**6. Bemerkungen zum Gesetz der korrespondierenden Zustände und zur Zustandsgleichung;
von Hans Happel.**

Obwohl vom Standpunkt der Gastheorie gerade das Verhalten einatomiger Substanzen besonders interessant ist, sind doch die Resultate der Theorie wohl infolge des Mangels an Beobachtungsdaten noch wenig an solchen Körpern geprüft. Immerhin ist es möglich, auf Grund der vorliegenden Messungen wenigstens einige Folgerungen für derartige Substanzen zu ziehen. Im ersten Teil vorliegender Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, das Verhalten einatomiger Stoffe zum Gesetz der korrespondierenden Zustände zu untersuchen. Der zweite Teil enthält Betrachtungen zur Zustandsgleichung, hier wird jedoch außer von einatomigen Stoffen auch von mehratomigen die Rede sein.

I. Verhalten einatomiger Stoffe zum Gesetz der korrespondierenden Zustände.

Bekanntlich fallen bei Anwendung von reduzierten Zustandsgrößen die Isothermen einer großen Anzahl von Stoffen, als deren Repräsentant wir Äther nehmen, wenn auch nicht genau, so doch mit großer Annäherung zusammen. Dies Resultat wurde zuerst von van der Waals¹⁾ erkannt und durch die Untersuchungen von Amagat²⁾, Raveau³⁾, van der Waals jun.⁴⁾, Reinganum⁵⁾ und K. Meyer⁶⁾ sichergestellt.

Es soll nun gezeigt werden, daß die reduzierten Isothermen von Quecksilber sehr erheblich von denen von Äther abweichen,

1) J. D. van der Waals, Kontinuität d. gasf. u. flüssigen Zustandes 2. Aufl., p. 137. 1899.

2) E. H. Amagat, Compt. rend. **123**. p. 30 u. 83. 1896.

3) C. Raveau, Journ. de phys. (3) **6**. p. 432. 1897.

4) J. D. van der Waals jun., Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam 5. p. 248. 1896/97.

5) M. Reinganum, Inaug.-Dissert. Göttingen 1899.

6) K. Meyer, Schriften d. Königl. Dän. Akad. d. Wissensch. 6. Reihe, math.-naturw. Abt. **9**. p. 3. 1889; Beibl. **24**. p. 20. 1900.

daß also beide Stoffe nicht korrespondieren. Das Prinzip, nach dem wir dabei verfahren, ist das folgende: Bekanntlich hat van der Waals¹⁾ gezeigt, daß Äther und jeder damit korrespondierende Stoff bei gleicher reduzierter Temperatur stets gleichen reduzierten Druck des gesättigten Dampfes besitzt. Für alle diese Stoffe gilt also eine Beziehung von der Form

$$F\left(\frac{p}{p_*}, \frac{T}{T_*}\right) = 0,$$

wobei p den Druck des gesättigten Dampfes, T die zugehörige absolute Temperatur, p_* , T_* den kritischen Druck bez. die absolute kritische Temperatur bedeutet und F eine universelle Funktion von p/p_* und T/T_* ist. van der Waals²⁾ hat ferner auf empirischem Wege für die genannte Beziehung folgende Gleichung aufgestellt:

$$(1) \quad -\log^{10} \frac{p}{p_*} = f \frac{T_* - T}{T},$$

wobei f eine universelle Konstante ist, deren Wert van der Waals ermittelt. Angenommen nun, Quecksilber sei mit Äther korrespondierend, so muß die Beziehung (1) auch für den ersten Stoff gelten und aus zwei Beobachtungen über die Spannkraft des Quecksilberdampfes muß es möglich sein, die kritischen Größen p_* , T_* für diesen Körper zu berechnen. Mit Benutzung dieser Werte läßt sich dann zeigen, daß Gleichung (1) den Verlauf der Dampfdruckkurve von Quecksilber nicht quantitativ richtig wiedergibt und hieraus folgt sofort, daß dieser Stoff nicht mit Äther korrespondiert.

Die Richtigkeit dieser Behauptung ergibt sich auch in folgender Weise. Aus dem Zusammenfallen der reduzierten Isothermen zweier Stoffe hat bekanntlich van der Waals³⁾ gefolgert, daß für beide das Produkt aus der kritischen Temperatur T_* und dem Ausdehnungskoeffizienten $1/v(\partial v/\partial T)$ bei gleicher reduzierter Temperatur und gleichem reduzierten Druck gleich groß sein muß. Wir werden zeigen, daß auch dies für Quecksilber und beispielsweise Benzol, einem mit Äther korre-

1) J. D. van der Waals, l. c. p. 138.

2) J. D. van der Waals, l. c. p. 158.

3) J. D. van der Waals, l. c. p. 162.

spondierenden Stoffe, nicht zutrifft, woraus wiederum folgt, daß die reduzierten Isothermen von Quecksilber und Äther sich nicht decken.

Es soll nun der erste Beweis näher ausgeführt werden. Um möglichst exakt zu verfahren, habe ich die Relation (1) nochmals mit den Beobachtungen verglichen und zwar habe ich dazu die Messungen von Ramsay und Young¹⁾ mit Äther, und diejenigen von Young²⁾ allein mit Benzol, Fluorbenzol, Zinntetrachlorid und Tetrachlorkohlenstoff benutzt. Mit den beobachteten Werten von p , T , p_{∞} , T_{∞} habe ich jedesmal nach (1) den Wert von f berechnet, die Resultate sind in den nachstehenden Tabellen mitgeteilt. Zu jedem Wert von T ist hier zugleich der zugehörige Wert der reduzierten Temperatur $t = T/T_{\infty}$ angegeben und außerdem die gewöhnliche Temperatur $t = T - 273$.

