \cdot n} \frac{v_0}{\alpha_0},$$

oder mit Anwendung von Gleichung (17)

$$(41a) \quad (\varrho_{13})_0 = \frac{\gamma}{m \cdot n} \left(\frac{C_v}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0.$$

Diese höchst einfachen Beziehungen (41) und (41a) gestatten also die Sublimationswärme aus der Kompressibilität und dem Atomvolumen, bzw. aus dem Verhältnis von Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient beim absoluten Nullpunkt zu berechnen, falls die Exponenten m und n in den Gesetzen der abstoßenden und anziehenden Kräfte zwischen den Atomen gegeben sind.

Wie ich bereits an anderer Stelle²⁾ gezeigt habe, scheinen die Gleichungen (41) und (41a) mit der Erfahrung annähernd in Einklang zu kommen, wenn man Fall 2 annimmt, also mit van der Waals $n = 1$, $\alpha = 3$ setzt, wobei dann nach Gleichung (11c)

$$\gamma = \frac{3m+2}{6}, \quad \text{also} \quad m = 2\gamma - \frac{2}{3}$$

1) Vgl. G. Mie, l. c.

2) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 14. p. 322. 1912.
Annalen der Physik. IV. Folge. 39. 1912.

gesetzt und Gleichung (41 a) geschrieben werden kann

$$(41 b) \quad (\rho_{13})_0 = \frac{3m+2}{6m} \left(\frac{C_v}{\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}} \right)_0.$$

Diese Beziehung ist dadurch besonders einfach, daß der Zahlenfaktor der rechten Seite trotz der ziemlich schwankenden Zahlen für m (Tab. 1) doch einen nahezu konstanten Wert annimmt, nämlich

$$\frac{3m+2}{6m} = 0,6.$$

Für den Fall 1 hingegen scheint es nicht möglich, Zahlen für m und n zu wählen, die einerseits die Bedingung (11 b) erfüllen, andererseits in Gleichung (41) oder (41 a) substituiert die Sublimationswärme der Größenordnung nach richtig ergeben. Wir sehen hier also wieder, daß Fall 2 den tatsächlichen Verhältnissen besser entspricht.

Man wird zunächst geneigt sein, die Übereinstimmung zwischen der Rechnung nach Gleichung (41 b) und der Erfahrung (vgl. l. c.) für einen Zufall zu halten. Demgegenüber ist zu bemerken, daß diese Übereinstimmung nicht etwa davon abhängt, ob die Potenzgesetze auch in größeren Atomabständen gültig bleiben. Bezeichnen wir allgemein wieder mit $F(v)$ denjenigen Teil der inneren potentiellen Energie, der nicht zur Schwingungsenergie gehört, so ist es für den Wert des Integrals

$$\int_{v_0}^{v=\infty} F'(v) dv = F(\infty) - F(v_0) = (\rho_{13})_0$$

ganz gleichgültig, ob $F(v)$ auf dem ganzen Wege $v \dots \infty$ den durch Gleichung (15) definierten Wert — wir wollen ihn $F_1(v)$ nennen — besitzt, oder ob dieser Wert nur in sehr tiefer Temperatur gilt, etwa von $v_0 \dots v_1$, während von $v_1 \dots \infty$ $F(v)$ eine andere Form $F_2(v)$ annimmt, die natürlich bei v_1 stetig in $F_1(v)$ übergehen und für $v = \infty$ Null werden muß. Dann gilt nämlich wieder

$$\begin{aligned} \int_{v_0}^{\infty} F'(v) dv &= \int_{v_0}^{v_1} F_1'(v) dv + \int_{v_1}^{\infty} F_2'(v) dv, \\ &= F_1(v_1) - F_1(v_0) + F_2(\infty) - F_2(v_1) = -F(v_0). \end{aligned}$$

Es genügt also vollkommen, $F(v)$ aus Beobachtungen im Gebiete $v_0 \dots v_1$ zu bestimmen, wie wir das mittels der Zustandsgleichung (16a) getan haben.

Es ist wohl kaum nötig, darauf hinzuweisen, daß unsere Ableitung der Sublimationswärme nur gilt, wenn die Substanz beim Sublimieren einatomig bleibt.

Auf die angenäherte Berechnung der Verdampfungswärmen und Siedepunkte, die ich an der zuletzt zitierten Stelle durchgeführt habe, brauche ich hier nicht noch einmal einzugehen.

**Berechnung der Frequenz aus der Kompressibilität
oder aus dem Grenzverhältnis von Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient.**

13. Durch Kombination der Gleichungen (9) und (27) kann man eine Beziehung zwischen der Eigenfrequenz des Atoms und der kubischen Kompressibilität gewinnen, welche bereits von Einstein¹⁾ abgeleitet wurde, nachdem schon vorher Madelung²⁾ und Sutherland³⁾ den Zusammenhang zwischen beiden Größen aufgedeckt hatten. Beschränken wir uns auf den Fall 2, da er mit der Erfahrung besser übereinstimmt, so können wir $\psi(x)$ gegen $\psi(y)$ vernachlässigen, es gilt dann Gleichung (9b), die geschrieben werden kann

$$v^2 = z^2 \frac{N^{2/3} v^{1/2}}{M} \frac{n(m-n)A}{v^{n+1}} \left(\frac{v_0}{v}\right)^{m-n},$$

wobei

$$(42) \quad z^2 = \frac{3(3m+1)}{\pi^2(m-n)} \psi(y)$$

gesetzt ist. Führen wir nach Gleichung (27) ein

$$\frac{n(m-n)A}{v^{n+1}} = \frac{1}{\kappa_S} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{m-\gamma+1},$$

so folgt

$$(43) \quad v^2 = z^2 N^{2/3} \frac{v^{1/2}}{M \kappa_S} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{-\gamma+n+1}.$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, p. 170. 1911.

