6. Notizen über die Atomwärme fester Elemente; von Rudolf Laemmel.

I.

Man findet auch heute noch in fast allen Lehrbüchern der Physik und der Chemie die von Dulong und Petit 1819 entdeckte Regel von den spezifischen Wärmen als ein veritables „Gesetz“ angeführt; die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur, die nun aber doch unzweifelhaft vorhanden ist, wird als nebensächlich und *minimal* betrachtet. Noch vor 40 Jahren hielt man dafür, daß diese Veränderlichkeit, und überhaupt *alles Nichtstimmen* mit dem *Dulong-Petit-Gesetz*, durch die „verunreinigenden Beimengungen“ der untersuchten Substanz verursacht sei. Und wenn ein Element sich aber durchaus nicht in Übereinstimmung bringen ließ mit der Forderung, spezifische Wärme und Atomgewicht solle 6,2 ergeben, so fand man den Ausweg, zu erklären, daß dieses Element „erst bei höherer Temperatur in den Geltungsbereich des Dulong-Petit-Gesetzes trete“ (z. B. H. F. Weber 1875, bei der Untersuchung der spezifischen Wärme des C, B, Si).

Bei der Aufstellung der Tabelle jener Elemente, deren spezifische Wärme mit dem Dulong-Petit-Gesetz (wie wir es kurz nennen wollen) übereinstimmt, ist man auch etwas wunderlich zu Werke gegangen. Man kann nämlich, kurz gesagt, in eine solche Tabelle ein jedes Element, sogar den festen Wasserstoff, hineinbringen. Hier etwa eine orientierende Probe:

Element	Spez. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
H	6,20	1	6,2
Li	0,89	7	6,2
C	0,52	12	6,2
Fe	0,111	56	6,2
Au	0,0815	197	6,2

In der Tat, daß so verschiedenartige Elemente einerlei Atomwärme haben, ist interessant — aber diese Tabelle gilt *nur*

für	H	bei etwa	-240°	(Dewar 1902)
„	Li	„	40	(Laemmel 1905)
„	C	„ etwa	1500	(Weber 1875)
„	Fe	„ ca.	0	(Pionchon 1887)
„	Au	„ etwa	100	(nach Landolt)

Wie man sieht, sind das *so verschiedene* Temperaturen, daß man doch mit Recht fragen könnte, warum man sie *so* wählt, daß gerade 6,2 (oder 6,3) als Atomwärme erscheint? ¹⁾ Man kann offenbar anstatt des Dulong-Petit-Gesetzes etwa folgendes Gesetz aussprechen: „Die Atomwärmen fester Elemente sind konstant, nämlich etwa 3,5“. *Diese Zahl kann man willkürlich annehmen zwischen etwa 3,5 und 9,5!* Man findet immer für jedes Element eine Temperatur, für welche dieses „Gesetz“ gilt, z. B.

Element	Temperatur	Atomwärme	Quelle
Li	7 etwa -150°	3,5	Laemmel 1905
C	12 „ +450	3,5	Weber 1875
Al	27 „ -250	3,5	Bontscheff 1898
Mn	55 „ -200	3,5	Laemmel 1905
Chrom	52 „ -180	3,5	Adler 1901

Alle diese Temperaturen sind (ausgenommen den Wert für C) aus den weiter unten angeführten Formeln *extrapoliert*, d. h. die Versuche wurden *nicht* bis zu dieser Temperatur geführt. Dennoch läßt es diese Tabelle als sicher erkennen, daß die Meinung irrig ist, als wäre gerade *dort* nur, wo die spezifische Wärme mit dem Dulong-Petit-Gesetz *nicht* stimmt, eine *große Veränderlichkeit* derselben vorhanden.

Alle spezifische Wärmen fester Elemente ändern sich vom absoluten Nullpunkt an bis zum Schmelzpunkt (bei konstantem Druck) sehr stark. (Etwa um 300 Proz.)