Äther.

$$T_{\infty} = 273 + 194,4.$$

$$p_{\infty} = 27060 \text{ mm Hg.}$$

t	T	t	f
-20	253	0,541	3,061
0	273	0,584	3,042
+20	293	0,627	3,006
+40	313	0,670	2,976
+60	333	0,712	2,956

Benzol.

$$T_{\infty} = 273 + 288,5.$$

$$p_{\infty} = 36395 \text{ mm Hg.}$$

t	T	t	f
+ 30	303	0,540	2,919
+ 60	333	0,593	2,873
+ 90	363	0,646	2,848
+120	393	0,700	2,829

Fluorbenzol.

$$T_{\infty} = 273 + 286,6.$$

$$p_{\infty} = 33912 \text{ mm Hg.}$$

t	T	t	f
30	303	0,542	3,009
60	333	0,595	2,964
90	363	0,649	2,928
120	393	0,702	2,905

Zinntetrachlorid.

$$T_{\infty} = 273 + 318,7.$$

$$p_{\infty} = 28080 \text{ mm Hg.}$$

t	T	t	f
50	323	0,546	3,061
80	353	0,597	3,013
110	383	0,647	2,969
140	413	0,698	2,947

1) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. of London R. S. p. 57. 1887.

2) S. Young, Journ. Chem. Soc. 54. p. 486. 1889; Trans. Chem. Soc. 59. p. 911. 1891.

Tetrachlorkohlenstoff.

$$T_{\kappa} = 273 + 233,2.$$

$$p_{\kappa} = 34180 \text{ mm Hg.}$$

t	T	t	f
30	303	0,545	2,858
60	333	0,599	2,819
90	363	0,653	2,794
120	393	0,707	2,778

Daß bei gleicher reduzierter Temperatur der Wert von f für jeden der betrachteten Stoffe nur nahezu, aber nicht genau gleich groß ist, muß wohl dem Umstand zuzuschreiben sein, daß der Satz vom Zusammenfallen der reduzierten Isothermen nur genähert richtig ist. Man erkennt ferner aus vorstehenden Tabellen, daß etwa im Intervall von $t = 0,540$ bis $t = 0,700$ bei sämtlichen Körpern die Größe f eine kleine Abnahme mit wachsender Temperatur zeigt. Wir werden daher die Relation (1) ersetzen durch die folgende:

$$(2) \quad -\log^{10} \frac{p}{p_{\kappa}} = f\left(\frac{T}{T_{\kappa}}\right) \frac{T_{\kappa} - T}{T} = f\left(\frac{T}{T_{\kappa}}\right) \left\{ \frac{T_{\kappa}}{T} - 1 \right\},$$

wo $f(T/T_{\kappa})$ eine universelle Funktion der reduzierten Temperatur bedeutet.

Von den Beobachtungen über die Dampfspannung des Quecksilbers wollen wir die Messungen bei $T_1 = 273 + 280^{\circ}$ und bei $T_2 = 273 + 410^{\circ}$ wählen. Bei diesen Temperaturen erhielten Regnault und Young¹⁾ folgende in Millimetern Hg ausgedrückte Werte für den Dampfdruck:

	Regnault	Young	Mittelwert
Bei $T_1 = 273 + 280$	155,17	157,8	$p_1 = 156,5$
„ $T_2 = 273 + 410$	1863,73	1801,0	$p_2 = 1832,4$

In dieser Tabelle sind zugleich die Mittelwerte p_1 und p_2 aus den Beobachtungen beider Forscher angegeben. Unter Benutzung der Werte p_1 und p_2 findet man aus (2), indem

1) S. Young, Trans. Chem. Soc. 59. p. 629. 1891.

man für f einen Mittelwert einsetzt, also zunächst f als konstant ansieht, daß T_* etwa gleich 1000° ist. Um jedoch T_* genau zu berechnen, muß der Variabilität von f Rechnung getragen werden. Nun entsprechen den Temperaturen T_1 und T_2 bez. die reduzierten Temperaturen

$$t_1 = \frac{273 + 280}{1000} = 0,553 \quad \text{und} \quad t_2 = \frac{273 + 410}{1000} = 0,683.$$

Die zugehörigen Werte von f ergeben sich aus unseren Tabellen und zwar findet man etwa $f_1 = 2,980$, $f_2 = 2,909$. Zur Bestimmung von T_* und p_* dienen also die zwei Gleichungen:

$$(3) \quad \begin{cases} -\log^{10} \frac{p_1}{p_*} = 2,980 \frac{T_* - T_1}{T_1}, \\ -\log^{10} \frac{p_2}{p_*} = 2,909 \frac{T_* - T_2}{T_2}, \end{cases}$$

aus welchen

$$(4) \quad T_* = 1009, \quad p_* = 44700 \text{ mm Hg} = 59 \text{ Atm.}$$

folgt. Wäre der hier für T_* erhaltene Wert nicht wenigstens nahezu gleich dem unter der Annahme $f = \text{konst.}$ berechneten, so hätte man mit Benutzung des zuletzt gefundenen Wertes für T_* die Größen f_1 und f_2 neu zu berechnen und die Rechnung nochmals zu wiederholen. Dies Verfahren müßte man so oft fortsetzen, bis man zu einem Werte für T_* gelangt, der mit dem hierfür bei der Berechnung von f_1 und f_2 benutzten identisch ist. Die unter (4) berechneten Größen müssen also bez. kritische Temperatur und kritischer Druck für Quecksilber sein, falls dieser Stoff mit Äther, Benzol etc. korrespondiert. Kürzlich haben nun Caillietet, Collardeau und Rivière¹⁾ die Dampfspannungen des Quecksilbers bis zur Temperatur $T = 273 + 880 = 1153$ gemessen, und zwar ergab sich bei dieser Temperatur ein Druck von 162 Atm. Die Messungen dieser Forscher schließen sich einigermaßen gut an die von Regnault erhaltenen Zahlen an. Die kritische Temperatur muß also höher als 1153° und der kritische Druck größer als 162 Atm. sein. Die von uns unter (4) berechneten Daten sind also bedeutend kleiner als die wirklichen. *Um diesem*

1) L. Caillietet, E. Colardeau u. P. Rivière, *Compt. rend.* **130**, p. 1585. 1900.

Widerspruch zu entgehen, bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß die reduzierten Isothermen von Quecksilber mit denen von Äther nicht zusammenfallen.

