

**6. Messung spezifischer Wärmen
und Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung;
von Rudolf Ewald.**

Einleitung.

Die Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems und der von Planck und Einstein aufgestellten Theorie von den Energiequanten sind der Grund zu einer Anzahl von Messungen der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen gewesen, die in letzter Zeit angestellt worden sind. Nernst¹⁾ hat zu diesem Zwecke zusammen mit Eucken²⁾ eine Methode ausfindig gemacht, nach welcher er in der Lage ist, die wahre spezifische Wärme fester Substanzen bei tiefen Temperaturen bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffes zu messen.

Als Ergänzung zu diesen Messungen hat Nernst zusammen mit Lindemann und Koref³⁾ ein Kalorimeter konstruiert, mit welchem man bequem die mittlere spezifische Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen messen kann. Koref⁴⁾, der eine große Anzahl von Versuchen mit diesem Apparat angestellt hat, hat eine genaue Beschreibung desselben und seiner Handhabung gegeben, und mag deshalb hier nur folgendes erwähnt sein.

Der Apparat beruht im Prinzip auf dem Mischungskalorimeter; die Flüssigkeit ist jedoch durch einen Kupferblock ersetzt, dessen Temperatur wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupfers an allen Stellen praktisch die gleiche ist. Er ist mit Woodschem Metall in ein Dewarsches Gefäß eingekittet. Das Ganze wird in ein Bad von konstanter Temperatur gebracht. Die zu untersuchende Substanz befindet

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

2) A. Eucken, Phys. Zeitschr. **10**. p. 586. 1910.

3) W. Nernst, F. A. Lindemann u. F. Koref, Sitzungsber. der Preuß. Akad. d. Wiss. p. 247. 1910.

4) F. Koref, Ann. d. Phys. **34**. p. 49. 1911.

sich in kleinen Silbereimern, die genau in eine Bohrung des Kupferblockes hineinpassen. Nachdem sie auf eine bestimmte Temperatur gebracht ist, läßt man sie in das Kalorimeter hineinfallen. Die Temperaturänderung des Kupferblockes wird durch zehn hintereinander geschaltete Thermolemente Kupfer-Konstantan gemessen.

Mit diesem Kalorimeter wurden eine Anzahl Elemente und Verbindungen untersucht. Die spezifische Wärme wurde zwischen drei verschiedenen Temperaturintervallen bestimmt:

$$+ 55^{\circ} \text{ und } 0^{\circ}$$

— in diesem Falle befand sich das Kalorimeter in Eis, während die zu untersuchende Substanz im elektrischen Ofen erwärmt wurde —

$$0^{\circ} \text{ und } - 78^{\circ}$$

und

$$- 190^{\circ} \text{ und } - 78^{\circ}.$$

In diesen beiden Fällen befand sich der Apparat in einem Bade von fester Kohlensäure, und die Substanz wurde mit Hilfe von Eis resp. flüssiger Luft auf die gewünschte Anfangstemperatur gebracht.

Zur Kontrolle für die Genauigkeit der Messungen wurden einige Substanzen, deren spezifische Wärme von Koref gemessen worden war, noch einmal untersucht. Die Übereinstimmung ließ nichts zu wünschen übrig.

Substanz	Temperaturintervall	c_p (Ewald)	c_p (Koref)
Cu	0° bis $- 75,2$	0,0881	0,0878
Cu	$- 191,1$ „ $- 82,0$	0,0722	0,0720
Al	$- 189,7$ „ $- 82,1$	0,1470	0,1466
KBr	$- 191,0$ „ $- 80,9$	0,0909	0,0911

Die Messungen.

Es folgt eine Zusammenstellung der untersuchten Stoffe. Es bedeuten t_a die Anfangstemperatur der Substanz vor dem Hineinbringen in das Kalorimeter, t_e die Endtemperatur des Kalorimeters am Schlusse des Versuches, g das Gewicht der Substanz, $W.-K.$ ihre Wärmekapazität abzüglich der des Silber-

gefäßes, c die spezifische Wärme, $A.-W.$ und $M.-W.$ die Atom- bzw. Molekularwärme der Substanz.

1. Diamant.

Herr Hofjuwelier Marcus war so liebenswürdig, eine große Anzahl klarer Steine zur Verfügung zu stellen.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
— 189,2 bis — 79,1	12,99	0,2297	0,01766	
— 189,4 „ — 79,1	12,99	0,2293	0,01764	0,2119
— 189,2 „ — 78,9	12,99	0,2288	0,01761	

2. Gelber Phosphor.

Der Phosphor wurde zur Reinigung unter Wasser, welches mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure versetzt war, geschmolzen, in ein Glasrohr aufgesogen und unter Wasser bis zum Erstarren abgekühlt. Dadurch wurde bei passender Weite des Glasrohres eine Stange erhalten, welche genau in das Silbergefäß hineinpaßte. In dieses wurde zunächst etwas Wasser gegossen und beides gewogen. Dann wurde der Phosphor schnell mit Fließpapier getrocknet und in das Silbergefäß gebracht. Die Menge des Wassers in diesem war so angepaßt, daß der Phosphor davon gerade bedeckt war. Das Ganze wurde nun wieder gewogen. Von der durch die Messung bestimmten Wärmekapazität wurde diejenige des Wassers und des Silbergefäßes subtrahiert, wodurch man die Wärmekapazität des Phosphors erhielt.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
16,7 bis 0,8	8,70	1,546	0,1776	
16,8 „ 0,7	8,70	1,538	0,1768	5,50
— 78,0 „ — 1,6	8,70	1,441	0,1657	
— 78,0 „ — 2,0	8,70	1,429	0,1643	5,12
— 191,4 „ — 79,9	8,70	1,085	0,1247	
— 191,4 „ — 80,5	8,70	1,079	0,1241	3,86

Um nicht die Schmelzwärme des Wassers mit in Rechnung ziehen zu müssen, wurde im zweiten Temperaturintervall der Phosphor in einem Bade von fester Kohlensäure abgekühlt,

während sich das Kalorimeter in Eis befand. Die Übereinstimmung ist hier nicht so gut wie im allgemeinen. Dies kann darin seinen Grund haben, daß die Kohlensäure unterkühlt war, was hier schwer zu kontrollieren war, während es beim Kalorimeter sogleich durch einen unregelmäßigen Gang erkennbar ist.

