Über eine Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen einiger fester Körper.

Von Dr. Emil Kohl in Wien.

Wie der Verfasser gezeigt hat (diese Monatshefte, Jahrg. XXIV, 1913, p. 159—182), kann die Zustandsgleichung als Ausgangspunkt für die Berechnung der inneren Energie und somit indirekt auch der übrigen thermodynamischen Funktionen benützt werden, wie dies an einigen in Koexistenz mit ihren gesättigten Dämpfen stehenden Flüssigkeiten gezeigt wurde. Es erschien dem Verfasser von Interesse zu prüfen, ob die dort abgeleitete Formel für u auch bei festen Körpern auf Werte führt, welche wenigstens näherungsweise von der Größenordnung der erwarteten sind. Da die Zustandsgleichung fester Körper nicht näher bekannt war, wurde, zunächst ganz willkürlich, die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes auch auf den festen und flüssigen Zustand übertragen und die Gleichung von Van der Waals

$$P = \frac{RT}{m(v-b)} - \frac{A}{v^2} \quad (1)$$

zu Grunde gelegt, und zwar mit Rücksicht darauf, daß die innere Energie innerhalb des gesamten Existenzbereiches eines Stoffes wahrscheinlich durch eine und dieselbe Funktion von v und T gegeben ist, welche aber je nach deren Größe durch andere Hauptglieder charakterisiert wird; für Temperaturen weit unterhalb des Verdampfungspunktes scheinen aber die Hauptglieder mit immer größerer Annäherung durch (1) dargestellt zu werden.

Aus (1) folgt nach den Ausführungen obiger Arbeit

$$u = -\frac{A}{v} + \varphi(T); \quad (2)$$

hierin ist $\varphi(T)$ eine zunächst willkürliche Funktion von T , bezüglich welcher der Verfasser auf Grund der eben ausgesprochenen Forderung die Gleichheit in den Punkten des Phasenwechsels annimmt. Es werde in der Folge der Bezug auf den festen bzw. flüssigen Aggregatzustand mit den Indizes s und s' bezeichnet, während sich Größen ohne Index auf gewöhnliche Temperaturen beziehen sollen. Dann ergibt sich aus (2) die Schmelzwärme r

$$r = A \left(\frac{1}{v_s} - \frac{1}{v_{s'}} \right) = A (d_s - d_{s'}), \quad (3)$$

worin d die Dichten bedeuten, ferner unter Vernachlässigung der äußeren Arbeit die spezifische Wärme bei konstantem Drucke

$$\sigma_p = \lim_{A \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta T} \right) = \frac{A}{v^2} \frac{\partial v}{\partial T} + \sigma_v, \quad (4)$$

wenn mit $\sigma_v = \varphi'(T)$ die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bezeichnet wird. Multipliziert man die letztere Gleichung mit dem Atomgewichte a und führt den wahren kubischen Ausdehnungskoeffizienten 3α mittels der Beziehung $\frac{\partial v}{\partial T} = 3\alpha v_0$ ein, so erhält man, da $\frac{v_0}{v}$ mit genügender Näherung $= 1$ gesetzt werden kann, durch Elimination von A folgende Formel für die Differenz der beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v eines Grammatoms:

$$c_p - c_v = \frac{3 a a r d}{d_s - d_v}. \quad (5)$$

Die Durchführung der Rechnungen ließ nun bald erkennen, daß diese Formel weit mehr als nur die Größenordnung von $c_p - c_v$ liefert, da in den gefundenen Zahlen eine bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit auftritt, welche in den folgenden Ausführungen genauer dargelegt werden soll.

In jüngster Zeit hat Eisenmann¹⁾ unter Zugrundelegung der Quantentheorie eine Zustandsgleichung für feste Körper in der Form

$$P = \frac{RT}{m(v-b)} - \frac{A}{v^2} + \frac{RT}{mv} \frac{x}{e^x - 1} \quad \left(x = \frac{\text{const.}}{v^{\frac{1}{3}} T} \right) \quad (6)$$

aufgestellt, während er die innere Energie im Einklange mit (10) zu

$$u = -\frac{A}{v} + \frac{3RT}{m} \frac{x}{e^x - 1} \quad (7)$$

berechnet. Da dieser Gleichung aus später zu besprechenden Gründen eine grundlegende Bedeutung zuzuschreiben sein dürfte, schien es nötig zu prüfen, inwieweit der Ausdruck (5) eine Änderung erfährt, wenn man sie unter Beibehaltung des Prinzipes von der Kontinuität des festen und flüssigen Zustandes an Stelle der Van der Waals'schen Gleichung benützt. Dieses Prinzip ist ja nichts anderes als die physikalische Fassung der Voraussetzung von der Existenz einer einheitlichen Funktion $u(v, T)$ innerhalb des gesamten Zustandsgebietes des Stoffes. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß (5) auch in diesem Falle bis auf kleine Korrektionsglieder erhalten bleibt.