Wir gehen jetzt auf den zweiten Beweis für unsere Behauptung, daß Quecksilber und Äther bez. Benzol keine korrespondierenden Stoffe sind, näher ein. Wie im folgenden (vgl. p. 351) auseinandergesetzt wird, läßt sich durch Vergleichung von Quecksilber mit Argon die kritische Temperatur und der kritische Druck des zuerst genannten Stoffs berechnen, da die entsprechenden Größen für Argon bekannt sind. Man erhält in dieser Weise für Quecksilber folgende Werte:

$$T_{\kappa} = 1370^{\circ}, \quad p_{\kappa} = 456 \text{ Atm.}$$

Unter Atmosphärendruck und bei -25° C. , also bei der reduzierten Temperatur 0,441 hat nun der Ausdehnungskoeffizient $1/v (\partial v / \partial T)$ von Benzol den Wert 0,00116. Zur Berechnung dieses Wertes wurde die von Kopp aufgestellte Formel für die Ausdehnung, welche zwischen den Grenzen 0° und 80° gültig ist, extrapoliert. Also ist

$$(5) \quad T_{\kappa} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = 0,652 \text{ für Benzol.}$$

Bei derselben reduzierten Temperatur wie eben hat nun Quecksilber die absolute Temperatur $1370 \cdot 0,441 = 273 + 331^{\circ}$. Für den Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber bei 331° C. ergibt sich der Wert

$$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = 0,000185.$$

Für diese Berechnung ist die von Wüllner¹⁾ aus Regnaults Beobachtungen — die sich allerdings nur bis zur Temperatur 300° beziehen — abgeleitete Formel benutzt. Mithin ist

$$(6) \quad T_{\kappa} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = 0,253 \text{ für Quecksilber.}$$

Die beiden unter (5) und (6) angegebenen Größen beziehen sich auf den Druck von einer Atmosphäre. Einem solchen Druck bei Quecksilber entspricht der Druck von

$$\frac{1}{456} \cdot \frac{36395}{760} = 0,105 \text{ Atm. bei Benzol.}$$

1) A. Wüllner, Experimentalphysik 2. p. 76. 1896.

Beziehen wir für beide Stoffe das Produkt

$$T_{\kappa} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$$

auf den reduzierten Druck $\frac{1}{4.56}$, so geht der Wert von

$$T_{\kappa} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$$

für Benzol über in

$$(7) \quad T_{\kappa} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = 0,652 + \varepsilon \text{ für Benzol } \varepsilon > 0,$$

wobei ε eine positive, übrigens sehr kleine Zahl ist; denn aus Amagats¹⁾ Untersuchungen wissen wir, daß bei ungeänderter Temperatur der Ausdehnungskoeffizient von Äther und der damit korrespondierenden Stoffe mit kleiner werdendem Druck zunimmt. Wie man sieht, sind die unter (6) und (7) gegebenen Zahlen sehr verschieden und hieraus folgt wieder (vgl. p. 341), daß Quecksilber nicht zu den Stoffen gehört, die mit Äther übereinstimmen.

Gegen den hier erbrachten Nachweis kann nicht eingewendet werden, daß die Werte für die Ausdehnungskoeffizienten durch eine möglicherweise unerlaubte Extrapolation gewonnen sind, denn selbst wenn jeder dieser Werte nur bis auf ± 10 Proz. genau ermittelt wäre, so würde es dennoch unmöglich sein, eine auch nur angenäherte Gleichheit der Werte von

$$T_{\kappa} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$$

für beide Stoffe zu erzielen. Zweifellos aber sind die durch die Extrapolation bedingten Fehler bedeutend kleiner als ± 10 Proz.

Es soll jetzt gezeigt werden, daß die Isothermen der ebenfalls einatomigen Stoffe Argon, Krypton und Xenon auch nicht mit denen von Äther zur Deckung zu bringen sind. Die kritische Temperatur und der kritische Druck ist für jeden der eben genannten einatomigen Stoffe von Ramsay und Travers²⁾ experimentell ermittelt. Diese Forscher haben ferner den Siedepunkt beim Drucke von 760 mm Hg genau

1) E. H. Amagat, Compt. rend. 115. p. 919. 1892.

2) Vgl. M. W. Travers, The experimental study of gases. London 1901.

bestimmt. In nachstehender Tabelle sind alle diese Größen zu finden. Aus der kritischen Temperatur und der des Siedepunktes habe ich die reduzierte Siedetemperatur berechnet, in analoger Weise ergab sich der reduzierte Siededruck.

	Argon	Krypton	Xenon
Kritischer Druck in Metern	40,2	41,24	43,5
Kritische Temperatur von – 273 an gezählt . . .	155,6	210,5	287,7
Reduzierter Siededruck . .	0,0189	0,0184	0,0175
Siedetemperatur bei 760 mm Hg von – 273 an gezählt	86,9	121,33	163,9
Reduzierte Siedetemperatur	0,5585	0,5764	0,5697

Wir nehmen zunächst ebenso wie bei Quecksilber an, daß Argon mit Äther korrespondiere und werden dann zeigen, daß daraus ein Widerspruch resultiert. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die reduzierte Siedetemperatur von Argon gleich 0,5585. Bei dieser Temperatur hat die Größe f in Gleichung (2) etwa den Wert $f = 2,978$, wie man aus den Tabellen auf p. 342 u. 343 erkennt. Wenn also Gleichung (2) auf Argon anwendbar ist, so muß sich der reduzierte Druck seines Siedepunktes aus der Gleichung

$$(8) \quad -\log^{10} \frac{p}{p_{\kappa}} = 2,978 \left\{ \frac{1}{0,5585} - 1 \right\}$$

berechnen lassen. Man findet hieraus:

$$(9) \quad \frac{p}{p_{\kappa}} = 0,00441,$$

eine Zahl, die von dem experimentell ermittelten und in der Tabelle angegebenen Werte

$$\frac{p}{p_{\kappa}} = 0,0189$$

sehr verschieden ist.