3. Roter Phosphor.

Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
18,0 bis 0,6	7,32	1,392	0,1903	5,88
16,0 „ 0,4	7,32	1,383	0,1891	
— 78,1 „ — 2,4	7,32	1,340	0,1832	5,66
— 78,2 „ — 2,4	7,32	1,330	0,1818	
— 190,5 „ — 80,0	7,32	0,783	0,1070	3,31
— 191,4 „ — 79,8	7,32	0,779	0,1064	

4. Arsen.

Metallisch grau.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
55,0 bis 1,1	14,49	1,222	0,0773	5,79
55,0 „ 1,1	14,49	1,118	0,0772	
0 „ — 77,1	14,49	1,068	0,0737	5,52
0 „ — 76,9	14,49	1,064	0,0735	
— 191,4 „ — 80,0	14,49	0,900	0,0621	4,64
— 191,0 „ — 80,6	14,49	0,896	0,0617	

5. Antimon.

Chemisch rein (Kahlbaum). In passende Form gegossen.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
55,0 bis 0,3	13,68	0,653	0,0477	5,73
54,9 „ 0,3	13,68	0,651	0,0476	
0 „ — 77,8	13,68	0,634	0,0463	5,55
0 „ — 77,5	13,68	0,632	0,0462	
— 191,4 „ — 79,1	13,68	0,581	0,0424	5,09
— 192,1 „ — 79,2	13,68	0,579	0,0423	

6. Wismut.

Chemisch rein (Kahlbaum). In passende Form gegossen.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
55,0 bis 0,3	18,74	0,555	0,0296	6,13
55,1 „ 0,6	18,74	0,553	0,0295	
0 „ - 77,8	18,74	0,525	0,0280	
0 „ - 77,4	18,74	0,523	0,0279	5,81
- 189,7 „ - 79,6	18,74	0,472	0,0252	5,22
- 191,2 „ - 79,2	18,74	0,468	0,0250	

7. Zinn.

Chemisch rein (Kahlbaum). In passende Form gegossen.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
55,0 bis 0,9	17,73	0,962	0,0542	6,44
55,0 „ 1,2	17,73	0,958	0,0540	
0 „ - 76,9	17,73	0,925	0,0522	
0 „ - 76,9	17,73	0,923	0,0520	6,20
- 191,4 „ - 79,8	17,73	0,830	0,0468	5,56
- 192,0 „ - 79,8	17,73	0,827	0,0466	

8. Cadmium.

In passende Form gegossen.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
55,0 bis 0,9	29,27	1,587	0,0542	6,09
54,9 „ 0,7	29,27	1,585	0,0541	
0 „ - 77,0	29,27	1,553	0,0531	
0 „ - 77,4	29,27	1,549	0,0529	5,96
- 189,4 „ - 80,2	29,27	1,475	0,0504	5,66
- 189,4 „ - 81,3	29,27	1,469	0,0502	

9. Thallium.

In passende Form gegossen.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$A.-W.$
55,1 bis 0,3	37,27	1,159	0,0311	6,35
55,0 „ 0,9	37,27	1,157	0,0310	
0 „ - 76,6	37,27	1,124	0,0302	
0 „ - 77,4	37,27	1,120	0,0301	6,15
- 189,0 „ - 80,2	37,27	1,080	0,0290	5,89
- 189,0 „ - 80,2	37,27	1,076	0,0289	

10. Magnesium.
Passend abgedrehter Stab.

t_a bis t_e	g	W.-K.	c	A.-W.
55,0 bis 1,0	5,38	1,304	0,2423	5,89
55,0 „ 1,0	5,38	1,300	0,2419	
0 „ - 77,6	5,38	1,244	0,2311	5,62
0 „ - 77,1	5,38	1,244	0,2311	
- 191,6 „ - 79,4	5,38	1,007	0,1871	4,54
- 191,6 „ - 79,7	5,38	1,002	0,1861	

11. Schmiede-Eisen.
Passend abgedrehter Stab.

t_a bis t_e	g	W.-K.	c	A.-W.
55,0 bis 1,0	21,64	2,305	0,1064	5,94
55,2 „ 1,6	21,64	2,296	0,1060	
0 „ - 75,0	21,64	2,170	0,1003	5,60
0 „ - 76,0	21,64	2,162	0,0999	
- 187,9 „ - 81,8	21,64	1,512	0,0698	3,90
- 187,5 „ - 81,8	21,64	1,506	0,0696	

12. Borsäure.

Zur vollständigen Wasserentfernung im Platintiegel sorgfältig geschmolzen
und in passende Form gegossen.

t_a bis t_e	g	W.-K.	c	M.-W.
78,0 bis 2,5	9,16	1,995	0,2178	15,21
78,1 „ 2,3	9,16	1,987	0,2168	
0 „ - 76,3	9,16	1,618	0,1768	12,36
0 „ - 77,7	9,16	1,615	0,1764	
- 189,2 „ - 80,2	9,16	1,051	0,1148	8,03
- 189,7 „ - 80,0	9,16	1,049	0,1146	

13. Calciumoxyd.

t_a bis t_e	g	W.-K.	c	M.-W.
100,0 bis 1,4	4,29	0,817	0,1903	10,66
1000 „ 1,7	4,29	0,815	0,1899	

14. Calciumhydroxyd.

Das Hydroxyd war von der Form $\text{CaO} + 1,004 \text{ H}_2\text{O}$. Die spezifische Wärme wurde für die Molekülform $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umgerechnet.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
100,1 bis 3,1	5,43	1,568	0,2888	21,38
99,9 „ 2,9	5,43	1,566	0,2884	