2) E. Madelung, Gött. Nachr. 1909. p. 100.

3) W. Sutherland, Phil. Mag. (6) **20**, p. 657. 1910.

Früher¹⁾ hatte ich in diese Gleichung die isotherme Kompressibilität eingeführt und mit Vernachlässigung des zweiten Gliedes auf der rechten Seite von Gleichung (36 b) erhalten

$$(43 a) \quad v^2 = z^2 N^{-2/3} \frac{v^{1/3}}{M \kappa_T} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{n+1}.$$

Die Gleichungen (43) und (43 a) stellen die Einsteinsche Formel für die Berechnung der Eigenfrequenz aus der Kompressibilität dar, sofern man die Potenz von v/v_0 gleich 1 setzt und z^2 als Konstante betrachtet. Bevor wir auf die Diskussion dieser Zahl eingehen, wollen wir die vorigen Gleichungen umformen, indem wir sie für den absoluten Nullpunkt ansetzen und dann nach Gleichung (17) das Grenzverhältnis von Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient an Stelle von v_0/κ_0 einführen. Wir erhalten dann²⁾

$$(44) \quad v_0^2 = \gamma z^2 N^{2/3} \frac{1}{M v_0^{2/3}} \left(\frac{C_v}{\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}} \right)_0 = \gamma z^2 \left(\frac{N}{v_0} \right)^{2/3} \left(\frac{c}{\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}} \right),$$

wenn wir mit c die spezifische Wärme des Elementes (auf 1 g bezogen) bezeichnen. Diese Gleichung kann, wenn γz^2 als konstant betrachtet wird, ebenfalls zur Berechnung der Eigenfrequenz dienen und besitzt gegenüber der Einsteinschen gewisse Vorzüge.

Den einen sehe ich darin, daß das Grenzverhältnis von Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient auch für solche Elemente verhältnismäßig leicht meßbar ist, deren Kompressibilität zu klein ist, um genau bestimmt werden zu können. In Tab. 5 sind z. B. Diamant, Rhodium, Iridium aufgenommen, deren Kompressibilität noch nicht gemessen wurde.

Ein anderer Vorzug der Gleichung (44) gegenüber (43) ergibt sich, wenn wir die Frage diskutieren, in welchem Grade die dort auftretenden Zahlen z^2 bzw. γz^2 als konstant betrachtet werden können. Um die Zahlen nach (42) zu berechnen, müssen wir für $\psi(y)$ einen Wert annehmen. Wir wollen ihn so wählen, daß die aus Gleichung (44) berechneten Frequenzen, in die Nernst-Lindemannsche Formel (40) eingesetzt, einen mit

1) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. p. 844, Gl. (8). 1911.

2) Vgl. auch S. Ratnowsky, l. c. Gl. (11).

der Erfahrung möglichst übereinstimmenden Anstieg der Atomwärmern mit der Temperatur ergeben. Es zeigt sich, daß wir dafür etwa

$$\psi(y) = \frac{1}{11}$$

zu setzen haben, also etwas größer als die Hälfte des p. 267 geschätzten oberen Grenzwertes. Mit diesem Werte von $\psi(y)$ ergibt sich, daß z^2 und γz^2 zwischen den in Tab. 4 angegebenen Grenzen liegen, wenn m zwischen 2,5 und 5 schwankt, wie dies für die in Tab. 1 verzeichneten Metalle der Fall ist.

Tabelle 4.

m	z^2	γz^2
2,5	0,156	0,245
5	0,110	0,311

Es zeigt sich nun, daß γz^2 zwischen engeren Grenzen schwankt als z^2 , daß man also mit der Annahme der Konstanz von γz^2 in Gleichung (44) einen geringeren Fehler macht, als mit der Annahme der Konstanz von z^2 in der Einsteinschen Formel (43).

Als Mittelwerte ergeben sich etwa für

$$z^2 = 0,13; \quad \gamma z^2 = 0,28,$$

während Einstein selbst $z^2 = 0,11$ berechnet hat.

In Tab. 5 sind eine Anzahl Frequenzen nach Formel (44) berechnet. Mit $\psi(y) = \frac{1}{11}$ und $\gamma z^2 = 0,28$ wird

$$(44a) \quad \nu_0 = 2,9_1 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{1}{M \nu_0^{2/3}} \left(\frac{C_v}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)},$$

wobei C_v in g-cal/Grad gezählt ist. Neben ν ist in Tab. 5 die in die Nernst-Lindemannsche Formel eingehende Größe $\beta \nu$ verzeichnet, wo β die Plancksche Strahlungskonstante $4,865 \cdot 10^{-11}$ ist. In der letzten Spalte sind schließlich die bisher aus dem Verlauf der Atomwärme mit der Temperatur von Nernst-Lindemann¹⁾ und Koref²⁾ berechneten $\beta \nu$ -Werte als „beob.“ angeführt. Besonders hervorzuheben ist die gute

1) W. Nernst u. F. A. Lindemann, l. c.

