**18. Versuch einer theoretischen Ableitung der
Constanten des Gesetzes von Dulong und Petit;
von H. Staigmüller.**

Die nachfolgende Ableitung geht von folgendem Satze aus: „Während derjenige Zustand eines Körpers, über den ich mich mit dem Thermometer unterrichte, bei Gasen durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls bedingt ist, wird derselbe bei festen Körpern durch die mittlere lebendige Kraft des um eine gewisse Gleichgewichtslage schwingenden Atoms bestimmt.“

Diese Schwingungen der Atome können in erster Annäherung als pendelartige aufgefasst werden, und dementsprechend darf auch die mittlere kinetische Energie eines solchen Atoms in erster Annäherung gleichgesetzt werden seiner mittleren potentiellen Energie.

Es bezeichne nun bei irgend einem Elemente im Gaszustande μ das Moleculargewicht, c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen, ϑ die Wärmedimension¹⁾, ν die Anzahl der Atome im Molecül, N die Anzahl der Molecüle in 1 g und C_v die specifische Wärme bei constantem Volumen im festen Zustand.

Um 1 g unseres Elements im Gaszustand um 1° zu erwärmen, brauche ich die Energiemenge c_v ; hiervon kommt auf 1 Molecül der Bruchtheil c_v/N , und davon kommt wieder der Betrag von $3/\vartheta \cdot c_v/N$ auf die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls.

Erwärme ich aber 1 g unseres Elements im festen Zustande um 1° , so brauche ich dazu die Energiemenge C_v , hiervon kommt auf 1 Atom der Bruchtheil $C_v/\nu N$, und davon kommt wieder der Betrag von $\frac{1}{2} \cdot C_v/\nu N$ auf die mittlere lebendige Kraft der schwingenden Bewegung des Atoms.

1) Vgl. H. Staigmüller, Wied. Ann. 65. p. 655. 1898.

Es muss also die Relation bestehen

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{C_v}{\nu \cdot N} = \frac{3}{2} \cdot \frac{c_v}{N},$$

d. h. es ist

$$C_v = \frac{6\nu c_v}{2}.$$

Setzt man in diese Gleichung den von mir an anderer Stelle¹⁾ für c_v theoretisch abgeleiteten Werth von $0,98835 \frac{\theta}{\mu}$, so erhält man

$$C_v = \frac{6 \cdot \nu \cdot 0,98835}{\mu} = \frac{5,93}{\frac{\mu}{\nu}}.$$

Der Nenner μ/ν des letzteren Bruches ist das Atomgewicht unseres Körpers; bezeichnet man dasselbe mit α , so nimmt unsere Gleichung folgende Form an

$$\alpha C_v = 5,93,$$

d. h. man erhält das Gesetz von Dulong und Petit und zwar mit einer Constanten, die eine grosse Anzahl von Elementen im festen Zustande als annähernd „ideal“ aufweist, wie die folgenden Werthe beobachteter Atomwärmen²⁾ zeigen.

5,5	für B, C, Ga;
5,6	„ Be(?), P;
5,7	„ Si, S;
5,8	„ Al;
5,9	„ Cu, Rh, Au, Se, Te, Zr;
6,0	„ Mg, Ag;
6,1	„ As, W, Zn, Sb;
6,2	„ La, Os;
6,3	„ Fe, Co, Ru, Pd, Cd, Ce, Ir, Pt, Hg.

Zum Schlusse möge auch noch ein fester Körper von der chemischen Formel $A_a B_b C_c$ in Betracht gezogen werden.

1) Vgl. H. Staigmüller, l. c.

2) Diese Werthe sind entnommen: Lothar Mayer, *Moderne Theorien* etc. 1880. p. 106. u. 107. und Riecke, *Physik* 2. p. 368. Allerdings gelten obige Werthe eigentlich nur für das Product αC_p . Da aber C_v , wenn auch nur wenig, kleiner ist als C_p , so ist in Wirklichkeit die Uebereinstimmung eine noch etwas bessere.

Es bezeichne hierbei wieder μ das Moleculargewicht dieses Körpers, C_v seine spezifische Wärme bei constantem Volumen, und N_H die Anzahl der Molecüle in 1 g Wasserstoffgas, während α, β, γ die Atomgewichte der drei Elemente A, B, C und $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ die specifischen Wärmen derselben im festen Zustande darstellen sollen.

Um 1 g unseres Körpers um 1° zu erwärmen brauche ich die Energiemenge C_v . Nun enthält 1 g desselben $2 N_H/\mu$ Molecüle und damit $2 N_H(a + b + c)/\mu$ Atome. Von jener Energiemenge kommt also auf die mittlere lebendige Kraft der schwingenden Bewegung eines jeden Atoms unseres Körpers der Betrag $\frac{1}{2} \cdot (\mu C_v / 2 N_H (a + b + c))$. Hätte ich aber 1 g des Elements A im festen Zustande um 1° erwärmt, so hätte jedes Atom desselben einen Zuwachs an mittlerer kinetischer Energie erhalten, der ausgedrückt wäre durch den Bruch $\frac{1}{2} \cdot (\alpha \mathfrak{A} / 2 N_H)$. Es wäre also

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\mu C_v}{2 N_H (a + b + c)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha \mathfrak{A}}{2 N_H}$$

oder

$$\mu C_v = (a + b + c) \alpha \mathfrak{A} = (a + b + c) \cdot 5,93.$$

Um jedoch das Gesetz über die Molecularwärmen fester Verbindungen in der gewöhnlichen Form abzuleiten, schreibe man vorstehende Gleichung in folgender Form:

$$\frac{a \mu C_v}{a + b + c} = a \alpha \mathfrak{A},$$

analog würde man erhalten

$$\frac{b \mu C_v}{a + b + c} = b \beta \mathfrak{B},$$

und

$$\frac{c \mu C_v}{a + b + c} = c \gamma \mathfrak{C}.$$

Addirt man diese 3 Gleichungen, so erhält man

$$\mu C_v = a \alpha \mathfrak{A} + b \beta \mathfrak{B} + c \gamma \mathfrak{C},$$

d. h. man erhält diejenige Form, in welcher jenes Gesetz gewöhnlich angewendet wird.

(Eingegangen 29. April 1898.)