¹⁾ Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft, Jahrgang XIV, 1912, Heft 15, p. 769—774.

Aus (7) ergibt sich nämlich, da die Volumänderung beim Schmelzen klein ist

$$r = A(d_s - d_{s'}) + \frac{R T_s}{m} \frac{v_{s'} - v_s}{v_s} \left(\left[\frac{x}{e^x - 1} \right]^2 e^x - \left[\frac{x}{e^x - 1} \right] \right), \quad (8)$$

ferner nach einigen Rechnungen

$$\left. \begin{aligned} a) \quad c_v &= \frac{3 R a}{m} \left[\frac{x}{e^x - 1} \right]^2 e^x, \\ b) \quad c_p - c_v &= A 3 \alpha a d + \frac{R T 3 \alpha a}{m} \left(\left[\frac{x}{e^x - 1} \right]^2 e^x - \left[\frac{x}{e^x - 1} \right] \right) \end{aligned} \right\}; \quad (9)$$

hiebei könnten die x ihrer Größenordnung nach aus den Zahlen bestimmt werden, welche Eisenmann¹⁾ für die ultraroten und ultravioletten Schwingungen abgeleitet hat, doch genügt für den vorliegenden Zweck die Tatsache, daß die Funktion in der runden Klammer ein Maximum 0.41254 bei $x = 1.86$ besitzt. Beachtet man ferner, daß das Molekulargewicht mindestens gleich dem Atomgewichte sein muß und $R = 2 \text{ cal}$ beträgt, so liefert das Zusatzglied

$$\text{in (8) einen Beitrag } < \frac{0.8}{a} \frac{(d_s - d_{s'}) T_s}{d_{s'}} \text{ cal,}$$

$$\text{in (9b) einen Beitrag } < 0.8 \cdot 3 \alpha T \text{ cal.}$$

Wie man sich aber leicht aus der später folgenden Tabelle für die numerischen Daten überzeugt, kann der erste Betrag gegen die Schmelzwärmen r , der zweite gegen das erste Glied der rechten Seite von (9b) vernachlässigt werden. Hieraus folgt, daß die aus (3) und (4) berechnete Beziehung (5) auch bei Annahme der Zustandsgleichung von Eisenmann ihrem Wesen nach bestehen bleibt.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Rechnungen für die Elemente *Hg, Pb, Cd, Sn, Zn, Al, Ag, Na, K, Cu, Tl, S* und *P* entwickelt, da für diese Stoffe Messungen der in (5) auftretenden Größen vorliegen. Die Zahlenangaben sind hiebei dem Tabellenwerke von Landolt-Börnstein²⁾ entnommen, wo dies nicht besonders bemerkt ist. Es muß aber vorerst auf einige Punkte hingewiesen werden.

a) Um vollkommen exakte Resultate zu erhalten, müßten eigentlich alle Daten an einer und derselben Probe des Stoffes gemessen werden, da sich infolge geänderter Strukturverhältnisse immerhin Abweichungen ergeben können, welche das Bild von $c_p - c_v$ nicht unwesentlich zu beeinflussen im Stande sind. Aus diesem Grunde wurden auch nach Möglichkeit solche Daten benützt, welche

¹⁾ Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft, XIV. Jahrgang, 1912, Heft 6, p. 315—321.

²⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, IV. Auflage, 1912.

sich auf gleiche Temperaturen beziehen, gegebenenfalls der Genauigkeit wegen eine Umrechnung auf gleiche Temperatur vorgenommen.

b) Die Formel (5) ist bezüglich der Differenz $d_s - d_{s'}$ außerordentlich empfindlich, da diese in der Regel eine kleine Zahl ist. Direkte Messungen von d_s und $d_{s'}$ liegen aber nur bei den Elementen *Hg*, *Pb*, *Cd*, *Sn*, *Na*, *K* und *P* vor, während bei *Ag*, *Zn*, *Al*, *Cu* und *S* nur $d_{s'}$ gemessen wurde und d_s aus der Ausdehnungsformel berechnet werden muß; bei *Tl* wurde überhaupt nur $d_s - d_{s'}$ bestimmt, so daß beide Größen d_s und $d_{s'}$ berechnet werden müssen. Es ergibt sich nun bei diesen Elementen die Schwierigkeit, daß die exakten Ausdehnungsformeln vielfach nicht bis zum Schmelzpunkte selbst reichen und es auch nicht feststeht, ob sich die Stoffe in der Nähe dieses Punktes regelmäßig ausdehnen. Die berechneten Zahlen von $c_p - c_v$ können daher nur bei der ersten Gruppe Anspruch auf Genauigkeit machen.