2) F. Koref, Physik. Zeitschr. 13. p. 183. 1912.

Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung beim Diamanten.

Tabelle 5.

	M	ν	$\left(\frac{C_v}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_0$	$\nu_{\text{ber.}} \cdot 10^{-12}$	$\beta \nu_{\text{ber.}}$	$\beta \nu_{\text{beob.}}$
			kg-cal			
C ¹⁾	12,00	3,42	470	38,2	1860	1940
Mg	24,4	14,4	81	6,90	336	
Al	27,1	10,0	87	7,68	374	405
Si ²⁾	28,3	11,8	(263)	11	(535)	660
Fe	55,9	7,2	177	8,49	413	
Cu	63,6	7,1	124	6,69	325	320
Rh	103	8,3	(239)	6,91	336	
Pd	106	8,9	183	5,83	284	
Ag	108	10,3	112	4,32	210	222
Ir	193	8,6	321	5,79	282	
Pt	195	9,1	231	4,80	233	(220)
Au	197	10,3	150	3,70	180	
Pb	207	18,3	80	2,16	105	92

Die Ausdehnung der Theorie auf höhere Temperaturen.

14. In Anbetracht der einfachen Annahmen, die wir unserer Theorie zugrunde gelegt haben, kann von vornherein erwartet werden, daß in *tiefer* Temperatur, wo die Schwingungsamplituden klein sind, die tatsächlichen Verhältnisse durch die Theorie quantitativ einigermaßen zutreffend wiedergegeben werden, daß dagegen in *hohen* Temperaturen, besonders wenn sie dem Schmelzpunkt nahe liegen, die Theorie an Geltung erheblich einbüßt. Wenn trotzdem im folgenden einige Anwendungen auf das Gebiet höherer Temperaturen besprochen werden, so geschieht dies, weil eine Reihe bereits bekannter Beziehungen durch unsere Theorie in Zusammenhang kommt.

1) Diamant.

2) Der Ausdehnungskoeffizient ist von Fizeau an geschmolzenem Si gemessen, die Atomwärme bezieht sich auf kristallisiertes Si. Deshalb ist vielleicht die Kombination der Zahlen nicht einwandfrei.

Volumänderung zwischen Nullpunkt und Schmelzpunkt.

15. Wir wollen annehmen, daß die aus der Zustandsgleichung gefolgerte Gleichung (38) bis zum Schmelzpunkt benutzt werden darf, dann erhalten wir Näherungswerte für die relative Volumdehnung zwischen den Temperaturen 0 und T_s (Schmelzpunkt). Bezeichnen wir das Atomvolumen beim Schmelzpunkt im festen Zustand mit v_s und setzen

$$\frac{v_s - v_0}{v_0} = \delta,$$

so folgt aus Gleichung (38) mit Rücksicht auf Gleichung (17)

$$\delta \left(1 - \frac{m + n + 1}{2} \delta \right) = \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0 \int_0^{T_s} C_v dT.$$

Es wird nun in erster Annäherung erlaubt sein, für das Integral auf der rechten Seite den Betrag $3 R T_s$ einzusetzen, so daß

$$(45) \quad \delta \left(1 - \frac{m + n + 1}{2} \delta \right) = 3 R T_s \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0.$$

Daß wir mit $3 R T_s$ auf der rechten Seite wahrscheinlich einen zu großen Betrag eingesetzt haben, wollen wir dadurch auszugleichen suchen, daß wir links für $(m + n + 1)/2$ den aus unserer Theorie im Falle 2 folgenden Wert einsetzen, welcher kleiner ist, als der den Ausdehnungsbeobachtungen entsprechende Wert (vgl. p. 288). Indem wir also $n = .1$ setzen und die in Tab. 1 berechneten m -Werte benutzen, wollen wir aus Gleichung (45) die Größe δ für eine Reihe von Metallen berechnen, deren Schmelztemperatur und Grenzverhältnis zwischen Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient gut bekannt sind. Das Ergebnis findet sich in Tab. 6.

Früher¹⁾ hatte ich bereits δ auf einem mehr empirischen Wege zu schätzen versucht, indem ich den zum Teil bis zu sehr hohen Temperaturen reichenden Ausdehnungsbeobachtungen eine von Thiesen²⁾ angegebene Exponentialformel anpaßte, die

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 33. p. 33. 1910.

2) M. Thiesen, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 10. p. 410. 1908.

Tabelle 6.