Um nun zu untersuchen, ob diese Abweichung von Beobachtungsfehlern herrühren kann, habe ich angenommen, daß der beobachtete Druck des Argondampfes bei der Temperatur 86,9 bis auf ± 10 Proz. richtig bestimmt sei, ebenso möge der experimentell gefundene Wert des kritischen Druckes nur

bis auf ± 10 Proz. genau sein. Die kritische Temperatur von Argon habe ich bis auf ± 5 Proz. genau angenommen, während ich, was natürlich erlaubt ist, den Wert der Temperatur 86,9 als streng richtig betrachtet habe. Es ergibt sich dann als kleinstmöglicher Wert des reduzierten Druckes von Argon bei 86,9 p/p_* = 0,0155. Da wir die zu 86,9 gehörige reduzierte Temperatur als nicht exakt bestimmt angenommen haben, so kann sich auch der nach Gleichung (2) zu berechnende Wert von p/p_* ändern, und zwar ergibt sich als größtmöglicher Wert p/p_* = 0,0084. Da auch jetzt noch die beiden Werte für p/p_* beträchtlich differieren, so müssen wir schließen, daß die Abweichung nicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden kann, daß vielmehr Gleichung (2) nicht auf Argon anwendbar ist, und *hieraus folgt, daß die reduzierten Isothermen von Argon sehr erheblich von denen von Äther, Benzol etc. abweichen.*

Die hier für Argon durchgeführten Betrachtungen lassen sich auch auf Krypton und Xenon übertragen. Im Falle von Krypton fand ich bei der reduzierten Temperatur seines Siedepunktes für p/p_* nach (2) den Wert 0,00670, wobei ich $f = 2,958$ gesetzt habe, nach den Beobachtungen dagegen ist p/p_* = 0,0184. Bei Xenon ergeben die Messungen bei der Siedetemperatur für p/p_* den Wert 0,0175, während der Rechnung zufolge mit $f = 2,961$ p/p_* = 0,00580 ist. Die Abweichungen sind hier zwar nicht ganz so groß wie bei Argon, immerhin sind sie groß genug, *um es wenigstens als sehr wahrscheinlich hinzustellen, daß auch Krypton und Xenon nicht mit Äther korrespondieren.* Bei allen drei Stoffen sind die beobachteten Werte für p/p_* größer als die berechneten.

Durch Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen und auch aus anderen Gründen hat sich nun ergeben, daß die hier betrachteten Stoffe Quecksilber, Argon, Krypton und Xenon sämtlich einatomig sind. *Ich halte es daher für wahrscheinlich, daß alle einatomigen Stoffe nicht mit mehratomigen korrespondieren.* Dies Resultat ist vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie sehr plausibel, denn die Vorgänge beim Zusammenstoß in einem ein- und einem mehratomigen Gase sind jedenfalls sehr verschieden, es wird also höchst wahrscheinlich auch die Zustandsgleichung für beide

Stoffe verschieden sein müssen und also können die Isothermen eines ein- und eines mehratomigen Stoffs sich nicht zur Deckung bringen lassen.

Allerdings bleibt hier noch die Frage offen, wie es kommt, daß Stoffe, wie z. B. Wasserstoff und Äther, welche beide mehratomig sind, deren Moleküle aber sehr verschiedenartig gebaut sind, zusammen korrespondieren.

Eine zweite Frage, welche sich hier aufdrängt, ist die, ob vielleicht die reduzierten Isothermen aller einatomigen Stoffe zusammenfallen. Wie schon erwähnt, haben Ramsay und Travers für Argon, Krypton und Xenon den kritischen Punkt und auch den Siedepunkt näher untersucht. Außerdem haben diese Forscher¹⁾ für jeden dieser Stoffe für verschiedene Temperaturen den Druck des gesättigten Dampfes ermittelt. Für einige dieser Wertepaare p , T habe ich jedesmal den zugehörigen reduzierten Druck p und die zugehörige reduzierte Temperatur t berechnet und diese Größen in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Argon			Krypton			Xenon		
p	t	F	p	t	F	p	t	F
0,895	0,982	—	0,921	0,985	—	0,874	0,981	—
0,746	0,949	—	0,727	0,946	—	0,690	0,940	—
0,596	0,911	—	0,582	0,911	—	0,598	0,916	—
0,447	0,866	—	0,436	0,869	—	0,414	0,865	2,46
0,398	0,853	2,33	0,388	0,853	2,38	0,368	0,846	2,38
0,348	0,832	2,27	0,340	0,835	2,37	0,322	0,831	2,45
0,298	0,815	2,32	0,291	0,816	—	0,276	0,811	—
0,249	0,790	2,27	0,243	0,795	2,38	0,230	0,790	2,40
0,149	0,731	2,25	0,145	0,738	2,36	0,138	0,734	2,38
0,0995	0,691	2,24	0,0970	0,700	2,36	0,0920	0,695	2,36
0,0746	0,665	2,24	0,0727	0,675	2,36	0,0690	0,670	2,36
0,0497	0,630	2,22	0,0485	0,643	2,37	0,0460	0,636	2,34
0,0373	0,602	2,16	0,0364	0,615	2,30	0,0345	0,615	2,34
0,0199	0,565	—	0,0170	0,572	—	0,0184	0,573	—
0,0174	0,556	—	0,0146	0,563	—	0,0161	0,564	—
0,00995	0,523	2,20	0,00970	0,540	—	0,00920	0,534	—
0,00746	0,506	—	0,00727	0,525	2,36	0,00690	0,517	2,32

1) Vgl. M. W. Travers, The experimental study of gases. London 1901.

Man erkennt aus diesen Tabellen, daß die drei Stoffe bei gleichem reduzierten Druck des gesättigten Dampfes auch wenigstens nahezu dieselbe reduzierte Temperatur besitzen. Die reduzierten Isothermen der drei Stoffe fallen also zusammen. Die Genauigkeit, mit der dies statt hat, ist obigen Tabellen zufolge etwa ebenso groß wie bei den mit Äther korrespondierenden Stoffen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß, nachdem die Isothermen der einatomigen Stoffe genauer untersucht sind, sich zeigen wird, daß sie mit größerer Genauigkeit sich decken, als dies bei den Substanzen der Äthergruppe der Fall ist.

