**6. Über die Herleitung von Plancks
Energieverteilungsgesetz aus Agglomerations-
annahme; einfache Beziehung
zwischen Härte und Schwingungszahl;
von Carl Benedicks.**

(Mitteilung aus dem Physik. Institut der Universität Stockholm.)

Inhalt: I. *Einige allgemeine Betrachtungen über den Molekularzustand der festen Körper.* 1. Allmähliche Molekularveränderungen der festen Körper p. 133. — 2. Möglichkeit einer Agglomeration p. 135. — 3. Entbehrlichkeit der Annahme abstoßender Kräfte p. 135. — 4. Eine vorläufige Überschlagsrechnung p. 139. — II. *Agglomerative Herleitung von Plancks Energieverteilungsgesetz.* 5. Ableitung einer Energieformel für agglomerierte Körper p. 141. — 6. Bestimmung der Konstanten p. 143. — 7. Rekapitulation der Voraussetzungen p. 145. — 8. Agglomeration, Härte und Schwingungszahl p. 146. — 9. Eine striktere Herleitung p. 147. — 10. Weiteres über die Funktionen W_0 und $F'(T)$ p. 149. — III. *Weitere Resultate.* 11. Über die neuen ν -Beziehungen p. 153. — 12. Energiegesetz der festen Körper p. 158. — *Zusammenfassung.*

I. Einige allgemeine Betrachtungen über den Molekularzustand der festen Körper.

1. Allmähliche Molekularveränderungen der festen Körper.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ konnte ich zeigen, daß die sonst ziemlich verwickelten Allotropieverhältnisse des Eisens eine einfache Auffassung zulassen, wenn man annimmt, daß allmähliche Temperaturveränderung des Molekularzustandes des festen Eisens sich geltend macht; so erklärt die Annahme, daß das bisher vielumstrittene β -Eisen einfach α -Eisen ist, das einen gewissen, mit der Temperatur steigenden Gehalt an γ -Eisen enthält, die bisher bekannten Allotropieerscheinungen

¹⁾ C. Benedicks, J. Iron and Steel Inst. 1912:II. p. 242; 8. Int. Congress of applied Chemistry 22. p. 17; 1912; Jernkont. Annaler 1912. p. 489.

in der Nähe von $800-900^{\circ}$; die Auffassung ist durch spätere Beobachtungen gut bestätigt worden.¹⁾

Von E. Holm²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus des Eisens sich aus einem kontinuierlich variablen Molekularzustand einfacher erklären lassen, als durch diskontinuierliche Veränderungen der Magnetonzahlen.

Als eine sehr auffällige Stütze für diese Auffassungsweise ist die Allotropietheorie von A. Smits³⁾ zu bezeichnen, nach welcher es eine ganz allgemeine Erscheinung sein soll, wenigstens bei Körpern, die Allotropie zeigen, daß der Molekularzustand der festen Körper mit der Temperatur variiert, indem in jeder festen Phase ein mit der Temperatur allmählich veränderliches „innerliches Gleichgewicht“ verschiedener Moleküle wahrscheinlich ist. Diese Auffassung wurde von A. Smits durch experimentelle Untersuchungen kräftig gestützt.

Es ist besonders von A. Wigand⁴⁾ betont worden, daß der sehr kräftige Anstieg der spezifischen Wärme mehrerer Metalle bei hoher Temperatur, und zwar in einem Intervall von etwa 100° unter dem Schmelzpunkt (bis zu diesem), als Beweis gelten kann, daß der Schmelzvorgang sich mitunter über einen ausgedehnten Temperaturbereich erstrecken kann; bei Metallen liegt häufig der erste Beginn der Schmelzung mehr als 100° unter dem Schmelzpunkt.⁵⁾

Es läßt sich also behaupten, daß nunmehr Beobachtungen auf verschiedenen Gebieten (auch anderes könnte erwähnt werden) dazu führen, die althergebrachte Auffassung zu verlassen, nach welcher die festen Metalle bei allen Temperaturen als konstant einatomige Gebilde aufzufassen sind.

1) Vgl. z. B. W. Broniewski, *Compt. rend.* 156. p. 699. 1913; und ganz besonders die entscheidenden Resultate von H. C. H. Carpenter, *Journ. Iron and Steel Inst.* Mai 1913.

2) E. Holm, *Arkiv f. Matem., Astron. o. Fysik*, utg. af K. Svenska Vet. Akad., Stockholm 8. Nr. 16. 1912.

3) A. Smits, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 76. p. 421. 1911; A. Smits u. H. L. de Leuw, *l. c.* 77. p. 367. 1911.

4) A. Wigand, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik* 10. p. 54. 1913.

5) A. Wigand, *l. c.* p. 75.

2. Möglichkeit einer Agglomeration.

Dergleichen ist auch von F. Richarz¹⁾ betont worden: eine Erklärung für die *starke Abnahme der spezifischen Wärme* bei niedrigen Temperaturen könnte nach seiner Meinung auch durch die Annahme gewonnen werden, daß bei fallender Temperatur eine zunehmende *Assoziation* eintritt, welche die Bewegungsfreiheit der Atome vermindert, analog mit der Tatsache, daß bei ein-, zwei-, dreiatomigen Gasen die auf ein Atom berechnete spezifische Wärme C_v der Reihe nach 3, 2,5, etwa 2, ist.

Dieselbe Auffassung, neben welcher Richarz auch andere Gründe herangezogen hat, ist vor kurzem von J. Duclaux²⁾ hervorgehoben worden, welcher daraus eine interessante Beziehung zu Troutons Regel gewonnen hat.

Es ist wohl auf Mangel mathematischer Ausführungen dieses Gedankens zurückzuführen, wenn die Vertreter der quantentheoretischen Behandlung der spezifischen Wärme diesen assoziativen Gesichtspunkt außer acht gelassen haben, und stillschweigend von der Annahme ausgegangen sind, daß die festen Körper bei jeder Temperatur einatomig sind, mit anderen Worten, daß eine Assoziation oder *Agglomeration*³⁾ nicht zu berücksichtigen sei.

Ist nun diese letztgenannte Annahme als einwandfrei zu bezeichnen? Die Frage sei zunächst aus einem anderen Gesichtspunkt anvisiert.

3. Entbehrlichkeit der Annahme abstoßender Kräfte.

Bei der unseres Tages wohl noch recht allgemeinen Auffassung der Kristallstruktur nimmt man ja an, daß bestimmte,

1) F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 58. p. 356; 59. p. 146. 1908 u. a. O.

2) J. Duclaux, Compt. rend. 155. p. 1015, 1509. 1912.

3) Da dem Ausdruck *Assoziation*, sowie den ähnlich gebrauchten *Polymerie* und *Komplexbildung*, wie es mir scheint, eine mehr oder weniger ausgesprochene chemische Bedeutung zukommt, so werde ich im folgenden, auf Vorschlag meines Freundes, Lic. phil. O. Tenow, den Ausdruck *Agglomeration* benutzen, um damit anzudeuten, daß gar keine chemischen Kräfte (Valenzen) beansprucht werden müssen.

jedoch vollständig unbekannte, *abstoßende Kräfte* die Ursache seien dafür, daß die Atome trotz der vorhandenen starken anziehenden Kräfte nicht zusammenballen.

Irgend welcher Gebrauch, irgend welche Bestimmungsgründe für diese abstoßenden Kräfte zwischen Atomen scheint mir nun nicht vorzuliegen (allerdings wird dann von sehr kleinen Entfernungen – „Atomdurchmesser“ – abgesehen). Es ist als eine bedeutende Errungenschaft der kinetischen Gastheorie hinzustellen, daß die abstoßenden elastischen Kräfte, die man früher als den Gasen eigentümlich ansah, einfach als überflüssig zu bezeichnen sind: dieselben werden ja aus dem gegenseitigen Anprall der Atome (Moleküle) aufs einfachste erklärt.

Es liegt dann die Vermutung sehr nahe, daß die scheinbar abstoßenden Kräfte der festen Körper, von denen übrigens nichts bekannt geworden ist, genau wie die „*Vis elastica*“ der Gase, *nur durch die kinetische Bewegung der Atome der festen Körper zu erklären seien.*

Diese Auffassungsweise führt zur Konsequenz, daß reine harmonische Schwingungen der Atome des festen Zustandes ausgeschlossen sind; Störungen, Kollisionen mit den Nachbarn machen eine reine Sinusschwingung zur Unmöglichkeit.

