

**4. Über Temperaturabhängigkeit
der spezifischen Wärme fester Elemente;
von Albert Wigand.**

[Aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers¹⁾, mit erweiternden Zusätzen.]

(Hierzu Taf. I.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde gezeigt, wie sich aus der *Richarzschen Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit* Folgerungen für die allotropen Modifikationen fester Elemente ergeben, die ihre spezifischen Wärmen und Dichten in einen interessanten, experimentell durchweg bestätigten Zusammenhang bringen. Des weiteren werfen die Richarzschen Vorstellungen über die kinetischen Vorgänge in festen Körpern neues Licht auf die Frage der *Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme*.

Durch die *thermische Ausdehnung* der Körper wird der mittlere Atomabstand verändert. Ist nun für ein Element bereits bei gewöhnlicher Temperatur der Atomabstand so groß, daß ihm gegenüber die Schwingungen des Atoms um seine Gleichgewichtslage klein sind, so wird das betreffende Element das Dulong-Petitsche Gesetz befolgen, seine Atomwärme und damit seine *spezifische Wärme* wird keine wesentliche *Abhängigkeit von der Temperatur* aufweisen. Je kleiner aber der Atomabstand ist, um so mehr wird sich die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur bemerkbar machen, und zwar, wenn die Abweichungen vom normalen Werte der Atomwärme nach unten hin geschehen, in der Weise, daß im allgemeinen bei höherer Temperatur infolge des vergrößerten Atomabstands die spezifische Wärme größer wird, bei tiefen Temperaturen dagegen abnimmt. Die Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes ist also bei hohen Temperaturen umfassender als bei tiefen.

1) Marburg 1905; F. Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg, **6.** p. 61. 1904; **7.** p. 100. 1905.

2) A. Wigand, Ann. d. Phys **22.** p. 64. 1907.

Betrachtet man die experimentell gefundenen Werte für die spezifische Wärme fester Elemente als Funktion der Temperatur, so ergibt sich eine Fülle von interessanten Zusammenhängen, die eine kritische Prüfung und vollständige Zusammenstellung des gesamten Materials rechtfertigen.

Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden schon von Dulong und Petit¹⁾ gemacht. Regnault, H. F. Weber und U. Behn²⁾ haben die grundlegenden Arbeiten geliefert, F. Richarz³⁾ die exakte theoretische Erklärung. Inzwischen ist die hier in Betracht kommende Literatur so angewachsen, daß sie sich nur schwer übersehen läßt. Bei Gelegenheit meiner eigenen Versuche⁴⁾ habe ich alles, was mir zugänglich war, durchgesehen, kritisch verglichen und im folgenden zusammengestellt, wobei ich jedoch immerhin selektiv verfahren mußte, um die Resultate in einer übersichtlichen graphischen Darstellung zusammenfassen zu können. Es sind also hier und da einzelne Daten weggelassen, wenn sie sich mit den Resultaten anderer Beobachter nicht vertrugen und an sich geringeren Wert zu haben schienen. Auch da, wo sich kompliziertere Anomalien zeigten, deren Bestätigung noch nicht von anderer Seite erbracht worden ist, wurde durch Auslassung vereinfacht. So ist z. B. von den Fällen einer negativen Änderung der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur nur das Germanium aufgenommen worden. Im ganzen genommen sind diese Auslassungen jedoch nur wenige im Vergleich mit der großen Menge der in der Tafel zusammengestellten Daten. Von den Modifikationen der Elemente, die Allotropie aufweisen, ist (mit Ausnahme von Diamant und Graphit beim Kohlenstoff) nur die bekannteste eingezeichnet. Abgesehen von der H. F. Weberschen Arbeit gibt es erst sehr wenig zuverlässiges Material über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme solcher Elemente. Für Schwefel und Phosphor habe ich neue Bestimmungen gemacht, deren Resultate in der früheren Abhandlung⁴⁾ mitgeteilt und zum Teil auch in das Kurvensystem eingetragen sind.

1) Dulong u. Petit, Ann. chim phys. (2) 7. p. 142. 1817.

2) Zitate auf p. 102.

3) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 713. III. 1893.

4) A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 64. 1907.

In der Kurventafel sind die Resultate der folgenden Beobachter derart graphisch dargestellt, daß in der Weise von U. Behn die Temperatur als Ordinate und die spezifische Wärme als Abszisse abgetragen ist.