c) Bezüglich der Berechnung der Dichten d_s bei der zweiten Gruppe sei folgendes erwähnt. Für rhombischen Schwefel wurde die von 0° bis 90° gehende kubische Ausdehnungsformel verwendet und die Berechnung dann bis zum Schmelzpunkte 115° mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(97^\circ - 110^\circ) = 0.001032$ weiter geführt. Für Silber und Kupfer liegen Messungen der linearen Ausdehnung zwischen $0^\circ - 750^\circ$ und $0^\circ - 625^\circ$ vor, während die Fortsetzung bis zum Schmelzpunkte 960° und 1060° mittels der Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(900^\circ) = 205 \cdot 10^{-7}$ und $\alpha(1000^\circ) = 2 \cdot 10^{-6}$ bewerkstelligt wurde. Als Ausgangspunkt der Dichtenbestimmung wurde für Schwefel der Wert $d(17^\circ) = 2.0522$ und für Silber sowie Kupfer die Dichte des reinen Metalles bei 20° zu Grunde gelegt und daraus zunächst $d(0^\circ)$ berechnet, worauf die obigen Ausdehnungsformeln angewendet wurden.

Bei Zink und Aluminium mußte ein anderer Weg zur Bestimmung von d_s eingeschlagen werden, nämlich die Beobachtungen von Toepler¹⁾ über die Volumänderung beim Schmelzen, da bei Zink eine exakte Ausdehnungsformel für höhere Temperaturen nicht vorliegt und die Ausdehnung nach den Beobachtungen von Grüneisen²⁾ große Anomalien zeigt, während bei Aluminium die Angaben bezüglich der Ausgangsdichte zwischen 2.5 und 2.7 schwanken, wodurch bei der Berechnung von d_s nach der exakten Ausdehnungsformel eine merkliche Unsicherheit im Werte von $d_s - d_{s'}$ bedingt würde. Für Zink ist nach den Messungen von

Toepler $\frac{1}{d_{s'}} - \frac{1}{d_s} = 0.0105$, womit die allerdings indirekte Bestimmung von Roberts und Wrightson zu 0.0097 in guter Übereinstimmung steht; hieraus berechnet sich mit dem gemessenen Werte $d_{s'} = 6.48$ die Dichte d_s zu 6.9531 bzw. 6.9146. Um zwischen beiden Zahlen zu entscheiden, wurde mit der von Toepler

¹⁾ Wiedemanns Annalen, Band 53, 1894, p. 354—355; p. 359; p. 376.

²⁾ Annalen der Physik, Band 33, 1910, p. 55—56.

bestimmten Ausgangsdichte $d(23^0) = 7.12$ der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 23^0 und dem Schmelzpunkte 415^0 zu 2041.10^{-8} bzw. 2526.10^{-8} berechnet, woraus sich durch Vergleichung mit den sonstigen gemessenen Werten von α schließen läßt, daß die Zahl 6.9146 jedenfalls den Tatsachen besser entspricht, aber wahrscheinlich noch etwas zu groß ist; es dürfte also der wirkliche Wert von $c_p - c_v$ größer als der in der folgenden Zusammenstellung berechnete sein. Bei Aluminium führt die Angabe Toeplers $\frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_s'} = 0.019$ mit der von ihm gemessenen Ausgangsdichte $d(20^0) = 2.7$ auf den Wert $d_s = 2.5432$, welcher mit der aus der exakten Ausdehnungsformel zwischen $0^0 - 610^0$ und weiterhin bis zum Schmelzpunkte 660^0 mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(600^0) = 315.10^{-7}$ berechneten Zahl 2.5606 in befriedigender Übereinstimmung steht.

Bei Thallium liegen Messungen von Pacher¹⁾ über die Volumsänderung beim Schmelzen vor, und zwar fand er für $\frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_s'}$ nach der Methode von Toepler den Wert 0.00249, nach der Methode von Omodei 0.00276. Es wurde hier zunächst mit der Ausgangsdichte $d(11^0) = 11.849$ und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(50^0) = 3135.10^{-8}$ die Dichte d_s bei dem von Pacher gemessenen Schmelzpunkte 301.8^0 und nach der obigen Beziehung hieraus d_s' berechnet; die beiden für $c_p - c_v$ erhaltenen Werte sind in der folgenden Zusammenstellung durch den Index T und O gekennzeichnet. Es ist einleuchtend, daß diesen Zahlen mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des Resultates gegenüber $d_s - d_s'$ nur hinsichtlich der Größenordnung, nicht aber auch der numerischen Werte Geltung zugeschrieben werden kann.

d) Für die Schmelzwärmen wurden nach Tunlichkeit die jüngsten Messungen zu Grunde gelegt, wo die Angaben weit auseinander gehen, wie es bei Blei (Glaser²⁾ $= 4.78$ cal, Robertson $= 6.45$ cal) und bei Natrium (Joannis $= 31.7$ cal, Bernini $= 17.75$ cal) der Fall ist. Aus diesem Grunde wurden bei Kupfer und bei Aluminium die von Glaser²⁾ bestimmten Schmelzwärmen 41.63 cal bzw. 76.8 cal verwendet; letztere Zahl ist nur um ein Geringes größer, als die aus der Gesamtwärme 293.4 cal³⁾ mittels der von Bontschew bestimmten Serie der spezifischen Wärmen berechnete Zahl 75.6.