	$\left(\frac{C_v}{v} \frac{\partial v}{\partial T}\right)_0$ kg-cal	$T_{\text{beob.}}$	δ	$3 \mathfrak{A}$
Mg	81	903	0,082	0,074
Al	87	930	0,081	0,068
Cu	124	1357	0,083	0,075
Pd	183	1833	0,076	0,077
Ag	112	1234	0,094	0,076
Pt	231	2043	0,066	0,063
Au	150	1337	0,072	0,061
Pb	79,6	600	0,055	0,050

allerdings die Ausdehnung in hohen Temperaturen in der Regel etwas zu klein gibt. Ihre Extrapolation bis zum Schmelzpunkt gab die damals mit \mathfrak{A} bezeichnete relative *lineare* Ausdehnung zwischen 0 und T_s . Ein Vergleich zwischen δ und $3 \mathfrak{A}$ in Tab. 6 zeigt, daß die beiden wesentlich voneinander unabhängigen Schätzungen sich ziemlich nahe kommen, daß jedoch $3 \mathfrak{A}$ in der Regel unterhalb δ bleibt, wie erwartet.

Die relative Ausdehnung zwischen Nullpunkt und Schmelzpunkt ist für die einatomigen Elemente zwar nicht völlig, aber doch annähernd gleich. Wir wollen in den folgenden Rechnungen für sie den Wert 0,08 einsetzen.

Das Verhältnis der mittleren Schwingungsamplitude zur Volumenausdehnung. Raumerfüllung der Atome.

16. Wir wollen die mittlere Amplitude \bar{v} des Einzelatoms bei der Temperatur T dadurch definieren, daß wir die gesamte im Grammatom enthaltene Schwingungsenergie setzen

$$(46) \quad E = \int_0^T C_v dT = 4 \pi^2 M \nu^2 \bar{v}^2.$$

Dann können wir Gleichung 38a, die aber wohlgermerkt nur für $p = 0$ gilt, schreiben

$$(47) \quad \frac{v - v_0}{v_0} = 4 \pi^2 \gamma \frac{M \nu^2 \kappa_0 \bar{v}^2}{v_0} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{m+n+1}{2}}.$$

Nun ist nach Gleichung (27) und (43)

$$M v^2 \kappa_s = M v^2 \kappa_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{m+n+2-\gamma} = z^2 N^{2/3} v^{1/3} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-\gamma+n+1},$$

woraus folgt

$$\frac{M v^2 \kappa_0}{v_0} = z^2 \frac{N^{2/3}}{v^{2/3}} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-m} = \frac{z^2}{\bar{r}^2} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-m}.$$

Durch Einführung in Gleichung (47) ergibt sich

$$(48) \quad \frac{v - v_0}{v_0} = 4 \pi^2 \gamma z^2 \left(\frac{\bar{\epsilon}}{\bar{r}} \right)^2 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{-m+n+1}{2}}$$

also annähernd

$$(48a) \quad \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{r}} = \sqrt{\frac{1}{4 \pi^2 \gamma z^2} \frac{v - v_0}{v_0}}.$$

Die als Faktor auftretende niedrige Potenz von v_0/v können wir hier, da es sich nur um eine Schätzung handelt, fortlassen. Da γ und z^2 von der Temperatur unabhängig sein sollen, so erhalten wir den Satz:

Das Verhältnis der mittleren Amplitude zum mittleren Abstand benachbarter Atome wächst mit der Temperatur annähernd wie die Quadratwurzel aus dem Volumenzuwachs.

Da außerdem γz^2 für einatomige Elemente nur geringen Schwankungen unterworfen ist (Tab. 4), so gilt auch folgender Satz:

Für verschiedene einatomige feste Körper ist bei gleicher relativer Ausdehnung die Schwingungsamplitude ungefähr der gleiche Bruchteil des Atomabstandes.

Nun hatte sich im vorigen Abschnitt der Schmelzpunkt als eine Temperatur ergeben, bis zu welcher die relative Ausdehnung verschiedener Elemente, vom Nullpunkt an gerechnet, annähernd gleich war. Also müssen wir schließen:

Beim Schmelzpunkt ist das Verhältnis der mittleren Amplitude zum mittleren Atomabstand für verschiedene einatomige Körper ungefähr gleich.

Die Abweichungen von dieser Regel scheinen in der Richtung zu liegen, daß für Elemente mit hohem Atomgewicht $(\bar{\epsilon}/\bar{r})_T$ kleiner ist, als für Elemente mit niedrigem Atomgewicht. Rechnen wir nach Tab. 6 mit

$$\frac{v_s - v_0}{v_0} = \delta = 0,08,$$

und nach p. 293 mit

$$\gamma z^2 = 0,28,$$

so folgt für das Verhältnis der Amplitude zum Atomabstand beim Schmelzpunkt etwa

$$(48b) \quad \left(\frac{\bar{\epsilon}}{\bar{r}}\right)_{T=T_s} = \sqrt{\frac{0,08}{4\pi^2 \cdot 0,28}} = 0,085.$$

Wir kommen hiermit zu dem für die Grundlagen unserer Theorie wichtigen Ergebnis, daß $\bar{\epsilon}$ selbst für hohe Temperaturen noch klein gegen \bar{r} ist.

