

11. Zum Gesetze von Dulong und Petit
(Erwiderung auf die Bemerkungen von R. Laemmel):
 von *Albert Wigand.*

Hr. R. Laemmel spricht in zwei Abhandlungen der *Annalen*¹⁾ auf grund kritischer Überlegungen die Meinung aus, daß die übliche Formulierung und Begründung des *Gesetzes von Dulong und Petit* unzulässig sei. Man könne die Atomwärmenzahl willkürlich zwischen 3,5 und 9,5 annehmen; für jedes Element fände sich alsdann eine Temperatur, bei der die gewählte Zahl herauskäme. Hierauf und auf einige andere Punkte der zitierten Abhandlungen möchte ich Folgendes erwidern:

Zur Entdeckung des Gesetzes hat die Tatsache geführt, daß sich etwa bei der *Zahl 6* eine wesentliche *Häufungsstelle* für die Atomwärmen der festen Elemente befindet. Dies läßt sich leicht zeigen. Trägt man nämlich die Atomwärmen als Funktion der Temperatur in ein Koordinatensystem ein²⁾, so ergibt sich aus dem *Kurvensystem* deutlich, daß nicht nur alle Elemente die Atomwärme 6 erreichen, sondern daß auch auf dem Gebiete in der Nähe des Wertes 6 die stärkste Häufung der Kurven eintritt und viele Kurven gerade hier am steilsten verlaufen, d. h. für ein relativ großes Temperaturintervall diesem Atomwärmengebiete angehören.

Ein weiterer schlagender Beleg ist die folgende Tab. II. Sie gibt eine Statistik über die Verteilung der festen Elemente auf die Atomwärmewerte. Von den 23 festen Elementen der

1) R. Laemmel, *Ann. d. Phys.* 16. p. 551. 1905; 23. p. 61. 1907.

2) A. Wigand, *Marburger Sitzungsber.* 1906. p. 185; vgl. auch *Physik. Zeitschr.* 8. p. 344. 1907.

Tabelle I.

Element	Spezifische Wärme				Atomwärme			
	- 100 bis 0°	0 bis + 100°	100 bis 200°	200 bis 300°	- 100 bis 0°	0 bis + 100°	100 bis 200°	200 bis 300°
Al	0,199	0,216	0,228	0,238	5,4	5,9	6,2	6,5
Sb	0,048	0,049	0,051	0,053	5,8	5,9	6,1	6,4
Pb	0,0299	0,0309	0,0318	0,0331	6,2	6,4	6,6	6,8
B _{krist.}	0,184	0,235	0,322	0,375	2,0	2,8	3,5	4,1
Cd	0,053	0,055	0,058	0,060	6,0	6,2	6,5	6,7
Cr	0,097	0,108	0,115	0,121	5,1	5,6	6,0	6,3
Fe	0,096	0,111	0,126	0,139	5,4	6,2	7,1	7,8
Ir	0,029	0,032	0,034	0,035	5,6	6,2	6,6	6,8
Co	0,088	0,103	0,107	0,117	5,2	6,1	6,3	6,9
C _{Diamant}	0,063	0,146	0,230	0,205	0,8	1,8	2,8	3,7
Cu	0,085	0,093	0,095	0,097	5,4	5,9	6,0	6,2
Mg	0,225	0,248	0,268	0,293	5,5	6,1	6,5	7,2
Mn	0,102	0,111	0,118	0,126	5,6	6,1	6,5	6,9
Mo	0,065	0,072	0,074	0,074	6,2	6,9	7,1	7,1
Ni	0,091	0,108	0,120	0,133	5,3	6,3	7,0	7,8
Pd	0,054	0,059	0,061	0,063	5,7	6,3	6,5	6,7
Pt	0,0300	0,0322	0,0338	0,0354	5,8	6,3	6,6	6,9
Ag	0,053	0,056	0,058	0,058	5,7	6,0	6,3	6,5
Si _{krist.}	0,131	0,180	0,198	0,204	3,7	5,1	5,6	5,8
Tl	0,0306	0,0324	0,0343	0,0360	6,2	6,6	7,0	7,3
Ti	0,090	0,112	0,148	0,168	4,3	5,4	7,1	8,1
Bi	0,0298	0,0307	0,0316	0,0326	6,2	6,4	6,6	6,8
Zn	0,085	0,093	0,097	0,102	5,6	6,1	6,3	6,7