Dies also zur Richtigstellung des Dulong-Petit-Gesetzes. Nun ist aber dieses Gesetz, *ungenau* ausgesprochen, sozusagen richtiger: „Ein Gramm eines festen Elementes kann man mit

1) Man vgl. z. B. R. Holleman, Anorg. Chemie; E. Riecke, Experimentalphysik. Dort wird gesagt, die betreffenden spezifischen Wärmen (H ist nicht dabei) „beziehen sich auf den festen Aggregatzustand“, oder „auf ungefähr 0° C.“.

um so weniger Wärmezufuhr um ein Grad Celsius erwärmen, je *dichter* das Element ist“. Solange wir noch keine kinetische Theorie fester Körper (analog der Gastheorie) haben, wird es wohl nicht gelingen, diejenigen Temperaturen zu ermitteln, bei denen, unter einem bestimmten Drucke, ein gewisses Element einen vorgeschriebenen Wert der Atomwärme hat, d. h. einen genauen Ausdruck dieser Regelmäßigkeit können wir nicht geben.

Aber man kann vermuten, daß diejenigen Temperaturen, bei denen alle Elemente einen bestimmten Wert A_i der Atomwärme haben, gewissermaßen *korrespondierende Temperaturen* seien und ferner, daß der *gesamte physikalische Zustand* der verschiedenen Elemente (unter Außerachtlassung des Einflusses von Druck etc.) beim *Vorhandensein dieser Temperaturen* ein *analoger, entsprechender* sei. Der Begriff „entsprechende Zustände“ möge etwa so aufgefaßt werden: Druck, Volumen und Temperatur werden mit den *kritischen Daten* als den Einheiten gemessen; bei dieser Meßmethode mögen verschiedene Substanzen *dann* als in „entsprechenden Zuständen“ befindlich angesehen werden, wenn sie *gleiche Temperatur* und *gleichen Druck* haben; man findet dann die „entsprechenden“ in Celsiusgraden gemessenen Temperaturen durch Rückveränderung des Maßstabes der Temperatur.¹⁾

So sind also vor allem die kritischen Zustände der verschiedenen Substanzen „entsprechende“, ebenso die dabei vorhandenen Temperaturen und Drucke.

Aber die spezifische Wärme der Substanzen ist bei den kritischen Punkten noch nicht untersucht. Man muß also danach trachten, andere, ins Beobachtungsgebiet fallende, „vergleichbare“ Zustände zu *erkennen*, und das Verhalten der spezifischen Wärme in diesen Punkten zu untersuchen. Da bietet sich nun offenbar in erster Linie der *Schmelzpunkt* dar. Der Schmelzpunkt eines festen Körpers ist derjenige (durch eine bestimmte Kombination von Druck und Temperatur hervorgebrachte) Zustand des Körpers, bei dessen Vorhandensein eine *Wärme-*

1) Es ist allerdings nicht ausgemacht, daß die so definierten Zustände auch für *feste Körper korrespondierende* seien; aber man kann es vermuten.

zufuhr keine Temperaturveränderung, sondern nur eine Volumen-(und sonstige) Veränderung hervorruft.¹⁾ Wären die Schmelztemperaturen vom Druck unabhängig, so wären sie offenbar gerade so *vergleichbare Temperaturen*, wie die *kritischen*. Sehen wir also zunächst von der *Veränderlichkeit der Schmelztemperatur mit dem Druck* ab, betrachten wir die Schmelztemperaturen als *vergleichbare*, so kommen wir zu der Frage: sind die *Schmelzatomwärmen gleich*? Man findet, wenn man die bei der Schmelztemperatur bekannten Werte nimmt, ferner, wenn man die bis in die Nähe bekannten Werte bis zum Schmelzpunkt extrapolirt, nach den Angaben von Landolt und nach den weiter unten angeführten Formeln, folgende Werte der *Schmelzatomwärmen*:

Spez. Wärme bei der Schmelztemp.	Element	Atomgewicht	Schmelz- atomwärme	Schmelz- temperatur
1,35	Li	7	9,45	ca. 190°
0,35	Al	27	9,45	„ 700
0,36	Na	23	8,28	„ 100
0,25	S	32	8,00	„ 120
0,145	Cu	64	9,28	„ 1100
0,166	Ni	59	9,79	„ 1600
0,142	Zn	65	9,23	„ 420
0,114	Br	80	9,12	„ - 7
0,082	Ag	108	8,87	„ 1040
0,066	Cd	112	7,39	„ 315
0,0413	Pb	207	8,55	„ 330

Man ist in der Tat überrascht von dieser weitgehenden Übereinstimmung der *Schmelzatomwärmen*. Wennschon die angeführten Zahlen (sowohl die Schmelztemperaturen als auch die spezifische Wärme bei den Schmelztemperaturen) nicht genau sind (ausgenommen etwa für Al, Li, Br, die genau sind), so ist die Übereinstimmung doch eine auffallende, so daß es möglich ist, daß die noch vorhandenen Unregelmäßigkeiten auf Kosten des *nicht vergleichbaren Druckes* zu setzen sind.

1) Ganz eindeutig ist diese Definition natürlich auch nicht, weil ja noch Umwandlungspunkte anderer Art existieren.

Einige erhebliche Ausnahmen müssen aber bemerkt werden:

Element	Schmelzatomwärme
Fe	ca. 20—25 (?)
Hg	ca. 6,5
P	„ 6,2
Ge	„ 6,0
In	„ 6,8
Bi	„ 7,1

Vielleicht reihen sich das eine oder andere der hier angeführten Elemente noch in die obere Tabelle ein, wenn Schmelzpunkt und spezifische Wärme genauer bestimmt sein werden. Bezüglich des Eisens muß bemerkt werden, daß seine Atomwärme in der Nähe des bei 700° gelegenen *Umwandlungspunktes den Wert von 9 bis 10 erreicht*. Setzen wir diesen Punkt den Schmelzpunkten der anderen Substanzen gleich, so können wir behaupten (als wahrscheinlich richtig hinstellen):

1. *Die Atomwärmen fester Elemente sind in vergleichbaren Zuständen gleich.*

2. *Die Schmelzpunktatomwärmen sind (gleich, nämlich) 9 bis 10 Kalorien.*

Zum Schluß noch eine Bemerkung: Der „absolute Nullpunkt“ wäre wahrscheinlich eine ideal vergleichbare Temperatur. Obwohl es ja gewagt ist, bis zu so tiefen Temperaturen die Formeln zu extrapolieren, versuchte ich es, aber die Werte zeigten weder *Übereinstimmung* noch sonst eine Regelmäßigkeit.

In einigen demnächst erscheinenden „Bemerkungen über die spezifischen Wärmen“ werde ich die theoretische Seite der Sache auseinandersetzen und zu den diesbezüglichen Auffassungen von Boltzmann, Clausius und Richarz Stellung nehmen.

II.

Im Zürcher Universitätslaboratorium hat Bontscheff¹⁾ 1898 die spezifische Wärme des Aluminiums nach einer sehr gut verwendbaren (Mischungs-)Methode bestimmt und gefunden:

$$\sigma_{\text{Al}} = 0,208897 + 1,61868 \cdot t \cdot 10^{-4} - 2,94246 \cdot t^2 \cdot 10^{-7} + 4,6183 \cdot t^3 \cdot 10^{-10}.$$

1) W. Bontscheff, Diss. Zürich 1899.

	Temperatur	σ spez. Wärme	$\alpha \cdot \sigma$ (Atomwärme)
Beobachtungs- intervall	-100^0	0,1893	5,12
	0	0,2089	5,65
	100	0,2226	6,02
	300	0,2434	6,58
	500	0,2739	7,40
	650	0,32	8,6

Nach derselben Methode hat Adler¹⁾ 1901 das Cr untersucht und fand:

$$\sigma_{\text{Cr}} = 0,103944 + 1,0591 \cdot t \cdot 10^{-4} - 2,9694 \cdot t^2 \cdot 10^{-7} + 5,4088 \cdot t^3 \cdot 10^{-10}.$$