In der folgenden Tabelle finden sich sowohl die numerischen Daten als auch die Rechnungsergebnisse bezüglich der spezifischen

¹⁾ Nuovo Cimento, 1895, tomo II, p. 143—155.

²⁾ S. A. Metallurgie, I. 1904, p. 103—108; 121—128. Die Zahlen hat des Verfasser dem Referate aus den Fortschritten der Physik für 1904, Jahrgang 60, Abt. II, p. 698, entnommen, da ihm die Originalabhandlung nicht zugänglich war.

³⁾ Dieser Wert findet sich in der III. Auflage der Landolt-Börnsteinschen Tabellen.

Wärmen, auf zwei Dezimalien gekürzt, angegeben. Ein Sternchen nach einer Zahlenangabe bedeutet, daß sie für die betreffende Temperatur speziell berechnet wurde, während in den Klammern die Temperaturen verzeichnet sind, auf welche sich die Angaben beziehen.

Für Quecksilber konnten die Rechnungen sowohl für den festen wie für den flüssigen Zustand durchgeführt werden. Wismut fällt außerhalb des Bereiches der Untersuchungen, da es sich beim Schmelzen zusammenzieht. Eisen wurde trotz der großen Anzahl von Daten nicht einbezogen, da die durch Materialverschiedenheiten bedingten Abweichungen unter ihnen so bedeutend sind, daß eine Beziehung der Daten untereinander aussichtslos erschien.

Quecksilber (-180^0 und 0^0).

$$\begin{aligned} 3\alpha(-190^0 - -39^0) &= 2661 \cdot 10^{-7}, \quad a = 200, \quad r = 2 \cdot 85, \quad \sigma(-183^0) = 0 \cdot 0285, \\ d(-188^0) &= 14 \cdot 383, \quad d_s = 14 \cdot 193, \quad d_{s'} = 13 \cdot 6902, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 5028; \\ (c_p - c_v)_{\text{fest}} &= 4 \cdot 34, \quad (c_p)_{\text{fest}} = 5 \cdot 70, \quad (c_v)_{\text{fest}} = 1 \cdot 36. \\ 3\alpha(0^0) &= 18182 \cdot 10^{-8}, \quad a = 200, \quad r = 2 \cdot 85, \quad \sigma(0^0) = 0 \cdot 03346, \\ d(0^0) &= 13 \cdot 5955, \quad d_s = 14 \cdot 193, \quad d_{s'} = 13 \cdot 6902, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 5028; \\ (c_p - c_v)_{\text{flüss.}} &= 2 \cdot 80, \quad (c_p)_{\text{flüss.}} = 6 \cdot 69, \quad (c_v)_{\text{flüss.}} = 3 \cdot 89. \end{aligned}$$

Blei (20^0).

$$\begin{aligned} 3\alpha(20^0) &= 8268 \cdot 10^{-8*}, \quad a = 207 \cdot 1, \quad r = 6 \cdot 45, \quad \sigma(17^0 - 100^0) = 0 \cdot 031, \\ d(20^0) &= 11 \cdot 3415, \quad d_s = 11 \cdot 005, \quad d_{s'} = 10 \cdot 645, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 36; \\ c_p - c_v &= 3 \cdot 48, \quad c_p = 6 \cdot 42, \quad c_v = 2 \cdot 94. \end{aligned}$$

Kadmium (20^0).

$$\begin{aligned} 3\alpha(20^0) &= 8637 \cdot 10^{-8*}, \quad a = 112 \cdot 4, \quad r = 13 \cdot 7, \quad \sigma(18^0 - 99^0) = 0 \cdot 0549, \\ d(20^0) &= 8 \cdot 6482, \quad d_s = 8 \cdot 366, \quad d_{s'} = 7 \cdot 989, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 377; \\ c_p - c_v &= 3 \cdot 05, \quad c_p = 6 \cdot 17, \quad c_v = 3 \cdot 12. \end{aligned}$$

Zinn (20^0).

$$\begin{aligned} 3\alpha(20^0) &= 6384 \cdot 10^{-8*}, \quad a = 119, \quad r = 14 \cdot 05, \quad \sigma(19^0 - 99^0) = 0 \cdot 05515, \\ d(20^0) &= 7 \cdot 3007*, \quad d_s = 7 \cdot 1835, \quad d_{s'} = 6 \cdot 988, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 1955; \\ c_p - c_v &= 3 \cdot 99, \quad c_p = 6 \cdot 56, \quad c_v = 2 \cdot 57. \end{aligned}$$

Zink (23^0).