Nähme man mit F. A. Lindemann¹⁾ an, daß beim Schmelzen die benachbarten Atome oder ihre Wirkungssphären zusammenstoßen, so müßte man hieraus in Verbindung mit dem zuletzt durch den Druck hervorgehobenen Satz schließen, daß auch die „Raumerfüllung“ der Atome bei verschiedenen Elementen ungefähr den gleichen (und zwar ziemlich großen) Bruchteil des sogenannten „Atomvolumens“ beträgt. Dieser Satz, welcher hier als Folgerung unserer Theorie und des empirischen Resultates $\delta = \text{const.}$ erscheint, wurde von Lindemann als Voraussetzung eingeführt, um die Beziehung zwischen Eigenfrequenz und Schmelzpunkt abzuleiten, zu der wir jetzt übergehen wollen.

Beziehung zwischen Frequenz und Schmelzpunkt.

17. Wir erhalten die bekannte Lindemannsche Formel zur Berechnung der Atomfrequenz einfach durch Kombination der Gleichungen (46) und (48). Setzen wir nämlich wie früher

$$\int_0^{T_s} C_v dT = 3 R T_s,$$

so ergibt sich aus jenen Gleichungen für das Quadrat der Frequenz beim Schmelzpunkt

$$(49) \quad \nu_s^2 = \frac{3}{4\pi^2} \frac{R T_s}{M \bar{\epsilon}_s^3} = \left[\frac{3 \gamma \bar{r}^3}{\delta} (1 + \delta)^{\frac{-m+n+1}{2}} \right] R N^{2/3} \frac{T_s}{M \bar{v}_s^{2/3}}.$$

Diese Gleichung ist mit der Lindemannschen identisch, falls die in [] gesetzte Zahl für verschiedene Elemente denselben

1) F. A. Lindemann, *Physik. Zeitschr.* 11. p. 609. 1910; vgl. auch *Sitzungsber. d. Berl. Akad.* 1911. p. 318.

Wert hat. Das ist aber nach den Darlegungen der vorigen Abschnitte mit einer gewissen Annäherung der Fall. Rechnet man mit

$$n = 1, \quad m = 4, \quad \delta = 0,08, \quad \gamma z^2 = 0,28,$$

so erhält man

$$\frac{3}{\delta} \gamma z^2 (1 + \delta)^{\frac{-m+n+1}{2}} = 9,7.$$

Setzt man ferner

$$h^{1/2} N^{1/3} = 0,77 \cdot 10^{12},$$

so folgt

$$(49a) \quad \nu_s = 2,4 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{M v_s^{2/3}}}.$$

Diese Formel gilt für die Frequenz beim Schmelzpunkt. Nach Gleichung (10) nimmt aber die Frequenz etwa doppelt so schnell mit der Temperatur ab, wie das Volumen wächst. Im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs muß deshalb die Frequenz erheblich (etwa im Verhältnis $1 + \gamma \delta = 1,16$) größer sein, als man sie nach Gleichung (49a) berechnet. In der Tat ergibt sich¹⁾ aus dem empirischen Verlauf der Atomwärme in tiefer Temperatur für den Zahlenfaktor von (49a) der Wert

$$2,8 \cdot 10^{12} = 2,4 \cdot 1,16 \cdot 10^{12}.$$

Man erkennt hieraus die innere Übereinstimmung der Formeln (49a) und (44a). Der absolute Wert der Zahlenfaktoren war ja durch die Wahl von $\psi(y) = \frac{1}{\Gamma}$ den Forderungen der Nernst-Lindemannschen Formel angepaßt worden.

Bekanntlich hat sich die Lindemannsche Formel im ganzen sehr gut für die Berechnung der Frequenzen ν bewährt. Im Gegensatz hierzu hatte ich in einer früheren Mitteilung²⁾, in der ich Gleichung (49) bereits in fast der gleichen Form aufgestellt hatte, gefolgert, daß der Zahlenfaktor der Lindemannschen Formel nur in roher Annäherung konstant sein könne, weil nämlich die Schwankungen der Zahlen γ und δ vielfach in entgegengesetztem Sinne stattfinden. Damals hatte ich aber angenommen, daß z^2 konstant sein müsse. Wie wir jedoch in Tab. 4 gesehen haben, unterliegt z^2 ebenfalls nicht

1) Vgl. die Zusammenstellung von A. Eucken, Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik 8, p. 505. 1912.

2) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 845. 1911.

unbeträchtlichen Schwankungen, die sich mit denen von γ zum Teil kompensieren. Dadurch muß unser Urteil über die Gültigkeit der Lindemannschen Formel günstiger, das über die Gültigkeit der Einsteinschen Formel (Gleichung (43)) ungünstiger ausfallen als früher.

Rechnet man bei beiden Formeln mit mittleren, aber konstanten Zahlenfaktoren, so läßt unsere Theorie erwarten, daß für Metalle mit großem m die Einsteinsche, für Metalle mit kleinem m die Lindemannsche Formel zu große Eigenfrequenzen gibt und umgekehrt. Das Mittel aus beiden Formeln müßte genauer sein als die aus *einer* Formel berechnete Frequenz. Unsere neue Formel (44) nimmt dagegen eine mittlere Stellung ein. Sie zeigt sich der Lindemannschen überlegen beim Diamant und Silicium, während andererseits die Lindemannsche Formel für Blei besser zu stimmen scheint und auch Metalle mit umfaßt, für die unsere Formel versagt, weil der Ausdehnungskoeffizient anomal klein ist (Bi, Sb).