Also ist gegen dieselbe der Einwand zu erwarten, daß erstens die Reststrahlen dafür sprechen, daß scharfbegrenzte Schwingungszahlen in festen Körpern vorkommen müssen¹⁾, was sich mit der erwähnten Auffassung kaum verträgt; zweitens wird man einwenden können, daß nach der ursprünglichen Einstein, Nernst-Lindemannschen Theorie die Schwingungszahlen als scharfbegrenzt anzunehmen sind.

Dann sei es ausdrücklich hervorgehoben, daß die scharfbegrenzten Schwingungszahlen der Reststrahlen *durchaus nicht* als Beweis gelten können, daß die Schwingungen der festen Körper ebenso scharfbegrenzt sind; es ist einleuchtend, daß nach wiederholten Reflexionen erhaltene Reststrahlen nur das Vorhandensein eines Energiemaximums der Schwingungen überhaupt beweisen; durch wiederholte Reflexionen wird dasselbe *künstlich geschärft*, etwa wie durch fortgesetztes Fraktionieren

1) Wie dies von A. Eucken wiederholt betont wurde, vgl. seinen wertvollen Bericht im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 8. p. 489. 1911.

einer Mischung seltener Erdmetalle ein scharf bestimmtes Atomgewicht herausgezogen werden kann, ohne in der ursprünglichen Mischung als das einzige vorzukommen.

Der zweite Einwand ist nicht schwieriger zu beseitigen: hat doch besonders P. Debye¹⁾ gezeigt, daß wir mit einem ganzen Spektrum von Eigenschwingungen zu rechnen haben, nicht nur mit einer bestimmten Schwingungszahl.

Selbstverständlich schließt dies Anprallen der Atome der festen Körper eine weitgehende Regelmäßigkeit der Struktur nicht aus.

Nehmen wir nun an: die scheinbar abstoßenden Kräfte, welche die Atome der festen Körper vom Zusammenballen verhindern, sind nur das Resultat der kinetischen Energie der Atome. Dann ergibt sich als notwendige Konsequenz, daß in dem Maße, wie die kinetische Energie bei fallender Temperatur herabgesetzt wird, auch notwendigerweise die Wahrscheinlichkeit stark vergrößert werden muß, daß einzelne Atome zu größeren Komplexen zusammenballen, sich agglomerieren.

Wir gelangen also zu der Schlußfolgerung — welche sich mit Nernsts Wärmetheorem ausgezeichnet vertragen dürfte — daß bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur sämtliche Atome der festen Körper in Kontakt gebracht werden²⁾, und nicht nur nicht schwingen, sondern zunächst keine Schwingungsfreiheit mehr besitzen (also von dem Temperaturbegriff praktisch unabhängig sind).

Nur ganz nebenbei sei auf einige Vorzüge dieser Auffassung aufmerksam gemacht. Da bei sinkender Temperatur alle Atome (Moleküle) schließlich agglomeriert werden sollen, muß das *Volumen* bei $T=0$ einen bestimmten Grenzwert (asymptotisch) anstreben, also der *Dilatationskoeffizient* gleich Null werden. Da in der Nähe von $T=0$ keine freien Atome mehr vorkommen, muß sich ein thermischer Impuls durch den agglomerierten Körper, wie durch ein Kontinuum, mit sehr großer Geschwindigkeit fortpflanzen können; die *Wärmeleitfähig-*

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. p. 789. 1912.

2) Erst dann wäre also von abstoßenden Kräften zu reden.

keit wird als unendlich groß zu bezeichnen sein. Dasselbe wird wohl auch für die elektrische Leitfähigkeit zutreffen: wir können in grober Weise sagen, daß, wie auch die verschiedenartigen Elektronen der Atome an der Elektrizitätsleitung teilnehmen, es doch plausibel ist, daß bei gesichertem Zusammenhang die Leitfähigkeit stark ansteigen wird. Die *spezifische Wärme* muß Null werden. Dies steht ja alles in Übereinstimmung mit experimentell festgestellten Tatsachen. Die *Kompressibilität* wird sich einem Mindestwert nähern; dieser braucht nicht notwendigerweise zu Null sein, da ja die Atome auch in agglomeriertem Zustande eine gewisse Eigenkompressibilität möglicherweise behalten können.¹⁾

Die Temperaturabhängigkeit einer Reihe von Eigenschaften, welche W. Nernst²⁾ aus quantentheoretischen Voraussetzungen herleiten konnte, scheint mir demgemäß ebensogut aus der Agglomerationshypothese hervorzugehen: Hauptsache ist, einen Grund für Nichtmitschwingen einer Anzahl der Atome bei niedriger T angeben zu können.

Wir kommen also aus diesen Auseinandersetzungen wiederum zum Resultat: es kann nicht erlaubt sein, diese Agglomerationsmöglichkeit *a priori* zu verneinen; im Gegenteil scheint sie aus mehreren Gründen recht plausibel.

1) Man wird einwenden können, daß eine solche Eigenkompressibilität als ein neuer Freiheitsgrad zu bezeichnen wäre; nach den üblichen Vorstellungen über die Gleichverteilung der Energie würde dies mitführen, daß die spezifische Wärme nicht Null werden könnte. Es ist jedoch unschwer einzusehen, daß unsere Vorstellungen über die „Equipartition“ der Energie noch nicht in genügender Schärfe formuliert worden sind. Insbesondere gilt dies der Frage, wie „Freiheitsgrad“ genau zu verstehen ist; ich schließe mich dabei den Ausführungen A. Sommerfelds an (Taschenbuch f. Mathem. u. Physiker 3. p. 342. 1913, „Man soll die Freiheitsgrade wägen und nicht zählen“), sowie dem von P. Ehrenfest bei dem Vortragszyklus in Göttingen 21.—26. April mündlich ausgesprochenen Bedenken gegen die bisherige Formulierung des Gleichverteilungssatzes. — Am einfachsten ließe sich wohl etwa sagen, daß dieser eventuelle Kompressibilitäts-Freiheitsgrad zu steif ist, um irgend welchen meßbaren Einfluß bei der geringfügigen thermischen Agitation zu haben.

2) W. Nernst, Physik. Zeitschr. 12. p. 976. 1911.

4. Eine vorläufige Überschlagsrechnung.

Es wird sich also die Mühe lohnen können, die Agglomerationshypothese einer einfachen Überschlagsrechnung zu unterziehen, und zwar wurde dies zunächst unter der speziellen Annahme ausgeführt, daß diese Agglomeration bzw. Disagglomeration bekannten chemischen Dissoziationsprozessen analog sei. Bezeichnet n die (äquivalente) Anzahl schwingungsfähiger, freier Atome auf der Gesamtzahl N (nur bei hoher Temperatur sind alle N als frei anzunehmen) würden wir für eine vom Körper absorbierte Wärmemenge dW schreiben können

$$(1) \quad dW = \frac{n}{N} 3R dT - k \cdot dn,$$

wo $-k$ die für die Entbindung eines Atomes nötige Energie bedeuten mag.

Es wurde versuchsweise angenommen, daß diese Dissoziationswärme k , wie bei den meisten elektrolytischen und anderen Dissoziationsprozessen, nach gewöhnlichem Sprachgebrauch positiv ist (bei der Dissoziation wird Wärme frei) und zwar wie wohl ausnahmslos der Fall ist, mit der Temperatur stark ansteigt; versucht wurde der Ansatz

$$(2) \quad k = K(e^{\alpha T} - 1),$$

wo K und α positive Konstanten sind. Weiter wurde als sehr einfache Beziehung angenommen

$$(3) \quad n = N(1 - e^{-\beta T}),$$

wo β eine positive Konstante.

Werden (2) und (3) in (1) eingesetzt, so bekommt man für die spezifische Wärme

$$(4) \quad C = \frac{dW}{dT} = 3R - A e^{-(\beta - \alpha)T} + (A - 3R)e^{-\beta T},$$

wo $A = \beta K N$. Zur Konstanten $3R$, welche Dulong-Petits Gesetz entspricht, kommen also ein negatives und ein positives Exponentialglied hinzu. Es ist leicht die verfügbaren Konstanten von (4) so anzupassen, daß eine verhältnismäßig sehr gute Übereinstimmung mit den im Nernstschen Labora-

torium beobachteten Werte erzielt wird; man findet aber, daß (4) dann für sehr kleine T negative C ergibt. Schreibt man (4) vor, daß $dC/dT = 0$ für $T = 0$ sein soll, schließt (4) sich nicht mehr den Beobachtungen akzeptabel an.