$$\begin{aligned} 3\alpha(23^0) &= 8547 \cdot 10^{-8*}, \quad a = 65 \cdot 37, \quad r = 28, \quad \sigma(20^0 - 100^0) = 0 \cdot 0931, \\ d(23^0) &= 7 \cdot 12, \quad d_s = 6 \cdot 9146*, \quad d_{s'} = 6 \cdot 48, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 4346*; \\ c_p - c_v &= 2 \cdot 56, \quad c_p = 6 \cdot 09, \quad c_v = 3 \cdot 53. \end{aligned}$$

Aluminium (20°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(20^\circ) &= 71457 \cdot 10^{-9}*, \quad \alpha = 27 \cdot 1, \quad r = 76 \cdot 8, \quad \sigma(0^\circ - 100^\circ) = 0 \cdot 21576*, \\
 d(20^\circ) &= 2 \cdot 7, \quad d_s = 2 \cdot 5432*, \quad d_{s'} = 2 \cdot 426, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 1172*; \\
 c_p - c_v &= 3 \cdot 43, \quad c_p = 5 \cdot 85, \quad c_v = 2 \cdot 42.
 \end{aligned}$$

Silber (0°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(0^\circ) &= 5481 \cdot 10^{-8}*, \quad \alpha = 107 \cdot 88, \quad r = 21 \cdot 1, \quad \sigma(0^\circ) = 0 \cdot 0556, \\
 d(0^\circ) &= 10 \cdot 5039*, \quad d_s = 9 \cdot 8837*, \quad d_{s'} = 9 \cdot 51, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 3737*; \\
 c_p - c_v &= 3 \cdot 51, \quad c_p = 6 \cdot 00, \quad c_v = 2 \cdot 49.
 \end{aligned}$$

Natrium (20°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(20^\circ) &= 21364 \cdot 10^{-8}*, \quad \alpha = 23, \quad r = 17 \cdot 75, \quad \sigma(0^\circ - 20^\circ) = 0 \cdot 297, \\
 d(20^\circ) &= 0 \cdot 9712, \quad d_s = 0 \cdot 9519, \quad d_{s'} = 0 \cdot 9287, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 0232; \\
 c_p - c_v &= 3 \cdot 65, \quad c_p = 6 \cdot 83, \quad c_v = 3 \cdot 18.
 \end{aligned}$$

Kalium (20°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(20^\circ) &= 24771 \cdot 10^{-8}*, \quad \alpha = 39 \cdot 1, \quad r = 13 \cdot 61, \quad \sigma(0^\circ - 22^\circ) = 0 \cdot 1876, \\
 d(20^\circ) &= 0 \cdot 8621, \quad d_s = 0 \cdot 8514, \quad d_{s'} = 0 \cdot 8298, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 0216; \\
 c_p - c_v &= 5 \cdot 26, \quad c_p = 7 \cdot 34, \quad c_v = 2 \cdot 08.
 \end{aligned}$$

Kupfer (20°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(20^\circ) &= 48694 \cdot 10^{-9}*, \quad \alpha = 63 \cdot 57, \quad r = 41 \cdot 63, \quad \sigma(2^\circ - 22^\circ) = 0 \cdot 09155, \\
 d(20^\circ) &= 8 \cdot 93258, \quad d_s = 8 \cdot 42032*, \quad d_{s'} = 8 \cdot 217, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 20322; \\
 c_p - c_v &= 5 \cdot 66, \quad c_p = 5 \cdot 82, \quad c_v = 0 \cdot 16.
 \end{aligned}$$

Thallium (50°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(50^\circ) &= 9405 \cdot 10^{-8}, \quad \alpha = 204, \quad r = 7 \cdot 2, \quad \sigma(20^\circ - 100^\circ) = 0 \cdot 0326, \\
 d(50^\circ) &= 11 \cdot 8057*, \quad d_s = 11 \cdot 5333* \left\{ \begin{array}{l} (d_{s'})_T = 11 \cdot 2114*, \quad (d_s - d_{s'})_T = 0 \cdot 3219*, \\ (d_{s'})_O = 11 \cdot 1776*, \quad (d_s - d_{s'})_O = 0 \cdot 3557*; \end{array} \right. \\
 (c_p - c_v)_T &= 5 \cdot 07, \quad \left. (c_p - c_v)_O = 4 \cdot 58, \right\} c_p = 6 \cdot 65, \quad \left\{ \begin{array}{l} (c_v)_T = 1 \cdot 58, \\ (c_v)_O = 2 \cdot 07. \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Schwefel (rhombisch) (17°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(17^\circ) &= 18226 \cdot 10^{-8}*, \quad \alpha = 32 \cdot 07, \quad r = 9 \cdot 37, \quad \sigma(0^\circ - 32^\circ) = 0 \cdot 1719, \\
 d(17^\circ) &= 2 \cdot 0522, \quad d_s = 1 \cdot 8716*, \quad d_{s'} = 1 \cdot 8114, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 0602*; \\
 c_p - c_v &= 1 \cdot 87, \quad c_p = 5 \cdot 51, \quad c_v = 3 \cdot 64.
 \end{aligned}$$

Phosphor (0°).