	Temperatur	σ_{Cr}	$\sigma \cdot \alpha$
Beobachtungs- intervall	-100^0	0,0898	4,67
	0	0,1039	5,4
	100	0,1121	5,83
	200	0,1176	6,11
	300	0,1236	6,43
	500	0,1503	7,82
	600	0,1872	9,7

Nach eben derselben Methode habe ich im Zürcher Universitätslaboratorium das *Mangan* untersucht und gefunden:

$$\sigma_{\text{Mn}} = 0,10722 + 7,8012 \cdot t \cdot 10^{-5} - 1,1085 \cdot t^2 \cdot 10^{-7} + 3,8178 \cdot t^3 \cdot 10^{-10}.$$

	Temperatur	σ_{Mn}	$\alpha \cdot \sigma$
Beobachtungs- intervall	-100^0	0,0979	5,38
	0	0,1072	5,9
	100	0,1143	6,29
	200	0,1214	6,62
	300	0,1309	7,20
	400	0,1450	7,98
	500	0,1652	9,09

(Das untersuchte Stück war ein etwa $\frac{1}{2}$ kg schwerer Klotz von Merck in Darmstadt, aus dem Kugeln von verschiedenen Größen gedreht wurden.)

Schließlich habe ich auch noch das *Lithium* untersucht. Regnault hatte 1849 die spezifische Wärme des Li zu 0,9408 zwischen 26^0 und 100^0 gefunden. Aber er hatte nur 0,9 g Li, die er in eine *Bleihülle von 110 g* einschloß, so daß es verwunderlich ist, daß er einen so guten Wert erhielt (0,9408

1) F. W. Adler, Diss. Zürich 1901.

gegen etwa 0,923 nach meinen Ergebnissen); ich arbeitete mit 10 g Li, schloß auch das Li in *keinen Mantel* ein, sondern verwendete als Mischflüssigkeit Paraffinöl von der Dichte 0,8651 und der spezifischen Wärme 0,5134 statt Wasser. Li wurde in eine unten verschlossene Glasröhre (mittels eines am Li befestigten Al-Hakens) gesteckt, die Glasröhre kam in ein Paraffinbad, bei den Temperaturen von 140–180° in ein Leinölbad, bei tiefer Temperatur in die Kältemischung. War die Temperatur längere Zeit hindurch konstant geblieben, so wurde sie notiert (sie wurde an einem dicht am Glase, aber außen, also im Bad, befindlichen Quecksilberthermometer abgelesen) und dann wurde das Li mittels des Al-Hakens *rasch* (durch die Luft!) ins nebenan befindliche Kalorimeter gesteckt und *direkt als Rührer verwendet*, indem ich es, *innerhalb* des Paraffinöls, an dem Al-Haken auf- und abbewegte. Im übrigen wurden dieselben Apparate benutzt, wie bei der Bestimmung des Mn.

Es fand sich für das Li:

$$\sigma_{\text{Li}} = 0,7951 + 2,0632 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2,5083 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 1,4207 \cdot 10^{-7} \cdot t^3.$$

	Temperatur	σ	$\sigma \cdot \alpha$
Beobachtungs- intervall	– 273°	0,2151	1,5
	– 200	0,3693	2,6
	– 150	0,4941	3,5
	– 100	0,5997	4,2
	– 50	0,6964	4,9
	0	0,7951	5,6
	50	0,9063	6,3
	100	1,0407	7,3
	150	1,2089	8,5
	180	1,3288	9,3
	190	1,3745	9,5
	– 80° bis + 170°		

Bei etwa –60° zeigt die σ -Kurve einen Wendepunkt. Obwohl das Li bei „gewöhnlicher“ Temperatur dem Wortlaut der Regel von Dulong-Petit folgt, so ändert es doch seine spezifische Wärme stark mit der Temperatur. Man vergleiche hiermit etwa Richarz, Wied. Ann. **67**. 1899. Im übrigen verweise ich auf die nun folgenden Bemerkungen, die voraussichtlich im nächsten Heft erscheinen.

Zürich, im Januar 1905.

(Eingegangen 17. Januar 1905.)