Ansatz (3) ist ja auch nicht in sich sehr plausibel, da für $T = 0$ N sich Null asymptotisch nähern sollte, was bei diesem einfachen Ansatz nicht der Fall ist. Um zu sehen, ob möglicherweise ein dreigliedriger Ausdruck wie

$$(5) \quad C = 3R - Ae^{-\alpha t} - Be^{-\beta t} - Ce^{-\gamma t},$$

zu dem man leicht gelangen könnte, sich den Beobachtungen gut anpassen kann, führte ich eine Berechnung aus. Aus den von Nernst und Lindemann¹⁾ angegebenen Beobachtungen wurden folgende sechs äquidistante C -Werte erhalten.

$$t = \frac{T}{\beta \nu} = 0,00 \quad 0,10 \quad 0,20 \quad 0,30 \quad 0,40 \quad 0,50,$$

$$C = 0,00 \quad 0,50 \quad 2,33 \quad 3,62 \quad 4,42 \quad 4,91.$$

Diese 6 Punkte bestimmen die Konstanten von (5) zu²⁾

$$A = 0,939, \quad B = 9,07, \quad C = -4,01,$$

$$\alpha = 1,29, \quad \beta = 5,45, \quad \gamma = 19,75.$$

Einen wesentlichen Vorzug vor (4) kommt jedoch (5) nicht zu, denn bei guter Übereinstimmung im übrigen geht (4) zwischen den ersten und zweiten vorgeschriebenen Punkten beträchtlich unter die Abszissenachse herunter.

Ogleich beide Ansätze (2) und (3) sicher nicht richtig sind, schien mir jedoch das Resultat dieser Überschlagsrechnung, obschon nicht an sich zutreffend, doch für die Möglichkeit einer agglomerativen Auffassung zu sprechen, und zu fortgesetzten Versuchen einzuladen.

1) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochemie 17. p. 817. 1911.

2) Die Berechnung führte ich nach der von H. Burkhardt (Göttinger Nachr. 1907. p. 160) angegebenen Methode aus, auf die meine Aufmerksamkeit durch meinen freundlichen Kollegen Prof. H. v. Koch gerichtet wurde; eine ähnliche Methode beschreibt jüngst S. Oppenheim, Physik. Zeitschr. 14. p. 230. 1913.

II. Agglomerative Herleitung von Plancks Energieverteilungsgesetz.

5. Ableitung einer Energieformel für agglomerierte Körper.

Wir werden jetzt einen anderen Gesichtspunkt wählen, und mehr analytisch vorgehen als im vorigen Abschnitt.

Wollen wir zuerst ein Molekül eines ideellen einatomigen Gases in Betracht ziehen. Wir gehen davon aus, daß für dasselbe das Dulong-Petitsche oder Rayleighsche Gesetz streng gültig ist, das wir so fassen, daß der Energieinhalt W mit der Temperatur T geradlinig zuwächst, also

$$W = K T,$$

wo die Konstante K für einatomige Gase $= \frac{3}{2} R$; $R = 1,985$ g-cal.

Für das ideelle einatomige Gas folge also W einer Geraden wie in $A_0 B_0$ der Figur (A_0 wird also willkürlich als der Energieinhalt bei $T = 0$ angenommen). Wenn das Gas hingegen nicht ideal ist, sondern z. B. bei fallender Temperatur immer mehr zu größeren Komplexen agglomeriert wird, wird W bei allen Temperaturen unter $A_0 B_0$ fallen, etwa wie die Kurve $A_0 B$.

Gehen wir nun zu einem festen Körper über. Ist derselbe bei allen T als einatomig zu betrachten, dann muß auch sein Energieinhalt von einer Geraden wie $A_0 B_0$ bestimmt sein:

$$(6) \quad W = 3 R T,$$

wenn wir nämlich auf dem Boden der bisherigen Auffassung stehen.

Wenn indessen, nach obigen Ausführungen, angenommen wird, daß mit einer bei abnehmender Temperatur zunehmender Agglomeration zu rechnen ist, liegen die Verhältnisse anders. Bei dem Nullpunkt der Temperatur, wo wir nach dem obigen ein vollständiges Zusammenballen der Atome voraussetzen können, kommen keine schwingungsfähigen Atome vor; die Neigung der W , T -Kurve ist demgemäß für $T = 0$ Null. Bei steigender Temperatur nehme die äquivalente Zahl n der schwingungsfähigen Atome allmählich zu (es wird „äquivalent“ gesagt, um vollständig offen zu lassen, ob freie einzelne Atome zustande kommen, oder ob nur eine allmähliche Verminderung der Größe der agglomerierten Teile eintritt). Die Neigung der Kurve wird also langsam ansteigen; und zwar würde Proportionalität zutreffen, wenn W nur von n abhängig wäre, dagegen keine genaue Proportionalität, wenn auch mit einer variablen, von Null verschiedenen Disagglomerationswärme zu rechnen wäre (etwa wie in der obigen Übersichtsrechnung); für unsere jetzige Betrachtung kann auch diese Frage offen gelassen werden.

Schließlich können wir eine dritte Periode bei hohen T unterscheiden, wo praktisch die Disagglomeration vollständig ist: dann wird die Neigung der Kurve konstant.

Unter Voraussetzung einer gradweise zunehmenden, T sym-baten, Disagglomeration werden wir also eine Kurve wie $A_0 B$ erwarten, die bei höheren Temperaturen in eine gerade, mit $A_0 B_0$ parallele Linie übergeht.

Der Verlauf von $A_0 B$ bei niedrigeren T ist uns zunächst im übrigen unbekannt. Für *genügend hohe Temperaturen* können wir W mit guter Approximation ausdrücken durch den Ansatz

$$(7) \quad W = 3 R T - W_0,$$

wenn wir mit W_0 das zunächst vollständig unbekannte, aber konstante Stück $A_0 A$ bezeichnen.

Dies ergibt schon das Resultat, daß für einen festen, agglomerierenden Körper das Rayleighsche Gesetz (6) auch bei hohen Temperaturen nur dann wird gelten können, wenn ein konstantes Zusatzglied $-W_0$ hinzukommt (das sich unter gewissen Umständen bemerkbar machen kann).

Fragen wir nach einem auch bei *niedrigeren Temperaturen* gültigen Ausdruck für W , so werden wir schreiben können (vgl. Figur)

$$(8) \quad W = 3 R T - W_0 + F(T),$$

wo $F(T)$ eine zunächst ganz unbekannte Funktion ist, welche die Energie der Agglomeration repräsentiert. (8) soll die genaue Gleichung vorstellen, von der (7) eine bei hohen T gültige Approximation darstellt.

$F(T)$ muß also bei hohen T verschwinden, d. h.

$$\lim_{T=\infty} F(T) = 0.$$

Sehen wir von der Nähe von $T = 0$ ab, müssen wir die kontinuierliche, abnehmende Funktion $F(T)$ entwickeln können in eine Reihe

$$(9) \quad F(T) = \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T^3} + \dots$$

unter der Voraussetzung, daß die Konstanten $A, B, C \dots$ in geeigneter Weise bestimmt werden.

Wird (9) mit (8) kombiniert, bekommen wir für die Temperaturabhängigkeit des Energieinhaltes die Gleichung

$$(10) \quad W = 3 R T - W_0 + \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T^3} + \dots$$

6. Bestimmung der Konstanten.

Da wir nun dazu übergehen (10), mit der Erfahrung zu vergleichen, können wir am einfachsten eine Vergleichung anstellen mit Plancks Energieverteilungsgesetz

$$(11) \quad W = 3 R \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1},$$

da dasselbe ja von der Erfahrung vorzüglich bestätigt worden ist.¹⁾

Es ist dann nötig (11) in eine Reihe zu entwickeln.

1) Vgl. z. B. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. p. 163. 1913; W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. p. 265. 1911.

Dazu könnten wir eine seit Cauchy bekannte Entwicklung¹⁾

$$(12) \quad \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{1}{12}x - \frac{1}{720}x^3 + \frac{1}{3024}x^5 - \dots$$

heranziehen, die jedoch nur für $x < 2\pi$ konvergiert.