Tab. I ist die spezifische Wärme zwischen -100° und $+300^{\circ}$ C. gut bekannt. Nicht mit aufgeführt sind solche, die bei diesen Temperaturen bereits schmelzen. Die Auswahl der 23 ist aber so regellos, daß ein systematischer Fehler ausgeschlossen ist. Die Daten sind zum größten Teil aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer (3. Aufl. 1905) entnommen und nur in einigen Fällen wenig extrapoliert. Für Ti und Mo wurden die Resultate von Nordmeyer und Bernouilli¹⁾, für Mg von Stücker²⁾ und für Mn von Laemmel³⁾ mitbenutzt. Die oberen Werte für Bi sind nach den Resultaten von L. Lorenz⁴⁾ bis 250° extrapoliert.

Tabelle II.

Im Temperatur- intervall	Von 23 festen Elementen haben die Atomwärme:			
	< 5 (0,8 bis 5,0)	5,1 bis 6,0	6,1 bis 7,0	> 7 (7,1 bis 8,1)
-100 bis 0°	4	15	4	0
0 „ $+100$	2	7	14	0
$+100$ „ 200	2	3	15	3
200 „ 300	2	1	14	6

Die Häufung um den Wert 6 ist unverkennbar und trifft nicht, wie Hr. Laemmel meint, nur zufällig bei „gewöhnlicher“ Temperatur zu. Die starken Unterschreitungen fallen auf B, C, Si, Ti und werden nach Richarz⁵⁾ durch das Zusammentreffen von kleinem Atomgewicht und kleinem Atomvolumen verständlich. Größere Überschreitungen kommen bei Fe, Mg, Mo, Ni, Tl, Ti in höherer Temperatur vor, was sich für einige dieser Substanzen wohl dadurch erklären läßt, daß nicht weit über der Beobachtungstemperatur der

1) P. Nordmeyer u. A. L. Bernouilli, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **9**. p. 175. 1907.

2) N. Stücker, Wiener Ber. **114**. Abt. IIa. p. 657. 1905.

3) R. Laemmel, Ann. d. Phys. **16**. p. 551. 1905.

4) Vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl. 1905. p. 386.

5) F. Richarz, Wied. Ann. **48**. p. 714. 1893.

Schmelzpunkt oder ein Umwandlungspunkt liegt, dessen Nähe, schon ehe er erreicht wird, durch latente Wärme auf die spezifische Wärme vergrößernd wirkt.¹⁾ Aus diesem Grunde erscheint auch Hrn. Laemmels Satz von der Konstanz der „Schmelzpunkatomwärmen“ als recht problematisch, da die spezifische Wärme dicht *unter* dem Schmelzpunkte nur in wenigen Fällen ganz frei von Schmelzwärme gemessen werden kann, besonders bei den Metallen, die ja meistens schon vor dem Schmelzen erweichen. Die experimentelle Bestätigung dieses Satzes läßt daher auch viel zu wünschen übrig. Eher noch könnte man die Temperaturen dicht *über* dem Schmelzpunkte für „vergleichbar“ halten; es ergibt sich aber auch für diese aus den vorliegenden Daten keine ganz konstante Atomwärmenzahl. Auch das ist wiederum nicht zu verwundern, da die Molekularbewegung des flüssigen Zustandes komplizierter ist.

Nimmt man anstatt der direkt meßbaren spezifischen Wärme bei konstantem Drucke c_p die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v , wie sie aus thermodynamischen Beziehungen berechnet werden kann, so wird die Häufung um einen konstanten Mittelwert der Atomwärme noch dichter. Dies ist kürzlich von G. N. Lewis²⁾ festgestellt worden: bei 20° ist von 19 festen Elementen die mittlere Abweichung vom Mittelwerte der Atomwärme für c_v nur etwa halb so groß als für c_p .