Erst wenn für möglichst viele Elemente der Verlauf der Atomwärme in tiefer Temperatur experimentell festgestellt ist, wird man entscheiden können, welche der drei Formeln (43), (44 a) oder (49 a) die Verhältniszahlen der beobachteten β ν -Werte am besten wiedergibt.

Beziehung zwischen Kompressibilität und Schmelztemperatur.

18. Die Folge des am Schluß des vorigen Abschnittes Gesagten ist, daß die mehrfach¹⁾ durch Division der Formeln von Einstein und Lindemann abgeleitete Beziehung

$$\frac{\nu}{\alpha T_s} = \text{const.}$$

nur wenig gut mit der Erfahrung stimmen kann.

Aus den Gleichungen (43) und (49) ergibt sich für die Temperatur des Schmelzpunktes

$$(50) \quad \left(\frac{\nu}{\alpha_S T} \right)_{T=T_s} = \frac{3 R \gamma}{\delta} (1 + \delta)^{\gamma - \frac{m+n+1}{2}},$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 35. p. 690. 1911; W. Nernst u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochemie 17. p. 817. 1911.

oder, wenn wir für die adiabatische Kompressibilität beim Schmelzpunkt die beim Nullpunkt (Gleichung (27)) einführen und ebenso für v_0 auf der linken Seite von Gleichung (50) das Atomvolumen beim Nullpunkt, so folgt

$$(50a) \quad \frac{v_0}{\alpha_0 T_s} = \frac{3 R \gamma}{\delta} (1 + \delta)^{\frac{m+n+1}{2}}.$$

Man ersieht hieraus sofort, daß die rechts stehende Zahl keineswegs konstant ist, sondern im allgemeinen mit wachsenden Werten von γ (bzw. m) ebenfalls wächst. Wir setzen den Fall, daß $n = 1$ ist, also $\gamma = (3m + 2)/6$, und nehmen für m einen mittleren Wert, setzen also

$$m = 4, \quad \delta = 0,08, \quad R = 8,3 \cdot 10^7,$$

dann müßte sein

$$\frac{v_0}{\alpha_0 T_s} = 9,2 \cdot 10^9 \left[\frac{\text{erg}}{\text{Grad}} \right].$$

In der Tat ist dies etwa der Mittelwert, um welchen der aus Beobachtungen von v_{18} , α_{18} und T_s berechnete Ausdruck $v_{18}/(\alpha_{18} T_s)$ schwankt (vgl. Tab. 7), wobei die Metalle mit kleinem m unterhalb, die mit großem m oberhalb des Mittelwertes bleiben. Der Unterschied zwischen v_{18}/α_{18} und v_0/α_0 spielt keine Rolle.

Tabelle 7.

	Al	Fe	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	Pb
$\left(\frac{v_{18}}{\alpha_{18} T_s} \right)_{\text{beob.}} \cdot 10^{-9}$	8,3	6,8	6,6	7,0	8,5	9,3	11	12	13

Über den Schmelzvorgang und die Schmelzwärme.

19. Mie hat in seiner eingangs erwähnten Abhandlung die Ansicht vertreten, daß in einem flüssigen Körper die Molekularbewegung im wesentlichen dieselbe ist, wie in einem festen Körper, „nur daß (in der Flüssigkeit) die Atome weit genug gelagert sind, daß sie bei stärkeren Ausschlägen gelegentlich einmal zwischeneinander hindurchschlüpfen können.“¹⁾ Dadurch wird ihre Konfiguration nur in der Weise geändert,

1) Vgl. auch L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. § 1. Leipzig 1896.

daß in der entsprechenden Gleichgewichtslage mehrere Atome gegen früher miteinander vertauscht sind“.

Für diese Anschauung spricht die Beobachtung, daß die Atomwärme beim Schmelzen nur unbedeutende Änderungen erleidet. Eine Folge dieser Anschauung wäre, daß die Schwingungsenergie beim Schmelzen sich nur wenig ändern könnte, nämlich nur dadurch, daß die Frequenz ν infolge der Volumvergrößerung beim Schmelzen abnähme, die Energie also etwa nach der Einsteinschen oder Nernst-Lindemannschen Formel zunähme. Diese Energiezunahme würde nur einen kleinen Bruchteil der beobachteten Schmelzwärme ausmachen. Die wichtigste Ursache für die Schmelzwärme wäre anderswo zu suchen. Es ist klar, daß die Abstandsvergrößerung der Atomgleichgewichtslagen, welche beim Schmelzen eintritt, nach unseren Grundannahmen eine Arbeit gegen die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte erfordert, welche ebenfalls von der Schmelzwärme bestritten werden muß. Jene Arbeit wäre gleich der Differenz der inneren potentiellen Energien des Mol im flüssigen und festen Zustand beim Schmelzpunkt, mit Ausschluß der schon besprochenen kleinen Änderung der Schwingungsenergie, also gleich der Änderung von $F(\nu)$ (Gleichung (15)). Man erhielte demnach für jene Arbeit, wenn der flüssige Zustand durch gestrichene Größen gekennzeichnet wird,

$$\Delta F(\nu) = F(\nu'_s) - F(\nu_s),$$

oder angenähert

$$\Delta F(\nu) = (\nu'_s - \nu_s) \left(\frac{\partial F}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_s}.$$