Eine andere Entwicklung, die bisweilen angeführt wird²⁾, ist

$$(13) \quad \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{1}{12}x^2 - \frac{1}{720}x^4 + \dots,$$

welche ja von (12) sehr stark abweicht. Da (13) mittels der Eulerschen Summationsformel hergeleitet worden ist, habe ich mich derselben, wie sie in *Enc. d. Mathem. Wissensch.* 1. A. 3, p. 103, Formel (47) gegeben wird, bedient, um mich zu überzeugen inwieweit (13) als genau zu bezeichnen ist. Setzt man mit dortigen Bezeichnungen $f(x) = e^{ax}$, $a = 0$, $h = 1$ und speziell $p = N$ gleich eine beliebig große Zahl, d. h. teilt das Gebiet, über welche die Summation zu machen ist, in N Teile statt eines einzigen, wie bei der Herleitung von (13) verfahren wurde, dann ergibt sich, daß man auch auf diese Weise zu (12) gelangt. (Allerdings muß dabei beachtet werden, daß die Indizierung der Bernoullischen Zahlen in der erwähnten Formel (47) nicht mit der im übrigen Teile der Encyklopädie vorkommenden Indizierung von B_1, B_2 usw., *Enc.* 1. p. 929; 2. p. 182 übereinstimmt.) Da es sich ergeben hatte, daß (13) höchstens als eine grobe Annäherung gelten kann, wurde im folgenden zunächst (12) benutzt.

Setzen wir nun

$$x = \frac{\alpha}{T}$$

in (12) ein, bekommen wir folgende Entwicklung

$$(14) \quad W = \frac{3 R \alpha}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} = 3 R \left[T - \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{12} \frac{\alpha^2}{T} - \frac{1}{720} \frac{\alpha^4}{T^3} + \dots \right].$$

1) Vgl. z. B. E. Pascal, *Repertorium der höheren Mathematik* 2. Aufl. 1. p. 437. 1910; J. A. Serret, *Cours de Calcul différentiel et integral* 5. Ed. Paris 1900. 2. p. 213; diese Entwicklung wurde neulich von P. Debye, *Ann. d. Phys.* 39. p. 789. 1912 benutzt.

2) *Enc. d. mathem. Wissenschaften* 1. p. 931. 1898—1904; E. Pascal, *Repertorium der höheren Mathematik* 2. Aufl. 1. p. 522. 1910.

Wir sehen leicht, daß unsere frühere Gleichung

$$(10) \quad W = 3 R T - W_0 + \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T^3} + \dots$$

mit (11) übereinstimmt, wenn wir die Annahme machen, daß sich $A, B, C \dots$ in W_0 und R auf folgende Weise ausdrücken lassen

$$(15) \quad \begin{cases} A = \frac{3 R}{12} \cdot \left(\frac{2 W_0}{3 R} \right)^2, \\ B = 0, \\ C = - \frac{8 R}{720} \left(\frac{2 W_0}{3 R} \right)^4. \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

Es ergibt sich nämlich leicht, daß dann (10) in

$$(16) \quad W = 3 R \frac{\frac{2 W_0}{3 R}}{e^{\frac{2 W_0}{3 R T}} - 1}$$

übergeht.

7. Rekapitulation der Voraussetzungen.

Die Voraussetzungen, die zu diesen Rechnungen geführt haben, seien hier kurz rekapituliert.

1. Es wurde angenommen, daß bei fallender Temperatur eine steigende Agglomeration der Atome vor sich geht.

2. Für die freien Atome der festen Körper wurde das Rayleighsche Gesetz (6) als richtig angenommen, wonach die Energieaufnahme der Temperatursteigerung strikt proportional ist; Energieaufnahme erfolgt nur durch die freien Atome.

3. Ferner wurde angenommen, daß für nicht zu niedrige Temperaturen der Einfluß der Agglomeration sich nach (9) und (15) genügend genau durch den Ansatz

$$(17) \quad F(T) = \frac{W_0^2}{9 R T} \left[1 - \frac{W_0^2}{135 R^2 T^2} + \dots \right]$$

darstellen läßt.

Dann ergibt sich die Formel (16), die mit der Planckschen Funktionsform identisch ist. Allerdings ist die benutzte Gleichung (12) nicht für kleine T (d. h. große x) gültig.

Unser Ziel ist also teilweise erledigt: wir wissen, daß keine, wie es scheint, besonders eigentümliche Annahmen nötig sind, um ohne Zuhilfenahme der Quantenhypothese die Plancksche Funktionsform herzuleiten.

8. Agglomeration, Härte und Schwingungszahl.

Wir wollen zunächst dazu übergehen, die Bedeutung der obigen Funktion $F(T)$ vorläufig näher zu erörtern.

$F(T)$ muß groß sein, wenn die Agglomeration beträchtlich ist (würde verschwinden, wenn sie Null wäre).

Es liegt die Vermutung sehr nahe, daß die Agglomeration von der *Kohäsion des festen Körpers* direkt abhängig sei: je größer die Kohäsion, d. h. die anziehenden Kräfte überhaupt, um so größer hat man nach unserer Vorstellungsweise die Agglomeration zu erwarten. Wir können allgemein sagen, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei zusammenhängende, agglomerierte Atome trotz der Agitationsbewegung agglomeriert bleiben, bei gegebener Temperatur direkt proportional sein muß zur Anziehungskraft, und wohl auch umgekehrt proportional zur Masse: je kleiner die Masse, um so kleiner ist der Entzweigungsantrieb bei der Agitation zu erwarten.

Als Maß der allgemeinen Kohäsion werden wir *die Härte II* annehmen können; für die Masse können wir wohl das Atomgewicht A eintragen. In dem Ausdruck (17) erscheint es also einigermaßen plausibel, daß wir den noch völlig unbestimmt gelassenen Faktor W_0^2 ausdrücken können durch den Ansatz

$$(18) \quad W_0^2 = b'^2 \frac{H}{A},$$

wo b' eine universelle Konstante darstellen soll.

Abgesehen von der Klammergröße, der nur der Charakter eines Korrektionsgliedes zukommt, kommt weiter in (17) nur der Nenner $9RT = 6 \cdot 3/2 \cdot RT$ vor; die Bedeutung des Zahlenfaktors 6 bleibt dahingestellt, aber $3/2 \cdot RT$ repräsentiert ja in durchaus plausibler Weise den Einfluß der Energie der thermischen Agitation.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß die beiden Faktoren H und A , welche nach unserer Annahme die Größe der Agglomeration (*Zusammenhang der unfreien Atome*) bestimmen, gerade

diejenigen sind, die auf die den unregelmäßigen thermischen Bewegungen durchschnittlich äquivalenten Oszillationen (*Schwingungen der freien Atome*) bestimmend einwirken müssen.

(18) ergibt in der Tat

$$(19) \quad W_0 = b' \sqrt{\frac{H}{A}};$$

vergleichen wir diese mit der allgemeinen Schwingungszahlformel

$$(20) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{A}}$$

und setzen wir zwischen Kohäsion H und Direktionskraft C allgemein Proportionalität voraus:

$$C = a'^2 H,$$

so läßt dies hervorgehen:

$$(21) \quad W_0 = b \cdot \nu,$$

wo $b = 2\pi \frac{b'}{a'}$ eine universelle Konstante ist.

Es geht also das unerwartete Resultat hervor, daß *die einzige in der oben deduzierten Gleichung (16) vorkommende unbestimmte, individuelle Konstante W_0 mit einer Schwingungszahl ν proportional gesetzt werden kann.*

Diese Vorstellungen, die durchaus mit unseren ursprünglichen Voraussetzungen eng verbunden sind, erlauben uns in (16) die unbestimmt gelassene individuelle Konstante W_0 nach (21) als einer gewissen *mittleren oder äquivalenten* Schwingungszahl ν proportional zu schreiben; (16) ergibt

$$(24) \quad W = 3R \frac{\frac{2b\nu}{3R}}{e^{\frac{2b\nu}{3RT}} - 1} = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

wenn $\frac{2b}{3R} = \beta$ geschrieben wird. *Dies ist ja mit Plancks Energieverteilungsgesetz (11) identisch.*

9. Eine striktere Herleitung.

Jedenfalls leidet die obige Herleitung an der Schwäche, daß sie für niedrigere Temperaturen keine Gültigkeit beanspruchen kann, da doch die benutzte Entwicklung für kleine T

nicht konvergiert. In Anbetracht der Wichtigkeit der Frage mag es wünschenswert erscheinen, die Möglichkeit für *alle Temperaturen* zu beweisen; es soll ja jetzt die Überzeugung allgemein sein, nach den betreffenden Arbeiten von Rayleigh, Jeans, H. A. Lorentz, Planck, Einstein u. a., daß es unmöglich sei, auf dem Boden der bisherigen Physik Plancks Verteilungsgesetz herzuleiten¹⁾; besonders stark wurde wohl diese Überzeugung erhärtet, nachdem Henri Poincaré²⁾ als Resultat seiner Untersuchungen kategorisch behaupten konnte „*L'hypothèse des quanta est donc la seule qui conduise à la loi de Planck*“.