15. Mercurojodid.

Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,2 bis 0,5	10,08	0,362	0,0359	11,72
55,3 „ 0,6	10,08	0,360	0,0357	
0 „ - 77,7	10,08	0,350	0,0347	11,33
0 „ - 77,7	10,08	0,348	0,0345	
- 189,7 „ - 79,5	10,08	0,339	0,0336	10,96
- 190,1 „ - 79,6	10,08	0,337	0,0334	

16. Mercurijodid.

Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
52,8 bis 1,4	9,96	0,411	0,0413	18,71
53,0 „ 1,1	9,96	0,409	0,0411	
0 „ - 77,5	9,96	0,403	0,0404	18,36
0 „ - 77,5	9,96	0,403	0,0404	
- 190,1 „ - 79,3	9,96	0,357	0,0358	16,22
- 189,7 „ - 79,2	9,96	0,355	0,0356	

17. Kupferjodid.

Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 1,0	9,61	0,610	0,0635	12,07
55,2 „ 0,6	9,61	0,608	0,0633	
0 „ - 77,0	9,61	0,606	0,0631	12,02
0 „ - 76,9	9,61	0,606	0,0631	
- 190,5 „ - 80,5	9,61	0,541	0,0563	10,71
- 190,1 „ - 80,0	9,61	0,538	0,0561	

18. Mercurichlorid.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 0,5	13,27	0,865	0,0652	17,64
55,0 „ 0,5	13,27	0,861	0,0649	
0 „ - 77,6	13,27	0,826	0,0622	
0 „ - 77,4	13,27	0,826	0,0622	16,88
- 190,5 „ - 80,5	13,27	0,709	0,0533	14,43
- 191,6 „ - 80,6	13,27	0,705	0,0531	

19. Silberchlorid, kristallisiert.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,1 bis 1,2	13,08	1,146	0,0876	12,53
55,0 „ 1,2	13,08	1,145	0,0875	
0 „ - 76,9	13,08	1,123	0,0859	12,31
0 „ - 76,7	13,08	1,118	0,0855	
- 191,7 „ - 81,3	13,08	0,991	0,0757	10,83
- 191,5 „ - 79,9	13,08	0,988	0,0755	

20. Silberchlorid, amorph.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 0,6	8,19	0,704	0,0859	12,29
55,0 „ 0,6	8,19	0,698	0,0853	
0 „ - 77,1	8,19	0,679	0,0829	11,89
0 „ - 77,2	8,19	0,679	0,0829	
- 191,6 „ - 79,9	8,19	0,602	0,0735	10,52
- 191,6 „ - 80,0	8,19	0,598	0,0731	

Wie ein Vergleich zeigt, ist die spezifische Wärme des kristallisierten Salzes durchweg etwas größer als die des amorphen. Die Erscheinung war insofern überraschend, als von Russel¹⁾ für die kristallisierte Form des Siliciums ein kleinerer Wert für die spezifische Wärme gemessen wurde, als bei der amorphen Modifikation. Das Jodsilber verhält sich wie das Chlorsilber. Die spezifische Wärme des amorphes Silberjodids findet sich in der oben erwähnten Arbeit von K. ref.

1) A. S. Russel, Phys. Zeitschr. 13. p. 2. 1912.

21. Silberjodid, kristallisiert.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,2 bis 2,0	24,70	1,872	0,0556	13,03
55,0 „ 1,1	24,70	1,868	0,0554	
0 „ - 76,4	24,70	1,821	0,0539	12,54
0 „ - 76,5	24,70	1,817	0,0533	
- 191,4 „ - 81,9	24,70	1,212	0,0491	11,51
- 190,7 „ - 81,8	24,70	1,208	0,0489	

22. Kupfersulfat, wasserhaltig.

Enthaltend ein Molekül H_2O .

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
100,1 bis 1,6	8,98	1,646	0,1832	32,63
100,1 „ 2,9	8,98	1,654	0,1842	

23. Kupfersulfat, wasserfrei.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
100,0 bis 1,5	7,51	1,180	0,1572	25,12
100,0 „ 0,9	7,51	1,182	0,1574	

Einen gänzlich anomalen Verlauf zeigte die spezifische Wärme bei einer Anzahl von Ammoniumsalzen, welche untersucht wurden. Zwischen den Temperaturen des schmelzenden Eises und der festen Kohlensäure ergab sich zum Teil ein größerer Wert für die spezifische Wärme als zwischen $+55^\circ$ und 0° .

24. Ammoniumchlorid.

Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,2 bis 1,4	3,45	1,282	0,3718	19,85
55,2 „ 1,4	3,45	1,278	0,3704	
0 „ - 76,6	3,45	1,385	0,4015	21,42
0 „ - 77,4	3,45	1,377	0,3995	
- 188,4 „ - 78,9	3,45	0,755	0,2185	11,67
- 189,7 „ - 80,9	3,45	0,751	0,2177	

25. Ammoniumjodid.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 0,2	7,42	0,856	0,1153	16,69
55,0 „ 0,3	7,42	0,852	0,1149	
0 „ - 77,6	7,42	1,476	0,1992	28,83
0 „ - 76,9	7,42	1,472	0,1984	
- 187,1 „ - 80,8	7,42	0,746	0,1006	14,57
- 187,1 „ - 80,9	7,42	0,744	0,1003	

26. Ammoniumbromid.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 1,5	6,68	1,413	0,2115	20,67
55,0 „ 1,3	6,68	1,407	0,2103	
0 „ - 75,9	6,68	1,389	0,2078	20,32
0 „ - 77,9	6,68	1,383	0,2070	
- 189,0 „ - 80,5	6,68	0,938	0,1403	13,73
- 187,9 „ - 79,2	6,68	0,934	0,1399	