$$\begin{aligned}
 3\alpha(0^\circ) &= 383 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha = 31 \cdot 04, \quad r = 5 \cdot 034, \quad \sigma(-21^\circ - 7^\circ) = 0 \cdot 1788, \\
 d(0^\circ) &= 1 \cdot 8365, \quad d_s = 1 \cdot 814, \quad d_{s'} = 1 \cdot 7555, \quad d_s - d_{s'} = 0 \cdot 0585; \\
 c_p - c_v &= 1 \cdot 88; \quad c_p = 5 \cdot 55, \quad c_v = 3 \cdot 67.
 \end{aligned}$$

Bei Betrachtung der entwickelten Werte von $c_p - c_v$ ist vor allem auffällig, daß sie bei den Metallen *Pb*, *Cd*, *Sn*, *Al*, *Ag* und *Na* zwischen 3 und 4 cal liegen; hievon dürfte auch *Zn* in Wirklichkeit keine Ausnahme machen, da, wie in Punkt c) erwähnt wurde, $d_s - d_s'$ wahrscheinlich kleiner als 0.4346, also der wahre Wert von $c_p - c_v$ größer als der berechnete ist. Bei *Hg* ist ebenfalls deutlich zu erkennen, daß $c_p - c_v$ im Gebiete der festen Phase für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes diesem Werte zustrebt. Inwieweit *Tl* diesem Gesetze folgt, läßt sich bei der großen Unsicherheit, welche dem berechneten Werte anhaftet, nicht entscheiden, jedoch ist die Größenordnung auch hier erhalten. Eine Ausnahme machen bloß *K* und *Cu*, sei es, daß für diese Metalle die Zustandsgleichung noch andere wesentliche Ergänzungsglieder enthält, sei es, daß die Daten selbst irgend einer Korrektur bedürfen; bemerkenswert ist übrigens, daß sich der Wert von $c_p - c_v$ jenem von c_p nähert. Was hingegen die beiden Nichtmetalle *S* und *P* betrifft, so liegt $c_p - c_v$ für sie bei rund 1.9 cal, beträgt also etwa die Hälfte der bei Metallen gefundenen Zahl.

Die thermodynamische Deutung dieser Zahlen ist nicht schwierig, wenn man berücksichtigt, daß $c_p - c_v$ die innere Arbeit bei der Ausdehnung darstellt. Denkt man sich nämlich die kleinsten Teilchen eines Metalles im Zustande eines einatomigen Gases, so würde analog wie bei Quecksilber $c_v = 3$ cal sein und somit, da die Dulong-Petitsche Zahl c_p durch rund 6 cal gegeben ist, $c_p - c_v$ etwa 3 cal betragen müssen; in den eben entwickelten Zahlen ist nun eine offenkundige Andeutung dieser Verhältnisse auch bei festen Körpern enthalten. Hinsichtlich der beiden Nichtmetalle steht beim Schwefel einer Schätzung des Wertes von c_v die Unkenntnis des Molekulargewichtes und des Verhältnisses $\frac{c_p}{c_v} = k$ des idealen Gases im Wege, da $c_v = \frac{aR}{m(k-1)}$ von diesen beiden Größen abhängt. Für Phosphordampf wurde $k = 1.175$ bestimmt, während nach den Angaben von Erdmann¹⁾ $m = 4a$ ist, woraus sich c_v

¹⁾ H. Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, II. Auflage. Braunschweig. 1900; pag. 324.

Anmerkung. Ein minder günstiges Resultat liefert übrigens die Berechnung von A aus dem Kompressibilitätskoeffizienten $k = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P}$ und der annullierten Gleichung (1), da sich ja die festen Körper auch im luftleeren Raume im thermodynamischen Gleichgewichte befinden müssen, wenn man von etwa vorhandenen irreversiblen Strahlungen korpuskularer Natur absieht. Durch Elimination von $\frac{1}{v - b}$ aus beiden Gleichungen kann man A bestimmen und mit den aus (3) zu gewinnenden Zahlen vergleichen; es ergeben sich hiebei Zahlen, welche durchwegs 3 bis 7mal kleiner als die aus (3) folgenden sind, also recht beträchtlich von den erwarteten abweichen.

zu rund 2.9 cal, also nahezu ebensogroß wie bei den einatomigen Gasen, bestimmt. Da aber hier c_p wesentlich kleiner als bei den Metallen ist, wird dies auch bezüglich $c_p - c_v$ der Fall sein, worauf die berechneten Zahlen tatsächlich hinweisen. Es ist jedoch klar, daß es sich bei diesen Abschätzungen nur um ein beiläufiges Bild der Größenverhältnisse der spezifischen Wärmen handeln kann.

Aus den angegebenen Rechnungsergebnissen scheint demnach hervorzugehen, daß für eine Reihe von Elementen das Prinzip der Kontinuität des festen und flüssigen Zustandes besteht und daß hiebei die Zustandsgleichung durch eine der Van der Waalschen ähnliche Beziehung wiedergegeben wird.