Allerdings müssen wir für den fraglichen Zweck über eine besser konvergierende Entwicklung als (12) disponieren. Eine solche ist folgende Gleichung von Euler³⁾

$$(25) \left\{ \frac{\pi}{a b \left(e^{\frac{2 a \pi}{b}} - 1 \right)} = \frac{1}{2 a^2} - \frac{\pi}{2 a b} + \frac{1}{a^2 + b^2} + \frac{1}{a^2 + 4 b^2} + \frac{1}{a^2 + 9 b^2} + \dots \right.$$

aus der wir leicht die folgende bekommen können

$$(26) \left\{ 3 R \frac{\alpha}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} = 3 R \left[T - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{2 \pi^2 T} \left(\frac{1}{1^2 + \left(\frac{\alpha}{2 \pi T} \right)^2} + \frac{1}{2^2 + \left(\frac{\alpha}{2 \pi T} \right)^2} + \frac{1}{3^2 + \left(\frac{\alpha}{2 \pi T} \right)^2} + \dots \right) \right] \right.$$

Diese Entwicklung *konvergiert für jede T größer als Null*.

Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{\alpha}{2 \pi T} = x,$$

so ergibt sich nach einfachem Umformen, daß wir die un-

1) Vgl. A. Sommerfeld, Taschenb. f. Mathem. u. Physiker 3. p. 331. 1913.

2) H. Poincaré, Journ. de Phys. (5) 2. p. 5. 1912.

3) Aus W. Laska, Sammlung von Formeln der reinen und angewandten Mathematik, p. 43. 1888—1894; für die Angabe dieser Formel bin ich meinem Freund Herrn Prof. Dr. H. Pleijel sehr zu Dank verpflichtet.

bekannte Agglomerationsfunktion folgendermaßen schreiben können

$$(27) \quad F(T) = \frac{2 W_0^2}{3 \pi^2 R T} \left[\frac{1}{1^2 + x^2} + \frac{1}{2^2 + x^2} + \frac{1}{3^2 + x^2} + \dots \right].$$

Dies stellt den genauen Ausdruck von $F(T)$ dar, welcher ergibt, daß unsere Energiegleichung

$$(8) \quad W = 3 R T - W_0 + F(T)$$

bei allen Temperaturen (den singulären Punkt $T = 0$ allein ausgenommen) in

$$(16) \quad W = 3 R \frac{\frac{2 W_0}{3 R}}{e^{\frac{2 W_0}{3 R T}} - 1}$$

übergeht.

Zunächst können wir (27) zur Kontrolle von (17) benutzen. Für $T = \infty$ ($x = 0$) wird die Klammergröße S in (27)

$$S = \frac{1}{1} + \frac{1}{4} + \frac{1}{9} + \dots = \frac{\pi^2}{6},$$

also

$$F(T) = \frac{2 W_0^2}{3 \pi^2 R T} \cdot \frac{\pi^2}{6} = \frac{W_0^2}{9 R T},$$

wir haben somit identisch denjenigen Wert, welchen (17) für große T ergibt, wiedergefunden.

Dann ist darauf hinzuweisen, daß die Klammergröße in (27) bei abnehmenden T (wachsenden x) abnimmt (wie es auch mit der Klammergröße von (17) der Fall ist).

10. Weiteres über die Natur der Funktionen W_0 und $F(T)$.

Wir werden uns jetzt der Frage nach der näheren Natur der Funktion $F(T)$ zuwenden, deren Beziehung zu anderen Eigenschaften (Härte, Atomgewicht) wir schon einigermaßen beleuchtet haben.

Greifen wir auf die Figur p. 141 zurück. Wenn wir unsern festen Körper von B abkühlen, so würde, unter der Voraussetzung, daß keine Agglomeration stattfindet, bei $T = 0$ sein Energieinhalt dem Punkte A entsprechen. Bei stattfindender Agglomeration wird aber der Punkt A_0 erreicht. Demgemäß schließen wir, daß dem Vorhandensein der Agglomeration bei $T = 0$ ein gewisser Energiezuschuß W_0 entspricht.

Da nun nach der kinetischen Theorie jede thermische Agitation bei $T = 0$ definitionsmäßig ausgeschlossen ist, und dies nach der Agglomerationshypothese *a fortiori* der Fall sein muß, so ist der logische Schluß, daß *dieser Energiezuschuß W_0 potentieller Natur ist*. Die angenommene Agglomeration dürfte also, ähnlich einer großen Zahl chemischer Assoziationsprozesse, mit einer gewissen potentiellen Energieaufspeicherung verbunden sein.

A. Einstein und O. Stern¹⁾ haben jüngst diesem Nullpunktsenergiezuschuß W_0 (oder einer damit eng zusammenhängenden Größe) Aufmerksamkeit gewidmet; nach ihnen steckt in diesem Energiezuschuß W_0 ein Hinweis, *daß bei $T = 0$ eine bisher unbeachtete thermische Agitation vorhanden sei.*²⁾ Dies wurde nur angeführt, um in prägnanter Weise zu demonstrieren, zu welchen Schwierigkeiten die *Nichtannahme* einer Agglomeration führt.

Wollen wir nun dazu übergehen, die Funktion $F(T)$, für welche wir die Gleichung (27) p. 149 hergeleitet hatten, näher ins Auge fassen. Als nicht geschlossener Ausdruck ist sie noch umzuformen. Aus A. L. Cauchy, Cours d'analyse de l'Ecole polytechnique, Paris 1821. p. 575, entnehme ich die Formel

$$\frac{1}{\pi^2 - u^2} + \frac{1}{2^2 \pi^2 - u^2} + \frac{1}{3^2 \pi^2 - u^2} + \dots = \frac{1}{2u^2} - \frac{1}{2u} \cot u.$$

Setzen wir hier $u = iv$, wo i = imaginäre Einheit ($i^2 = -1$), erhalten wir

$$-\frac{1}{1^2 + \left(\frac{v}{\pi}\right)^2} + \frac{1}{2^2 + \left(\frac{v}{\pi}\right)^2} + \frac{1}{3^2 + \left(\frac{v}{\pi}\right)^2} + \dots = \frac{1}{2v} \coth v - \frac{1}{2v^3} \dots$$

($\coth = \cot$ hyperbolicus).

Benutzen wir diese Gleichung, geht (27) über in

$$(28) \quad F(T) = W_0 \left[\coth \frac{W_0}{3RT} - \frac{3RT}{W_0} \right],$$

was als ein Resultat von beträchtlichem Interesse zu bezeich-

1) A. Einstein u. O. Stern, Ann. d. Phys. 40. p. 551. 1913.

2) Eine solche wurde allerdings schon früher von M. Planck besprochen, Vorles. über d. Theorie d. Wärmestrahlung, 2. Aufl. p. 140. 1913.

nen ist. Denn diese Funktion ist mit der bekannten Langevinschen¹⁾ Formel

$$I = I_0 \left[\coth a - \frac{1}{a} \right]$$

identisch, welche die Temperaturabhängigkeit eines anderen Orientierungsprozesses angibt. Nämlich diejenige Orientierung paramagnetischer Gasmoleküle in der Richtung eines magnetischen Feldes, welche unter dem kombinierten Einfluß des richtenden Feldes und der unordnenden thermischen Agitation erfolgt. Bei Langevin ist

$$a = \frac{MH}{3RT},$$

wo M = magnetisches Moment der paramagnetischen Atome in gewisser Einheit) und H = das (äußere) magnetische Feld; I bzw. I_0 ist die Magnetisierungsintensität bei der Temperatur T , bzw. $T = 0$. (Um eine mit (28) vollständig gleich dimensionierte Formel zu bekommen, hat man nur nötig, die Langevinsche Formel beiderseits mit M zu multiplizieren.) In unserem Falle tritt anstatt des Magnetfeldes die kristallographische Richtkraft des Kristalles, „Kristallfeld“; der andere Faktor, die thermische Agitation, ist in beiden Fällen derselbe. Diese Analogie ist so groß, daß man sogar a priori hätte darauf hinweisen können.