27. Ammoniumnitrat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
20,1 bis 0,5	5,55	2,212	0,3982	31,82
20,0 „ 0,4	5,55	2,204	0,3976	
0 „ - 76,9	5,55	2,106	0,3792	30,25
0 „ - 75,3	5,55	2,090	0,3772	
- 188,6 „ - 80,7	5,55	1,289	0,2324	18,56
- 187,1 „ - 81,3	5,55	1,284	0,2316	

28. Ammoniumsulfat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,2 bis 2,5	5,69	1,932	0,3398	44,80
55,2 „ 2,4	5,69	1,922	0,3380	
0 „ - 76,3	5,69	2,167	0,3809	50,43
0 „ - 75,0	5,69	2,165	0,3805	
- 78,3 „ - 1,0	5,05	1,926	0,3810	50,23
- 78,3 „ - 2,9	5,05	1,906	0,3780	
- 189,3 „ - 80,9	5,69	1,175	0,2063	27,24
- 189,3 „ - 79,6	5,69	1,171	0,2060	

Beim Bromid und Nitrat tritt kein Ansteigen der spezifischen Wärme in dem in Frage kommenden Temperaturgebiete auf. Doch sieht man unter Zuhilfenahme älterer Werte aus der Literatur, die sich auf höhere Temperaturen beziehen, daß der hier ziemlich starke Abfall der spezifischen Wärme in dem Temperaturintervalle von 0° bis -78° merklich schwächer wird.

Zunächst tauchte die Vermutung auf, daß sich diese anomale bisher bei keinem anderen Stoffe beobachtete Erscheinung durch einen Feuchtigkeitsgehalt der Salze erklären ließe. Dadurch würde in der Tat bei der Abkühlung der Substanz von 0° auf -78° durch die hohe negative Schmelzwärme des Wassers der Effekt des Kalorimeters bedeutend erhöht werden. Diese Erklärung wurde aber hinfällig, als nach sorgfältigem Trocknen der Salze im Vakuumexsikkator und luftdichtem Einlöten in die Silbergefäße dieselbe Anomalität auftrat.

Eine chemische Umwandlung der Salze in dem betrachteten Temperaturgebiete war ebenfalls nicht nachzuweisen. Dieselbe hätte notwendigerweise mit einer Volumänderung verbunden sein müssen. Zu einer diesbezüglichen Prüfung wurde das Ammoniumsulfat in ein Dilatometer gebracht und seine Ausdehnung beobachtet, während die Temperatur langsam von -78° auf $+20^{\circ}$ stieg. Es wurde ein einfaches Dilatometer mit enger Kapillare benutzt; als Sperrflüssigkeit diente Pentan. Der ganze Versuch dauerte neun Stunden. Es wurde alle zehn Minuten abgelesen. Die Temperatur wurde mit einem Pentanthermometer gemessen, welches ständig geklopft wurde und einen gleichmäßigen Temperaturanstieg zeigte. Die Ausdehnung des Salzes verlief nun vollkommen parallel dem Temperaturanstieg; von einer unregelmäßigen Volumänderung war nichts zu merken. Bei der Menge der benutzten Substanz und der Enge der Kapillare war die Empfindlichkeit eine derartige, daß eine Umwandlung sich deutlich hätte bemerkbar machen müssen. Einer Temperaturänderung von 3° entsprach durchschnittlich ein Anstieg des Pentans im Dilatometer um 2 cm.

Es bleibt demnach nur übrig, eine intramolekulare Umwandlung der Salze in dem betrachteten Temperaturgebiete

anzunehmen. Diese muß sich in einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten bemerkbar machen. Eine diesbezügliche Messung ist vielleicht geeignet, eine nähere Aufklärung dieser Erscheinung zu bringen, und wird im hiesigen Institut angestellt.

Andererseits kann eine Messung der wahren spezifischen Wärme dazu dienen, das anomale Verhalten der Ammoniumsalze noch genauer zu charakterisieren. Die betreffenden Untersuchungen werden wahrscheinlich auch bald im hiesigen Institut begonnen werden.

29. Pyrit.
Aus reinem FeS_2 bestehend.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,1 bis 1,2	21,41	2,617	0,1221	14,64
55,1 „ 1,2	21,41	2,607	0,1217	
0 „ - 76,4	21,41	2,330	0,1088	13,04
0 „ - 76,5	21,41	2,326	0,1086	
- 191,4 „ - 79,5	21,41	1,372	0,0641	7,68
- 191,0 „ - 79,6	21,41	1,368	0,0639	

30. Kaliumsulfat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 0,8	8,11	1,451	0,1790	31,20
55,0 „ 0,8	8,11	1,449	0,1786	
0 „ - 76,0	8,11	1,314	0,1620	28,22
0 „ - 75,9	8,11	1,310	0,1618	
- 191,0 „ - 79,4	8,11	1,000	0,1234	21,45
- 191,0 „ - 79,4	8,11	0,996	0,1228	

31. Kaliumnitrat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 0,7	7,08	1,569	0,2215	22,38
55,0 „ 0,6	7,08	1,561	0,2205	
0 „ - 76,9	7,08	1,426	0,2014	20,35
0 „ - 76,9	7,08	1,422	0,2010	
- 191,0 „ - 80,0	7,08	1,115	0,1574	15,89
- 190,8 „ - 80,0	7,08	1,110	0,1569	

32. Kaliumchlorat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 1,0	7,68	1,508	0,1963	24,06
55,0 „ 1,0	7,68	1,508	0,1963	
0 „ - 75,8	7,68	1,362	0,1773	21,73
0 „ - 75,7	7,68	1,361	0,1772	
- 191,2 „ - 79,7	7,68	1,044	0,1362	16,62
- 191,0 „ - 79,7	7,68	1,038	0,1352	