Element	Beobachter
Wismut . . .	Giebe, Person, Stücker
Blei	Bède, Behn, Dewar, Gaede, Le Verrier, Schmitz, Spring, Stücker
Thallium . . .	Schmitz
Platin	Behn, Byström, Gaede, Tilden, Violle, Wigand
Iridium . . .	Behn, Violle
Wolfram . . .	Defacqz u. Guichard
Tellur	Dewar, Fabre, Kopp
Antimon . . .	Bède, Behn, Naccari
Zinn	Bède, Behn, Schmitz, Spring
Cadmium . . .	Behn, Gaede, Naccari
Silber	Behn, Byström, Naccari, Schmitz, Tilden
Palladium . .	Behn, Violle
Molybdän . .	Defacqz u. Guichard
Germanium . .	Nilson u. Pettersson
Zink	Bède, Behn, Naccari, Schmitz
Kupfer	Bède, Behn, Gaede, Naccari, Schmitz, Trowbridge
Cobalt	Schmitz, Tilden
Nickel	Behn, Pionchon, Schmitz, Tilden
Eisen	Bède, Behn, Byström, Gaede, Harker, Schmitz, Stücker, Trowbridge
Mangan . . .	Lämmel
Chrom	Adler
Titan	Nilson u. Pettersson
Kalium	Bernini, Regnault, Schüz
Schwefel, rhomb.	Dewar, Forch u. Nordmeyer, Regnault, Wigand
Phosphor, gelb .	Desains, Kopp, Person, Regnault
Silicium, krist. .	Forch u. Nordmeyer, H. F. Weber
Aluminium . .	Bontschew
Magnesium . .	Behn, Stücker
Natrium . . .	Bernini, Regnault, Schüz
Kohlenstoff, Graphit . . .	Behn, Dewar, H. F. Weber
Diamant . . .	Dewar, H. F. Weber
Bor, krist. . .	H. F. Weber
Lithium . . .	Lämmel

- F. W. Adler, Inaug.-Diss., Zürich 1902. Beibl. 27. p. 330. 1903.
 E. Bède, Fortschr. d. Physik 11. p. 379, 1855.
 U. Behn, Wied. Ann. 66. p. 237. 1898; Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.
 A. Bernini, Beibl. 30. p. 151. 1906; Physik. Zeitschr. 7. p. 168.
 1906.
 W. Bontschew, Inaug.-Diss. Zürich 1900; Beibl. 25. p. 178. 1901.
 O. Byström, Fortschr. d. Physik. 16. p. 369. 1860.
 E. Defacqz u. M. Guichard, Ann. chim. phys. (7.) 24. p. 139.
 1901.
 E. Desains, Pogg. Ann. 70. p. 315. 1847.
 J. Dewar, Proc. of the Roy. Soc. 76. p. 328. 1905.
 C. Fabre, Compt. rend. 105. p. 1249. 1887.
 C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. 20. p. 423. 1906.
 W. Gaede, Preisschr. und Inaug.-Diss., Freiburg 1902; Physik.
 Zeitschr. 4. p. 105. 1902.
 E. Giebe, Verb. d. deutsch. physik. Ges. 5. p. 60. 1903.
 J. A. Harker, Phil. Mag. (6) 10. p. 430. 1905.
 H. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III. p. 1, 289. 1864/65.
 R. Lämmel, Ann. d. Phys. 16. p. 551. 1905.
 Le Verrier, Fortschr. d. Physik 48. II. p. 347. 1892.
 A. Naccari, vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, physik.-
 chem. Tab., 3. Aufl. 1905. p. 383—386.
 L. F. Nilson u. O. Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. 1.
 p. 27. 1887.
 C. C. Person, Pogg. Ann. 74. p. 509. 1849.
 Pionchon, Compt. rend. 103. p. 1122. 1886.
 V. Regnault, Pogg. Ann. 51. p. 225, 231. 1840; 62. p. 72. 1844;
 77. p. 99. 1849; 98. p. 396. 1856.
 H. E. Schmitz, Proc. of the Roy. Soc. 73. p. 177. 1903.
 L. Schütz, Wied. Ann. 46. p. 177. 1892.
 W. Spring, vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, physik.-
 chem. Tab., 3. Aufl. p. 383—386. 1905.
 N. Stücker, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. 114. Abt. IIa,
 p. 657. 1905; Beibl. 30. p. 151. 1906.
 W. A. Tilden, Proc. of the Roy. Soc. 71. p. 220. 1903.
 C. C. Trowbridge, Science. N. S. 8. p. 6. 1898.
 Violle, Compt. rend. 87. p. 981. 1878; 89. p. 702. 1879.
 H. F. Weber, Pogg. Ann. 154. p. 367. 553, 1875.
 A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 64. 1907.