Wie bereits erwähnt, ändern sich die abgeleiteten Zahlen nur in geringem Grade, wenn man statt der Gleichung von Van der Waals jene von Eisenmann zu Grunde legt und ihr die Eigenschaft zuschreibt, für den ganzen Zustandsbereich des betreffenden Stoffes zu gelten. Es sollen nun einige Folgerungen besprochen werden, welche sich unter diesen Annahmen für den durch die Bedingungen $\lim v = \infty$ und $\frac{\partial u}{\partial v} = 0$ definierten Zustand sehr großer Verdünnung ergeben.

Da in diesem Falle $\lim x = 0$ wird, ist P mit großer Annäherung $= \frac{2RT}{mv}$. Nimmt man nun an, daß die Molekeln des Stoffes aus zwei Atomen bestehen, so besagt dieses Resultat, daß der Gasdruck, bzw. der osmotische Druck in unendlich verdünnter Lösung, ebenso groß ist, als ob die Molekeln aus den einzelnen Atomen selbst beständen. Die Anwesenheit des von den elektrischen Schwingungen herrührenden Ergänzungsgliedes $\frac{RT}{mv} \frac{x}{e^x - 1}$ in der Zustandsgleichung bringt es also mit sich, daß ein solcher Stoff im Gaszustande oder in verdünnter Lösung scheinbar einatomig ist, wiewohl die Vergrößerung des in Wirklichkeit von den zweiatomigen Molekeln herrührenden Druckes durch deren elektrische Energie bedingt wird.

Durch die Annahme einer allgemeinen Zustandsgleichung vom Typus jener von Eisenmann würde auch die Vorstellung von dem Wesen der elektrolytischen Dissoziation eine Modifikation erfahren.

Bekanntlich nimmt die Theorie der elektrolytischen Dissoziation an, daß die Vergrößerung des osmotischen Druckes bei verdünnten Elektrolyten von einem Zerfalle der Molekeln in Ionen herrührt, welche sich in der Lösung vollkommen frei bewegen können. Die Betrachtung der Energieverhältnisse stößt aber in dieser Theorie immerhin auf einige Schwierigkeiten. Denn es müßte durch den Lösungsvorgang den Ionen gegenüber den neutral elektrischen Molekeln eine gewisse Ladungsenergie verliehen und ihnen außerdem ein der Verbindungswärme gleicher Betrag an chemischer Energie zugeführt worden sein, um die chemischen Anziehungskräfte zu überwinden. Von der ersten Energie könnte man sich allerdings eine Vorstellung machen, da ja bei der Lösung in der Regel ein Nebenvorgang atomistischer Natur, nämlich eine Kontraktion der Materie, stattfindet; schwieriger ist aber die Erklärung der Herkunft der zweiten Energie, welche die Trennung der Molekeln in voneinander unabhängige Ionen bewirkt haben soll. Außerdem steht der Annahme eines chemischen Zerfalles der Molekeln in unabhängige Ionen die Tatsache entgegen, daß sich die Ionen in Wirklichkeit nicht wie vollkommen frei bewegliche Elektrizitätsträger verhalten, sondern daß bei der elektrolytischen Trennung eines zusammengesetzten Stoffes ein der chemischen Energie gleich großer Betrag an elektrischer Energie, definiert durch das Zersetzungspotential, aufgewendet werden muß. Die Zustandsgleichung von Eisenmann würde nun folgern lassen, daß durch die bloße Anwesenheit von elektrischen Schwingungen innerhalb der Molekeln der reversible, also im Falle einer verdünnten Lösung der osmotische Druck, vergrößert wird, ohne daß an einen unmittelbaren Zerfall der Molekeln selbst gedacht zu werden braucht.

Zum Schlusse sei erwähnt, daß man an der Eisenmannschen Gleichung eine geringfügige Modifikation anbringen kann, welche sich auf die in (2) auftretende Funktion $\varphi(T)$ bezieht.

Während in der Gleichung von Eisenmann eine Funktion von der Form $\varphi(T)$ nicht erscheint, ergibt sie sich nach den Entwicklungen des Verfassers als willkürliche Funktion bei der Berechnung des u aus der Gleichung des reversiblen Druckes

$$P = T \int \frac{\partial u}{\partial v} \frac{dT}{T^2} + \frac{RT}{m(v-b)}. \quad (10)$$

Es wäre naheliegend, diese Funktion überhaupt $= 0$ zu setzen, doch stehen dieser Annahme einige Bedenken gegenüber. Zunächst ist zu erwähnen, daß der Ausdruck für die spezifische Wärme c_v der Flüssigkeiten in der eingangs erwähnten Arbeit auf wohldefinierte, von 0 verschiedene Werte von $\varphi'(T)$ führte, was freilich auch in der Unvollständigkeit der Zustandsgleichungen begründet sein kann. Ferner würde sich aus der Formel für die spezifische

Wärme jener Stoffe, welche im idealen Gaszustande durch die gewöhnliche Gasgleichung ohne elektrisches Energieglied charakterisiert sind, wegen des Wegfalles von $\frac{3RT}{m} \frac{x}{e^x - 1}$ in u die unmögliche Folgerung $c_v = 0$ ergeben, wenn man an dem Bestehen einer einheitlichen Zustandsgleichung für alle Phasen festhält; solche Stoffe sind durch die Eigenschaft gekennzeichnet, daß der Gas- und osmotische Druck aus der Molekelzahl ohne Annahme einer elektrolytischen Dissoziation berechenbar ist.