Zu Hrn. Laemmels theoretischen Überlegungen möchte ich nur bemerken, daß mir *seine* Darstellung und Kritik der Richarzschen Theorie den Kern der Sache nicht zu treffen scheint. Bei unbefangener Prüfung der Tatsachen lösen sich doch die meisten Schwierigkeiten. Im übrigen muß auf die Originalarbeiten³⁾ verwiesen werden.

1) Näheres hierüber A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 105. 1907.

2) G. N. Lewis, Zeitschr. f. anorg. Chem. 55. p. 200. 1907; Journ. Amer. Chem. Soc. 29. p. 1165. 1907.

3) F. Richarz, Sitzungsber. d. Physik. Ges. Berlin, 24. Febr. 1893; Wied. Ann. 48. p. 708. 1893; 67. p. 704. 1899; Naturw. Rundschau 9. p. 221 u. 237. 1894; 15. p. 221. 1900; Limpricht-Festschrift, Greifswald 1900; Marburger Sitzungsber. 1904. p. 61; 1905. p. 100; 1906. p. 187.

Schließlich sei auf einige Irrtümer in Hrn. Laemmels zweiter Abhandlung aufmerksam gemacht:

1. Es heißt dort¹⁾: „Leider übersahen beide Autoren (Richarz und Einstein) die experimentelle Tatsache, daß der Wert 6 oder 6,4 überhaupt immer überschritten wird.“ Soviel bis jetzt experimentell festgestellt ist, überschreiten Be, B, C, Si, S nicht die Atomwärme 6,4.

2. Aus experimentell ermittelten Daten (thermische Ausdehnung, Kompressibilität, adiabatische Temperaturänderung bei plötzlicher Ausdehnung), soweit sie damals bekannt waren, hat F. Richarz²⁾ berechnet, daß bei festen Metallen das Verhältnis c_p/c_v den Wert 1,04 erreichen kann. Nach neuen Messungen von T. W. Richards hat G. N. Lewis (l. c.) berechnet, daß c_p sogar bis zu 15 Proz. größer sein kann als c_v . Die Differenz von c_p und c_v ist also so sehr klein nicht, wie Hr. Laemmel auf p. 70 meint.

3. In der Tab. 2 auf p. 67 wird die Prüfung des Satzes von der Konstanz des Produktes aus Atomvolumen, absoluter Schmelztemperatur und Ausdehnungskoeffizient vorgenommen. Die angeführten „Atomvolumina δ “ sind zwar denen nach üblicher Definition $\left(\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Dichte}}\right)$ proportional, nur die Werte für As und Mg nicht. Während bei der Formulierung des Satzes im Texte der Volumenausdehnungskoeffizient α gesetzt wird, sind in der Tabelle bei allen Elementen, außer Hg und As, die linearen Ausdehnungskoeffizienten aufgeführt, bei Hg jedoch der kubische und bei As gar das Zehnfache des linearen. Bei exakterer Benutzung des vorliegenden Zahlenmaterials wird die „überraschend gute“ Übereinstimmung der berechneten Konstanten nicht besser.³⁾

Vgl. auch A. Wigand, Diss. Marburg 1905; Marburger Sitzungsber. 1906. p. 185; Ann. d. Phys. 22. p. 64 u. 99. 1907; Physik. Zeitschr. 8. p. 344. 1907.

1) l. c. p. 70.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 712—713. 1893; vgl. auch Marburger Sitzungsber. 1906. p. 187.

3) Für Sb ist $\alpha \cdot \delta \cdot T = 77 \cdot 10^7$, für Pb $131 \cdot 10^7$ bei 0°.

4. Es ist leider beim Nachrechnen nicht mehr zu verfolgen, wie Hr. Laemmel in der Tab. 1 auf p. 62 einige Zahlenwerte der spezifischen Wärme extrapoliert hat. Vor allem bleibt mir unklar, wie man aus einem einzelnen, für weißes Zinn bei 0—21° beobachteten Werte sowohl auf höhere wie auf tiefere Temperaturen extrapolieren kann.

Dresden, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
im Oktober 1907.

(Eingegangen 2. November 1907.)