33. Natriumsulfat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 2,6	10,68	2,294	0,2144	30,42
55,1 „ 2,3	10,68	2,278	0,2134	
0 „ - 74,4	10,68	2,044	0,1912	27,18
0 „ - 74,8	10,68	2,040	0,1910	
- 190,3 „ - 79,7	10,68	1,417	0,1327	18,81
- 191,0 „ - 79,9	10,68	1,409	0,1318	

34. Natriumnitrat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 2,7	9,07	2,367	0,2610	22,19
50,0 „ 2,5	9,07	2,363	0,2606	
0 „ - 74,6	9,07	2,111	0,2323	19,74
0 „ - 74,3	9,07	2,105	0,2319	
- 190,5 „ - 80,3	9,07	1,493	0,1644	13,96
- 190,8 „ - 80,2	9,07	1,487	0,1638	

35. Natriumchlorat.
Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 1,4	9,84	2,212	0,2248	23,87
55,0 „ 1,4	9,84	2,198	0,2234	
0 „ - 75,8	9,84	2,005	0,2040	21,70
0 „ - 75,7	9,84	2,001	0,2038	
- 190,5 „ - 81,0	9,84	1,477	0,1501	15,94
- 191,2 „ - 81,1	9,84	1,469	0,1492	

Die Alkalisalze zeigen wieder deutlich durchweg die höhere Molekularwärme der Kaliumsalze im Vergleich mit den entsprechenden Natriumsalzen.

Interessant ist der starke Abfall der spezifischen Wärme bei der verhältnismäßig hochmolekularen Weinsäure.

36. Weinsäure, kristallisiert. Chemisch rein (Kahlbaum).

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
55,0 bis 1,3	5,15	1,855	0,3605	60,45
55,0 „ 1,1	5,15	1,847	0,3585	
0 „ - 75,9	5,15	1,265	0,2457	41,28
0 „ - 75,7	5,15	1,261	0,2453	
- 191,2 „ - 78,9	5,15	0,698	0,1354	22,73
- 190,8 „ - 78,8	5,15	0,694	0,1348	

37. Lack. Gewöhnlicher Terpentinlack, der zum Isolieren bei elektrisch-thermischen Messungen Verwendung findet.

t_a bis t_e	g	$W.-K.$	c	$M.-W.$
21,8 bis 0,7	3,94	1,56	0,396	—
21,9 „ 0,8	3,94	1,57	0,399	

Zusammenstellung der Mittelwerte.

Substanz	Mittlere absolute Temperatur	Mittlere spezifische Wärme	Atom- bzw. Molekularwärme
Diamant	139	0,01764	0,2119
P gelb	282	0,1772	5,50
„	233	0,1650	5,12
„	137	0,1244	3,86
P rot	282	0,1897	5,88
„	233	0,1825	5,66
„	137	0,1067	3,31
As	301	0,0772	5,79
„	234	0,0736	5,52
„	137	0,0619	4,64
Sb	301	0,0477	5,73
„	234	0,0462	5,55
„	138	0,0423	5,09
Bi	301	0,0295	6,13
„	235	0,0279	5,81
„	188	0,0251	5,22
Sn	301	0,0541	6,44

Substanz	Mittlere absolute Temperatur	Mittlere spezifische Wärme	Atom- bzw. Molekularwärme
Sn	234	0,0521	6,20
„	138	0,0467	5,56
Cd	301	0,0542	6,09
„	234	0,0530	5,96
„	138	0,0503	5,66
Tl	301	0,0311	6,35
„	235	0,0301	6,15
„	138	0,0289	5,89
Mg	301	0,2421	5,89
„	234	0,2311	5,62
„	137	0,1867	4,54
Fe	301	0,1062	5,94
„	235	0,1001	5,60
„	138	0,0697	3,90
B ₂ O ₃	313	0,2173	15,21
„	234	0,1766	12,36
„	138	0,1147	8,03
CaO	324	0,1901	10,66
Ca(OH) ₂	324	0,2886	21,38
HgJ	301	0,0358	11,72
„	234	0,0346	11,33
„	138	0,0335	10,96
HgJ ₂	300	0,0412	18,71
„	234	0,0404	18,36
„	138	0,0357	16,22
CuJ	301	0,0634	12,07
„	234	0,0631	12,02
„	138	0,0562	10,71
HgCl ₂	301	0,0650	17,64
„	234	0,0622	16,88
„	137	0,0532	14,48
AgCl krist.	301	0,0875	12,53
„	235	0,0857	12,31
„	137	0,0756	10,83
AgCl am.	301	0,0856	12,29
„	234	0,0829	11,89
„	137	0,0733	10,52
AgJ	301	0,0555	13,03
„	235	0,0534	12,54
„	136	0,0490	11,51
CuSO ₄ + H ₂ O	324	0,1837	32,63

Substanz	Mittlere absolute Temperatur	Mittlere spezifische Wärme	Atom- bzw. Molekularwärme
CuSO_4	324	0,1573	25,12
NH_4Cl	301	0,3711	19,85
"	234	0,4005	21,42
"	138	0,2181	11,67
NH_4J	301	0,1151	16,69
"	234	0,1988	28,83
"	139	0,1005	14,57
NH_4Br	301	0,2109	20,67
"	235	0,2074	20,32
"	139	0,1401	13,73
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	302	0,3389	44,80
"	235	0,3807	50,43
"	138	0,2061	27,24
NH_4NO_3	283	0,3979	31,82
"	235	0,3782	30,25
"	138	0,2320	18,56
FeS_2	301	0,1219	14,64
"	235	0,1087	13,04
"	138	0,0640	7,68
K_2SO_4	301	0,1788	31,20
"	235	0,1619	28,22
"	188	0,1231	21,45
KNO_3	301	0,2210	22,38
"	234	0,2012	20,35
"	188	0,1571	15,89
KClO_3	301	0,1963	24,06
"	235	0,1772	21,73
"	138	0,1355	16,62
Na_2SO_4	302	0,2139	30,42
"	236	0,1911	27,18
"	138	0,1323	18,81
NaNO_3	302	0,2608	22,19
"	236	0,2321	19,74
"	138	0,1641	13,96
NaClO_3	301	0,2241	23,87
"	235	0,2037	21,70
"	137	0,1497	15,94
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$	301	0,3595	60,45
"	235	0,2455	41,28
"	138	0,1351	22,73
Lack	284	0,397	—

Molekulargewichtsbestimmung.