Wenn nun auch Quecksilber mit Argon, Krypton und Xenon korrespondiert, so sind wir in der Lage, den kritischen Druck und die kritische Temperatur von Quecksilber zu bestimmen. Für diese vier Stoffe muß sich dann die Beziehung zwischen dem Druck des gesättigten Dampfes und der Temperatur durch die Formel

$$(10) \quad -\log^{10} \frac{p}{p_*} = F\left(\frac{T}{T_*}\right) \left\{ \frac{T_*}{T} - 1 \right\}$$

wiedergeben lassen, falls F eine passend gewählte universelle Funktion der reduzierten Temperatur ist. Diese Formel stimmt mit der für mehratomige Stoffe gültigen Beziehung (2) überein, nur ist die dort auftretende Funktion $f(T/T_*)$ verschieden von der Funktion $F(T/T_*)$ in (10). Aus den bekannten Werten von p/p_* und T/T_* habe ich für eine Anzahl Temperaturen den Wert von F berechnet und zwar für jeden der drei Stoffe Argon, Krypton, Xenon. Diese Werte von F findet man ebenfalls in unseren Tabellen. Man erkennt, daß F wenigstens im Intervall von $t = 0,520$ bis $t = 0,850$, mit der Temperatur sich nur wenig ändert.

Betrachtet man daher zunächst F als konstant, so ergibt sich aus (10) mit Benutzung der schon erwähnten Beobachtungen von Cailletet, Colardeau und Rivière¹⁾, daß die absolute kritische Temperatur von Quecksilber etwa bei 1350° liegt. Zur genaueren Berechnung von T_* wurden die Beobachtungen bei $T_1 = 880 + 273 = 1153$ und bei $T_2 = 600 + 273 = 873$ benutzt. Die zugehörigen Druckwerte sind bez. $p_1 = 162$ Atm.

1) L. Cailletet, Compt. rend. **130**. p. 1585. 1900.

und $p_2 = 22,3$ Atm. Ferner entsprechen den Temperaturen T_1 und T_2 bez. die reduzierten Temperaturen $t_1 = 0,855$, $t_2 = 0,647$, sowie die Werte $f_1 = 2,39$, $f_2 = 2,30$. Mithin sind die Unbekannten T_∞ und p_∞ zu berechnen aus den zwei Gleichungen:

$$(11) \quad -\log^{10} \frac{p_1}{p_\infty} = 2,39 \left\{ \frac{T_\infty}{T_1} - 1 \right\}; \quad -\log^{10} \frac{p_2}{p_\infty} = 2,30 \left\{ \frac{T_\infty}{T_2} - 1 \right\}.$$

Man erhält für die kritischen Größen von Quecksilber die Werte:

$$(12) \quad \begin{cases} T_\infty = 1370^\circ \text{ (absolut),} \\ p_\infty = 456 \text{ Atm.} \end{cases}$$

Die Berechnung dieser Größen beruhte auf der Annahme, daß Quecksilber mit Argon etc. korrespondiere. Diese Annahme soll nun noch nachträglich verifiziert werden. Zu dem Zwecke berechnen wir auf Grund der Messungen von Cailletet, Colardeau und Rivière und der unter (12) angegebenen Werte für T_∞ und p_∞ die reduzierte Dampfspannungskurve von Quecksilber und vergleichen dieselbe dann mit derjenigen von Argon etc. In nachstehender Tabelle findet man für eine Anzahl reduzierter Temperaturen t jedesmal den zugehörigen reduzierten Druck p von Quecksilber.

Quecksilber	
p	t
0,224	0,783
0,110	0,710
0,0746	0,674
0,0303	0,601
0,00932	0,528

Die hier benutzten Messungen sind natürlich solche, welche bei der Berechnung von T_∞ und p_∞ nicht herangezogen sind. Durch Vergleich vorstehender Tabelle mit denjenigen auf p. 349 erkennt man, daß Quecksilber in der Tat mit Argon etc. korrespondiert.

Wenn, was auf Grund des Vorhergehenden sehr wahrscheinlich ist, die reduzierten Isothermen aller einatomigen Stoffe zusammenfallen, so haben wir damit ein neues Kriterium für die Einatomigkeit eines Stoffs: Eine Substanz ist einatomig, wenn sie mit Quecksilber etc. korrespondiert.

Da die Größe F in der für einatomige Stoffe gültigen Beziehung (10) kleiner ist als die Größe f der für mehratomige Substanzen aufgestellten Relation (2), so hat bei gleicher reduzierter Temperatur

$$-\log^{10} \frac{p}{p_{\kappa}} = \log^{10} \frac{p_{\kappa}}{p}$$

für einatomige Stoffe einen kleineren Wert als für mehratomige und mithin ist bei gleichem t für solche Körper p/p_{κ} kleiner als für einatomige Stoffe. *Die Dampfspannungen p der zur Quecksilbergruppe gehörigen Stoffe steigen also mit zunehmender Temperatur t stärker an, als dies bei den Stoffen der Äthergruppe der Fall ist.*

II. Bemerkungen zur Zustandsgleichung.

In diesen Annalen untersucht Dieterici¹⁾, ob durch Berücksichtigung der von van der Waals, Boltzmann und G. Jäger ermittelten Volumenkorrektur der van der Waals'schen Gleichung es möglich ist, dieselbe in Einklang mit den Beobachtungen zu bringen. Bekanntlich führen die Untersuchungen der genannten Forscher zu folgender Abänderung der van der Waalsschen Gleichung:

$$(13) \quad p = R T \frac{1}{v} \left\{ 1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v} \right)^3 + \dots \right\} - \frac{a}{v^2},$$

wo b das vierfache Volumen aller als kugelförmig vorausgesetzten Moleküle ist und $a, \alpha_1, \alpha_2, \dots$ Konstanten sind. Dieterici zeigt, daß, falls $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ sämtlich positiv sind, Gleichung (13) den Beobachtungen nicht entspricht. Hier soll die allgemeinere Gleichung untersucht werden, welche aus (13) entsteht, wenn man statt der Konstanten a eine ganz beliebige Funktion $F(T)$ der absoluten Temperatur T setzt, es soll also gezeigt werden, daß auch die so entstandene Gleichung, nämlich

$$(14) \quad p = R T \frac{1}{v} \left\{ 1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v} \right)^3 + \dots \right. \\ \left. + \alpha_n \left(\frac{b}{v} \right)^n + \dots \right\} - \frac{F(T)}{v^2}$$