Die nahe Beziehung zwischen Langevins und Plancks Funktionen sei hier hervorgehoben. Setzen wir nämlich (28) in (8) ein, so ergibt sich

$$W = 3RT - W_0 + W_0 \left(\coth \frac{W_0}{3RT} - \frac{3RT}{W_0} \right)$$

oder

$$(29) \quad W = W_0 \left(\coth \frac{W_0}{3RT} - 1 \right)$$

Diese Formel ist tatsächlich mit der Planckschen Formel identisch, wie wir sofort sehen können, wenn wir die hyperbolische Funktion ausschreiben:

1) P. Langevin, Ann. chim. phys. 8. p. 5, 70. 1905.

$$\coth \frac{W_0}{3 R T} - 1 = \frac{e^{\frac{W_0}{3 R T}} + e^{-\frac{W_0}{3 R T}}}{e^{\frac{W_0}{3 R T}} - e^{-\frac{W_0}{3 R T}}} - 1 = \frac{2 e^{-\frac{W_0}{3 R T}}}{e^{\frac{W_0}{3 R T}} - e^{-\frac{W_0}{3 R T}}} \\ = \frac{2}{e^{\frac{2 W_0}{3 R T}} - 1};$$

also wird aus (29)

$$W = 3 R \frac{\frac{2 W_0}{3 R}}{e^{\frac{2 W_0}{3 R T}} - 1},$$

was mit unserer früheren (16), wie es sein muß, identisch ist.

Wenn also anzunehmen ist, daß die Agglomeration im großen demselben Gesetze Folge leistet wie die magnetische Orientierung, scheint mir jedoch sehr wahrscheinlich, daß dies nicht ganz allgemein gelten kann. Denn die Agglomeration, die wir nach dem obigen Befund als kristallographisch gerichtet anzunehmen haben, dürfte doch von der *kristallographischen Symmetrie* des festen Körpers abhängig sein. Für ein reguläres (Kristall-)Atom (wir werden dazu geführt, Atome und Kristallatome — sowie Moleküle und Kristallmoleküle — zu identifizieren, und ersteren denselben Symmetriegrad zu erteilen, wie sie der Kristall besitzt) sind sechs verschiedene Lagen gleichwertig ($m=6$), für einen triklinischen, hemiedrischen Kristall gibt es aber nur eine einzige Lage ($m=1$), die der Agglomeration oder Kristallzuwachs genügt. Um so niedriger der Symmetriegrad des Kristalles, um so schwieriger wird möglicherweise die Agglomeration stattfinden können.

Mit steigender Unsymmetrie wäre es also möglich, daß der Energieinhalt W des Körpers in steigendem Maße von dem Planckschen Gesetz abweichen, und sich dem Rayleighschen nähern wird; würde für keine einzige Lage des Kristallatoms überhaupt eine Anlagerung stattfinden können ($m=0$), so würde der fiktive Körper dem Rayleighschen Gesetz gehorchen.

Für amorphe Körper kann man zu verschiedenen Auffassungen kommen; sicher erscheint nur, daß sie in agglomerativer Hinsicht stark von dem kristallisierten Körper abweichen können. Tatsächlich sind ja sowohl für nicht regulär kristallisierende, wie für amorphe Körper bedeutende Ab-

weichungen der spezifischen Wärme im Nernstschen Laboratorium gefunden worden¹⁾; inwieweit sich dieselben mit dem Symmetriegrad in Beziehung setzen lassen, ist mir unbekannt. Jedenfalls dürfte dieser aus der Agglomerationshypothese hervorgehende Gesichtspunkt einige Aufmerksamkeit verdienen können.

III. Weitere Resultate.

11. Über die neuen Beziehungen $\nu = a_1 \frac{\sqrt{\varrho}}{A}$ und $\nu = \frac{a_2}{A} \sqrt{\frac{\varrho}{\alpha}}$.

Wollen wir jetzt die obigen Formeln (19) und (21) zu kontrollieren suchen.

Nach diesen können wir schreiben

$$(30) \quad \nu = \frac{b'}{b} \sqrt{\frac{H}{A}}.$$

Es ist wünschenswert, die Härte (Kohäsion) H durch besser bekannte Eigenschaften auszudrücken.

Verfasser wies schon längst darauf hin, daß im großen und ganzen die Härte der festen Elemente, wie sie durch Rydbergs Härtekurve versinnlicht wird, der *Atomkonzentration*, d. h. der Anzahl der in Volumeinheit vorhandenen Atome proportional ist.²⁾ (Dies läßt sich theoretisch leicht aus dem Gasgesetz $p v = R T$ plausibel machen: wir komprimieren ein Gas; je kleiner das Volumen, um so größer der innere Druck, dem die Kohäsionskräfte Gleichgewicht halten müssen, damit die betrachtete Materie als fester Körper ohne äußeren Druck existenzfähig sei.) Demgemäß gilt in großen Zügen

$$(31) \quad H = \frac{k}{V} = k \cdot \frac{\varrho}{A},$$

wo V = Atomvolumen, ϱ = Dichte, A = Atomgewicht und k eine universelle Konstante.

Also ergibt (30)

$$(32) \quad \nu = a_1 \frac{\sqrt{\varrho}}{A},$$

wo a_1 eine andere universelle Konstante ist.

1) Vgl. A. Eucken, J. d. Radioakt. u. Elektr. 8. p. 489. 1912.

2) C. Benedicks, Zeitschr. f. phys. Chem. 36. p. 529. 1901.

In einem späteren Aufsatz¹⁾ konnte ich (im Zusammenhang mit Arbeiten von J. Traube und Th. W. Richards) darauf hinweisen, daß die Härte in gewisser Hinsicht genauer als durch (31) durch den aus der Van der Waalsschen Gleichung hervorgehenden Ausdruck

$$(33) \quad H = k' \frac{1}{V\alpha} = k' \frac{q}{A\alpha}$$

ausgedrückt wird, wo α = lin. Ausdehnungskoeffizient, k' = universelle Konstante. Im allgemeinen dürfte der Ausdehnungskoeffizient α mit dem Atomvolumen V so ziemlich parallel verlaufen, so daß der Unterschied zwischen (31) und (33) nicht so beträchtlich ist, wie man sonst glauben könnte. (33) gibt jedoch mehrere Einzelheiten der Härtekurve viel besser als (31) wieder (ergibt eine „konforme Abbildung“ der Sekundärmaxima) und dürfte als die genauere zu bezeichnen sein.

Ersetzen wir (31) durch (33), ergibt (30)

$$(34) \quad \nu = \frac{a_2}{A} \sqrt{\frac{q}{\alpha}}.$$

Folgende Tabelle gestattet die Richtigkeit dieser Folgerung unserer Auffassungsweise experimentell nachzuprüfen. Sämtliche Elemente sind nach dem Schmelzpunkt T_s geordnet.

In der dritten Spalte finden sich die experimentell aus der spezifischen Wärme nach der Nernst-Lindemannschen Formel gefundenen ν -Werte ($\nu_{\text{cal.}}$). In der vierten Spalte sind angegeben die ν -Werte, welche sich nach der bekannten F. A. Lindemannschen Formel²⁾

$$(35) \quad \nu = \text{konst.} \sqrt{\frac{T_s}{A V^{2/3}}}$$

berechnen lassen; in der fünften und sechsten Spalte finden sich die Werte, welche aus (32) und (34) hervorgehen.

Zu der Berechnung der Tabelle, welche von Hrn. Cand. phil. E. Blom nach neuesten Daten sorgfältigst ausgeführt wurde, ist folgendes zu bemerken.

1) C. Benedicks, Zeitschr. f. anorg. Chem. 47. p. 455. 1905.

2) F. A. Lindemann, Physikal. Zeitschr. 11. p. 609. 1910.