Betrachtet man die Kurventafel etwas näher, so fällt zu-
 nächst sofort in die Augen, daß sich bei höheren Tempera-
 turen in genügender Entfernung unter dem Schmelzpunkte die
 Elemente im allgemeinen mit fallendem Atomgewichte von

links nach rechts ordnen. Dies erklärt sich einfach dadurch, daß, dem Gesetze von Dulong und Petit zufolge, mit der größeren spezifischen Wärme das kleinere Atomgewicht verbunden ist. Bei diesen Temperaturen hat also das Dulong-Petitsche Gesetz seine umfassendste Gültigkeit.

Den Richarzschen Anschauungen über die Ursachen der Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz entsprechen die folgenden Beziehungen, deren einige zuerst U. Behn¹⁾ in Anknüpfung an seine eigenen schönen Versuche bemerkt hat: Je weiter im allgemeinen nach rechts die Kurven der einzelnen Elemente liegen, desto mehr sind sie gegen die Temperaturachse geneigt, je kleiner also das *Atomgewicht*, desto stärker die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Gerade die Elemente, die wegen ihres kleinen Atomgewichtes vom Dulong-Petitschen Gesetze stark abweichen, zeigen die größte Kurvenneigung (Li, B, C). Bei tiefen Temperaturen ist der Einfluß des Atomgewichtes viel stärker als bei hohen. Da nämlich in der Kälte die Moleküle näher beieinander sind und sich eher beeinflussen können als in der Wärme, so wird offenbar das kleinere Atomgewicht die größere Neigung des unteren Teiles der Kurve bewirken.

In derselben Weise zeigt sich der Einfluß des *Atomvolumens*. Die Elemente, die in der graphischen Darstellung des periodischen Systems der Elemente (nach Lothar Meyer) den Minimis der Kurve für die Atomvolumina entsprechen, haben größere Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme als die Elemente, die ihnen in bezug auf das Atomgewicht benachbart sind, aber größeres Atomvolumen haben. Auch für diese Elemente mit den minimalen Atomvolumina zeigt die Neigung der Kurven, daß die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur größer ist als für die benachbarten: Fe (Atom-Volumen 7,11), Ni (A.-V. 6,60), Co (A.-V. 6,86) verglichen mit Zn (A.-V. 9,21); Pd (A.-V. 9,35) verglichen mit Cd (A.-V. 13,01), Ag (A.-V. 12,76), Sn (A.-V. 16,30); Ir (A.-V. 8,61), Pt (A.-V. 9,06) verglichen mit Pb (A.-V. 18,11) usw. Während sich bei gewöhnlicher Temperatur diese Verhältnisse nur bis zum Atomgewicht 39 für Kalium aufwärts verfolgen lassen, ist

1) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.

es bei tiefen Temperaturen möglich, die ganze Reihe der festen Elemente bis zum Bi aufwärts zu übersehen und im erwähnten Sinne zu betrachten. Daß die Metalle Li, Na, Mg, Al trotz ihrer großen Atomvolumina (10,4 bis 23,7) so starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme haben, ist in der Kleinheit ihrer Atomgewichte (7,0 bis 27,1) begründet. Man kann in ihren Kurven den Einfluß des Atomgewichtes eliminieren, indem man eine für jedes dieser Elemente passende Maßstabsänderung der Abszisse vornimmt und so die Kurven auf ein gemeinsames höheres Atomgewicht (etwa Pt) rechnerisch oder graphisch bis zur ungefähren Deckung scheidet. Es zeigt sich alsdann, daß die reduzierten Kurven nicht viel mehr gegen die Temperaturachse geneigt sind als die Kurven der anderen Metalle, die das Gesetz von Dulong und Petit gut befolgen und keine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme aufweisen.