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 69. p. 685. 1899.

die Beobachtungen für Äther und die damit korrespondierenden Stoffe nicht wiedergibt, falls $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ sämtlich positiv sind, im übrigen aber ganz beliebige Zahlen sind.¹⁾

Setzt man zur Abkürzung

$$(15) \quad \frac{1}{v} \left\{ 1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \dots \right\} = f(v),$$

so geht (14) über in

$$(16) \quad \frac{p}{R T} = f(v) - \frac{F(T)}{R T v^2}.$$

Für den kritischen Punkt ist nun

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0,$$

oder mit Rücksicht auf (16)

$$(17) \quad 0 = f'(v_k) + 2 \frac{F(T_k)}{R T_k v_k^3}.$$

$$(18) \quad 0 = f''(v_k) - 2 \cdot 3 \frac{F(T_k)}{R T_k v_k^4}.$$

Addiert man diese Gleichungen, nachdem man (17) mit v_k^3 und (18) mit $\frac{1}{6} v_k^3$ multipliziert hat, zu der Gleichung

$$\frac{p_k v_k}{R T_k} = v_k f(v_k) - \frac{F(T_k)}{R T_k v_k},$$

so erhält man

$$(19) \quad \frac{p_k v_k}{R T_k} = v_k f(v_k) + v_k^2 f'(v_k) + \frac{1}{6} v_k^3 f''(v_k),$$

oder mit Rücksicht auf (15)

$$(20) \quad \frac{p_k v_k}{R T_k} = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) \frac{\alpha_n b^{n+1}}{v_k^{n+1}}.$$

Sind nun sämtlich α_n von α_2 ab positiv, so muß

$$(21) \quad \frac{p_k v_k}{R T_k} > \frac{1}{3}$$

sein.

Diese Bedingung ist nun bei Äther und allen damit korrespondierenden Stoffen nicht erfüllt, denn für diese Substanzen ist $p_k v_k / R T_k$ stets gleich $1/3,6$. Mithin ist Gleichung (14), falls die α_n von α_2 ab sämtlich positiv sind, für die Stoffe der

1) Auf einige Kürzungen in dem Beweis machte mich Prof. Lorentz gütigst aufmerksam.

Äthergruppe, also für die meisten Körper ungültig. Damit der Ungleichung (21) genügt wird, müßte $R T_{\kappa}/p_{\kappa} v_{\kappa}$ kleiner als 3,6 sein. Folglich ist Gleichung (14), wiederum unter der Voraussetzung, daß die $\alpha_n > 0$ sind, auch auf die Stoffe nicht anwendbar, für welche $R T_{\kappa}/p_{\kappa} v_{\kappa} > 3,6$ ist.

Wir lassen jetzt in Gleichung (14) die Annahme, daß die α_n sämtlich positiv sind, fallen, außerdem möge der Faktor von $R T$ in der sehr allgemeinen Form $\varphi(v)$ geschrieben werden, wobei unentschieden ist, ob sich $\varphi(v)$ in eine Reihe entwickeln läßt oder nicht, hierdurch geht (14) über in:

$$(22) \quad p = R T \varphi(v) - \frac{F(T)}{v^2}.$$

Wir wollen zeigen, daß auch diese Gleichung, in der $\varphi(v)$ eine ganz beliebige Funktion von v und $F(T)$ eine ganz beliebige Funktion von T ist, den Beobachtungen an Äther und den damit korrespondierenden Stoffen nicht entspricht. Durch Differentiation nach v bei konstantem T folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = R T \frac{\partial \varphi(v)}{\partial v} + 2 \frac{F(T)}{v^3},$$

oder, falls man rechts und links mit $v/2$ multipliziert und die so entstandene Gleichung zu (22) addiert:

$$p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} = R T \left\{ \varphi(v) + \frac{v}{2} \frac{\partial \varphi(v)}{\partial v} \right\}.$$

Der Ausdruck

$$(23) \quad p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v},$$

in welchem wir p als Funktion von v und T betrachten, ergibt sich also als eine Funktion von v allein. Setzen wir speziell $v = v_{\kappa}$, $T = T_{\kappa}$, so sind, da

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_{\kappa}, T_{\kappa}} = 0$$

ist:

$$(24) \quad \left(\frac{p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v}}{T} \right)_{v_{\kappa}, T_{\kappa}} = \frac{p_{\kappa}}{T_{\kappa}}.$$

Da aber der Ausdruck (23) nur von v abhängt, so folgt, welchen Wert auch T haben mag:

$$(25) \quad \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right) \frac{1}{T} = \frac{p_{\kappa}}{T_{\kappa}}.$$

Die Relation (24) gilt nun auch dann noch, wenn wir den Wert von

$$\frac{p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v}}{T}$$

zwar für $T = T_{\kappa}$, aber für einen Wert von v bilden, der etwas größer oder kleiner ist als das kritische Volumen; denn in der Nähe des kritischen Punktes verläuft die kritische Isotherme parallel zur v -Achse, p ändert sich also so gut wie nicht, und $\partial p / \partial v$ hat beständig einen verschwindend kleinen Wert. Dies hängt damit zusammen, daß im kritischen Punkt

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0,$$

demzufolge ist dort auch

$$\frac{\partial}{\partial v} \left\{ p + \frac{1}{2} v \frac{\partial p}{\partial v} \right\} = \frac{3}{2} \frac{\partial p}{\partial v} + \frac{1}{2} v \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Da nun

$$\frac{p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v}}{T}$$

von T unabhängig ist, so muß auch Gleichung (25) dann noch gelten, wenn wir die linke Seite für einen Wert von v bilden, der etwas vom Werte v_{κ} abweicht. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als das kritische Volumen im allgemeinen nur genähert bekannt ist; wir erkennen jedoch, daß die hierdurch hervorgerufene Ungenauigkeit nur sehr gering ist.