I. Elemente.

1	2	3	4	5	6
	T_s	$\nu_{\text{cal.}} \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{\frac{T_s}{A V^{3/2}}}$	$1,6 \cdot 10^{14} \cdot \frac{\sqrt{q}}{A}$	$6,3 \cdot 10^{11} \cdot \frac{1}{A} \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$
Cl fl.	171	4,4	2,5	5,8	—
Hg fest	234	2,02	1,39	3,0	2,06
Br fl.	266	(2,9)	1,9	3,5	—
Ga	293	(7,3)	2,8	5,6	—
J	387	2,04	1,83	2,8	—
S rhomb.	388	(8,3)	4,3	7,1	—
Li	459	8,3	11,2	8,5	—
Se krist.	490	(5,6)	3,0	4,4	—
Su	505	(3,8)	2,5	3,7	3,1
Bi	544	(3,2)	1,75	2,4	2,5
Pb	600	1,98	2,02	2,6	1,96
Zn	692	4,90	4,8	6,5	4,85
Sb	903	5,0	3,2	3,5	4,0
P rot	903	6,3	7,0	7,9	—
Mg	924	6,7	7,8	8,6	6,8
Al	932	8,45	8,42	9,7	7,6
Ge	1231	(11,5)	5,4	5,2	—
Ag	1234	4,61	4,84	4,7	4,4
Be	~ 1200	20,3	20,4	23,0	—
Au	1336	4,2	3,7	3,5	3,8
Cu	1356	6,70	7,44	7,5	7,2
Mn	1498	(5,4)	8,3	7,9	—
Si	1693	13,0	10,7	8,9	12,6
Ni	1725	8,0	9,1	8,1	8,8
Co	1760	7,7	9,1	8,1	9,0
Cr	1780	9,8	9,2	5,9	—
Fe	1790	(8,4)	9,2	8,1	9,5
Pd	1820	(4,0)	6,2	7,1	6,2
Pt	2030	(5,3)	4,9	3,9	5,1
Ti	~ 2100	(10,5)	9,4	7,1	—
B	~ 2600	24,4	29,0	23,0	—
Ir	~ 2500	(5,4)	5,4	3,9	—
Mo	~ 2500	(5,9)	7,0	5,0	—
C Graph.	> 3900	(35,0)	> 32,0	20,0	—
C Diam.	> 3900	40,4	> 37,0	25,0	—

II. Verbindungen.

	$\nu_{\text{cal.}} \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{\frac{T_2}{A V^{2/3}}}$	$1,6 \cdot 10^{14} \cdot \frac{\sqrt{q}}{A}$	$6,3 \cdot 10^{11} \cdot \frac{1}{A} \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$
$\frac{1}{2} \text{NaCl}$	6,0	7,9	8,1	5,3
$\frac{1}{2} \text{KCl}$	4,5	6,2	6,0	3,9
$\frac{1}{2} \text{KBr}$	3,7	3,9	4,4	2,7

Fett gedruckt sind diejenigen $\nu_{\text{cal.}}$ -Werte, welche von W. Nernst¹⁾ genau untersucht wurden und deren spezifische Wärme sich unter Anwendung einer einzigen Frequenz durch die Nernst-F. A. Lindemannsche Formel genau darstellen lassen. Für β wurde M. Plancks²⁾ neuester Wert

$$\beta = \frac{h}{k} = 4,786 \cdot 10^{-11} \text{ grad} \cdot \text{sec}$$

benutzt.

Übrige ν -Werte sind von Hrn. Blom nach den Angaben der spezifischen Wärme C_v in den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth 1912 (L.-B.) und in *Tables annuelles* 1 (1912) graphisch berechnet worden.

Umklammert sind diejenigen Werte, welche aus einzelnen C_v -Werten berechnet sind. (Umklammert ist auch $S_{\text{rhomb.}}$ und $C_{\text{Graph.}}$, wo in der N.-L.-Formel zwei Frequenzen nötig sind.)

Die spezifischen Gewichte stammen aus L.-B., sowie aus einer Arbeit von W. Biltz.³⁾

Die für die Lindemannsche Formel als die genaueste von Hrn. Blom neu berechnete Konstante ($3,1 \cdot 10^{11}$) steht in bester Übereinstimmung mit dem von H. Alterthum⁴⁾ neu berechneten Wert ($3,04 \cdot 10^{11}$).

Aus der Tabelle geht folgendes hervor.

1. Für die Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt (bis Bi) dürfte die Lindemannsche Formel zu kleine ν -Werte ergeben. Sonst ist keine systematische Abweichung ersichtlich.

1) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. p. 395. 1911.

2) M. Planck, Vorles. über d. Theorie d. Wärmestrahlung 2. Aufl. p. 166. 1913.

3) W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. 27. p. 670. 1911.

4) H. Alterthum, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. p. 25, 30. 1913.

2. Diejenigen Werte, welche nach der sehr einfachen Formel (32) berechnet werden (Spalte 5), können im großen und ganzen als ziemlich gute Annäherungswerte bezeichnet werden, sind jedoch, wenigstens bei höheren T , entschieden weniger genau als die Lindemannschen.

3. Die exaktere Formel (34), welche nur dann verwendbar ist, wenn der Ausdehnungskoeffizient mit der Temperatur nicht zu stark variiert, ergibt dann *ebenso gute Übereinstimmung wie die Lindemannsche Formel*. (α bezieht sich auf etwa $+20^{\circ}\text{C}$. (L.-B.) mit Ausnahme für α_{Hg} , welcher für festes Metall gilt.)

Überhaupt ergeben die Lindemannschen Formeln (35) und (34) eine auffallend nahe Übereinstimmung — was in Anbetracht der durchaus verschiedenen Herleitungsweise befremdend erscheinen mag.

In der Tat findet man leicht¹⁾, daß in dem Maße wie der von A. Stein²⁾ neuerdings auf empirischem Wege gefundenen Beziehung

$$T \cdot V^{1/3} \alpha = \text{konst.}$$

eine exakte Gültigkeit zukommt, *die Lindemannsche Formel (35) und die obige Formel (34) identisch sind*.

Bezüglich F. A. Lindemanns Herleitung von (35) möchte ich mir folgende Bemerkung erlauben. Nach der oben entwickelten Auffassung hat man bei allen Temperaturen damit zu rechnen, daß die Amplituden so groß sind, daß unablässige Zusammenstöße vorkommen. Bei unserer Auffassung muß man also sagen, daß bei dem Schmelzpunkt die Amplituden so groß werden (nicht daß Zusammenstöße eintreten, was ebensogut zum Zusammenballen führen kann, sondern), daß sie die eigentliche Wirkungssphäre der Atome überschreiten. Diese kleine Änderung der schönen Überlegungen F. A. Lindemanns dürften an dem Resultat nichts verändern müssen.

Bezüglich der wenigen Werte für Verbindungen (II) ist anzuführen, daß bei allen drei Formeln die Konstanten zu verändern sind, wenn eine gute Übereinstimmung hervorgehen

1) Worauf mich Hr. Blom aufmerksam gemacht hat.

2) A. Stein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, p. 270. 1911. — Diese Beziehung wurde ursprünglich von R. Pictet entdeckt.

soll. Mit unveränderten Konstanten ergibt Formel (34) die geringsten Abweichungen.

12. Energiegesetz der festen Körper.

Wir fragen: warum ist in der oben hergeleiteten, mit der gewöhnlichen Planckschen Formel identischen Energiegleichung

$$(29) \quad W = W_0 \left(\coth \frac{W_0}{3RT} - 1 \right)$$

die Eins beizubehalten? Ist es doch jedenfalls gewissermaßen willkürlich, von welchem Punkt W gerechnet wird, da wir ja nur die Veränderungen der Energie verfolgen können. Ich werde vorläufig die Eins aus der Formel (in obiger Fassung) verschwinden lassen (was ja nur eine Koordinatenveränderung bedeutet): sie muß ebenso richtig wie vorher bleiben können.

Schreiben wir also

$$(36) \quad W = W_0 \coth \frac{W_0}{3RT}$$

oder ausgeschrieben

$$(37) \quad \frac{W}{W_0} = \frac{e^{\frac{W_0}{3RT}} + e^{-\frac{W_0}{3RT}}}{e^{\frac{W_0}{3RT}} - e^{-\frac{W_0}{3RT}}}$$

Drücken wir (37) in der bisherigen Schreibweise aus, indem wir wie früher

$$\frac{2W_0}{3R} = \beta v$$

setzen, ergibt sich nach einfacher Umformung

$$(38) \quad W = 3R\beta v \left[\frac{1}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1} + \frac{1}{2} \right].$$

Wir sind also durch diese Koordinatenveränderung auf Plancks zweite Formel gestoßen, mit dem Zusatzglied $3R\beta v/2$.