Für *allotrope Modifikationen* eines Elementes ergibt sich noch die Konsequenz, daß diejenige Form, die den geringeren Grad von Bewegungsfreiheit der Atome, also das größere spezifische Gewicht hat, auch die größere Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur aufweisen wird, was sich offenbar wieder bei tiefen Temperaturen besser zeigen wird als bei höheren. Für Kohlenstoff liegen die erforderlichen Daten in der Arbeit von H. F. Weber vor. In der graphischen Darstellung ist die Kurve für den spezifisch schwereren Diamant, besonders bei tiefen Temperaturen, mehr gegen die Temperaturachse geneigt als die Kurve für Graphit; die Kurven liegen oben näher aneinander als unten.¹⁾

Es ist übrigens nach Richarz wohl nicht von der Hand zu weisen, daß die Abnahme der spezifischen Wärme und auch des Volumens mit sinkender Temperatur auf der *Zusammenballung* von Atomen zu Komplexen mit beschränkter Bewegungsfreiheit beruhen könnte.

Nach den heutigen Vorstellungen über die Natur der festen Körper ist es verständlich, daß die Temperaturabhängig-

1) Bei C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. 20. p. 423. 1906, ist in der graphischen Darstellung die Benennung der Kurven für Diamant und Graphit anscheinend verwechselt worden.

keit der spezifischen Wärme im allgemeinen mit steigender Temperatur kleiner wird; die Kurve wird, wenn sie nicht innerhalb des untersuchten Bereiches eine Gerade ist, nach oben zu allmählich steiler, ist also *konkav nach links*. Zink, Kupfer, Silicium sind Beispiele für einen solchen einfachen Kurvenverlauf. Es kommen jedoch auch andere Gestalten vor. Die Kurven für gelben Phosphor, Blei, Zinn, Eisen u. a. sind in einem bestimmten Temperaturintervalle *konkav nach rechts*. Dies erklärt sich daraus, daß in dem betreffenden Temperaturbereiche der Schmelzpunkt oder ein anderer Umwandlungspunkt des Elementes liegt. Bei der Messung tritt dann die spezifische Wärme verbunden mit einer gewissen latenten Wärme auf, was sich bei scharfem Umwandlungspunkte und exakter Messung und Berechnung in einen Sprung der Kurve in horizontaler Richtung äußern würde. Ist der Umwandlungspunkt unscharf, so daß die molekulare Veränderung des Körpers und damit auch die Aufnahme der latenten Wärme schon bei tieferer Temperatur beginnt, so wird sich das in einer gleichmäßigen starken Zunahme der spezifischen Wärme mit wachsender Temperatur bemerkbar machen, wobei die Kurve konkav nach rechts verläuft. Besonders klar wird dies beim gelben Phosphor. Der eigentliche Schmelzpunkt liegt zwar bei $44,5^{\circ}$, doch beginnt der Körper schon etwa bei 10° allmählich weich zu werden. Die zu dieser Erweichung notwendige Wärmemenge nimmt mit der Temperatur bis zu ihrem Maximalwerte beim eigentlichen Schmelzpunkte zu und verursacht die anormale Zunahme der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei steigender Temperatur.¹⁾

Die Abnahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur, wie sie außer beim Germanium (vgl. Kurventafel) auch noch bei anderen Körpern (z. B. Quecksilber und Wasser) vorkommt, scheint auf kompliziertere molekulare Vorgänge hinzudeuten und harret noch der Aufklärung.

1) Ob diese Erscheinung beim *Phosphor* ihren Grund in minimalen fremden Beimischungen findet und ob absolut reiner Phosphor sich nicht anders verhält, ist noch fraglich. Für die Erklärung des Kurvenverlaufs, wie er auch bei anderen Körpern vorkommt, ist die Entscheidung dieser Frage jedoch nicht von Belang.

Es ist noch zu bemerken, daß kleinere Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf daher rühren, daß aus der experimentell gefundenen „mittleren spezifischen Wärme“ eines Temperaturgebietes nicht immer exakt die „wahre spezifische Wärme“ für die einzelnen Temperaturen berechnet werden konnte. Für den vorliegenden Zweck genügt die für die Kurventafel ausgeführte angenäherte Berechnung.

Hr. Prof. F. Richarz hat mich in dankenswerter Weise zu diesen Ausführungen veranlaßt.

Marburg i. H., Physik. Inst., Oktober 1906.

(Eingegangen 2. November 1906.)