Nun ist nach (15) und (38)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \nu} \right)_s = \frac{1}{\nu_s} G(\nu_s) = \frac{\nu_s - \nu_0}{\nu_s} \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{\nu_s}{\nu_0} \right)^{-\frac{m+n+1}{2}} = \frac{\delta}{\nu_0} \left(\frac{\nu_s}{\nu_0} \right)^{-\frac{m+n+3}{2}},$$

also hätte man

$$(51) \quad \Delta F(\nu) = (\nu'_s - \nu_s) \frac{\delta}{\nu_0} (1 + \delta)^{-\frac{m+n+3}{2}}.$$

Wenn man in diese Gleichung auf der rechten Seite beobachtete Daten einführt, so ergeben sich für ΔF Zahlen, die erheblich kleiner sind als die Schmelzwärme.

Die Arbeit, welche beim Schmelzen gegen die anziehenden Kräfte der in den Gleichgewichtslagen gedachten Atome infolge

ihrer Abstandsvergrößerung zu leisten ist, beträgt nur etwa ein Drittel der gesamten Schmelzenergie.

Es muß also beim Schmelzen noch eine Veränderung eintreten, welche eine Energiezufuhr von mindestens der halben Schmelzwärme erfordert. Über die Art dieser Veränderung vermag unsere Theorie vorläufig keinen Aufschluß zu geben.

Indessen hat sich empirisch folgende Eigenschaft des Schmelzpunktes herausgestellt. *Es scheint, daß mit großer Annäherung die relative Volumänderung im festen Zustand zwischen Nullpunkt und Schmelzpunkt vom äußeren Druck unabhängig ist.* Denn wenn man diese Annahme macht, so kommt man, wie ich bereits früher zeigte, zu Ergebnissen, die mit der Erfahrung recht gut stimmen. Bezeichnen wir mit v_s und v_0 die für den jeweils herrschenden Druck geltenden Volumina beim Schmelzpunkt und Nullpunkt, wobei also v_0 nicht mehr als Konstante zu betrachten ist, und setzen wir $(v_s - v_0)/v_0 = \delta$ als unabhängig vom Druck voraus, so erhalten wir mit Rücksicht darauf, daß bei Druckerhöhung v_s abnimmt wegen der Kompressibilität, aber zunimmt wegen der Schmelzpunkterhöhung, durch logarithmisches Differenzieren von δ nach p

$$\frac{\partial}{\partial p} \log \frac{v_s - v_0}{v_0} = 0$$

$$= \frac{1}{v_s - v_0} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \frac{dT_s}{dp} + \left(\frac{\partial v_s}{\partial p} \right)_T - \frac{\partial v_0}{\partial p} \right] - \frac{1}{v_0} \frac{\partial v_0}{\partial p},$$

und hieraus, durch Einführung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen Nullpunkt und Schmelzpunkt

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{0 \dots T_s} = \frac{v_s - v_0}{T_s},$$

$$\frac{1}{T_s} \frac{dT_s}{dp} = \left[\frac{\alpha_s - \alpha_0}{\delta} - \alpha_0 \right] \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{0 \dots T_s}}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s}.$$

Lassen wir Gleichung (35 a) bis zum Schmelzpunkt gelten, wobei der Einfluß des zweiten Gliedes auf der rechten Seite mit steigender Temperatur immer mehr zurücktritt, so können wir

$$\alpha_s - \alpha_0 = (m + n + 2) \alpha_0 \delta$$

setzen und erhalten

$$(52) \quad \frac{1}{T_s} \frac{dT_s}{dp} = (m + n + 1) \alpha_0 \frac{1}{q},$$

wo die Zahl

$$q = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s : \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{0 \dots T_s}$$

jedenfalls größer als 1 ist und um so näher gleich 1, je weniger sich der Ausdehnungskoeffizient mit der Temperatur ändert. Dabei kann von dem Bereich sehr tiefer Temperaturen abgesehen werden, da dieser für die Bildung von $(\overline{\partial v / \partial T})_{0 \dots T_s}$ nicht sehr in Betracht kommt. Obwohl wir bisher noch sehr wenig über die Ausdehnung in der Nähe des Schmelzpunktes wissen, kann man doch schätzen, daß vermutlich $q < 1,5$ ist. Es sind also verhältnismäßig enge Grenzen für q gegeben.

Soweit man es bisher beurteilen kann, gibt Gleichung (52) die Schmelzpunktsänderung der Metalle der Größenordnung nach richtig an, wobei allerdings die Alkalimetalle auszunehmen sind. Ob man m und n besser nach Fall 1 oder nach Fall 2 (p. 266) zu wählen hat, mag dahingestellt bleiben. Früher¹⁾ habe ich für Fall 2 Zahlenbeispiele gegeben, auf die hinzuweisen hier genügen möge.