Die Relation (25), die unter der Annahme, daß die Zustandsgleichung sich in der Form (22) schreiben lasse, abgeleitet wurde, soll jetzt an den Messungen von Amagat¹⁾ mit Kohlensäure und Sauerstoff geprüft werden. Beide Stoffe korrespondieren mit Äther. Den Wert von p und $\partial p / \partial v$ für $v = v_{\kappa}$ erhielt ich in der Weise, daß ich nach den beobachteten Werten von p und v eine Isotherme auf Millimeter-

1) E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. (6) 29. p. 69 u. 505. 1893.

papier zeichnete und an dieselbe, und zwar bei $v = v_*$, die Tangente legte, die Neigung derselben ergab den Wert von $\partial p / \partial v$, die Ordinate an derselben Stelle $v = v_*$ ergab den Wert von p . Dieses Verfahren wurde stets 2 mal ausgeführt. Für CO_2 habe ich gesetzt:

$$(26) \quad p_* = 72,9 \text{ Atm.}, \quad T_* = 304,5, \quad v_* = 2,20 \frac{\text{ccm}}{\text{gr}},$$

und für O:

$$(27) \quad p_* = 50,7 \text{ Atm.}, \quad T_* = 154,2, \quad v_* = 2,15 \frac{\text{ccm}}{\text{gr}}.$$

Der Wert für v_* bei Kohlensäure ist nach der Regel vom geradlinigen Diameter ermittelt, während der Wert von v_* für Sauerstoff sich mittels der Beziehung

$$\frac{p_* v_*}{R T_*} = \frac{1}{3,6}$$

ergab. Wählt man, wie dies Amagat tut, als Einheit des Volumens das Volumen, das 1 gr der Substanz bei 0°C. und Atmosphärendruck besitzt, so sind die oben für v_* angegebenen Zahlen noch durch das Volumen von 1 gr der Substanz bei 0° und dem Druck von 1 Atm. zu dividieren, man findet dann für CO_2 : $v_* = 0,00435$, für O: $v_* = 0,00308$.

In nachstehenden Tabellen findet man für beide Stoffe die aus Amagats Messungen abgeleiteten Werte von

$$(p)_{v_*}, \quad \left(v \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_*} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_*}$$

für verschiedene Temperaturen angegeben, wobei v stets gleich v_* gesetzt ist.

Kohlensäure.

$$T = T_* = 273 + 31,5 = 304,5.$$

p in Atm.	$v \frac{\partial p}{\partial v}$ in Atm.	$\frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_*}$
72,9	0	0,239

$$T = 273 + 40.$$

	p in Atm.	$v \frac{\partial p}{\partial v}$ in Atm.	$\frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_*}$
Bei der 1. Messung	87,6	-12,6	0,259
„ „ 2. „	87,6	-21,7	0,245

$$T = 273 + 100.$$

	p in Atm.	$v \frac{\partial p}{\partial v}$ in Atm.	$\frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_{\infty}}$
Bei der 1. Messung	188,3	— 149	0,303
„ „ 2. „	188,7	— 174	0,274

$$T = 273 + 198.$$

	p in Atm.	$v \frac{\partial p}{\partial v}$ in Atm.	$\frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_{\infty}}$
Bei der 1. Messung	350	— 410,7	0,308
„ „ 2. „	349	— 417,6	0,298

Sauerstoff.

$$T = T_{\infty} = 154,2.$$

p in Atm.	$v \frac{\partial p}{\partial v}$ in Atm.	$\frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_{\infty}}$
50,7	0	0,329

$$T = 273 + 199,5.$$

	p in Atm.	$v \frac{\partial p}{\partial v}$ in Atm.	$\frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_{\infty}}$
Bei der 1. Messung	738	— 1062	0,438
„ „ 2. „	741	— 1110	0,393

Es ergibt sich also sowohl bei Kohlensäure als auch bei Sauerstoff eine, wenn auch nicht starke, so doch deutlich nachweisbare Zunahme des Ausdruckes

$$\frac{1}{T} \left(p + \frac{v}{2} \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v_{\infty}}$$

mit steigender Temperatur. Da dieser Ausdruck zufolge der Gleichung (25) von T unabhängig sein muß, so müssen wir schließen, daß Gleichung (22) für Kohlensäure, Sauerstoff, Äther und natürlich auch für alle damit korrespondierenden Stoffe ungültig ist.

Nimmt man an, daß die Moleküle Kugeln von unveränderlichem Radius sind, und daß sich die von der gegenseitigen Anziehung der Moleküle herrührenden Kräfte im Innern eines Gases aufheben, so gelangt man zu einer Zustandsgleichung von der soeben diskutierten Form, welche jedoch, wie wir sahen, den Beobachtungen nicht entspricht; *man muß daher bei der Ableitung der Zustandsgleichung die eben erwähnten molekulartheoretischen Vorstellungen modifizieren.*

Wie Thiesen¹⁾ bemerkt, steht eine Zustandsgleichung von der Form:

$$(28) \quad p = AT + B,$$

wo A und B beliebige Funktionen von v sind, nicht im Einklang mit den Beobachtungen, denn sonst müßte, weil

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

ist, wobei c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet, $\partial c_v / \partial v = 0$ sein, c_v müßte also bei gleicher Temperatur im Gaszustand denselben Wert haben wie im flüssigen, was jedoch nicht der Fall ist. Insbesondere ergibt sich hieraus, was kürzlich auch Mie²⁾ hervorhob, daß eine Gleichung von der Form (28) auch für das einatomige Quecksilber ungültig ist; denn für dampfförmiges Quecksilber ist c_v nur etwa halb so groß, wie für flüssiges. *Weiter folgt hieraus, daß Gleichung (28) auch für alle Stoffe ungültig ist, deren reduzierte Isothermen mit denen von Quecksilber zusammenfallen, sie ist also auch für Argon, Krypton und Xenon unbrauchbar.*

Was den festen Zustand betrifft, so hat Richarz³⁾ folgende für die Metalle und auch einige der Metalloide gültigen Vorstellungen ausgearbeitet. Er nimmt an, daß diese Stoffe sämtlich einatomig sind und daß jedes Atom um eine mittlere Gleichgewichtslage Schwingungen ausführt, deren Amplitude klein ist gegenüber dem mittleren Abstand der Atome. Die

1) M. Thiesen, Wied. Ann. **63**. p. 329. 1897.