Soviel ich weiß, ist es M. Planck noch nicht gelungen, eine Entscheidung zu treffen, ob es rationell ist, das Zusatzglied mitzunehmen oder wegzulassen. Aus der in M. Plancks Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl. p. 140. 1913, erfolgten Aufrechnung von verschiedenartigen experimentellen Gründen, welche ihm für diese Nullpunktenergie $3R\beta v/2$

zu sprechen scheinen, schließe ich, daß dieser Forscher geneigt ist, der letzteren Formel den Vorzug zu geben. (Die fragliche Energiegröße wird von Planck als eine kinetische aufgefaßt, ebenso wie jüngst von A. Einstein und O. Stern.¹⁾)

Daß ich entschieden dieser vermuteten Meinung M. Plancks über die *Existenz* einer gewissen Nullpunktenergie beistimme, kommt weniger aus der sich dann ergebenden einfachen Form der Energiegleichung (36) oder der schön symmetrischen der Schreibweise (37), sondern aus dem Grund, daß diese Meinung sich mit folgendem, aus der Agglomerationshypothese hervorgehenden *Energiegesetz der festen Körper* verträgt:

Von chemischer Energie (Molekularveränderungen, Allotropie) abgesehen, läßt sich der Energieinhalt der festen Körper in zwei wesentlich verschiedene Arten zergliedern:

1. Die (bisher nahezu ausschließlich betrachtete) *thermische Energie* $3RT$ (von welcher die eine Hälfte kinetisch, die andere Hälfte potentiell sein soll, nach einer zurzeit nahezu einstimmigen Meinung).

2. Die *potentielle Energie der Agglomeration*, die obiger Funktion $F(T)$, welche mit steigender Temperatur immer abnimmt und welche (für reguläre Kristalle?) einer Langevinschen Funktion entsprechen dürfte

$$F(T) = W_0 \left(\coth \frac{W_0}{3RT} - \frac{3RT}{W_0} \right).$$

Wie einfach diese Auffassung — der allerdings eine gewisse Willkürlichkeit nicht abzusprechen ist — den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt, lehrt ein Blick auf die Figur p. 141.

Die thermische Energie 1. entspricht der „Rayleighschen Linie“ AB ;

die agglomerative Energie 2. entspricht den Ordinaten-differenzen $F(T)$;

die Summe von 1. und 2. entspricht der Planckschen Kurve A_0B .

1) A. Einstein u. O. Stern, Ann. d. Phys. 40. p. 551. 1913.
Vgl. oben p. 150.

Zusammenfassung.

1. Neuere Untersuchungen und Ausführungen über die Eigenschaften (spez. Allotropie) fester Metalle (C. Benedicks, W. Broniewski, E. Holm, A. Smits, A. Wigand u. a.) machen es überaus wahrscheinlich, daß in festen Metallen und in festen Körpern überhaupt allmähliche Molekularveränderungen eine wichtige Rolle spielen, wie sie früher nicht vermutet wurde. Demgemäß ist es nicht zulässig, die festen Körper ohne weiteres als einatomig anzunehmen, wie dies in der kinetischen Theorie der spezifischen Wärme usw. allgemein vorausgesetzt wurde.

2. Im Gegenteil ist es, worauf schon von F. Richarz und jüngst von J. Duclaux hingewiesen wurde, wichtig festzustellen, ob nicht eine mit abnehmender Temperatur fortschreitende Assoziation oder besser *Agglomeration* der kinetisch freien Atome zu unbeweglicheren Komplexen, der Veränderung der spez. Wärme usw. Rechnung tragen könne.

3. Eine vorläufige Übersichtsrechnung, welche Verfasser aus gewissen speziellen Voraussetzungen ausführte (p. 139), erwies sich für diese Auffassung günstig; obschon diese Voraussetzungen nicht richtig sein können, ergab sich der allgemeine Verlauf der speziellen Wärmekurve in gewisser Annäherung.

4. Es wurde dann erforscht, welche Voraussetzungen über diese Agglomeration zu machen sind, damit das der modernen spezifischen Wärmetheorie zugrunde liegende Plancksche Energieverteilungsgesetz als notwendige Konsequenz hervorgehe. Es ergeben sich *nach der Agglomerationshypothese* folgende wichtigere Punkte.

a) Statt der Rayleighschen Formel $W = 3RT$ muß folgende allgemeine Energiegleichung hingeschrieben werden

$$(A) \quad W = 3RT - W_0 + F(T).$$

Es ergibt sich, daß W_0 die Bedeutung einer bei $T = 0$ vorhandenen potentiellen Energie zukommt.

$F(T)$ hat die physikalische Bedeutung der potentiellen Energie der Agglomeration bei jeder Temperatur T .

b) $F(T)$, die mit steigender Temperatur immer abnimmt, kann in erster Annäherung als

$$(B) \quad F(T) = \frac{W_0^2}{9 R T}$$

geschrieben werden. Unter der naheliegenden Annahme, daß der noch unbestimmt gelassene Faktor von $F(T)$ zu der allgemeinen Kohäsion (Härte) des Körpers direkt, zum Atomgewicht umgekehrt proportional zu setzen ist, ergibt sich, daß W_0 mit einer Schwingungszahl proportional gesetzt werden kann

$$(C) \quad W_0 = b \cdot \nu,$$

c) Der als exakt anzunehmende Ausdruck für $F(T)$ ist

$$(D) \quad F(T) = W_0 \left(\coth \frac{W_0}{3 R T} - \frac{3 R T}{W_0} \right),$$

d. h. eine Langevinsche Funktion, welche ja der Agglomeration analogen Umständen entspricht: dort Magnetfeld, hier Vektorialität des Kristalles, wirken ordnend; thermische Agitation wirkt in beiden Fällen unordnend.

d) die Grundgleichungen (A) und (C) ergeben mit (B) approximativ, mit (D) aber exakt das Plancksche Energieverteilungsgesetz ($2b/3R = \beta$)

$$(E) \quad W = 3 R \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}.$$

e) Wenn in (A) das Glied $-W_0$ fortgelassen wird (der Nullpunkt der Energie ist ja einigermaßen willkürlich), dann findet sich statt (E) das Energieverteilungsgesetz

$$(F) \quad W = 3 R \beta \nu \left[\frac{1}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} + \frac{1}{2} \right],$$

was mit der zweiten Energieverteilungsformel Plancks identisch ist; diese erscheint möglicherweise rationeller als (E), weil sich (F) mit folgendem, aus der Agglomerationshypothese hervorgehendem *Energiesatz der festen Körper* verträgt:

Von chemischer Energie abgesehen, läßt sich der Energieinhalt der festen Körper zergliedern in:

1. Thermische Energie $3 R T$ („Rayleighsche Linie“ *A B* der Figur p. 141).

2. *Potentielle Energie der Agglomeration*: die obige Funktion $F(T)$.

Die Summe beider ergibt (für regulären Körper) die Plancksche Kurve $A_0 B$.

5. Die vom Verfasser 1901 als im großen und ganzen richtig hervorgehobene Beziehung, Härte (Kohäsion) = konst. Atomkonzentration, d. h. Anzahl Atome in 1 ccm, welche vom Quotienten $1/V = \rho/A$ gemessen wird (V = Atomvolumen, ρ = Dichte, A = Atomgewicht), ergibt in Verbindung mit dem, was unter 4. b) bemerkt wurde, die überaus einfache Schwingungszahlformel

$$(G) \quad v = a_1 \sqrt{\frac{\rho}{A}}$$

Genauer ist jedoch die Formel

$$(H) \quad v = \frac{\alpha_2}{A} \sqrt{\frac{\rho}{\alpha}}$$

(α = lin. Ausdehnungskoeffizient), welche ebenso genau wie die bekannte Lindemannsche Formel (35) gültig ist; diese beiden auf grundverschiedener Weise hergeleiteten Formeln sind tatsächlich identisch, wenn der Steinschen empirischen Beziehung

$$T_1 V^{1/3} \alpha = \text{konst.}$$

exakte Gültigkeit zukommt.

6. Durch diese Auseinandersetzungen, die keinen Anspruch erheben, erschöpfend oder zwingend zu sein, dürfte doch als festgestellt erscheinen, daß wenigstens *ein* rein physikalischer Ausweg, derjenige der Agglomeration, vorhanden ist, um zum Planckschen Gesetz ohne Zuhilfenahme der Quantenhypothese zu gelangen. Damit der gegen die bisherige Physik streitenden Quantenhypothese fortgesetzte Existenzberechtigung zukommen könne, scheint mir also nunmehr ihren Anhängern die Beweislast zuzufallen, *entweder* daß die Annahme der Agglomeration überhaupt sinnlos ist, *oder* aber, daß eine Agglomeration zwar möglich ist, daß es aber ausgeschlossen ist, daß sie durch eine Langevinsche Formel bestimmt sei.

Physik. Inst. d. Univ. Stockholm. April—Mai 1913.

(Eingegangen 17. Mai 1913.)