Nernst und Lindemann¹⁾ haben die Planck-Einsteinsche²⁾ Formel für die spezifische Wärme fester Körper

$$C_p = 3 R \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2} + a T^{1/2},$$

welche den Verlauf derselben nur qualitativ wiedergibt, auf die Form modifiziert

$$C_p = 3/2 R \left\{ \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{e^{\frac{\beta \nu}{2T}} \left(\frac{\beta \nu}{2T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{2T}} - 1 \right)^2} \right\} + a T^{1/2}.$$

Hierin bedeutet:

R die Gaskonstante in Kalorien = 1,985,

T die absolute Temperatur,

ν die Eigenfrequenz eines Atoms,

β den Quotienten h/k des Planckschen Strahlungsgesetzes
= $4,865 \cdot 10^{-11}$,

a eine individuelle Konstante, welche der Arbeit bei der Wärmeausdehnung Rechnung trägt.

Diese Formel hat die Eigenschaft, den Verlauf der spezifischen Wärme auch quantitativ mit der Beobachtung gut übereinstimmend wiederzugeben. Es hat sich nun gezeigt, daß man für eine Anzahl von Elementen, wie Aluminium, Silber, Blei, Zink, Diamant, bei der Berechnung der Atomwärme gut mit je einem Werte von $\beta \nu$ auskommt. Dagegen hat Nernst³⁾ in einer Arbeit über den „Energieinhalt fester Stoffe“ gezeigt, daß bei manchen Elementen wie Schwefel und Graphit verschiedene Werte für die Frequenz eingesetzt werden müssen, um eine genügende Übereinstimmung mit der Beobachtung zu

1) W. Nernst und F. A. Lindemann, Sitzungsbericht der Preuß. Akad. d. Wiss. p. 494. 1911.

2) M. Planck, Wärmestrahlung, Leipzig 1906. — Einstein, Ann. d. Phys. 4. p. 185. 1907.

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

erzielen. Diese Erscheinung, welche mit geringen Ausnahmen wie bei Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumbromid für alle chemischen Verbindungen gilt, ist von Nernst in der erwähnten Arbeit durch den komplizierteren Bau der Moleküle erklärt worden. So nimmt man auf Grund anderer Messungen auch an, daß der Schwefel z. B. Moleküle von der Form S_8 bilde.

Das gleiche gilt für die Berechnung der Atomwärme nach einer Formel, welche von Debye¹⁾ für die spezifische Wärme fester Körper aufgestellt worden ist

$$C_v = 3R \left\{ \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\beta\nu} \right)^3 - \frac{3 \frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} - 12 \frac{\beta\nu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{1}{n \frac{\beta\nu}{T}} + \frac{3}{n^2 \left(\frac{\beta\nu}{T} \right)^2} + \frac{6}{n^3 \left(\frac{\beta\nu}{T} \right)^3} + \frac{6}{n^4 \left(\frac{\beta\nu}{T} \right)^4} \right) \right\}$$

und die nach Prüfung von Nernst und Lindemann²⁾ bei ganz tiefen Temperaturen den Verlauf der Atomwärme noch etwas besser wiedergibt als die Nernst-Lindemannsche Formel.

Debye ist es auch, der eine eingehende Theorie zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der spezifischen Wärme aufgestellt hat. Es ist dabei zu folgender Regel gekommen. Stellt man die Atomwärme in Abhängigkeit von der Temperatur als Kurven dar, so kann man durch geeignete Temperaturzählung die so aufgetragenen Kurven zur Deckung bringen, vorausgesetzt, daß es sich um einatomige Elemente handelt.

Die Kurvenzeichnung, die sich zunächst auf den Verlauf der wahren spezifischen Wärme bezieht, ist ohne weiteres für die mit dem Kupferkalorimeter bestimmten mittleren spezifischen Wärmen nicht anwendbar. Nach einem Vorschlage von Hrn. Prof. Nernst wurde nun folgendermaßen verfahren.

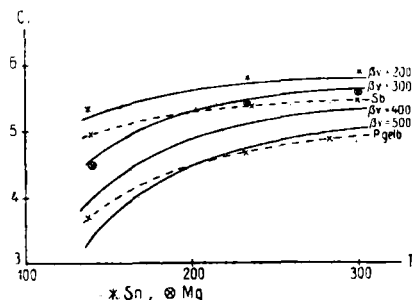
1) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. p. 789. 1912.

2) W. Nernst und F. A. Lindemann, Sitzungsbericht d. Preuß. Akad. d. Wiss. p. 1160. 1912.

Nach einer von Debye für den Energieinhalt fester Körper abgeleiteten Formel

$$U = \frac{9}{12} R \left(\frac{C}{3R} - \frac{3 \frac{\beta \nu}{T}}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} \right) T$$

wurde die mittlere spezifische Wärme für verschiedene Temperaturen und $\beta \nu$ -Werte berechnet und in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur als Kurven aufgetragen. Für jede Kurve wurden drei Punkte berechnet, und zwar für diejenigen Temperaturen, in welchen die Messungen des Verfassers liegen, $T = 80^\circ$ und 190° , im Mittel 138° , $T = 195^\circ$ und 273° , im Mittel 234° , und $T = 274^\circ$ und 328° , im Mittel 301° . Sodann wurden die vom Verfasser gemessenen Atomwärmen in diese



Kurvenschar eingetragen. Da die Formel von Debye die Werte von C_v liefert, so mußten die gemessenen C_p -Werte zunächst auf C_v umgerechnet werden. Für die Genauigkeit der Kurvenzeichnung genügte hierfür eine von Nernst und Lindemann¹⁾ abgeleitete Formel

$$C_p - C_v = C_p \cdot \frac{T}{T_s} \cdot 0,0214$$

(T_s ist der Schmelzpunkt der Substanz). Je nachdem, ob die Elemente ein- oder mehratomig sind, verläuft ihre Atomwärme parallel den aufgetragenen $\beta \nu$ -Kurven oder flacher. Es wurden versuchsweise Silber und Schwefel eingetragen. Ersteres zeigte

1) W. Nernst und F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. p. 817. 1911.

sich deutlich einatomig, während die mittlere Atomwärme des mehratomigen Schwefels einen merklich flacheren Verlauf nimmt.