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

3) F. Richarz, Wied. Ann. **48**. p. 703. 1893.

Atome werden als punktförmig vorausgesetzt. Auf Grund dieser Vorstellungen hat Richarz das Dulong-Petitsche Gesetz und sogar den Wert der Konstanten desselben abgeleitet. Indessen ist dieser Beweis von Richarz nicht ganz exakt. Er greift nämlich ein Atom heraus und entwickelt die potentielle Energie desselben allein nach Potenzen von x_i, y_i, z_i , d. h. den Abweichungen des herausgegriffenen Atoms aus der Gleichgewichtslage; die Koeffizienten in dieser Entwicklung betrachtet Richarz gleichsam als konstant, während sie doch offenbar noch von den Größen $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, also den Abweichungen der übrigen Atome aus ihrer Gleichgewichtslage abhängen.

Wie Prof. Lorentz mir gütigst mitteilte, braucht jedoch an der Beweisführung von Richarz nur sehr wenig geändert zu werden, um dieselbe völlig einwandfrei zu machen. Entwickelt man nämlich nicht die potentielle Energie eines Atoms, sondern die potentielle Energie φ des ganzen Systems, also aller Atome nach Potenzen der $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2 \dots$, und setzt man fest, daß $\varphi = 0$ sein soll, wenn alle Atome ihre Gleichgewichtslage einnehmen, so verschwindet die additive Konstante in φ und zugleich die Glieder erster Ordnung; φ wird mithin für kleine Werte der $x_i, y_i, z_i; x_2, \dots$ eine homogene quadratische Funktion aller x_i, y_i, z_i . Bezeichnet man mit X_i, Y_i, Z_i die Komponenten aller auf das i -Atom wirkenden Kräfte, so ergibt sich für das gesamte Virial

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum (X_i x_i + Y_i y_i + Z_i z_i) &= - \sum \left(x_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} + y_i \frac{\partial \varphi}{\partial y_i} + z_i \frac{\partial \varphi}{\partial z_i} \right) \\ &= - 2 \varphi. \end{aligned} \right.$$

Da nun der Mittelwert dieses Virials vermehrt um den Mittelwert der doppelten lebendigen Kraft L aller Moleküls gleich Null ist, so folgt

$$(30) \quad \varphi = \bar{L}.$$

Wir haben hier, wie üblich, die Mittelwerte durch wagrechte Striche über den betreffenden Größen gekennzeichnet. Nimmt man jetzt mit Richarz an, daß auch im festen Zustand der Mittelwert der lebendigen Kraft eines Atoms gleich der mit einer universellen Konstanten multiplizierten absoluten Tem-

peratur ist, so folgt aus (30) in analoger Weise wie bei Richarz, daß der Mittelwert aus der kinetischen Energie des ganzen Systems vermehrt um den ebenso großen Mittelwert seiner potentiellen Energie gleich ist dem Produkt aus der Anzahl n der Atome, der absoluten Temperatur und einer universellen Konstanten. *Hieraus folgt das Dulong-Petitsche Gesetz ohne weiteres*, da $(\bar{L} + \phi)/anT$ gleich der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ist, falls a das Atomgewicht bedeutet. Man erkennt, wie auch Richarz hervorhebt, daß das Dulong-Petitsche Gesetz der theoretischen Ableitung nach für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen gültig ist.

Beachtenswert ist, daß das Dulong-Petitsche Gesetz natürlich nur in roher Annäherung auch noch für die meisten Grundstoffe im flüssigen Zustand gültig ist. Bis jetzt ist die spezifische Wärme, natürlich diejenige bei konstantem Druck c_p , für folgende Grundstoffe im flüssigen Zustand ermittelt: Quecksilber, Zinn, Wismut, Blei, Brom, Schwefel. Für Quecksilber kennt man auch die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen, für die anderen Stoffe habe ich für den flüssigen Zustand c_v aus c_p berechnet, wobei ich annahm, daß das Verhältnis $c_p/c_v = 1,25$ ist. Dieser Wert ist etwas größer wie die entsprechende Zahl für Quecksilber; denn hier ergibt sich bei 0° : $c_p/c_v = 1,14$; andererseits ist der angenommene Wert $1,25$ kleiner als bei den meisten derjenigen mehratomigen Flüssigkeiten, für welche das Verhältnis der spezifischen Wärmen sich ermitteln läßt. Es ist daher anzunehmen, daß, wenn wir in der angegebenen Weise c_v für die betreffenden Grundstoffe berechnen, wir zu einem Werte für c_v gelangen, der wenigstens in roher Annäherung richtig ist. Für den festen Zustand dagegen darf c_p und c_v identifiziert werden. Nachstehende Tabelle lehrt, daß der Unterschied der spezifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustand nur sehr gering ist, und daß das Produkt aus Atomgewicht a und der spezifischen Wärme c_v im flüssigen Zustand ungefähr ebenso groß ist, wie das entsprechende Produkt für den festen Zustand.¹⁾

1) Auf den geringen Unterschied der spezifischen Wärme c_p der Metalle im festen und flüssigen Zustand hat kürzlich auch G. Mie aufmerksam gemacht (vgl. Ann. d. Phys. 11. p. 657. 1903).

	$c_p = c_v$ fest	Atomwärme $a c_v$ fest	c_p flüssig	c_v flüssig	Atomwärme $a c_v$ flüssig
Hg	0,0314	6,27	0,0333	0,029	5,8
Sn	0,0562	6,67	0,0637	0,051	6,0
Bi	0,0308	6,40	0,0363	0,029	6,0
Pb	0,0314	6,47	0,0402	0,032	6,6
Br	0,0843	6,74	0,105	0,084	6,7
S	0,2026	6,49	0,234	0,18	5,9

Es scheint mir daher nicht unwahrscheinlich, daß für die genannten Stoffe die potentielle Energie für den flüssigen Zustand sich durch eine analoge Formel darstellen läßt wie im festen Zustand, und daß Gleichung (30) auch für den flüssigen Zustand gültig ist. Dies alles gilt natürlich nur in roher Annäherung.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Lorentz auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen, für das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Leiden und Göttingen, Oktober 1903.

(Eingegangen 25. Oktober 1903.)