Man kann nun auch mittels der Clapeyron-Clausius'schen Formel die Schmelzwärme q_{12} und die Volumänderung beim Schmelzen $v_s' - v_s$ in Gleichung (52) einführen und erhält dann

$$(53) \quad q_{12} = \frac{v_s' - v_s}{(m + n + 1) \alpha_0} q,$$

oder, wenn man wieder nach Gleichung (17) für v_0 / α_0 das Grenzverhältnis von Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient einführt,

$$(53a) \quad q_{12} = \frac{\gamma}{m + n + 1} \left(- \frac{C_v}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0 \left[q \frac{v_s' - v_s}{v_0} \right].$$

Für Fall 2 wird

$$\frac{\gamma}{m + n + 1} = \frac{3m + 2}{6(m + 2)}.$$

Es ist dies eine Zahl, welche bei variablem m verhältnismäßig wenig um den Wert 0,39 herum schwankt. In Tab. 8, die aus einer früheren Arbeit²⁾ fast unverändert entnommen ist, findet man jene Zahl für einige Metalle berechnet. Zugleich

1) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 846. 1911.

2) E. Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 14. p. 322. 1912.

Tabelle 8.

1	2	3	4	5	6
	$\left(\frac{C_n}{v} \frac{\partial v}{\partial T}\right)_{T=0}$ kg-cal	$\frac{3m+2}{6(m+2)}$	$q_{12\text{beob.}}$ kg-cal	$\frac{v_s' - v_s}{v_0} q$	$\frac{v_s' - v_s}{v_0}$ beob.
Al	87	0,38	2,1	0,064	0,05
Cu	124	0,37	2,7	0,059	—
Pd	183	0,38	3,8	0,055	—
Ag	112	0,40	2,3	0,051	—
Pt	231	0,39	5,3	0,059	—
Au	150	0,41	3,2	0,052	—
Pb	79,6	0,40	1,2	0,088	0,085

ist aus den beobachteten Werten des Grenzverhältnisses und der Schmelzwärme der in [] gesetzte Ausdruck berechnet (Spalte 5), welcher insofern eine Prüfung der Formel (53a) an der Erfahrung gestattet, als $q(v_s' - v_s)/v_0$ nur wenig größer sein darf als die beobachtete relative Volumänderung beim Schmelzen, welche in Spalte 6 nach Toepler für Al, nach Vicentini und Omodei für Pb angegeben ist. Das Verhältnis q ergibt sich aus Tab. 8 für Al zu 1,3, für Pb zu 1,1, liegt also zwischen den oben angegebenen Grenzen und entspricht auch insofern der Erwartung, als der kleinere Wert von q sich für dasjenige Metall (Pb) ergibt, dessen Ausdehnungskoeffizient sich im maßgebenden Temperaturintervall langsamer ändert.

Es scheint also, daß die Formeln (53) und (53a) annähernd richtig sind, daß also auch unsere Ausgangshypothese — δ unabhängig vom Druck — nahe zutrifft. Die Zahlen von Spalte 5 legen weiter den Schluß nahe, daß die relative Volumänderung beim Schmelzen für die einatomigen Elemente von gleicher Größenordnung ist (etwa 0,03—0,05).

Aus (51) und (53) folgt

$$\frac{\Delta F(v)}{q_{12}} = \frac{\delta(m+n+1)}{q(1+\delta) \frac{m+n+3}{2}}$$

Auf der linken Seite steht das Verhältnis der Arbeit, welche

beim Schmelzen gegen die Atomkräfte zu leisten ist, zur gesamten Schmelzenergie, auf der rechten Seite eine Zahl, die für $\delta = 0,08$, $m = 4$, $n = 1$ und $1 < q < 1,5$ von der Größenordnung $\frac{1}{3}$ ist. Die Gleichung ist also nur ein anderer Ausdruck für den bereits oben p. 302 aus der Erfahrung abgeleiteten Satz.

Daß Gleichung (53) im wesentlichen identisch ist mit zwei längst bekannten Regeln von Guldberg und Richards, habe ich bereits an der zuletzt zitierten Stelle ausgeführt und gehe darauf nicht noch einmal ein.

Schlußbemerkung.

Sehen wir von den Überlegungen des letzten Abschnittes ab, die nur einen orientierenden Vorstoß nach dem Gebiet des flüssigen Zustandes machen sollten, so enthält die vorstehende Abhandlung nur Folgerungen, die sich notwendig aus den zugrunde gelegten Vorstellungen über das Modell eines einatomigen und isotropen festen Körpers ergeben. Wir sahen, daß diese Folgerungen im großen und ganzen, besonders in tiefer Temperatur, sich mit den Erfahrungen decken, die man an vielen Metallen, zum Teil auch an anderen Elementen gemacht hat. Und zwar erzielte man eine bessere Übereinstimmung im Falle 2, also mit der Annahme, daß die Wirkungssphäre der anziehenden Kräfte nicht nur bis zu den nächstbenachbarten Atomen reicht, sondern weiter.

Daß andererseits der Theorie noch große Mängel anhaften, geht schon daraus hervor, daß vorläufig nicht versucht worden ist, den Widerstand gegen Gestaltsänderung, den Einfluß der Anisotropie, sowie die elektrischen Eigenschaften und die Wärmeleitung in den Bereich der Untersuchung zu ziehen.

(Eingegangen 14. Juli 1912.)