In die vorliegende Kurvenzeichnung wurden der Übersichtlichkeit halber nur vier Elemente eingetragen.

Magnesium und Zinn ergaben sich einatomig, Antimon und gelber Phosphor dagegen mehratomig. Nur wenig abweichend von der Phosphorkurve verläuft die des Schwefels.

Von den untersuchten Elementen kommen zur Berechnung der Frequenz nur Phosphor, Arsen, Magnesium und Eisen in Betracht. Die anderen, Antimon, Wismut, Zinn, Cadmium und Thallium zeigen bei der mittleren absoluten Temperatur von 138° noch einen Wert, welcher zu wenig von dem Dulong-Petitschen abweicht, um eine genaue Berechnung des $\beta\nu$ -Wertes zu gestatten. Dagegen ist auch für diese Elemente die Kurvenzeichnung geeignet, über die molekulare Konstitution Schlüsse zu ziehen, wie es das Beispiel von Zinn und Antimon zeigt. So ergibt sich Wismut aus dem Verlaufe der Atomwärme als mehratomig, während sich Thallium und Cadmium wie einatomige Körper verhalten.

Die beiden Modifikationen des Phosphors haben in dem Temperaturgebiete zwischen flüssiger Luft und fester Kohlensäure einen genügend kleinen Wert der Atomwärme, um aus ihr den Wert für die Frequenz $\beta\nu$ berechnen zu können. Für die gelbe Modifikation kommt man nun überraschenderweise gut mit einem Werte für die Frequenz aus, wahrscheinlich weil die Berechnung von $\beta\nu$ aus drei Zahlen der mittleren spezifischen Wärme auf keine große Genauigkeit Anspruch machen kann. Die berechneten und beobachteten Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Gelber Phosphor.

$$\beta\nu = 420; a = 4 \cdot 10^{-6}.$$

T_1 bis T_2	$C_{p,m}$ berechnet	$C_{p,m}$ beobachtet
289,8 bis 273,9	5,53	5,50
271,3 „ 195,1	5,18	5,12
192,9 „ 81,7	3,83	3,86

C_{pm} wurde nach der Nernst-Lindemannschen Formel für den Energieinhalt berechnet, aus welcher sich für die mittlere Atomwärme ergibt:

$$(A.-W.)_m = \frac{3R}{2(T_1 - T_2)} \left[\frac{\frac{\beta\nu}{T_1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T_1}} - 1} - \frac{\frac{\beta\nu}{T_2} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T_2}} - 1}}{e^{\frac{\beta\nu}{T_1}} - 1} - \frac{\frac{\beta\nu}{T_2} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T_2}} - 1}}{e^{\frac{\beta\nu}{T_2}} - 1} \right] + \frac{2}{5} \frac{a}{T_1 - T_2} (T_1^{5/2} - T_2^{5/2}).$$

Zur Berechnung wurden die von Pollitzer¹⁾ aufgestellten Tabellen benutzt. Die Formel von Debye gibt, wie erwähnt, im allgemeinen bei tieferen Temperaturen eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung als die Nernst-Lindemannsche Formel. Der Unterschied ist aber nur sehr gering, und da man wohl annehmen muß, daß auch die Debyesche Formel noch nicht das endgültige Ergebnis einer Theorie der spezifischen Wärme ist, so wurde der Nernst-Lindemannschen Formel der Vorzug gegeben, weil für diese die von Pollitzer sehr ausführlich berechneten Tabellen ein bedeutend bequemerer und genaueres Rechnen ermöglichen und die Übereinstimmung in dem bei den Messungen des Verfassers in Frage kommenden Temperaturgebiete durchaus nicht weniger gut ist, als bei Benutzung der Formel von Debye.

Für den roten Phosphor ist es nicht möglich, mit einem Werte für die Frequenz auszukommen. Selbst mit zwei Werten ist der Verlauf der Kurve nur schwer darzustellen. Hier hat man einen klaren Beweis für die Mehratomigkeit des Elementes.

Zur Prüfung der Frequenz läßt sich ferner noch eine von Lindemann²⁾ aufgestellte Formel heranziehen. Nach dieser läßt sich der Wert von ν aus dem Schmelzpunkte folgendermaßen berechnen:

$$\nu = 3,08 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}}.$$

1) F. Pollitzer, Berechnung chem. Affinitäten nach dem Nernst-schen Wärmetheorem (Stuttgart 1912).

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

(T_s Schmelzpunkt, M Atomgewicht, V Atomvolumen des Elementes.) Diese Formel liefert für den gelben Phosphor erheblich zu kleine Werte. Geht man von der Molekülform P_4 aus, indem man als Molekulargewicht 124 einsetzt, so erhält man

$$\beta v = 58,7.$$

Auch für $M = 31$ ist der Wert noch zu klein. Hier findet man

$$\beta v = 186.$$

Da die Lindemannsche Formel im allgemeinen eine gute Annäherung bildet, so liegt die Annahme nahe, daß die Atomwärme des gelben Phosphors bei tieferen Temperaturen einen Verlauf nimmt, der sich nicht durch $\beta v = 420$ darstellen läßt, was dann natürlich ein Beweis für die Mehratomigkeit dieses Elementes sein würde. Vor allen Dingen ist aus dem Verlauf der Kurven zweifellos darauf zu schließen, daß der Phosphor Moleküle von mehreren Atomen bildet.