Man kann diesen Schwierigkeiten durch die Vorstellung entgehen, daß die gesamte innere Energie eines Körpers aus drei Teilen besteht, nämlich erstens aus einem potentiellen, vom Volumen allein abhängigen Anteil von der allgemeinsten Form $\chi\left(\frac{1}{v}\right)$, welcher bei Eisenmann und Van der Waals die vereinfachte Gestalt $-\frac{A}{v}$ annimmt, dann zweitens aus einem kinetischen, nur von der Temperatur abhängigen Anteil $\varphi(T)$ und endlich drittens aus einem von der elektrischen Schwingungsenergie herrührenden Anteil E . Setzt man bezüglich des letzteren in größter Allgemeinheit voraus, daß innerhalb der Molekeln i Schwingungsarten mit verschiedenen Perioden vorhanden sind, etwa in der Form von dielektrischen Schwingungen der neutralen Elektrizität oder von Elektronenschwingungen um positive materielle Kerne, deren jede einzelne einen nach der Einsteinschen Formel gebildeten Beitrag liefert, so kann dieser Energieanteil in der Gestalt

$$E = \sum \mu_i \frac{3RT}{m_i} \frac{x_i}{e^{x_i} - 1}$$

geschrieben werden, worin die Konstanten μ_i das Verhältnis der an der i^{ten} Schwingungsart teilnehmenden Teilchen zur Gesamtzahl der Molekeln bedeuten. Die innere Energie ist also jetzt

$$u = \chi\left(\frac{1}{v}\right) + \varphi(T) + \sum \mu_i \frac{3RT}{m_i} \frac{x_i}{e^{x_i} - 1}, \quad (11)$$

woraus sich gemäß (10) schließlich die Zustandsgleichung

$$P = \frac{RT}{m(v-b)} - \frac{\partial \chi\left(\frac{1}{v}\right)}{\partial v} + \sum \mu_i \frac{RT}{m_i v} \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \quad (12)$$

ergibt. Unter Einführung des Nernstschen Prinzipes

$$\lim_{T=0} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) = 0$$

müßte hierbei das Glied mit der ersten Potenz von T in $\varphi(T)$ verschwinden, ferner müßte $\varphi'(T) + \frac{\partial E}{\partial T}$ bei den Temperaturen des idealen Gaszustandes gegen die Konstante c_v des Gases konvergieren. Der Verfasser möchte jedoch betonen, daß er den letzteren Ausführungen zunächst nur hypothetischen Charakter zuschreibt, da sie hier nur bezwecken sollen, die Möglichkeit des Bestehens einer für den ganzen Zustandsbereich der Stoffe geltenden Zustandsgleichung klarzulegen und auf den bemerkenswerten Einfluß der elektromagnetischen Schwingungsenergie auf die Größe des reversiblen Druckes im Zustande unendlicher Verdünnung hinzuweisen.

Berichtigungen.

In der vorhergehenden Arbeit des Verfassers: „Über die Berechnung der inneren Energie aus der Zustandsgleichung“ (pag. 159—182)

lies pag. 164, Formel 8, richtig $-\frac{2\Theta(T)}{(v+c)^3}$ statt $-\frac{2\Theta(T)}{(v+c)^2}$,

lies pag. 181, Zeile 18 v. o., richtig $\lim_{T=0} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right) = 0$ statt $\lim_{T=0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = 0$.¹⁾

¹⁾ Nachtrag während der Korrektur: In Ergänzung einer früheren Arbeit des Verfassers: „Über die Gleichung zwischen Wärmetönung und reversibler Arbeit“ (diese Monatshefte, Jahrg. XXIII, 1912, pag. 81—91) sei erwähnt, daß aus der Beziehung $\lim_{T=0} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right) = 0$ das Verschwinden des Zusatzgliedes $RT \log \frac{v_2}{v_1}$ im Nernstschen Theoreme beim absoluten Nullpunkte folgt und somit in diesem Punkte tatsächlich für solche Stoffe die Nernstschen Gleichungen $\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T=0} = 0$ und $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{T=0} = 0$ bestehen, während bei allen anderen Temperaturen dieses Zusatzglied im allgemeinen von Null verschieden ist und in die Nernstschen Gleichungen gemäß den Formeln (6) und (8) der genannten Arbeit eintritt.