Das Arsen verhält sich in dem betrachteten Temperaturgebiete, wie sich aus der Kurve seiner Atomwärme ergibt, vollkommen wie ein mehratomiger Körper. Im Gegensatze hierzu zeigen die theoretisch berechneten Zahlen wie beim gelben Phosphor eine gute Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Arsen.

$$\beta v = 320; a = 4,5 \cdot 10^{-5}.$$

T_1 bis T_2	C_{pm} berechnet	C_{pm} beobachtet
328,1 bis 274,2	5,82	5,79
273,1 „ 196,1	5,53	5,52
192,8 „ 81,9	4,62	4,64

Der Schmelzpunkt des Arsens ist nicht genau bekannt. Da es stark erhitzt bei gewöhnlichem Drucke verdampft, ist es nur unter Druck schmelzbar, und zwar über 800°C . Die Berechnung der Frequenz nach der Lindemannschen Formel kann deshalb nur ungenaue Werte liefern. Wählt man als Schmelzpunkt 800° , so erhält man

$$\beta v = 241.$$

Die Zahl ist bedeutend zu klein, was seinen Grund aber wohl kaum in dem zu niedrig gewählten Schmelzpunkt hat. Denn selbst wenn man 1000° als Schmelzpunkt wählt, erhält man erst

$$\beta v = 262,$$

also einen immer noch zu kleinen Wert. Wählt man bei der Berechnung eine Molekülform von mehreren Atomen, so wird die Abweichung natürlich noch größer.

Heycock und Neville¹⁾ fanden bei Auflösung von metallischem Arsen in Wismut für die Gefrierpunktserniedrigung einen Wert, welcher der Form As_3 entsprechen würde, während sich bei Auflösung in Blei und Cadmium die Form As_1 ergab.

Auf Grund der Atomwärme verhält sich das Arsen wie gelber Phosphor, und ist auch hier auf eine Mehratomigkeit des Elementes zu schließen.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten Frequenzen findet man beim Magnesium. Hier erhält man nach Lindemann

$$\beta v = 381,$$

während sich aus den spezifischen Wärmen

$$\beta v = 335$$

berechnet.

Magnesium.

$$\beta v = 335; a = 5,0 \cdot 10^{-6}.$$

T_1	bis	T_2	C_{pm} berechnet	C_{pm} beobachtet
328,1	bis	274,1	5,93	5,89
273,1	„	195,8	5,58	5,62
193,6	„	81,5	4,54	4,54

Man kommt gut mit einem Werte für βv aus, so daß man beim Magnesium wohl mit Sicherheit auf Einatomigkeit des Elementes schließen darf.

Ebenso deutlich liegen die Verhältnisse schließlich beim Eisen. Es läßt sich mit einem Werte für βv eine genügende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung erreichen.

1) Heycock u. Neville, Proc. Chem. Soc. p. 158. 1890 u. p. 145. 1892 und Journ. Chem. Soc. 57. p. 376. 1890 u. 61. p. 888. 1892.

Eisen.

$$\beta\nu = 430; a = 12 \cdot 10^{-5}.$$

T_1 bis T_2	$C_{p,m}$ berechnet	$C_{p,m}$ beobachtet
328,2 bis 274,4	5,99	5,94
273,1 „ 197,6	5,50	5,60
191,3 „ 85,4	3,91	3,90

Die Abweichungen sind, wie man sieht, nicht sehr groß.

Der Lindemannsche Wert für $\beta\nu$ stimmt mit dem beobachteten sehr gut überein:

$$\beta\nu = 437.$$

Das Eisen ergibt sich demnach als einatomig.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß, wenn die spezifische Wärme nur in dem bei den Untersuchungen des Verfassers in Frage kommenden Temperaturintervall gemessen wird, eine Mehratomigkeit als sicher anzuerkennen ist, während man bezüglich der Schlußfolgerungen auf Einatomigkeit eines Elementes sehr vorsichtig sein muß, da eine Mehratomigkeit sich leicht erst bei tieferen Temperaturen bemerkbar machen kann.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Kalorimeter benutzt, mit welchem mittlere spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen herab bis zur Mitteltemperatur zwischen flüssiger Luft und fester Kohlensäure gemessen werden konnten.

2. Eine große Anzahl Elemente und Verbindungen wurden mit dem Kalorimeter zwischen den Temperaturen von 55° bis 0° , 0° bis -78° und -190° bis -78° untersucht.

3. Von den Verbindungen zeigten mehrere Ammoniumsalze einen anomalen Verlauf der spezifischen Wärme zwischen den Temperaturen der festen Kohlensäure und des schmelzenden Eises.

4. Im Gegensatz hierzu ergab sich die Ausdehnung der Ammoniumsalze zwischen -78° und $+20^{\circ}$ gleichmäßig und normal, indem die Volumdilataion der Temperaturerhöhung vollkommen parallel verlief.

5. Die Nernst-Lindemannsche und die Debyesche

Formel für die Atomwärme fester Körper geben ein Kriterium für die Ein- oder Mehratomigkeit eines Elementes. Es ergab sich:

Einatomig:	Mehratomig:
Cadmium	Phosphor
Zinn	Arsen
Thallium	Wismut
Magnesium	Antimon
Eisen	

Eine Mehratomigkeit ist sicherer zu erkennen als eine Einatomigkeit.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1912 bis August 1913 auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Nernst im Physikalisch-Chemischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. Nernst für seine freundliche Unterstützung und das wohlwollende Interesse, das er in weitgehendstem Maße meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Auch Hrn. Dr. Eucken und Hrn. Dr. Koref danke ich herzlich für ihre liebenswürdigen Ratschläge, mit welchen sie mich bei der Arbeit freundlichst unterstützt haben.

(Eingegangen 8. Mai 1914.)
